

# Infračervená spektroskopie

Pavel Hlídaek, Fyzikální ústav Karlovy univerzity

Verze září 2007

Tento text má za cíl nastínit základní principy aplikace infračervené spektroskopie. Některé jeho části (1.2, 1.3, 2.1 a 2.2) je vhodné prostudovat pro vypracování úloh v základním praktiku 4 (atomová a molekulová fyzika).

Část (2.3) je věnována informaci o databázi HITRAN a zvlášť spektrům oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého.

Pro vypracování úlohy v základním praktiku není nutné studovat princip fourierovské spektroskopie (FTIR) v kapitole 3. Ta je určena zájemcům o podrobnější informace o infračervené spektroskopii a jako podklad pro úlohu ve speciálním praktiku studijního oboru optika a optoelektronika.

Popis konkrétního spektrometru Bruker Vector 33 a vybrané základní příkazy v řídicím programu OPUS jsou uvedeny v poslední 4. kapitole.

## Důležitá upozornění:

Spektrometr je citlivé zařízení obsahující několik hygroskopických optických prvků. Podle toho je s ním nutno zacházet.

1. Vzorkový prostor je oddělen od prostoru inteferometru i od detektorového prostoru okénky z HYGROSKOPICKÉHO KBr. Nedotýkejte se jich.
2. Neotevírejte ani prostor interferometru, ani prostor detektoru. V obou se nacházejí hygroskopické materiály.
3. Paprsek He-Ne laseru vstupuje i do vzorkového prostoru. I když má laser nízký výkon, může při přímém dopadu poškodit zrak. Pozor na odrazy od kovových předmětů.
4. Zdroj záření je chlazen vzduchem. Nezakryjte ani omylem větrací otvory nad zdrojem.
5. Kyveta naplněná oxidem uhelnatým má okna z materiálu  $\text{CaF}_2$ , který není hygroskopický. Přesto s kyvetou zacházejte s maximální opatrností a nedopusťte její mechanické poškození.
6. Při práci s reflexním nástavcem se nesmíte dotknout zrcadlových ploch. Po skončení práce nástavec ukliděte tak, aby byl zabezpečen proti prachu.

# Pracovní úkoly

## V základním praktiku 4:

1. Proměřte rotačně-vibrační absorpční spektrum oxidu uhelnatého ve spektrální oblasti  $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ . Polohy absorpčních pásů zpracujte graficky a lineární regresí určete parametry vystupující v modelu pružného rotátoru pro základní vibrační stav molekuly a první excitovaný vibrační stav. Z těchto parametrů určete vzdálenosti jader uhlíku a kyslíku v základním a prvním excitovaném vibračním stavu.
2. Spočtete teplotní a tlakové rozšíření absorpčních pásů, určete rozdíl vibrační frekvence pro isotopomery  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Porovnejte tyto hodnoty s rozlišením použitého spektrálního přístroje.
3. Změřte "jednopaprskové" spektrum bez vzorku (vzorkem je vzduch), určete oblasti absorpce oxidu uhličitého a vodních par v optické dráze spektrometru. Interpretujte pásy absorpce  $\text{CO}_2$ .
4. Proměřte spektra propustnosti polyetylénové a polypropylénové folie a interpretujte nejvýraznější pásy.
5. Proměřte spektra propustnosti a odrazivosti skleněné a safírové destičky. Diskutujte rozdíl mezi oběma vzorky.

Pracovní úkoly ve **speciálním praktiku** budou stanoveny individuálně, např. sledování vlivu parametrů měření (rozlišovací schopnost, "zero filling", apodizace, fázové korekce apod.) na výsledná spektra, použití metody ATR pro měření kapalin, vzorků vláken či prášků.



# Pokyny pro jednotlivé body pracovního úkolu v základním praktiku

Měření jsou prováděna na spektrometru s Fourierovou transformací. Princip metody je uveden v kapitole 3 a základní úkony pro ovládání spektrometru jsou popsány v kapitole 4, která má sloužit jako příručka pro případnou samostatnou práci začátečníka na daném spektrometru.

1. Pro měření spektra propustnosti oxidu uhelnatého s maximální rozlišovací schopností je určen soubor parametrů **CO.xpm**. Při měření referenčního spektra (tzv. Background) je vzorkový prostor prázdný, při měření spektra plynu CO je tam umístěna plynová kyveta s okénky  $\text{CaF}_2$ . Pro výpočet rozměrů molekuly využijte polohy absorpčních pásů určené ze změřeného spektra a vztahy uvedené v kapitole 2 tohoto návodu. Vztahy (2.17) a (2.18) zpracujte **graficky** tak, abyste z proložené přímky určili momenty setrvačnosti molekuly v základním i excitovaném stavu. Je vhodné si tabulku poloh absorpčních pásů zkopírovat na vlastní paměťové médium. Nezapomeňte si poznamenat tlak plynu v kyvetě.
2. Teplotní rozšíření určete ze vztahu pro gaussovské rozšíření pásu v důsledku Dopplerova jevu pro molekuly pohybující se podle Maxwellova rozdělení, vztah (2.19). Koeficient pro tlakové rozšíření (FWHM) vezměte  $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ . Pro určení isotopomerového posuvu použijte vztah pro závislost frekvence mechanického oscilátoru na hmotnosti (2.1).
3. Z jednopaprskového spektra vzduchu (prázdný vzorkový prostor, soubor parametrů **vzduch1.xpm**) určete spektrální oblasti a okomentujte tvar absorpčních pásů způsobených deformačními kmity  $\text{CO}_2$ , deformačními kmity  $\text{H}_2\text{O}$ , valenčními kmity  $\text{CO}_2$  a valenčními kmity  $\text{H}_2\text{O}$ . Alternativní postup se souborem parametrů **vzduch2.xpm** zahrnuje změření referenčního spektra se vzorkovým prostorem dobře propláchnutým vzduchem ze sušičky, pak proplachování vzorkového prostoru uzavřít, do vzorkového prostoru pustit nesusušený vzduch, případně do něj dýchnout a změřit spektrum. Pak ovšem nezapomenout opět otevřít proplachování vzorkového prostoru sušeným vzduchem. Podrobnější informace o absorpčnímu spektru  $\text{CO}_2$  je možno najít v části 2.3.
4. Pro měření propustnosti polymerních folií se středním rozlišením užíjte soubor **polymer.xpm**. Nejprve je třeba proměřit referenční spektrum (Background) a poté spektrum se vzorkem (Sample) v optické dráze. Identifikujte kmity příslušné strukturním skupinám  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ . Diskutujte v souvislosti se strukturou polyetylenu a polypropylenu.
5. Pro měření propustnosti destiček použijte soubor **skloProp.xpm**. Pro měření odrazivosti vložte do vzorkového prostoru přípravky na měření odrazivosti a aplikujte soubor **skloRefl.xpm**. Jako referenční spektrum (Background) změřte spektrum s pozlaceným zrcátkem. K diskusi využijte poznatků shrnutých v kapitole 1, hlavně obr. 1.1 až 1.3.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Principy optické spektroskopie</b>	<b>1</b>
1.1	Výkonové spektrum . . . . .	1
1.2	Fenomenologický popis spekter látek . . . . .	3
1.3	Jednoduché modely . . . . .	5
1.3.1	”Pružinkový model” . . . . .	5
1.3.2	Drudeho model volných nábojů . . . . .	8
1.3.3	Aproximace pro řídká prostředí . . . . .	9
1.3.4	Síla oscilátoru, Einsteinovy koeficienty a účinný průřez . . . . .	9
1.4	Metody měření . . . . .	12
1.4.1	Propustnost . . . . .	12
1.4.2	Odrazivost . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Vibrační infračervená spektroskopie</b>	<b>15</b>
2.1	Absorpce příslušné strukturním skupinám . . . . .	15
2.1.1	Ukázka tabulek charakteristických vlnočtů . . . . .	18
2.2	Rotační a rotačně – vibrační spektra . . . . .	23
2.3	Databáze HITRAN . . . . .	26
2.3.1	Molekula CO . . . . .	28
2.3.2	Molekula CO <sub>2</sub> . . . . .	31
2.3.3	Pozorování spekter CO <sub>2</sub> na spektrometru Bruker Vector 33 . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Spektroskopie s Fourierovou transformací</b>	<b>42</b>
3.1	Základní princip . . . . .	43
3.2	Význam některých parametrů . . . . .	45
3.2.1	Přístrojová funkce, rozlišení, rozlišovací schopnost a přenosová modulační funkce . . . . .	45
3.2.2	Konečná dráha zrcátka . . . . .	46
3.2.3	Konečné rozměry zdroje záření . . . . .	47
3.2.4	Vzorkování interferogramu . . . . .	50
3.2.5	Nesymetrie interferogramu a fázová korekce . . . . .	50
3.3	Porovnání s mřížkovým monochromátorem . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Uspořádání a ovládání spektrometru</b>	<b>54</b>
4.1	Spektrometr VECTOR 33 . . . . .	54
4.2	Ovládání spektrometru . . . . .	55
4.2.1	Zapnutí spektrometru . . . . .	55

4.2.2	Měření . . . . .	56
4.2.3	Zobrazení spekter . . . . .	57
4.2.4	Zpracování spekter . . . . .	57
4.2.5	Tisk . . . . .	59
4.2.6	Práce se soubory . . . . .	59
4.2.7	Skončení práce . . . . .	59
4.2.8	Parametry měření a výpočtu FT, pokud nepostačuje nabídka souborů .xpm . . . . .	60
4.3	Apodizace a přístrojová funkce . . . . .	61

# Kapitola 1

## Principy optické spektroskopie

### 1.1 Výkonové spektrum

V optické oblasti elektromagnetického spektra (daleká infračervená až vakuová ultrafialová oblast) lze pozorovat řadu zajímavých a aplikačně důležitých jevů. U mnohých z nich je potřeba sledovat jejich frekvenční závislosti. Analýza spektrálního složení elektromagnetického pole v této oblasti je předmětem optické spektroskopie. Optické záření zpravidla není přesně periodické a má statistický charakter. Proto při jeho spektrálním rozkladu jsou používány nástroje jako Fourierova transformace neperiodických dějů (Fourierův integrál) a středování přes vhodné časové intervaly.

Elektromagnetické pole (zde budeme uvažovat pole ve vakuu) je popsáno prostorovou a časovou závislostí vektoru intenzity elektrického pole  $\vec{E}_t(\vec{r}, t)$  a magnetické indukce  $\vec{B}_t(\vec{r}, t)$ . Časovou závislost v daném místě lze přes Fourierovu transformaci spojit se zasazením frekvenčních komponent (charakterizovaných např. úhlovou frekvencí  $\omega$ )

$$\vec{E}_t(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_\omega(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (1.1)$$

$$\vec{E}_\omega(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_t(t') \exp(+i\omega t') dt' \quad (1.2)$$

Časovou závislost  $E_t(t)$  lze změřit jen za nízkých frekvencí. V optickém oboru se jedná o dlouhovlnný konec oblasti FIR (far infrared), kde technický pokrok v oblasti pulzních laserů a polovodičové techniky v 80. letech 20. století umožnil vznik tzv. terahertzové spektroskopie (spektrální obor frekvencí 0,05 - 4,5 THz, vlnových délek 8 mm - 60  $\mu\text{m}$ , vlnočtů 1.2 - 150  $\text{cm}^{-1}$ ). Spektrometry tohoto typu jsou sice komerčně dostupné, jedná se však o dosti náročnou metodu, která zdaleka nepronikla do běžné laboratorní praxe.

Běžné detektory optického záření reagují na množství dopadající energie za nějakou charakteristickou dobu  $T_{DET}$ . V postupné elektromagnetické vlně je plošná hustota toku výkonu  $[\text{W.m}^{-2}]$ , tj. intenzita záření  $I$ , dána velikostí Poyntingova vektoru, který lze ve vakuu vyjádřit pomocí intenzity elektrického pole

$$I_t(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_t(\vec{r}, t) E_t^*(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

Plošná hustota výkonu přenášená ve spektrálním oboru  $(\omega, \omega + d\omega)$  je

$$I_\omega(\vec{r}, t)d\omega = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E_\omega(\vec{r}, \omega) E_\omega^*(\vec{r}, \omega) d\omega, \quad (1.4)$$

přičemž je nutno zdůraznit, že  $I_\omega(\omega)$  a  $I_t(t)$  nejsou spojeny Fourierovou transformací. Navíc detektor provádí průměrování dopadající intezity záření v čase  $T_{DET}$ , který je pro daný detektor charakteristický (ps až s). Měříme tedy  $\langle I_t(t) \rangle_{T_{DET}}$ .

Základem pro stanovení spektrálního složení záření tedy nemůže být přímo Fourierova transformace časové závislosti intenzity elektrického pole záření, protože ji nejsme schopni změřit. Východiskem jsou jevy interference vln, jimiž lze studovat autokorelační vlastnosti zkoumaného záření. Interferující vlny jsou odvozeny od dopadající zkoumané vlny a jsou podrobeny nějakému fázovému posuvu (zpravidla způsobenému rozdílností optických drah).

Interference obrovského množství vln vyrobených "atomárními oscilátory" v látce má za následek odlišnost fázové rychlosti výsledné vlny od rychlosti ve vakuu, tedy index lomu  $n(\omega) \neq 1$ , tj. různé úhly lomu pro různé spektrální složky. Na hranolu pak dochází k prostorovému oddělení jednotlivých spektrálních složek, které můžeme registrovat umístěním detektoru (případně více detektorů) ve vhodném místě.

Ke stejnému výsledku (prostorové oddělení jednotlivých spektrálních složek) vede i difraxe zkoumaného záření na optické mřížce nastávající v důsledku interference velkého množství příspěvků od vrypů mřížky vyvolaných dopadem zkoumané vlny na strukturu mřížky. V idealizovaném případě (nekonečně velká mřížka, přesná rovinnost vlnoploch dopadající vlny i rovinnost plochy mřížky, přesná periodicitá poloh i tvaru vrypů, stejnoměrné osvětlení všech vrypů) je směr šíření difraktované vlny určen frekvencí (vlnovou délkou) spektrální složky a intenzita záření v daném směru je přímo spektrální hustota  $\langle I_\omega \rangle_{T_{DET}}$ . V reálném případě jsou "ostře definované" směry pro jednotlivé spektrální komponenty poněkud "rozmáznuty", tj. spektrální rozlišovací schopnost  $\omega/\delta\omega$  má konečnou velikost. Počet skládaných vln je typicky v řádu  $N = 10^4$  až  $10^5$ , fázový posun mezi sousedními vrypy je určen řádem difrakce  $m$  jako  $2\pi m$  rad. Potom je teoretická limita rozlišovací schopnosti rovna součinu  $N.m$ .

Interferometrické metody v užším slova smyslu (založené např. na zařízeních typu Fabryova-Perotova interferometru či Lummerovy-Gehrkeovy desky) pracují s velkými fázovými posuvy, ale s menším efektivním počtem interferujících vln (desítky). Velkou nevýhodou těchto zařízení je velmi úzký volný spektrální obor (tj. obor jednoznačného přiřazení regulačního prvku, např. vzdálenost odrazných ploch ve F-P interferometru, vlnové délce).

Naproti tomu metody dvousvazkové interference pracují se dvěma vlnami odvozenými z analyzované vlny, které jsou podrobeny různým fázovým posuvům  $\Delta\varphi$  ve dvou větvích (ramenech) interferometru, a to i značně velikým (až  $10^8$  rad ve spektroskopii vysokého rozlišení). Odpovídající časový rozdíl označme  $\tau = \Delta\varphi/\omega$ , příslušný dráhový rozdíl je  $c\tau$ . V ideálním případě nastává rozdělení původní analyzované vlny  $E_{ANAL}(t)$  přesně na dvě stejné  $E(t) = \frac{1}{2}E_{ANAL}$ . Po jejich průchodu dvousvazkovým interferometrem dopadá na detektor záření o intezitě elektrického pole

$$E_{DET}(t, \tau) = E(t) + E(t - \tau), \quad (1.5)$$

které odpovídá detekovaná intenzita záření

$$I_{DET}(t, \tau) = I(t) + I(t - \tau) + c\varepsilon_0 \operatorname{Re}\{E(t) \cdot E(t - \tau)\} \quad (1.6)$$

Lze ukázat pro stacionární záření, že závislost intenzity záření měřené po složení obou vln na časovém posuvu mezi oběma komponentami  $\langle I_t(\tau) \rangle_{T_{DET}}$  souvisí se spektrální hustotou výkonu a obě veličiny jsou spojeny Fourierovou transformací

$$I_\omega(\omega) \stackrel{\mathbf{FT}}{\Leftrightarrow} \langle I_{DET}(t, \tau) \rangle_{T_{DET}} \quad (1.7)$$

s fourierovsky spojenými proměnnými  $\omega$  a  $\tau$ . Typickým reprezentantem příslušného zařízení je Michelsonův interferometr. O principu tohoto typu spektroskopie pojednává kapitola 3.

Při studiu vlastností látek optickými metodami nás může zajímat záření emitované zkoumaným objektem (tepelné záření, nejružnější druhy luminiscence) nebo ovlivnění záření dopadajícího na objekt (absorpce, reflexe, pružné a nepružné rozptyly), případně jak záření ovlivní nějaké vlastnosti objektu (fotovodivost). V prvním případě použijeme některou z výše jmenovaných metod spektrální analýzy záření, ve druhém a třetím případě můžeme navíc použít zdroj záření poskytující (téměř) monochromatické záření. Funkce takových monochromatických zdrojů (včetně laserů) je ovšem opět založena na interferenčních jevech.

## 1.2 Fenomenologický popis spekter látek

Základní fenomenologický popis interakce elektromagnetického záření s látkou vychází z Maxwellových rovnic a materiálových vztahů. Elektromagnetické pole i odezvu látky lze spektrálně rozložit, takže intenzitu pole i materiálové charakteristiky lze uvažovat jako funkce frekvence. V infračervené oblasti je možné v mnoha případech zanedbat interakci magnetické složky elektromagnetického pole s látkou a lze položit relativní magnetickou permeabilitu rovnou jedné. Zde se omezíme na lineární interakci elektrického pole rovinné monochromatické vlny s látkou. Zanedbáme jevy prostorové disperze, ve kterých se projevuje vedle závislosti materiálového parametru na frekvenci též závislost na vlnovém vektoru. Nebudeme brát v úvahu tenzorový charakter materiálových parametrů, který je důležitý při popisu anizotropních látek (nižší symetrie než kubické). Vlastnosti látky jsou pak popsány komplexní susceptibilitou nebo komplexní permitivitou

$$\vec{P}(\omega) = \chi(\omega) \vec{E}(\omega), \quad (1.8)$$

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega), \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \chi(\omega) + 1, \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1.11)$$

kde  $\varepsilon_1(\omega)$  a  $\varepsilon_2(\omega)$  jsou reálné funkce navzájem propojené Kramersovými – Kronigovými integrálními relacemi.

Intenzity elektrického a magnetického pole rovinné monochromatické elektromagnetické vlny závisí na čase a prostorové souřadnici jako reálné části výrazů

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})], \quad (1.12)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\tilde{n}}{c\mu_0} \vec{E}_0 \exp[-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})], \quad (1.13)$$

$$\vec{k} = \frac{\omega\tilde{n}}{c} \vec{s} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \tilde{n} \vec{s}, \quad (1.14)$$

kde  $\vec{k}$  je komplexní vlnový vektor,  $\tilde{n}$  je komplexní index lomu a  $\vec{s}$  je jednotkový vektor ve směru šíření. Prostorová periodicitu vlny je charakterizována ve vakuu vlnovou délkou  $\lambda_0$ , časová periodicitu dobou kmitu  $\lambda_0/c = \mathcal{T}$ , frekvencí  $f = 1/\mathcal{T}$  nebo kruhovou frekvencí  $\omega = 2\pi f$ . Rychlost postupu vlnoploch v látkovém prostředí je dána fázovou rychlostí  $c/n$ . V infračervené spektroskopii je nejčastěji užívanou veličinou vlnocet  $\nu = 1/\lambda_0$  vyjádřený v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$ . Příslušná energie fotonu je  $\mathcal{E} = \hbar\omega = hf = hcn$ .

Dosažením této vlny do vlnové rovnice vyplývající z Maxwellových rovnic dostaneme vztahy mezi materiálovými parametry a popisem vlny

$$\tilde{n}(\omega) = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)}, \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (1.16)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (1.17)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}, \quad (1.18)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}. \quad (1.19)$$

Při měření zpravidla detekujeme celkový zářivý tok dopadající na detektor. Pro lineárně polarizovanou vlnu v prostředí o indexu lomu  $n$  je

$$\Phi_r = \int_{\Sigma} I d\Sigma, \quad I = \frac{1}{2} n c \varepsilon_0 |E_0|^2, \quad (1.20)$$

kde intenzita záření  $I$  je plošná hustota zářivého toku daná velikostí Poyntingova vektoru  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ . Absorpce záření, při které dochází k přenosu energie pole do látky (a výsledkem bývá obvykle především její ohřátí), souvisí s imaginární částí permitivity  $\varepsilon_2 = 2n\kappa$ .

Tlumení vlny nemusí mít vždy příčinu v absorpci, ale může být výsledkem toho, že se příslušná vlna v látce nemůže šířit. To je případ totální reflexe, kdy periodicitu pole  $\Lambda = \lambda_1/\sin\theta_1$  na rozhraní materiálů s vysokým ( $n_1$ ) a nízkým ( $n_2$ ) indexem lomu je menší než je vlnová délka  $\lambda_2$  pro záření dané frekvence v materiálu o nízkém indexu lomu ( $\Lambda < \lambda_2$ ). Výsledkem je evanescentní mód záření lokalizovaný v prostředí 2 poblíž rozhraní a v ustáleném stavu nastává úplný odraz dopadající vlny zpět do prostředí o vysokém indexu.

Typická je vysoká reflektivita v iontových krystalech a kovech. V určitém spektrálním intervalu kmity iontů v iontových krystalech "vypuzují" kmitající elektrické pole z krystalu. Též v kovech je tlumení vlny výsledkem pohybu nábojů (elektronů) v látce, které při dostatečně nízkých frekvencích stačí do značné míry zajišťovat podmínku nulového elektrického pole uvnitř vodiče a přenos energie na jiné excitace látky (např. kmity mříže) není přitom příliš rychlý. Pohyb nábojů indukuje elektromagnetické pole jevící se jako odražená vlna. Pro vznik vysoké odrazivosti v infračervené oblasti postačí nižší koncentrace volných nosičů náboje než jsou potřebné k dosažení vysoké odrazivosti ve viditelné oblasti spektra, takže lze pozorovat reflexní hranu i na volných nosičích náboje (elektrony či díry) v polovodičích.

Fresnelovy vztahy pro lineárně polarizované záření o vektoru intenzity elektrického pole kolmém (polarizace s), resp. rovnoběžném (polarizace p) k rovině dopadu

$$r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \quad (1.21)$$

$$r_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad (1.22)$$

spojují komplexní amplitudové reflexní koeficienty

$$r = |r| \exp(i\varphi_r) \quad (1.23)$$

se složkami komplexního indexu lomu v závislosti na úhlu dopadu a polarizaci záření.  $\varphi_r$  představuje změnu fáze při odrazu (je obecně závislá na polarizaci záření).

Ve speciálním případě kolmého dopadu z vakua na rovinný povrch látky o komplexním indexu lomu  $\tilde{n} = n + i\kappa$  je energetický koeficient reflexe

$$R(\omega) = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (1.24)$$

Tyto koeficienty jsou určovány z poměru intenzity odraženého záření ku intenzitě dopadajícího záření nebo častěji (a pohodlněji) jako relativní odrazivost vůči dobře odrážející ploše, v infračervené oblasti obvykle proti zlatému zrcátku.

## 1.3 Jednoduché modely

### 1.3.1 "Pružinkový model"

V nejjednodušším klasickém modelu, ve kterém je elektrická polarizace látky (vektor obvykle označovaný  $\vec{P}$ ) vytvářena náboji pružně vázanými ke své rovnovážné poloze a vychylovanými z této polohy elektrickým polem vlny, přičemž se uplatní pouze 1 druh "pružinek" a hmotností nosičů náboje (tj. existuje pouze jediná rezonanční frekvence), dostaneme řešením pohybové rovnice

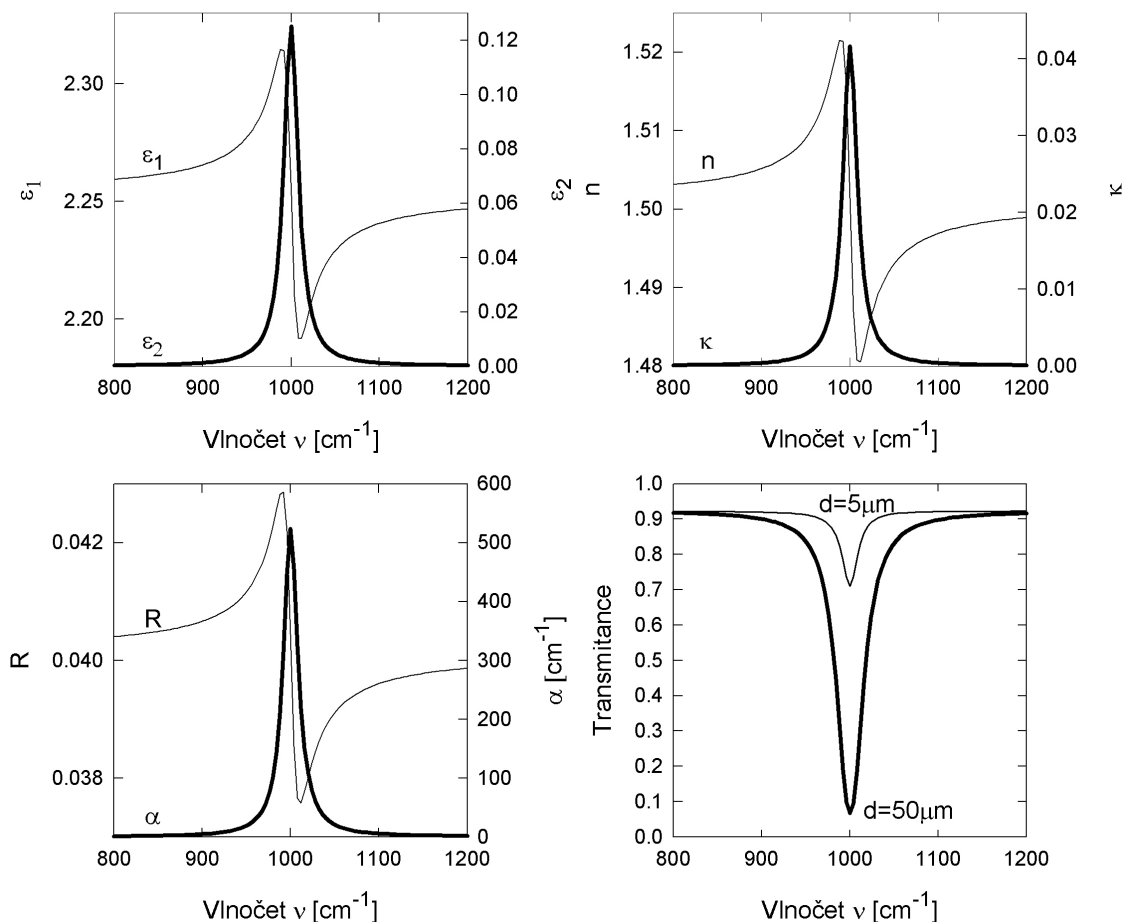
$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty)\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.25)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty)\omega_0^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (1.26)$$

$\varepsilon_\infty$  je relativní permitivita pro frekvence  $\omega \gg \omega_0$ ,  $\varepsilon_{\text{st}}$  pro frekvence  $\omega_{\text{st}} \ll \omega_0$  a v rozdílu  $\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty$  jsou obsaženy takové veličiny, jako je koncentrace dotyčných nábojů a příslušná síla oscilátoru. Závislosti optických parametrů jsou na obr. 1.1 pro případ absorpčního pásu, který se při měření propustnosti jeví jako dosti intenzivní. Je ale vidět, že ovlivnění odrazivosti není příliš podstatné a v praxi se často spektrální závislost odrazivosti v podobných případech zanedbává.

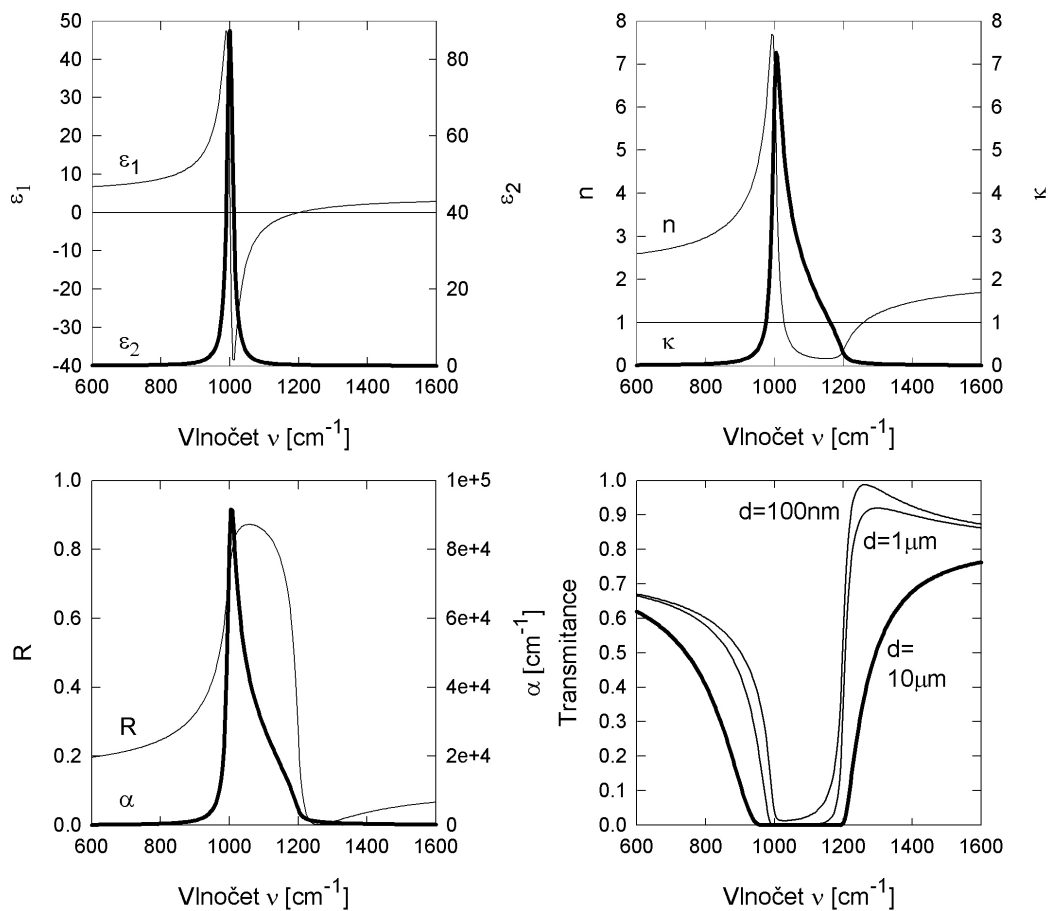
S rostoucí silou oscilátoru to ovšem přestává platit, jak ukazuje obr. 1.2. Parametry tohoto pásu byly voleny tak, jako kdyby rozdíl  $\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_{\text{NIR}}$  pro křemenné sklo byl vytvářen jediným pásem způsobeným kmity iontů. Spektra skutečných materiálů jsou ovšem bohatší. Nicméně uvedený model ukazuje zajímavé rysy typické pro silné pásy: za povšimnutí



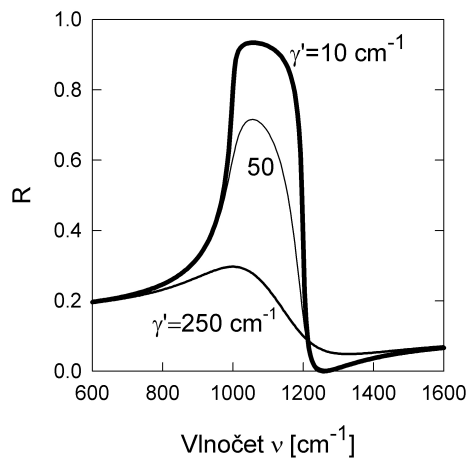


Obrázek 1.1: Optické parametry modelu pásu typického pro vibrační spektroskopii organických molekul.

stojí zejména oblast  $\nu > \nu_0$ , kde  $\epsilon_1 < 0$  a ionty kmitají v protifázi vzhledem k elektrickému poli a  $n < 1$ , tedy vzdálenost vlnoploch s fázovým rozdílem  $2\pi$  je větší než vlnová délka ve vakuu pro záření stejné frekvence. Typický je pás o velké hodnotě odrazivosti ostře vystřídaný oblastí velmi malé odrazivosti. Velikost odrazivosti je silně závislá na míře předávání energie kmitů iontů s frekvencí elektromagnetického pole jiným typům excitací (tepelné kmitů iontů jiných frekvencí), což je v našem jednoduchém modelu charakterizováno parametrem  $\gamma$ , viz obr. 1.3. Silné reflexní pásy lze nejlépe vidět ve spektrech iontových krystalů (LiF, NaCl, KBr, ...), příslušné frekvence jsou bohužel nižší než ty, které obsahuje spektrální obor našeho spektrometru.



Obrázek 1.2: Optické parametry silného pásu typu kmitů hypotetického iontového krystalu, ve kterém by hodnoty  $\epsilon_{\text{st}} = 4$  a  $\epsilon_{\infty} = 2,25$  odpovídaly křemennému sklu.



Obrázek 1.3: Vliv parametru tlumení kmitů iontů  $\gamma' = \gamma/(2\pi c)$  na odrazivost.

### 1.3.2 Drudeho model volných nábojů

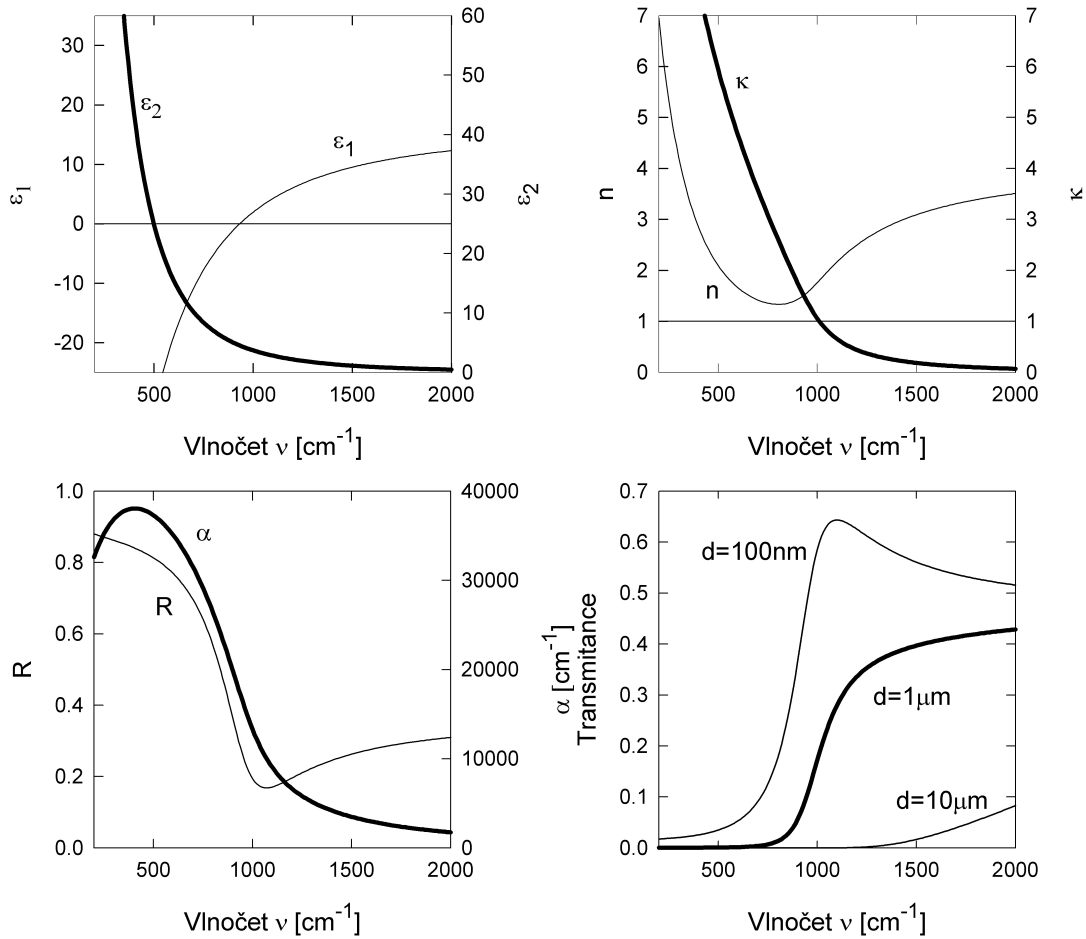
Pro volně pohyblivé nosiče náboje je charakteristická existence plasmové reflexní hrany. Plasmová kruhová frekvence  $\omega_P$  je určena koncentrací  $N_q$ , efektivním nábojem  $q$  a efektivní hmotností nosičů  $m_q$

$$\omega_P = \sqrt{\frac{N_q q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_q}}. \quad (1.27)$$

Přenos energie ze systému nosičů na mřížku bývá charakterizován relaxační dobou  $\tau$ , příspěvky od ostatních ("nepohyblivých") nábojů k permitivitě jsou zahrnuty v  $\varepsilon_\infty$ . Z pohybové rovnice pro nosiče ve střídavém elektrickém poli pak dostáváme

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \omega_P^2 \frac{\tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right), \quad (1.28)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_P^2}{\omega} \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1}. \quad (1.29)$$



Obrázek 1.4: Optické parametry spočtené v modelu volných elektronů:  $\varepsilon_\infty = 16$ ,  $\omega_P = 1,83 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ .

Spektrální závislosti spočtené v tomto modelu s parametry odpovídajícími germaniu s koncentrací elektronů  $N_e = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  jsou na obr. 1.4.

### 1.3.3 Aproximace pro řídká prostředí

Obr. 1.1 až 1.4 jsou věnovány poměrně silným pásům typickým pro kondenzované fáze (kapaliny a pevné látky), kdy velikost příspěvků k uvedenému součtu je podstatně větší než 1. V opačném případě řídkých prostředí (plyny, někdy i zředěné roztoky) lze použít přibližné výrazy využívající aproximací

$$\tilde{n}^2 - 1 = (\tilde{n} + 1)(\tilde{n} - 1) \doteq 2(\tilde{n} - 1) \quad (1.30)$$

$$\omega_0^2 - \omega^2 \doteq 2\omega(\omega_0 - \omega), \text{ pro } |\omega_0 - \omega| \ll \omega_0. \quad (1.31)$$

Tím se zjednoduší odmocňování komplexního  $\varepsilon_r$  a pro složky indexu lomu "řídkého prostředí" v blízkosti rezonance dostáváme

$$n \doteq 1 + \frac{Nq_{eff}^2}{4\varepsilon_0 m_{eff}\omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma^2/4)} \quad (1.32)$$

$$\kappa \doteq 1 + \frac{Nq_{eff}^2}{8\varepsilon_0 m_{eff}\omega_0} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma^2/4)}. \quad (1.33)$$

### 1.3.4 Síla oscilátoru, Einsteinovy koeficienty a účinný průřez

To jsou veličiny používané pro popis spektrálně úzkých pásů typických pro spektra atomů a molekul. Jejich pomocí jsou v různých tabulkách udávány charakteristiky jednotlivých spektrálních pásů, např. v databázi HITRAN, kde jsou charakterizovány pásy spojené s plyny důležitými ve fyzice a chemii zemské atmosféry, viz část 2.3.

V každé látce je přítomno mnoho nábojů nacházejících se v různých stavech. Důsledkem toho je, že vlastnosti (zvláště v širším spektrálním oboru) nemůžeme popsat jedním druhem oscilátorů. Důležité je, že pro skládání příspěvků více typů přechodů (více druhů oscilátorů lišících se rezonanční frekvencí, efektivními hodnotami náboje a hmotnosti vystupujícími ve výše uvedených vztazích) platí pravidlo sčítání příspěvků ke komplexní permitivitě  $\varepsilon_r$ . V modelu zahrnujícím příspěvky několika typů volných nosičů náboje (např. elektrony a díry v polovodičích) a několika druhů oscilátorů (kladné a záporné ionty v iontových krystalech, elektrony v různých energetických hladinách apod.) pak dostáváme

$$\varepsilon_r = 1 - \sum_j \frac{N_j q_j^2}{\varepsilon_0 m_j \omega} \frac{1}{\omega + i\gamma} + \sum_k \frac{N_k q_k^2}{\varepsilon_0 m_k} \frac{1}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.34)$$

Toto pravidlo bylo skrytě použito i v případě vztahů (1.25) a (1.26) pro "spektrálně osamocený pás", kde  $\varepsilon_{st}$  a  $\varepsilon_\infty$  zahrnují příspěvky od pásů s rezonancí při nižších a při vyšších frekvencích než  $\omega_0$ .

Model mechanických pružinek je sice názorný, ale pro hlubší pochopení reality a zejména pro spojení teoretických kvantových výpočtů s experimentem nevhodný. Např. elektron z nějakého stavu může být excitován do různých jiných stavů, což pružinkový model rozumně nepopíše. Pro fenomenologický popis takové situace byl místo kombinace efektivních nábojů a efektivních hmotností zaveden pojem *síly oscilátoru*  $F_{ik}$ . Např. pro elektronové přechody lze jeho význam charakterizovat jako pravděpodobnost, že elektron

v atomu či molekule bude ze stavu  $i$  excitován do stavu  $k$  a relativní permitivita bude opět součtem příspěvků jednotlivých přechodů

$$\varepsilon_r = 1 + N_i \frac{q_e^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_k \frac{F_{ik}}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.35)$$

kde  $N_i$  je koncentrace objektů (např. molekul) ve stavu  $i$ ,  $q_e$  a  $m_e$  jsou elementární náboj a hmotnost elektronu. Pokud molekula obsahuje  $p$  elektronů, bude pro elektronové přechody platit součtové pravidlo

$$\sum_k F_{ik} = p. \quad (1.36)$$

Pokud je stav  $i$  stavem základním, jsou možné pouze procesy absorpce a všechny síly oscilátoru  $F_{ik}$  jsou kladné. V případě, že stav  $i$  je excitovaný, může naopak do elektromagnetického pole energii přidat (jev indukované emise), energie molekuly se sníží ( $\mathcal{E}_k < \mathcal{E}_i$ ) a příslušné  $F_{ik}$  budou záporné.

Pravděpodobnosti přechodů mezi stavy molekuly působením elektromagnetického pole jsou předmětem kvantověmechanických výpočtů vycházejících z vlnových funkcí daného objektu. Z nich lze v principu jednotlivé  $F_{ik}$  spočítat. Důležitá je i skutečnost, že síla oscilátoru je charakteristikou celého pásu, tedy např. v grafickém vyjádření absorpce odpovídá ploše pod absorpční křivkou a nikoli velikosti maximální absorpce. Při rozšiřování daného pásu vzrůstem tlumení  $\gamma$  odpovídajícím způsobem se snižuje velikost absorpce v maximu.

Dalším velmi podobným způsobem popisu je zavedení *Einsteinových koeficientů*.  $B_{ik}$  je koeficientem úměrnosti mezi pravděpodobnostmi přechodu v jedné strukturní jednotce (např. atomu či molekule)  $i \rightarrow k$  za jednotku času a spektrální hustotou energie elektromagnetického pole  $\varrho(f)$  vztažené na jednotkový objem a jednotkový interval frekvence elektromagnetické vlny  $f = \omega/2\pi$ , tedy

$$\frac{dp_{ik}}{dt} = B_{ik}\varrho(f) \quad (1.37)$$

Ve spektrální oblasti absorpčního pásu  $i \rightarrow k$  je hustota  $\varrho(f)$  považována za konstantu. Při každém přechodu  $i \rightarrow k$  je z elektromagnetického pole odejmuta energie  $hf = \hbar\omega$ .

V některé literatuře se užívá i definice koeficientu  $B_{ik}^{(\omega)}$  pomocí hustoty energie vztažené na jednotkový interval *kruhové frekvence*  $\omega$ . Protože stejné pole vyvolává stejné pravděpodobnosti přechodů je popsáno spektrální hustotou energie  $\varrho_\omega(\omega) = \frac{1}{2\pi}\varrho(f)$ , je příslušný koeficient  $B_{ik}^{(\omega)} = 2\pi B_{ik}$ .

Procesem opačným k absorpci je emise záření indukovaná elektromagnetickým polem, která je charakterizována koeficientem  $B_{ki}$ . Pravděpodobnost procesu spontánní emise z energeticky vyššího stavu do nižšího popisuje koeficient  $A_{ki}$ . Z podmínek rovnováhy mezi obsazením stavů a rovnovážným zářením o téže teplotě plynou vztahy

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \quad (1.38)$$

$$A_{ki} = \frac{8\pi h f^3}{c^3} B_{ki}, \quad (1.39)$$

kde  $g_i$ ,  $g_k$  jsou statistické váhy (degenerační faktory) obou stavů.

Zatímco síla oscilátoru je bezrozměrné číslo, Einsteinův koeficient  $A$  má rozměr  $[\text{s}^{-1}]$  a koeficient  $B$  má rozměr  $[\text{m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2}]$ . Vztahy mezi silou oscilátoru  $F$  a koeficienty  $B$  a  $B^{(\omega)}$  jsou

$$B_{ik} = \frac{q_e^2}{4m_e \varepsilon_0} \frac{F_{ik}}{\hbar f_{ik}} \quad (1.40)$$

$$B_{ik}^{(\omega)} = \frac{\pi q_e^2}{2m_e \varepsilon_0} \frac{F_{ik}}{\hbar \omega_{ik}} \quad (1.41)$$

Pojem *účinný průřez* je spojen s tím, jaký podíl na absorpci má jedna molekula. V tenké vrstvě jednotkové plochy a tloušťky je absorbován výkon  $I(z)\alpha dz$ , v této vrstvě je  $N_i dz$  molekul schopných absorbovat záření o dané frekvenci. Na jednu molekulu připadá podíl

$$\sigma = \frac{\alpha}{N_i} \quad (1.42)$$

absorbovaného výkonu. Tento podíl má rozměr plochy  $[\text{m}^2]$ , odtud název účinný průřez. Takto definovaná veličina je i v rámci jednoho pásu funkcí frekvence. Pro porovnání s integrálními charakteristikami (v rámci jednoho pásu  $i \rightarrow k$ ), jako je síla oscilátoru nebo Einsteinovy koeficienty, je potřeba provést integraci

$$\sigma_{ik}^{TOT} = \int \sigma_{ik}(f) df. \quad (1.43)$$

Umístíme-li molekulu do postupné elektromagnetické vlny s plošnou hustotou výkonu  $c \cdot \varrho(f)$ , vykoná molekula za jednotku času  $B_{ik}\varrho(f)$  přechodů, při nichž z pole odčerpá výkon  $B_{ik}\varrho(f)\hbar f$ , což pro podíl plochy "stínu vrženého molekulou" a jednotkové plochy dá

$$\sigma_{ik}^{TOT} = \frac{\hbar f}{c} B_{ik} \quad (1.44)$$

Ze známého tvaru pásu  $G(f - f_{ik})$  s normováním

$$\int G(f - f_{ik}) df = 1 \quad (1.45)$$

a Einsteinova koeficientu lze určit spektrální závislost účinného průřezu

$$\sigma_{ik}(f) = \frac{\hbar f}{c} G(f - f_{ik}) B_{ik}. \quad (1.46)$$

## 1.4 Metody měření

Principy experimentálních metod určování optických parametrů se v infračervené oblasti neliší od metod ve viditelném oboru. Dokonce pro stanovení indexu lomu materiálů málo absorbujících IČ záření byla používána metoda minimální deviace hranolu z příslušného materiálu.

### 1.4.1 Propustnost

Mezi nejpohodlnější metody patří měření propustnosti planparalelní destičky při kolmém dopadu. Experimentálně zjišťovanou veličinou bývá absorpční koeficient  $\alpha$ . V běžných experimentálně dostupných podmínkách pro měření propustnosti vzorků popisuje pokles intenzity záření v závislosti na dráze, kterou záření uvnitř vzorku prošlo. Absorbovaný výkon je úměrný intenzitě záření v daném místě

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I(z) \quad (1.47)$$

a po průchodu dráhy délky  $z$  bude intenzita záření v případě homogenního materiálu

$$I(z) = I(0) \exp(-\alpha z), \quad (1.48)$$

kde  $I(0)$  je intenzita záření, které se nachází uvnitř vzorku v místě  $z = 0$ . Při popisu záření pomocí tlumené rovinné vlny (pro jednoduchost šíření podél osy  $z$ , lineární polarizace podél  $x$ , amplituda v místě  $z = 0$  je  $E_0(0)$ ) dostáváme pro velikost časově středovaného Poyntigova vektoru

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} n c \varepsilon_0 E_0^2(0) \exp\left(-\frac{2\omega}{c} \kappa z\right), \quad (1.49)$$

z čehož porovnáním plyne pro koeficient absorpce

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa(\omega). \quad (1.50)$$

Spočteme rozdíl plošných hustot výkonu vstupujícího do pomyslné plošky v prostředí v místě  $z$  a vystupujícího v místě  $z + \delta z$ . Pro malé  $\delta z$  uijíme  $\exp(-a \delta z) \approx 1 - a \delta z$

$$\langle S_z \rangle - \langle S_{z+\delta z} \rangle = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n E_0^2(z) \frac{2\omega}{c} \kappa \delta z = 2n\kappa \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega E_0^2(z) \delta z = \varepsilon_2 \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega E_0^2(z) \delta z. \quad (1.51)$$

To je výkon absorbovaný v kvádru o rozměrech  $1 \times 1 \times \delta z$ . Tak je ilustrováno výše uvedené tvrzení, že přenos energie pole do látky souvisí s imaginární částí permitivity.

Celková propustnost destičky je ovšem ovlivněna odrazem záření na obou površích, příspěvkem od vícenásobných průchodů vzorkem a pro nehomogenní vzorky i rozptylem záření. Interference vln vícenásobně odražených uvnitř planparalelního vzorku bývá v infračervené oblasti výraznější než např. ve viditelné. Pro vznik pozorovatelných interferenčních jevů je samozřejmě důležitý poměr mezi vlnovou délkou a odchylkami od ideální geometrie (klínovitost, nerovinnost, drsnost příslušných ploch). Pro planparalelní destičku dokonalé geometrie tloušťky  $d$  lze spočítat propustnost vysčítáním geometrické řady podobně jako při popisu Fabryova – Perotova interferometru; skládáme koherentní vlny, tedy sčítáme intenzity pole  $E$ . Při započtení nepříliš silné absorpce ( $n \gg \kappa$ ) dostaneme

$$T \approx \frac{(1 - R)^2}{[\exp(\alpha d/2) - R \exp(-\alpha d/2)]^2 + 4R \sin^2(2\pi n \nu d + \zeta)}, \quad (1.52)$$

kde  $R$  je energetický reflexní koeficient a  $\zeta$  je fázový posuv vlnění při odrazu na jednom rozhraní, který rovněž vyplývá z Fresnelových vztahů při dosazení komplexních indexů lomu. Interferenční jevy mohou být na jedné straně velmi užitečným zdrojem informací o indexu lomu, na druhé straně při měřeních, ve kterých toužíme po rychlém a snadném vyhodnocení (např. z propustnosti určit přibližně koeficient absorpce), bývají na obtíž.

Jsou-li interferenční extrémy ve spektru dostatečně husté (ve spektru jich je velký počet), lze k jejich odstranění použít Fourierovy transformace: ze spektra odstranit příslušnou periodicitu. V případě měření na fourierovském spektrometru to lze učinit elegantně. Protože vlastně měříme fourierovský obraz spektra, stačí z něho odstranit poměrně úzkou oblast odpovědnou za periodickou složku výsledného spektra a teprve pak provést výpočet spektra z upraveného interferogramu. Mnohem svízelnější je vyhodnocování spekter tenkých vzorků, kdy je ve spektru jen málo interferenčních extrémů a navíc mají spektrální šířku srovnatelnou se šířkou studovaných absorpčních pásů.

Odchyłky od ideální geometrie vedou k průměrování propustnosti a stejně působí nedostatečná rozlišovací schopnost spektrálního přístroje. Propustnost destičky, na které interference z těchto důvodů není pozorovatelná, dostaneme skádáním nekoherentních vln, tedy sčítáme intenzity záření  $I$ . Pak dostaneme obvykle používaný výraz

$$T \approx \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (1.53)$$

V případě malých propustností nebo malých odrazivostí lze zanedbat druhý člen ve jmenovateli:

$$T \approx (1 - R)^2 \exp(-\alpha d). \quad (1.54)$$

**Upozornění:** komerční spektrometry jsou vybaveny funkcí převodu spektra propustnosti  $T$  na tzv. absorbanci  $AB$ . Ta je obvykle v souladu se zvyklostmi v chemii definována nikoli pomocí přirozeného logaritmu, nýbrž pomocí dekadického logaritmu a bez korekce na reflexi

$$AB = -\log T. \quad (1.55)$$

V případě, že nemáme k dispozici homogenní, dostatečně mechanicky pevný materiál pro zhotovení planparalelní destičky, je v laboratorní praxi infračervené spektroskopie často využívána metoda lisování tablet. Zkoumaný materiál ve tvaru jemného prášku je rozptýlen v matici z měkkého materiálu dobře propustného pro infračervené záření (běžně KBr) a tato směs je pak slisována do tvaru planparalelní destičky, jejíž propustnost je měřena.

## 1.4.2 Odrazivost

V případě nepropustných vzorků, které lze připravit s dobře rovinným povrchem, můžeme měřit zrcadlovou (spekulární) reflexi. Z té lze stanovit obě složky komplexní permitivity či komplexního indexu lomu. Metody můžeme rozdělit do tří skupin:

1. více měření hodnot reflexního koeficientu při jedné frekvenci pro různé úhly dopadu při s- a p- polarizaci záření (s- vektor intenzity elektrického pole kolmý k rovině dopadu a p- rovnoběžný s rovinou dopadu); vyhodnocení spočívá v aplikaci Fresnelových vztahů;
2. změny polarizačního stavu záření při odrazu – elipsometrie;



3. využití Kramersových – Kronigových integrálních relací, k čemuž je třeba znát reflexní spektra (při co nejmenším úhlu dopadu) v co nejširší spektrální oblasti. Program OPUS obsahuje příkaz k provedení Kramersovy – Kronigovy transformace. Požadavky na její věrohodné použití: změření spekulární odrazivosti při úhlu dopadu do 10 stupňů na homogenním vzorku dostatečné tloušťky bez interferencí a vhodná extrapolace spektrální závislosti odrazivosti vně měřeného spektrálního oboru.
4. Zvláštním případem využití měření odrazivosti pro určení spekter silné absorpce je metoda zvaná ATR (attenuated total reflection - tlumený úplný odraz), která je v infračervené spektroskopii běžně používána. Její princip spočívá v tom, že při odrazu na opticky řidším prostředí ( $n_2 < n_1$ ) i při splnění podmínky úplného odrazu pro úhel dopadu  $\alpha > \alpha_m = \arcsin(n_2/n_1)$  elektromagnetické pole vniká i do druhého prostředí a podél rozhraní se šíří ve formě evanescentní vlny. Ta interaguje s molekulami prostředí 2, dochází tedy i k absorpci její energie v případě rezonance s molekulami prostředí 2 a absorbovaná energie pak chybí ve spektru záření odraženého zpět do prostředí 1. Intenzita pole evanescentní vlny těsně na rozhraní je dána Fresnelovými vztahy modifikovanými pro případ úplné reflexe formálně tak, že úhel lomu je komplexní (aby byl splněn Snellův zákon) a klesá směrem do prostředí 2 exponenciálně, přičemž intenzita elektrického pole se oslabí na  $1/e$  v hloubce (případ nulové absorpce - neporušené totální reflexe)

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - (n_2/n_1)^2}} \quad (1.56)$$

Od této penetrační hloubky  $d_p$  je třeba odlišovat efektivní tloušťku  $d_e$ , což je tloušťka vrstvy, která by způsobila tentýž pokles intenzity záření při měření propustnosti při kolmém dopadu.

5. V případě práškových vzorků lze měřit ve speciálních optických zařízeních sbírajících difúzně odražené záření **difúzní reflexi**. K jejímu vyhodnocování je často používána Kubelkova - Munkova formule

$$\text{absorpce} \propto \frac{(1 - R_{dif})^2}{2R_{dif}} \quad (1.57)$$

odvozená pro případ difúzního odrazu od vzorku velké tloušťky, ve kterém je řídce rozptýlen jemný prášek. Tato formule však bývá aplikována i v jiných případech.

# Kapitola 2

## Vibrační infračervená spektroskopie

Vibrační spektroskopie sleduje frekvence kmitů atomů či jejich skupin. *Absorpční* vibrační spektroskopie může být realizována na základě

- a) disperzních spektrometrů s mřížkou (či s hranolem – už se téměř neužívá),
- b) spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR – v současné době v infračerveném oboru nejrozšířenější),
- c) laserů; laserová absorpční spektroskopie (LAS) je hlavně důležitá při měření s vysokou rozlišovací schopností.

V případech a) a b) je obvykle zdrojem záření rozžhavené těleso. Vynikající (ale nákladnou) alternativou je synchrotronní záření. V případě c) jsou to různé typy polovodičových či plynových laserů nebo konvertorů laserového záření. *Emisní* vibrační spektroskopie, kdy je zdrojem záření zkoumaný teplý objekt, se vzhledem k obvykle slabé intenzitě záření provádí hlavně pomocí FTIR. *Ramanova spektroskopie* zkoumá posuv frekvence záření při nepružném rozptylu způsobený opět kmity atomů či jejich skupin. Disperzní (mřížkové) spektrometry se používají hlavně v případech, kdy je excitační záření ve viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra. Využití FTIR je běžné v blízké infračervené oblasti; typické jsou excitace lasery s neodymovými ionty, vlnová délka kolem  $1,06\ \mu\text{m}$ . Informace získané ze spektra Ramanova jevu se velmi vhodně navzájem doplňují s informacemi ze spekter absorpční spektroskopie (různá výběrová pravidla obou jevů).

K absorpci či emisi infračerveného záření přispívají i elektronové přechody, což lze využít ke studiu energetických spekter elektronů v izolantech a polovodičích, zejména pro charakterizaci energetických hladin spojených s defekty. Potřebné spektroskopické vybavení je v zásadě shodné s vibrační spektroskopií.

### 2.1 Absorpce příslušné strukturním skupinám

Vibrační spektroskopie je založena na interakci oscilujícího elektromagnetického pole s molekulami, jejich částmi či jinými strukturními skupinami látky. Absorpce energie pole může nastat pouze při změně elektrického dipólového momentu molekuly při změně vibračního stavu a v případě, že frekvence vibrací molekuly a pole se shodují. V modelu harmonického oscilátoru jsou dovoleny pouze přechody spojené se změnou vibračního kvantového čísla  $n$  o jedničku, což vyplývá ze symetrie vlnových funkcí oscilátoru. To je podmínka nutná, nikoli postačující. Odchylka závislosti potenciální energie na "výchylce" oscilátoru od kvadratické závislosti typické pro harmonický oscilátor (anharmonicitu kmitů)

pak může vést k odchylce od uvedeného pravidla a lze pozorovat i přechody při násobných a součtových frekvencích.

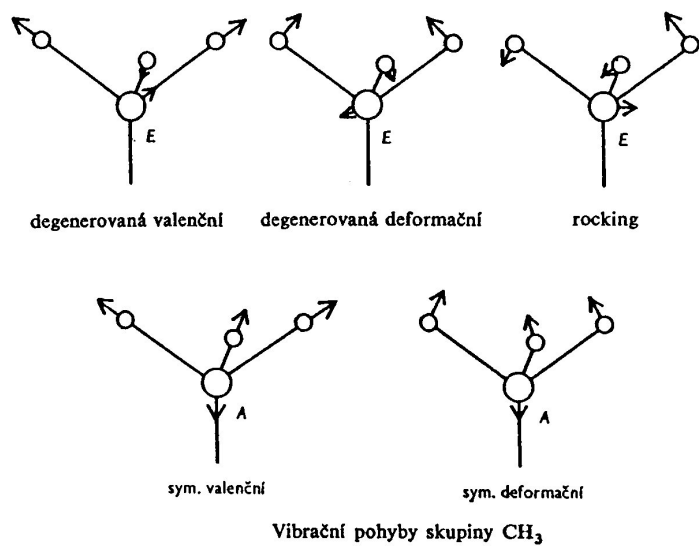
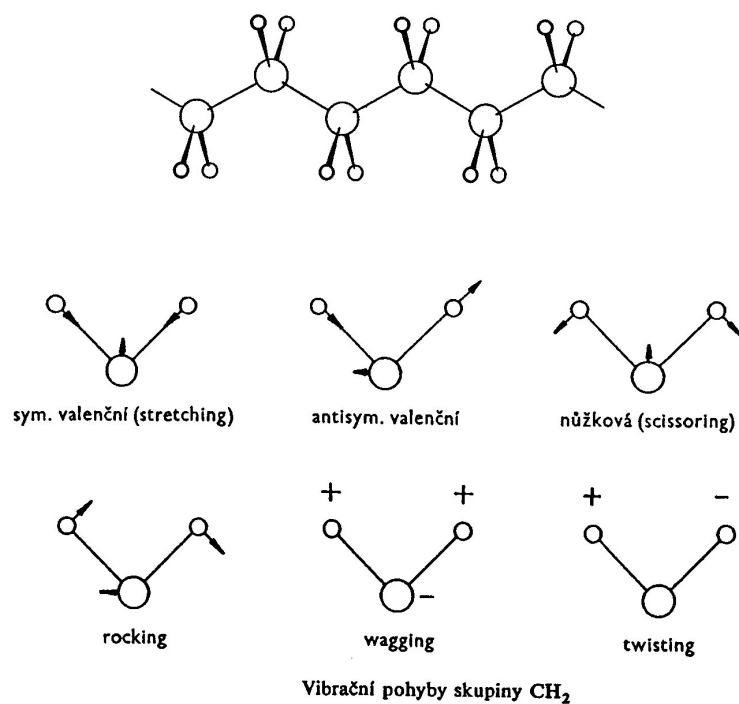
Na aktivitu jednotlivých módů vibrací lze usuzovat z jejich symetrie. Lze tak stanovit další nutnou podmínku k tomu, aby byl příslušný mód kmitů registrován pomocí absorpce záření. K tomu účelu byl rozpracován matematický aparát teorie grup. Symetrie molekuly v základním i vibračně excitovaném stavu je popsána bodovou grupou symetrie. Tyto grupy určují sady normálních módů vibrací a výběrová pravidla pro přechody mezi vibračními stavy. V rámci jednoho normálního módu kmitají všechny atomy molekuly touž frekvencí. Jednotlivé módy se pak liší směrem kmitů jednotlivých atomů i jejich amplitudou. Výběrová pravidla mohou být narušena anharmonicitou oscilátorů a v kondenzovaných systémech molekul (kapaliny, pevné látky) mezimolekulárními interakcemi. Na druhé straně ale ani všechny přechody povolené symetrií nemusí být registrovány, protože jejich dipólový maticový element může být velmi malý.

Moderní výpočetní metody umožňují teoreticky určovat nejen výběrová pravidla, ale i z představ o valenčních vazbách (rozložení elektronových hustot) a jejich síle (včetně ovlivnění okolím) počítat frekvence jednotlivých typů vibrací.

Pro složitější molekuly je užitečný i empirický (intuitivně srovnávací) přístup založený na charakteristických frekvencích strukturních skupin dvou nebo několika atomů. Při těchto frekvencích maximálně kmitají právě členové dotyčné skupiny, zatímco výchylky ostatních atomů jsou malé. Typickými strukturními skupinami využívanými ve vibrační spektroskopii organických látek jsou  $\text{CH}_n$ , skupiny obsahující trojné a dvojně vazby ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ) aj. Zpravidla jsou to skupiny, jejichž frekvence jsou poměrně vzdáleny od frekvencí jiných skupin anebo jsou to skupiny se silnou polární vazbou projevující se výraznou absorpcí infračerveného záření. Úvahy založené na intuitivně - srovnávacím přístupu je však třeba dělat velmi opatrně a kriticky: přiřazení strukturní skupina – vlnčet není jednoznačné a charakteristické vlnčety jsou ovlivňovány okolím, protože změny elektronové struktury mají vliv na sílu meziatomových interakcí. V některých případech se může jednat o velmi významné posuvy (i o stovky  $\text{cm}^{-1}$ ), např. při interakcích skupin s vícenásobnými vazbami s kovy. Toho bývá využíváno právě ke studiu vnitromolekulárních vazeb.

Existují monografie popisující charakteristické vlnčety a jejich ovlivnění okolím příslušných strukturních skupin (např. [4 – 8] a řada dalších, viz přehled [9]). Jako příklad zde uvedme nejvýraznější kmity skupin  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CH}_3$  v uhlovodících bez dvojných vazeb (alkanech). Vlnčety jsou udány v  $\text{cm}^{-1}$  a příslušné kmity jsou znázorněny na obr. 2.1:

$\text{CH}_2$		$\text{CH}_3$	
<b>Valenční (stretching)</b>			
antisymetrické ( $\nu_{\text{as}}$ )	2920		2960
symetrické ( $\nu_{\text{s}}$ )	2850		2870
<b>Deformační</b>			
nůžkové ( $\delta$ scissoring)	1470	asymetrické ( $\delta_{\text{as}}$ )	1465
kývavé ( $\omega$ wagging)	1180 -1350	symetrické ( $\delta_{\text{s}}$ )	1375
kroutivé ( $\tau$ twisting)	1300		
kolébavé ( $\rho$ rocking)	720		



Obrázek 2.1: Kmity skupin  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ , podle [5]

Oba výše zmíněné přístupy se uplatňují při zkoumání struktur nových molekul, nových materiálů. Rutinní analytická praxe ovšem vychází z bohatých atlasů a knihoven spekter. Pro ilustraci empirického přístupu jsou v následující části ukázány spektrální oblasti absorpce některých významných strukturních skupin:

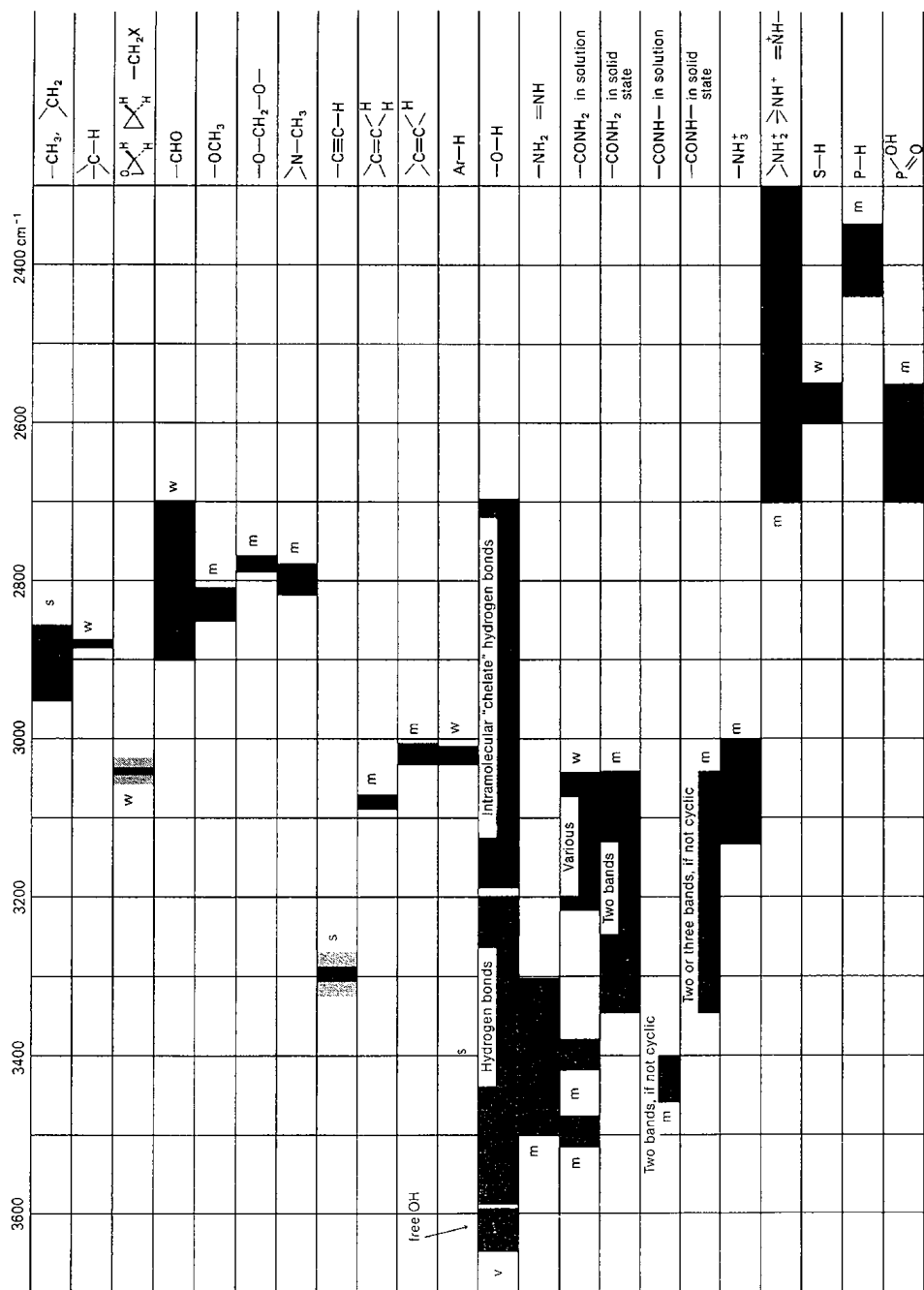
- valenční kmity vodíku jsou frekvenčně dost vzdáleny od jiných absorpčních pásů (malá hmotnost protonu), typický obor vlnočtů  $2200$  až  $3700\text{ cm}^{-1}$ ;
- podobně trojné a některé dvojné vazby se díky své síle projevují při poměrně vysokých frekvencích; ( $1500$  až  $2300\text{ cm}^{-1}$ );
- příkladem takové dvojné vazby je skupina karbonylu  $\text{C}=\text{O}$ , jejíž intenzita absorpce bývá obvykle dosti vysoká; citlivosti frekvence na okolí této skupiny se často využívá pro analytické účely;
- v oblasti vlnočtů pod  $1500\text{ cm}^{-1}$  se obvykle projevují kmity deformační (alespoň v případě lehkých prvků důležitých v organické chemii), často je symetrie kmitů složitá a výsledné absorpční spektrum je charakteristické pro celé molekuly či jejich větší složky (tzv. oblast "otisku prstů – fingerprint region".)

Interpretaci spekter komplikuje **anharmonicitu kmitů** způsobená odchylkami průběhu potenciálu od kvadratické funkce. Vede k tomu, že se v absorpčním spektru objeví i pásy odpovídající násobným a součtovým frekvencím. Obvykle bývají podstatně slabší než pásy spojené se základními frekvencemi. K zesílení vlivu kombinačních pásů může dojít v případě souhlasu kombinační frekvence se základní frekvencí jiného módu kmitů (Fermiho rezonance). Navíc dochází ke štěpení pásů, ke kterému není důvod ze symetrie. V poslední době se kombinačních vibračních frekvencí začíná využívat stále častěji i pro analytické účely, což souvisí s tím, že v blízké infračervené oblasti (NIR – oblast typická pro kombinační absorpční pásy) jsou podmínky z přístrojového hlediska pro měření podstatně příznivější než v oblasti střední infračervené (MIR): citlivější a méně šumící detektory, snadnější dostupnost mnohadetektorových systémů, žádné hygroskopické materiály apod.

### 2.1.1 Ukázka tabulek charakteristických vlnočtů

Následující tabulky ilustrují spektrální obory absorpce některých strukturních skupin:

1. Vlnočty příslušné typickým valenčním vibracím vodíku v některých skupinách.
2. Vlnočty náležející kmitům trojných a dvojných vazeb.
3. Vlnočty odpovídající kmitům skupiny karbonylu  $\text{C}=\text{O}$  v různých strukturních skupinách.
4. Charakteristické vlnočty v oboru kolem  $1000\text{ cm}^{-1}$  (fingerprint region).








**Positions of Stretching Vibrations of Hydrogen** (in the hatched ranges the boundaries are not well defined);  
 Band intensity: s = strong, m = medium, w = weak, v = varying.

Obrázek 2.2: Vlnočty příslušné typickým valenčním vibracím vodíku v některých skupinách.

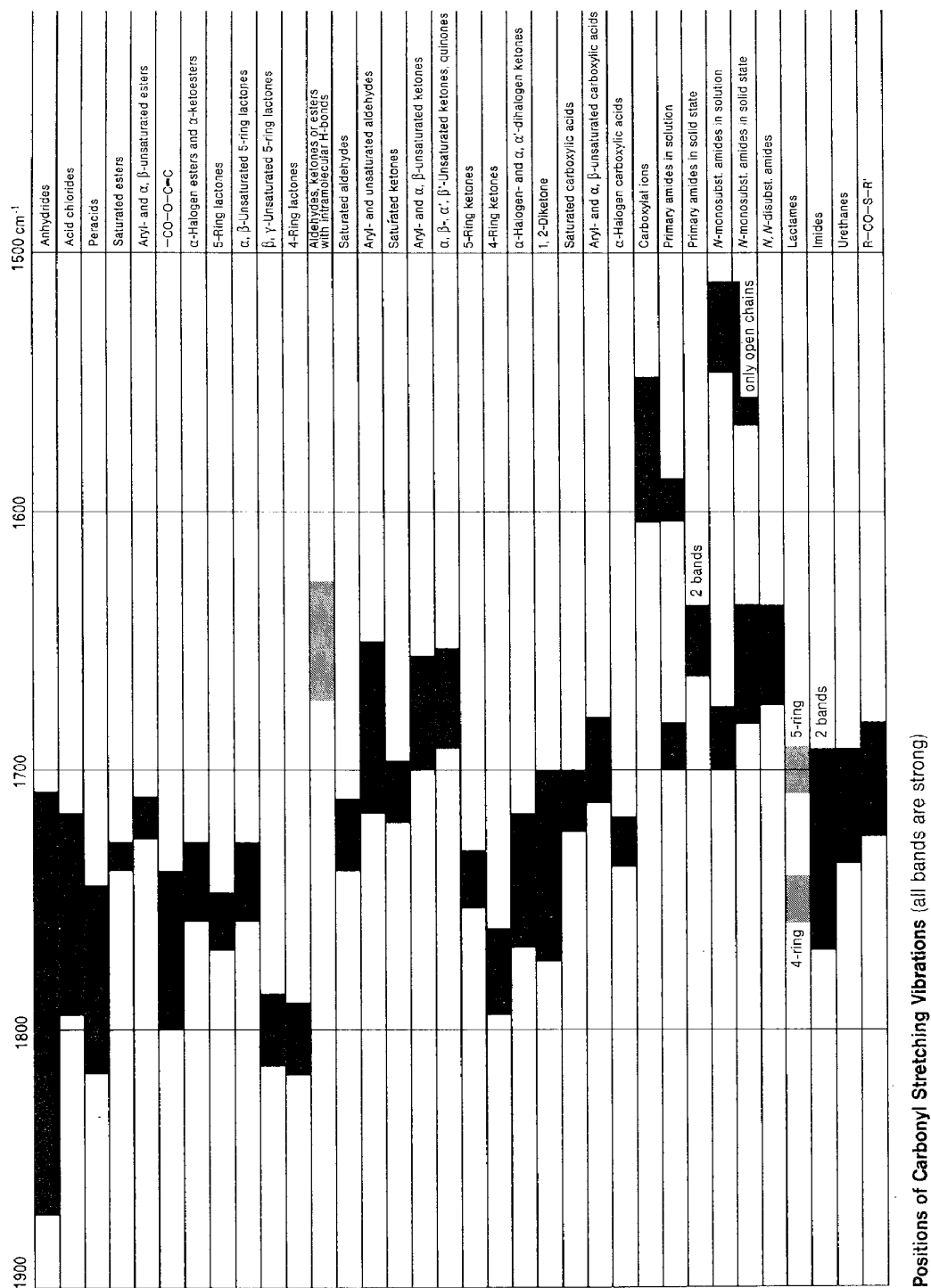
2400	2300	2200	2100	2000	1900 cm <sup>-1</sup>
			w		—C≡CH
			v		—C≡C—
		v			—C≡N
s					—N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
			s		—S—C≡N
s					CO <sub>2</sub>
		s			—NCO
		s			—N <sub>3</sub>
		s			—N=C=N—
		s			>C=C=O
		s			—N=C=S
		s			>C=N=N
			s		>C=C=N—
				m	>C=C=C<

**Positions of Stretching Vibrations of Triple Bonds and Cumulated Double Bonds**  
(s = strong, m = medium, w = weak, v = varying)

1800	1700	1600	1500	1400 cm <sup>-1</sup>
			m	—NH <sub>2</sub>
			w	>NH
		s	s	—NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	v			>C=N—
	v			
			v	conj. cycl. >C=N—
		v		—N=N—
				
m-w				>C=C<
		m		>C=C< Aryl conj.
	s	s		Dienes, Trienes etc.
		s		
	s	one or two bands		 
		m	m	Benzenes, Pyridines etc.
			s	C—NO <sub>2</sub>
		s		—O—NO <sub>2</sub>
		s		>N—NO <sub>2</sub>
			s	C—N=O
	two bands	s		—O—N=O
			s	>N—N=O
			s	—CS—NH—

**Positions of the Double Bond Stretching Vibrations and N-H Bending Vibrations**  
(s = strong, m = medium, w = weak, v = varying)

Obrázek 2.3: Vlnočty příslušné trojným a dvojným vazbám.



Positions of Carbonyl Stretching Vibrations (all bands are strong)

Obrázek 2.4: Vlnočty příslušné skupině karbonylu C=O.



1500	1400	1300	1200	1100	1000	900	800	700 cm <sup>-1</sup>	
m		m					w		Alkanes
		s							—OCOCH <sub>3</sub> and —COCH <sub>3</sub>
m		s							—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
s									>C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Double band)
					s				—CH=CH— <i>trans</i>
				s/m					C=C—H Alkenes
		s							—O—H
		s							C—O
							s		5 neighbouring aromatic C—H
							s		4 neighbouring aromatic C—H
							s		3 neighbouring aromatic C—H
							s		2 neighbouring aromatic C—H
						w			1 isolated aromatic C—H
	s								C—NO <sub>2</sub>
			s						O—NO <sub>2</sub>
			s						N—NO <sub>2</sub>
s									N—N=O
			s			s			>N <sup>+</sup> —O <sup>-</sup>
s					s				>C=S
				s					—CSNH—
				s					>SO
				s					>SO <sub>2</sub>
	s			s					—SO <sub>2</sub> N<
	s			s					—SO <sub>2</sub> O—
s			s						P—O—Alkyl
									P—O—Aryl
		s							>P=O
	s								>P< OH
		s							C—F
					s		s		C—Cl

Characteristic Absorptions in the Fingerprint Region (s = strong, m = medium, w = weak)

Obrázek 2.5: Spektrální oblast "fingerprints".

## 2.2 Rotační a rotačně – vibrační spektra

Nejjednodušší dvouatomovou molekulu si lze v mechanickém modelu představit jako dva hmotné body (jádra atomů) spojené pružinkou (vnitromolekulové interakce způsobené valenčními elektrony). Kruhová frekvence vibrací

$$\omega_v = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (2.1)$$

je dána silou vazby  $f$  a redukovanou hmotností

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.2)$$

Energie tohoto oscilátoru jsou kvantovány

$$E_{\text{vib}} = \hbar \omega_v \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad \hbar = h/2\pi. \quad (2.3)$$

V plynném stavu jsou molekuly téměř volné a mohou konat i rotační pohyby. Klasický výraz pro energii rotačního pohybu je

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega_r^2 = \frac{L^2}{2I}. \quad (2.4)$$

$L$  je velikost momentu hybnosti soustavy. Moment setrvačnosti pro dvouatomovou molekulu otáčející se kolem osy kolmé na spojnici atomů a procházející těžištěm je

$$I = \mu r_0^2, \quad (2.5)$$

kde  $r_0$  je vzdálenost atomů. Velikost momentu hybnosti je kvantována

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (2.6)$$

$J$  je celé nezáporné číslo. Pro kvantování rotační energie tak dostáváme

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B h J(J+1), \quad (2.7)$$

kde ve spektroskopii tradičně zavedený koeficient  $B$  je nazýván rotační konstanta

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}. \quad (2.8)$$

V literatuře se vyskytuje i alternativní definice kvůli počítání ve vlnótech  $\nu$  :

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B' J(J+1), \quad \text{kde } B' = \frac{h}{8\pi^2 I c}. \quad (2.9)$$

Energie molekuly spojená s vibračními a rotačními stavy je tedy v nejhrubší aproximaci (harmonické oscilátory a tuhé rotátory)

$$E_{\text{vib+rot}} = \hbar \omega_v \left(n + \frac{1}{2}\right) + B h J(J+1). \quad (2.10)$$

Protože potenciálová jáma pro vibrace atomů není obecně parabolická, nejsou ani vibrační energie zcela ekvidistantní. Při rotaci molekul se zase uplatňuje odstředivá síla natahující vazbu. Navíc v různých vibračních stavech jsou vazby různě dlouhé a moment setrvačnosti  $B$  je tím samozřejmě ovlivněn. Pro popis těchto jevů se zavádí koeficienty anharmonicity  $X_v$ , pak

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_v \left[ (n + 1/2) - X_v(n + 1/2)^2 \right], \quad (2.11)$$

a centrifugální distorzní konstanty  $D_n$  pro daný vibrační stav  $n$

$$E_{\text{rot}} = B_n h J(J + 1) - D_n h [J(J + 1)]^2. \quad (2.12)$$

Obsazení vibračních a rotačních stavů v tepelné rovnováze je dáno Boltzmannovým rozložením a tedy závisí na energii stavů, jejich degeneraci a teplotě:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp \left[ -\frac{E_j - E_0}{kT} \right]. \quad (2.13)$$

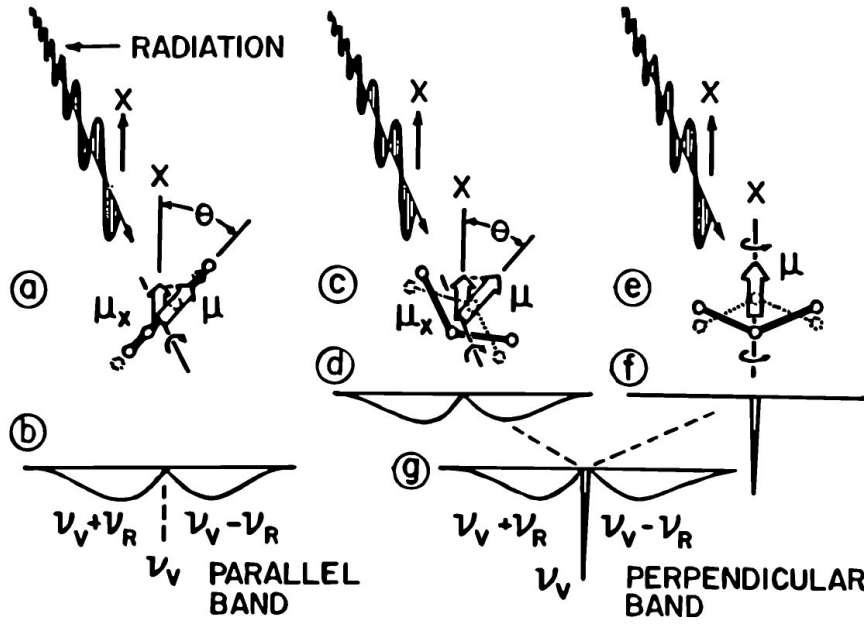
Degenerační faktory rotačních stavů jsou díky degeneraci rotační energie vůči orientaci momentu hybnosti  $g_J = 2J + 1$ . Zatímco o vibracích sledovaných v oblasti vyšších vlnočtů platí, že naprostá většina molekul se nachází při pokojové teplotě v základním stavu (při 300 K je  $kT \doteq 4,14 \cdot 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , příslušná energie fotonu je 26 meV, tomu odpovídající vlnočet  $210 \text{ cm}^{-1}$  a relativní obsazení prvního excitovaného stavu  $10^{-3}$  nastává pro kmity odpovídající vlnočtu  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ), je u rotačních stavů situace opačná a většina molekul se nachází ve stavech odpovídajících energii několiknásobku energie základní, což se výrazně projevuje v bohatosti rotačních a vibračně – rotačních pásů.

V případě **čistě rotačních přechodů** je základní výběrové pravidlo pro absorpci IČ záření  $\Delta J = 1$ , navíc molekula musí mít vlastní elektrický dipólový moment. Čistě rotační spektra lze pozorovat v daleké IČ a v mikrovlnné oblasti spektra. Ve střední IČ jsou dobře pozorovatelná **vibračně – rotační spektra** nepříliš velkých molekul, pokud máme k dispozici přístroj o dostatečné rozlišovací schopnosti. Zde si stručně shrňme základní vlastnosti vibračně – rotačních pásů lineární molekuly s vlastním dipólovým momentem (např. CO, CO<sub>2</sub>, HCl). Spektrální oblast kolem vibrační frekvence lze rozdělit na 3 části, tradičně označované P, Q, R: v nízkofrekvenční oblasti P se pozorují přechody, při nichž se rotační energie a energie fotonu skládají a je tedy možné vyexcitovat vibraci molekuly na úkor její rotační energie; pás Q odpovídá vibračním přechodům beze změn rotačního stavu a v oblasti R pozorujeme přenos energie fotonu jak do vibrací, tak rotací molekul.

**Pás Q** odpovídá přechodům, při nichž se nemění kvantové číslo  $J$ . Je pozorovatelný pouze v případě, že při rotaci molekuly se nemění směr oscilujícího dipólového momentu, z čehož vyplývá, že v dvouatomové molekule nebude pozorovatelný.

V tříatomové lineární molekule CO<sub>2</sub> pás Q nebude pozorovatelný v případě valenčních vibrací probíhajících ve směru spojnice atomů, kdy se dipólový moment i jeho změny otáčejí spolu s molekulou (případ **a** na obr. 2.6). Naproti tomu při deformaci molekuly porušující její lineárnost se může indukovat dipólový moment kolmý na osu molekuly rovnoběžně s osou otáčení, při rotaci molekuly se jeho směr nemění a pás Q je dobře pozorovatelný (případ **e** na obr. 2.6). Není to ovšem pás tvořený jenom přechody o vlnočtu  $\nu_0$ , ale v jeho struktuře se projeví různé momenty setrvačnosti v základním a vibračně excitovaném stavu. Již v modelu tuhého rotátoru dostáváme energie přechodů v pásu Q závislé na  $J$

$$\Delta E_{\text{vib+rot}} = \Delta E_{\text{vib}} + h(B_1 - B_0)J(J + 1), \quad (2.14)$$



Obrázek 2.6: Rotace a vibrace lineární molekuly, podle [8]

kde jejich relativní intenzita bude určena obsazením stavů s  $J = 0, 1, 2, \dots$

**Pásky P a R** jsou tvořeny přechody se změnou rotačního kvantového čísla o 1. Pás P obsahuje přechody ze stavů  $J = 1, 2, 3, \dots$ , pás R ze stavů  $J = 0, 1, 2, \dots$ . V modelu pružného rotátoru dostaneme pro energie přechodů ze stavu s rotačním kvantovým číslem  $J$  v páse R, kde koncový rotační stav má kvantové číslo  $J + 1$ , resp. v páse P s koncovým stavem  $J - 1$

$$R_J = \Delta E_v + h[B_1(J+1)(J+2) - D_1(J+1)^2(J+2)^2 - B_0J(J+1) + D_0J^2(J+1)^2], \quad (2.15)$$

$$P_J = \Delta E_v + h[B_1(J-1)J - D_1(J-1)^2J^2 - B_0J(J+1) + D_0J^2(J+1)^2]. \quad (2.16)$$

Odečtením rovnic vypadnou členy obsahující  $\Delta E_v, B_0, D_0$  a rozdíl lze upravit na

$$\frac{R_J - P_J}{2J+1} = h[(2B_1 - 3D_1) - D_1(2J+1)^2]. \quad (2.17)$$

Ze směrnice závislosti  $(R_J - P_J)/(2J+1) = f[(2J+1)^2]$  lze získat parametr  $D_1$ , extrapolací k  $2J+1 = 0$  pak  $2B_1 - 3D_1$  a tedy i  $B_1$ . Obdobným způsobem lze z dvojice rovnic pro energie přechodů  $R_{J-1}$  a  $P_{J+1}$  eliminovat parametry vibračně excitovaného stavu a určit parametry stavu základního:

$$\frac{R_{J-1} - P_{J+1}}{2J+1} = h[(2B_0 - 3D_0) - D_0(2J+1)^2]. \quad (2.18)$$

Z parametru  $B$  lze spočítat moment setrvačnosti a z něj vzdálenost jader v lineární molekule.

Profil absorpčních pásů je určen přirozenou šířkou čáry (v modelu klasického tluměného oscilátoru parametrem tlumení  $\gamma$  vystupujícím v Lorentzově tvaru pásu), dále srážkami s dalšími molekulami a dopplerovským rozšířením způsobeným tepelným pohybem molekul. Za podmínek, kdy elektronový systém molekuly je v základním stavu (typické pro molekuly typu CO a CO<sub>2</sub> za obvyklých podmínek), jsou vlastní doby života vibračních excitovaných stavů obvykle velmi dlouhé, tedy příslušná přirozená šířka je velmi malá a o šířce pásu rozhodují pohyb molekuly a vnější vlivy působící na molekulu.

V tepelné rovnováze je rozložení rychlostí molekul dáno Maxwellovým rozdělením a při zanedbání dalších mechanismů působících rozšíření dostaneme Gaussův profil pásu s plnou šířkou v půlce výšky (FWHM)

$$\delta\nu_{Doppler} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT}{m} \ln 2} \quad (2.19)$$

Srážky molekul ovlivňují nejen tvar, ale i polohu absorpčních (i emisních) pásů. Nastávají pružné i nepružné srážky. Výsledek závisí na interakčním potenciálu mezi molekulami. V nejjednodušším přiblížení je příspěvek srážkových mechanismů ke tvaru absorpčního pásu lorentzovský a závisí na koncentraci (tj. na tlaku) a typu okolních molekul.

Spektra jsou komplikována existencí různých isotopomerů, jejichž vibračně-rotální spektra jsou vůči sobě posunutá. Další zpestření spekter pochází od skutečnosti, že i v rovnováze při pokojové teplotě nemusí být výchozí stav pro pozorovaný přechod ten vibračně nejnižší, ale boltzmannovský faktor dovoluje i nezanedbatelnou populaci vyšších vibračních stavů.

## 2.3 Databáze HITRAN

Vlastnosti molekul důležitých pro studium atmosféry a chemických procesů v ní probíhajících jsou prezentovány v rozsáhlé databázi HITRAN. Ve verzi HITRAN 2004 lze mimo jiné nalézt soubory charakteristik čar v infračervené oblasti pro 39 molekul plynů, u důležitých molekul i s mnoha isotopomery. Jedná se o statistice absorpčních čar. Např. pro isotopomer metanu <sup>12</sup>C<sup>1</sup>H<sub>4</sub> ve spektrální oblasti 0-9200 cm<sup>-1</sup> databáze HITRAN 2004 obsahuje 187128 pásů.

V databázi HITRAN jsou pro jednotlivé pásy uvedeny tyto informace:

- Kódové označení molekuly a isotopomeru.
- Vlnčet pásu  $\nu$  (ve vakuu) [cm<sup>-1</sup>].
- "Intenzita" (celkový účinný průřez)  $S_{ik}$  [cm<sup>-1</sup>/(molekula cm<sup>-2</sup>)] vztažená na molekulu v prostředí o teplotě 296 K, vynásobená relativním zastoupením daného isotopomeru v zemské atmosféře.
- Einsteinův koeficient  $A$  [s<sup>-1</sup>] určující pravděpodobnost spontánní deexcitace daného vybuzeného stavu emisí fotonu právě touto cestou. Pro deexcitaci daného stavu může ovšem existovat více "paralelních" cest.
- Tlakový koeficient pro šířku pásu pro molekulu umístěnou ve vzduchu  $\gamma_{air}$ , HWHM při 296 K, [cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>].

- Tlakový koeficient pro šířku pásu pro molekulu umístěnou v témže plynu  $\gamma_{self}$ , HWHM při 296 K,  $[\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}]$ .
- Energie nižšího stavu  $\mathcal{E}_i$ , tj. počátečního stavu při absorpci, důležitá pro výpočet obsazení v rovnováze,  $[\text{cm}^{-1}]$ .
- Exponent  $n_{air}$  pro výpočet teplotní závislosti tlakového koeficientu  $\gamma_{air}$ .
- Posuv pásu  $\delta_{air}$  vyvolaný tlakem vzduchu u 296 K,  $[\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}]$ .
- Charakteristika horního vibračního stavu obsahující mj. vibrační kvantová čísla jednotlivých vibračních módů.
- Charakteristika dolního vibračního stavu obsahující mj. vibrační kvantová čísla jednotlivých vibračních módů.
- Charakteristika horního rotačního stavu.
- Charakteristika dolního rotačního stavu, např. označení větve P nebo Q nebo R a příslušné kvantové číslo.
- Kódy pro označení přesnosti  $\nu$ ,  $S$ ,  $\gamma_{air}$ ,  $\gamma_{self}$ ,  $n_{air}$ ,  $\delta_{air}$ .
- Kódy pro odkazy.
- Statistická váha (degenerační faktor) pro horní stav.
- Statistická váha (degenerační faktor) pro dolní stav.

”Intenzita” uvedená v třetím bodě je spektrálně integrální charakteristikou daného přechodu, v podstatě totální účinný průřez při spektroskopických jednotkách vlnočtu, přičemž bere v úvahu relativní zastoupení daného isotopomeru v přirozené zemské atmosféře  $n_{ISOTOP}$  i rovnovážné obsazení počátečních i koncových stavů přechodu. Pro jednu ”průměrnou” molekulu daného isotopomeru:

$$S_{ik} = \frac{h\nu_{ik}}{c} \frac{n_i}{N} \left( 1 - \frac{g_i n_k}{g_k n_i} \right) B_{ik}, \quad (2.20)$$

$$\frac{n_i}{N} = g_i \exp \left( -\frac{hc\mathcal{E}_i}{kT} \right) \cdot \left[ \sum_j g_j \exp \left( -\frac{hc\mathcal{E}_j}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (2.21)$$

$$\frac{g_i n_k}{g_k n_i} = \exp \left( -\frac{hc\nu_{ik}}{kT} \right), \quad (2.22)$$

kde  $S$  je integrální účinný průřez molekul daného isotopomeru ve stavu  $i$ , obsazení počátečního a koncového stavu přechodu za dané teploty a Einsteinově koeficientu  $B_{ik}$ . Jednotky:  $B_{ik}$   $[\text{cm}^3 \text{ erg}^{-1} \text{ s}^{-2}]$ , vlnočty  $\nu_{ik}$   $[\text{cm}^{-1}]$ , stejně tak energie  $\mathcal{E}$   $[\text{cm}^{-1}]$ ,  $hc/k = 1,4388 \text{ cm K}$  apod. Vztahy pro přepočet  $S$  na jinou teplotu, tlakové a teplotní rozšiřování pásů a tlakem indukovaný posuv pásů lze nalézt v dokumentaci k databázi HITRAN.

Ve spodních vrstvách atmosféry je dominantní tlakové rozšíření pásu. Za předpokladu Lorentzova profilu absorpčního pásu dostáváme pro příspěvek k absorpčnímu koeficientu  $\alpha$  při vlnětu  $\nu$  od daného pásu se středem při vlnětu  $\nu_{ik}$

$$\alpha_{ik}(\nu, T, p) = S_{ik}(T) G(\nu, \nu_{ik}, T, p), \quad (2.23)$$

$$G(\nu, \nu_{ik}, T, p) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + [\nu - (\nu_{ik} + \delta_{air} \cdot p)]^2}, \quad (2.24)$$

$$\gamma(p, T, \nu_{ik}) = \left( \frac{T_{REF}}{T} \right)^{n_{air}} [\gamma_{air}(p - p_s) + \gamma_{self} p_s], \quad (2.25)$$

kde  $G$  je normovaný tvar pásu,  $\gamma$  je rozšíření pásu (pološířka v půlce výšky HWHM) vyvolané celkovým tlakem vzduchu  $p$  a parciálním tlakem dané složky  $p_s$ ,  $\delta_{air} \cdot p$  je posuv středu pásu indukovaný tlakem a  $T_{REF}=296\text{K}$  je referenční teplota.

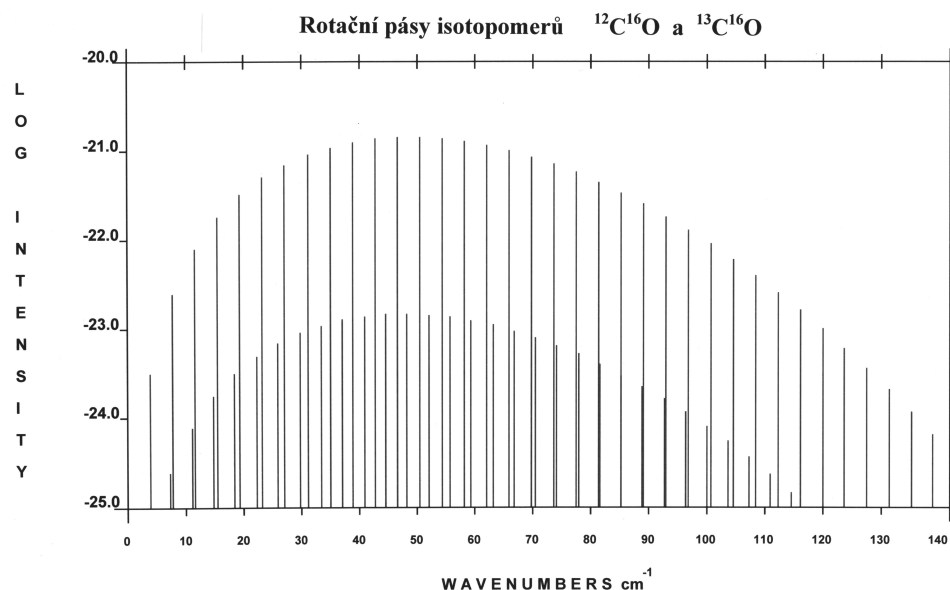
Obrázky uvedené v následující části *nepředstavují* spočtená spektra, ale jsou to sloupcové diagramy znázorňující polohu a integrální účinný průřez daného pásu. Při koincidenci čar se tedy nezobrazuje jejich součet. Pro výpočet absorpce by bylo potřeba tyto "čáry" rozšířit s ohledem na teplotu a tlak a poté pro každý vlnětet vysčítat.

### 2.3.1 Molekula CO

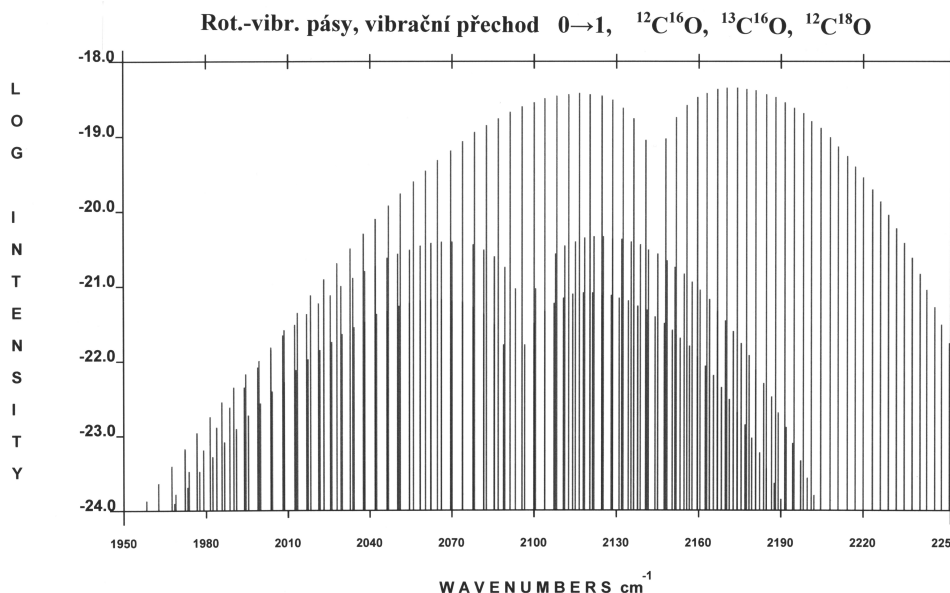
Zde uvedeme několik příspěvků k absorpčním spektrům tak, jak vyplývají z údajů v databázi HITRAN 2004.

Ve spektrální oblasti MIR 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  v absorpci za pokojové teploty se pozorují pouze přechody související se změnou kvantového čísla valenční vibrace C-O o  $\Delta n = 1$ . Díky poměrně vysoké energii tohoto stavu oproti  $kT$  (při 300 K této energii odpovídá energie fotonu o vlnětu 208  $\text{cm}^{-1}$ ), je rovnovážné obsazení stavu  $n = 1$  velmi malé. Přechody  $n = 1 \rightarrow n = 2$  jsou zhruba  $6 \cdot 10^{-5}$  slabší než přechody  $n = 0 \rightarrow n = 1$ . Pro bohatší strukturu rotačně-vibračního pásu je významnější existence isotopomerů. Jejich relativní koncentrace a polohy středů, kolem nichž nastávají rotačně-vibrační přechody, ukazuje následující tabulka.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	Relat. konc.	Střed pásu [ $\text{cm}^{-1}$ ]
12, 16	0,9865 E+0	2145,1
13, 16	0,1108 E-1	2097,9
12, 18	0,1978 E-2	2093,9
12, 17	0,3679 E-3	2118,1
13, 18	0,2223 E-4	2045,4
13, 17	0,4133 E-5	2070,2

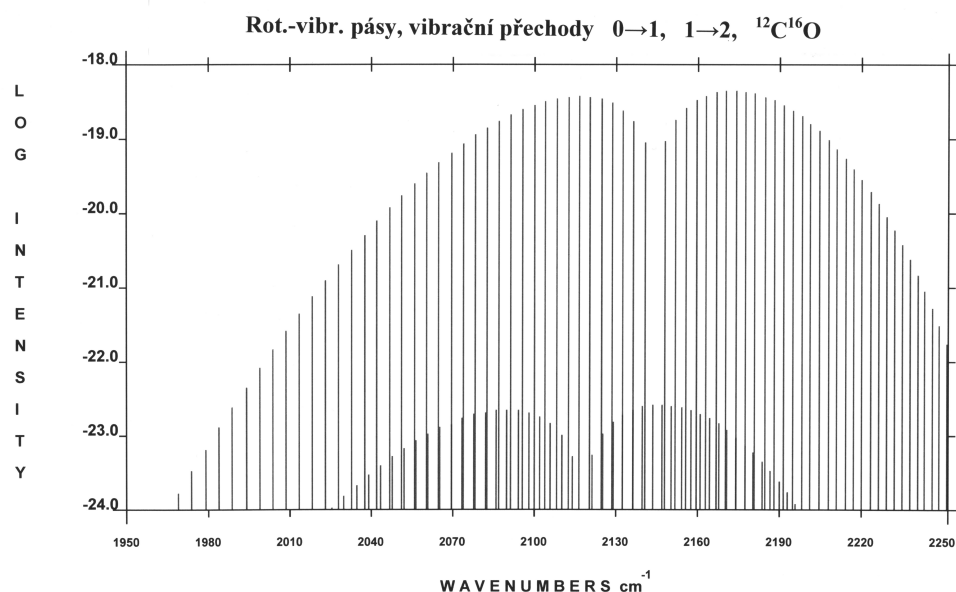


Obrázek 2.7: Rotační spektra isotopomerů  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Díky většímu momentu setrvačnosti jsou intervaly mezi sousedními rotačními pásy menší pro těžší  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ .



Obrázek 2.8: Polohy a intenzity vibračně-rotálních pásů oxidu uhelnatého pro tři isotopomery  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze základního do prvního excitovaného vibračního stavu. Přestože odstup v koncentracích mezi  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  je téměř 2 řády, isotopický posuv vibrační frekvence způsobí, že v oblasti pod  $2000\text{ cm}^{-1}$  jsou silnější přechody od méně zastoupeného těžšího isotopomeru.





Obrázek 2.9: Polohy a intenzity vibračně-rotálních pásů oxidu uhelnatého pro isotopomer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze základního do prvního excitovaného vibračního stavu a z prvního do druhého vibračně excitovaného stavu. Protože energie vibračně excitovaného stavu je významně vyšší než míra tepelné energie  $kT$  při pokojové teplotě, je obsazení prvního vibračně excitovaného stavu při této teplotě velmi malé. Poměr intenzit je zhruba  $6 \cdot 10^{-5}$ .

### 2.3.2 Molekula CO<sub>2</sub>

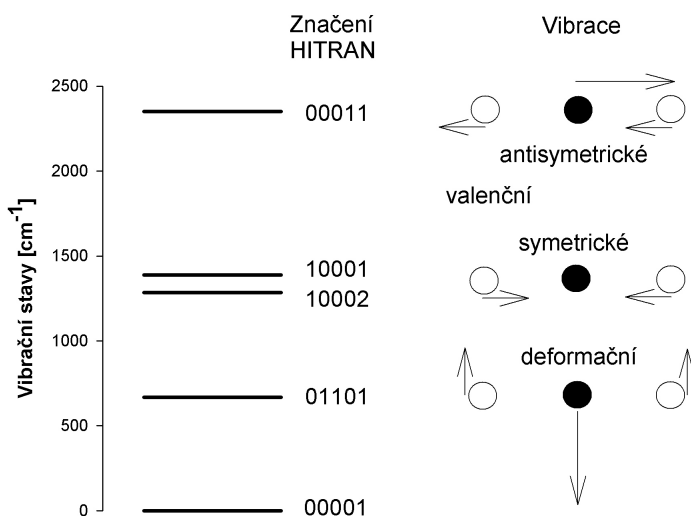
Spektrum trojatomové lineární molekuly oxidu uhličitého je trochu složitější: existují vibrační módy, jejichž energie je nižší, takže jejich obsazení i při pokojové teplotě není zcela zanedbatelné. Navíc dochází k Fermiho rezonanci mezi dvojnásobkem frekvence deformačního módu a symetrickými valenčními kmity, což způsobuje štěpení jejich energie.

Ve verzi HITRAN 2004 jsou pro nejhojněji zastoupený isotopomer <sup>12</sup>C <sup>16</sup>O<sub>2</sub> ve spektrálním intervalu 442 - 12785 cm<sup>-1</sup> uvedena data pro 27979 pásů. V databázi HITRAN jsou vibrace molekuly CO<sub>2</sub> charakterizovány 5 čísly:

- obsazení symetrického valenčního kmitu,
- obsazení deformačního kmitu,
- příslušný moment hybnosti,
- obsazení antisymetrického valenčního kmitu,
- příslušnost k sadám hladin vzniklým Fermiho štěpením.

Vlnočty odpovídající energiím základních módů čistě vibračních stavů jsou v následující tabulce, spolu s koncentrací isotopomerů.

<sup>x</sup> O <sup>y</sup> C <sup>z</sup> O	Relat. konc.	Vibrační stav [cm <sup>-1</sup> ]			
		(00011)	(10001)	(10002)	(01101)
16, 12, 16	0,9842 E+0	2349,14	1388,18	1285,41	667,38
16, 13, 16	0,1106 E-1	2283,49	1370,06	1265,83	648,48
16, 12, 18	0,3947 E-2	2332,11	1365,84	1259,43	662,37
16, 12, 17	0,7340 E-3	2340,01	1376,03	1271,88	664,73
16, 13, 18	0,4434 E-4	2265,97	1342,37	1244,93	643,23
16, 13, 17	0,8246 E-5	2274,33	1355,52	1254,83	645,74
18, 12, 18	0,3957 E-5	2314,05	1347,10	1230,33	657,33
17, 12, 18	0,1472 E-5	2322,52			659,71



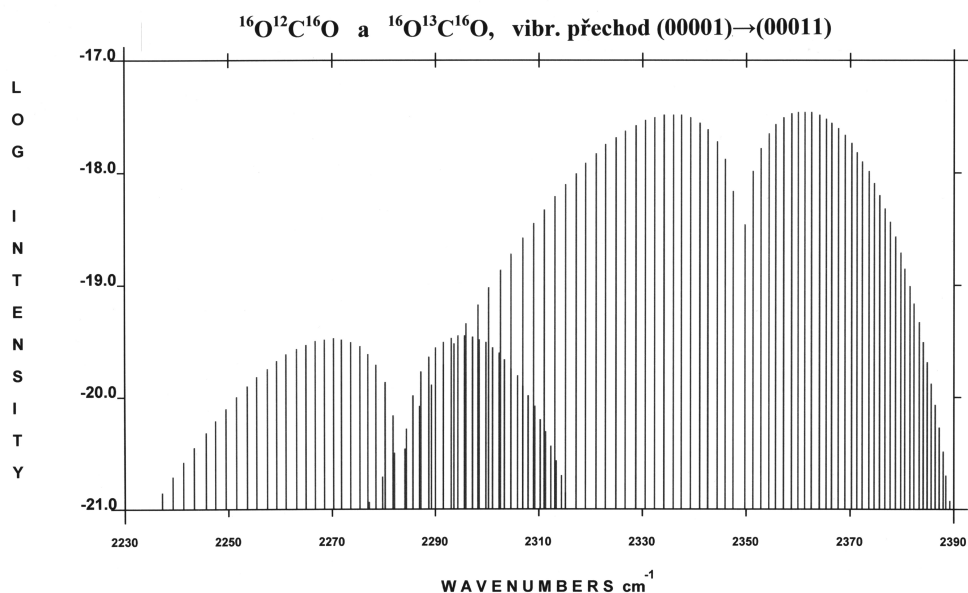
Obrázek 2.10: Základní vibrace molekuly CO<sub>2</sub>.

Při pokojové teplotě jsou převážně obsazeny základní vibrační stavy (00001). Přechody z těchto stavů budou tedy nejintenzivnější. Přechody ze základního vibračního stavu do valenčních symetrických vibrací (10001) a (10002) nejsou spojeny se změnou elektrického dipólového momentu a v absorpčních spektrech se neobjeví. Pro podrobnější rozbor spekter však nejsou zanedbatelné přechody z vibračně excitovaných stavů do ještě více excitovaných, a to buď v témže módu nebo i v jiném. Například (01101)→(02201) znamená další zesílení deformačních kmitů již deformačně kmitající molekuly. (01101)→(01111) označuje, že se k deformačním kmitům přidá ještě antisymetrický valenční mód. V následující tabulce je seznam patnácti nejintenzivnějších přechodů. O intenzitě příslušné absorpce v těchto pásech si lze utvořit představu z následujících obrázků.

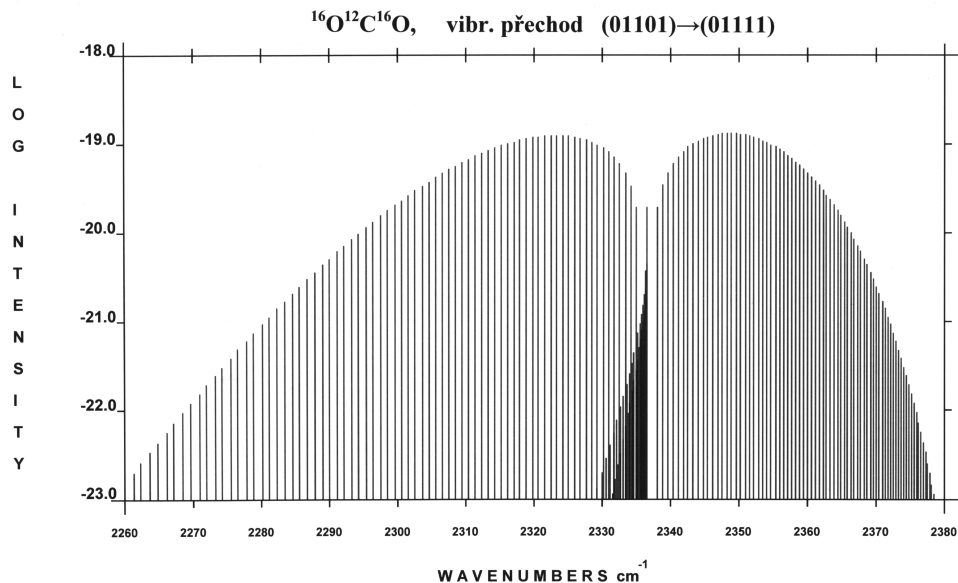
V tabulce poloh středů pásů značí  
písmena A excitaci valenčního antisymetrického módu,  
písmena B vybuzení deformačního módu,  
písmena C přechody, kdy absorpce fotonu vyvolá utlumení deformačního módu a excitaci valenčního symetrického kmitu (foton + deformační mód → valenční symetrický),  
písmena D excitaci obou valenčních módů (symetrický i antisymetrický) a  
písmeno E vybuzení dvou symetrických a jednoho antisymetrického valenčního módu.

	Přechod	$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O } ^{13}\text{C } ^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{18}\text{O}$
A	(00001)→(00011)	2349,1	2283,5	2332,1
B	(00001)→(01101)	667,4	648,5	662,4
A	(01101)→(01111)	2336,6	2271,8	2319,7
D	(00001)→(10011)	3714,8	3692,1	3675,1
D	(00001)→(10012)	3612,8	3527,7	3571,1
B	(01101)→(02201)	667,8	648,8	662,8
A	(02201)→(02211)	2324,1	2260,0	2307,4
A	(10002)→(10012)	2327,4	2261,9	2311,7
C	(01101)→(10001)	720,8	721,6	703,5
C	(01101)→(10002)	618,0	617,4	597,1
A	(10001)→(10011)	2326,6	2262,8	2309,3
D	(01101)→(11111)	3723,2	3639,2	3683,8
D	(01101)→(11112)	3580,3	3498,8	3538,8
B	(02201)→(03301)	668,1	649,1	663,2
E	(00001)→(20012)	4977,8	4887,4	4904,8

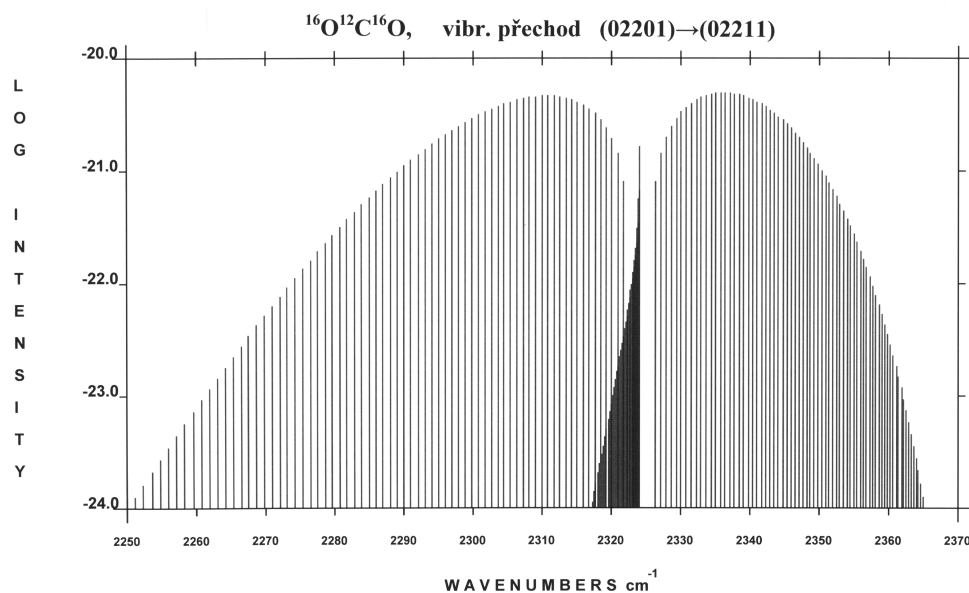
Technicky jsou velmi významné *emisní* rotačně - vibrační pásy kolem přechodů (00011) → (10001) a (10002), které jsou základem pro laser CO<sub>2</sub>. Molekuly CO<sub>2</sub> jsou do stavu (00011) excitovány v podmínkách elektrického výboje molekulami dusíku, pak zářivě přejdou do (10001) nebo (10002) a odtud nezářivě relaxují do základního stavu.



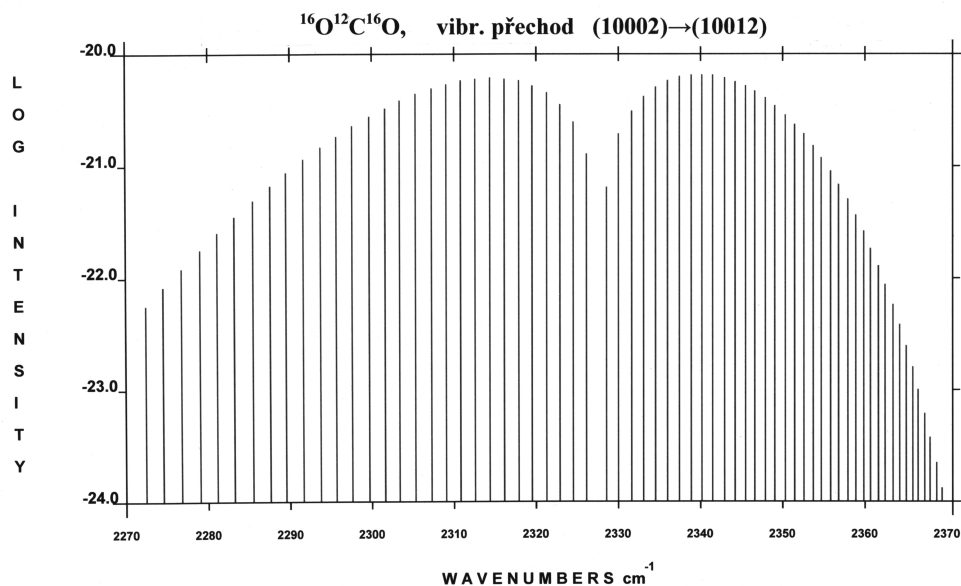
Obrázek 2.11: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro dva isotopomery  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze základního do prvního excitovaného valenčního antisymetrického vibračního stavu. Přestože odstup v koncentracích mezi isotopomery je 2 řády, isotopický posuv vibrační frekvence způsobí, že v oblasti pod  $2290 \text{ cm}^{-1}$  jsou silnější přechody od méně zastoupeného těžšího isotopomeru.



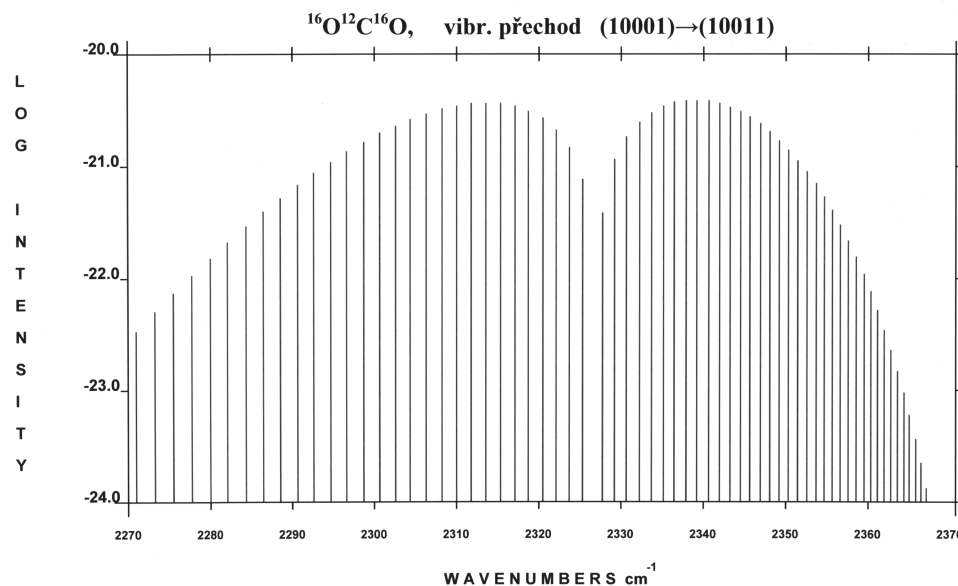
Obrázek 2.12: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o excitaci valenčního antisymetrického vibračního stavu v molekule, která je již ve stavu deformačních kmitů. Porušení linearitu molekuly vede ke složitější soustavě pásů ve větvích P a R, protože osy otáčení v rovině deformačních kmitů a ve směru kolmém již nejsou ekvivalentní. Zároveň se objeví i pás Q, který je v lineární molekule zakázaný.



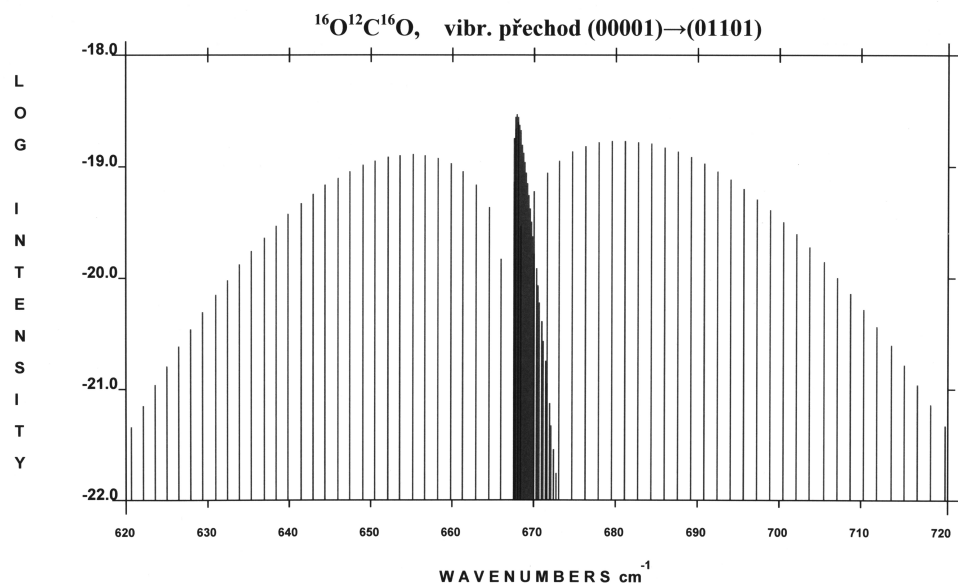
Obrázek 2.13: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Podobně jako v předchozím obrázku se jedná o excitaci valenčního antisymetrického vibračního stavu v molekule, která je již ve stavu deformačních kmitů, v tomto případě silnějších (příslušné kvantové číslo 2).



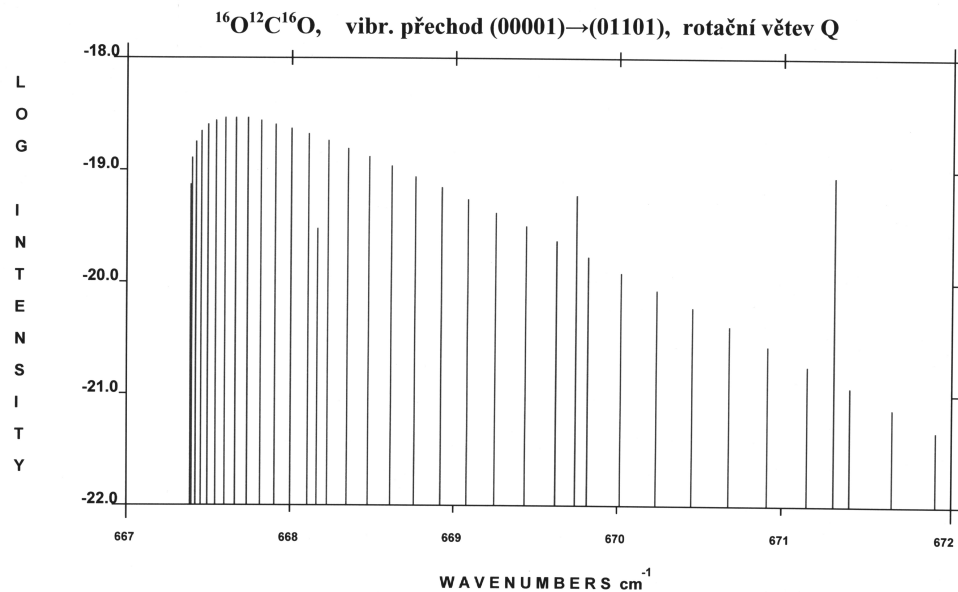
Obrázek 2.14: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o excitaci valenčního antisymetrického vibračního stavu v molekule, která je již ve stavu excitovaného symetrického módu, enegeticky nižší komponenta dubletu vzniklého Fermiho rezonancí. Molekula v tomto případě zůstává lineární, takže větve P a R mají jednoduchou strukturu a větev Q je zakázaná.



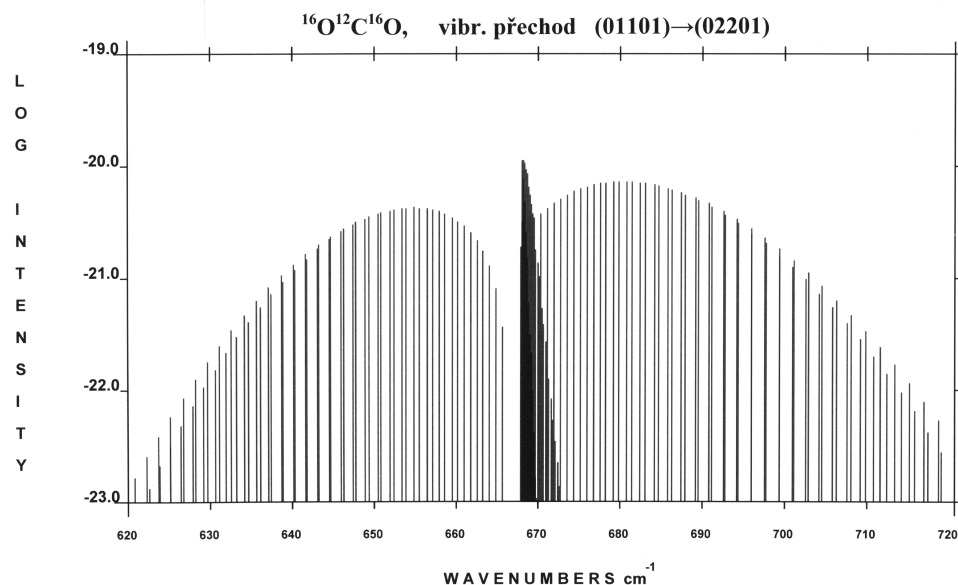
Obrázek 2.15: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Totéž jako v předchozím obrázku, ale pro enegeticky vyšší komponentu dubletu vzniklého Fermiho rezonancí.



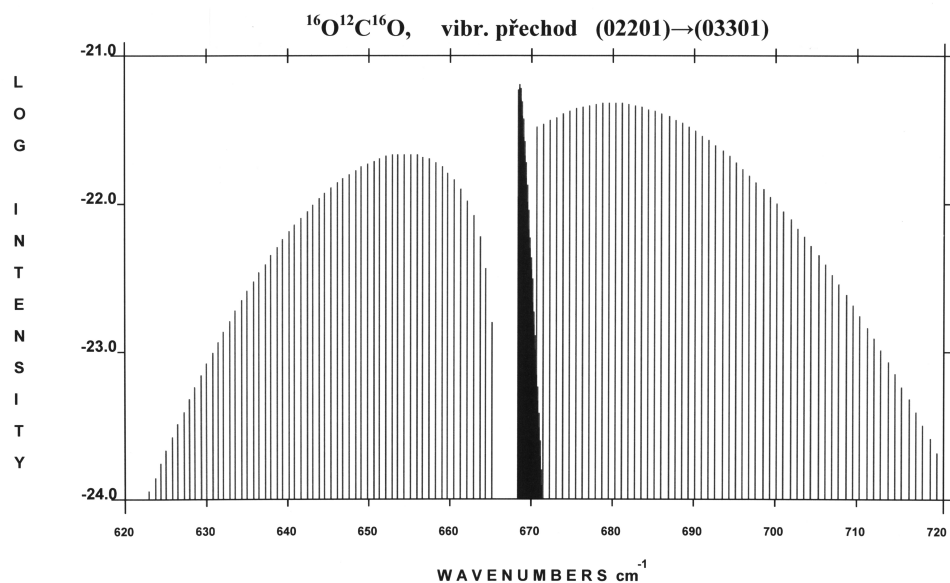
Obrázek 2.16: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze základního do prvního excitovaného deformačního stavu. Větev Q je v tomto případě velmi nápadná.



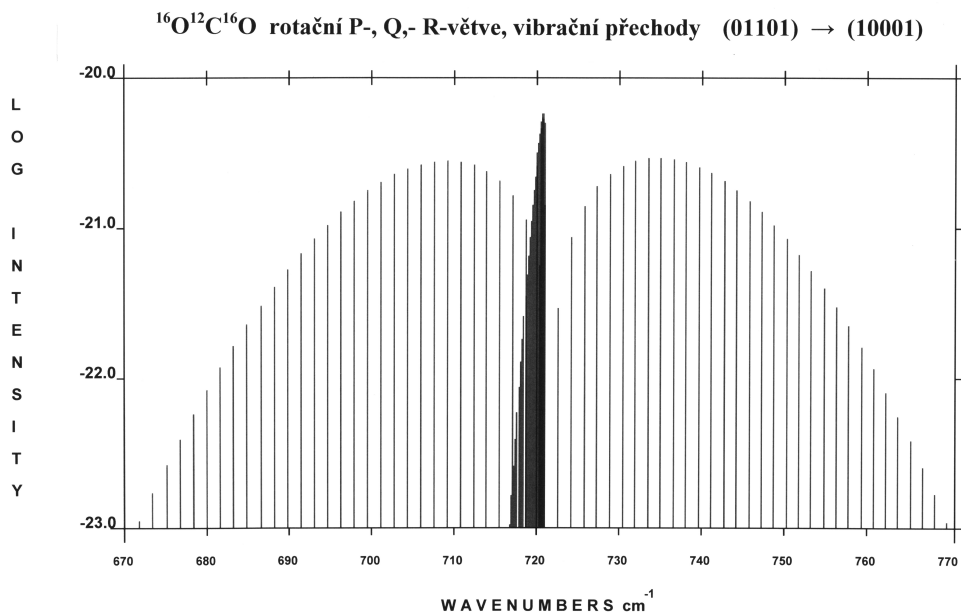
Obrázek 2.17: Tentýž pás jako v předchozím obrázku. Větev Q je zakreslena podrobněji. Tři čáry, které ”vybočují”, patří k větvi R.



Obrázek 2.18: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody zvyšující kmitání v deformačním módu z kvantového čísla 1 na 2. Porušení linearity molekuly v počátečním stavu má opět za následek složitější strukturu větví P a R. Větev Q je i v tomto případě velmi nápadná.

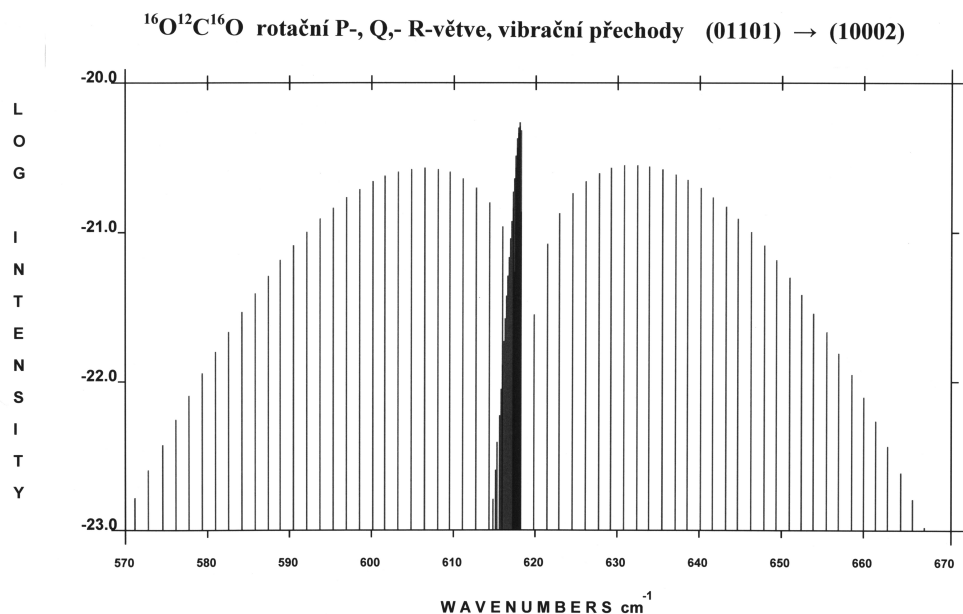


Obrázek 2.19: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody zvyšující kmitání v deformačním módu z kvantového čísla 2 na 3. Výrazná asymetrie pásů P a R je důsledkem "nedostatku" rotačních stavů, které by mohly poskytnout energii potřebnou k dorovnání energetické bilance, když energie samotného fotonu nestačí k vyššímu rozkmitání molekuly.

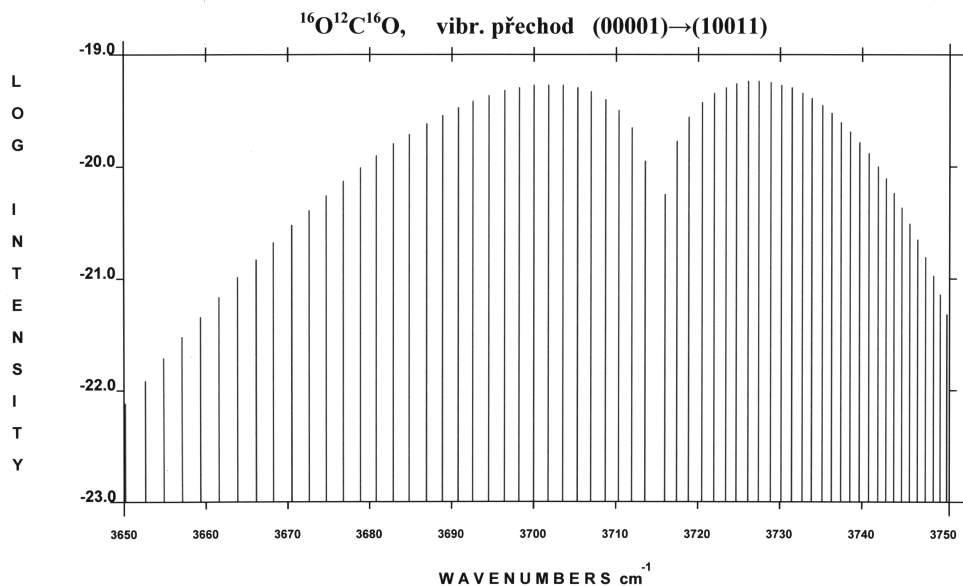


Obrázek 2.20: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o složitější typ přechodů, kdy molekula utlumí deformační kmity a jejich energii spolu s energií fotonu použije na rozkmitání symetrického valenčního módu, v tomto případě toho energeticky vyššího z dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance.

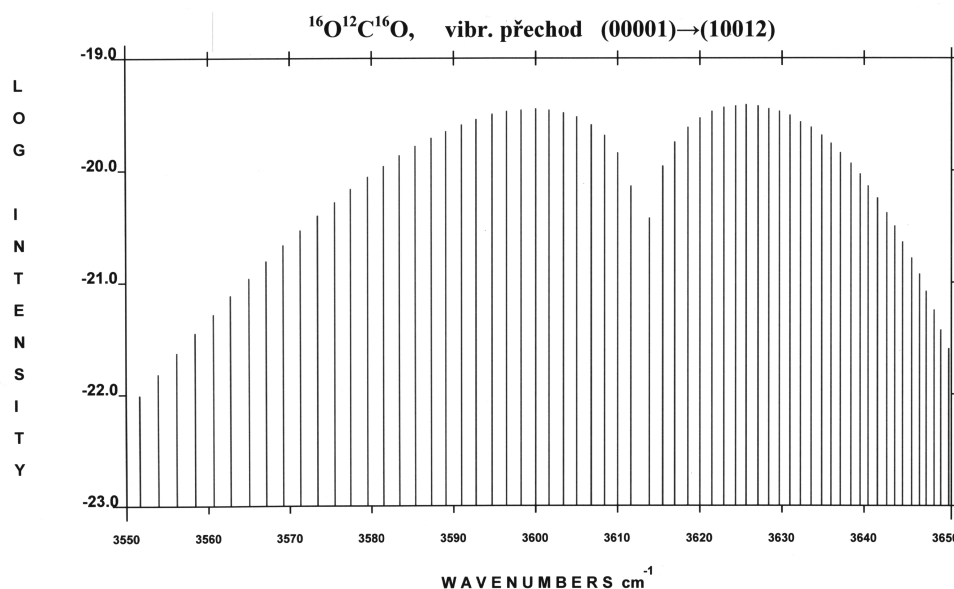




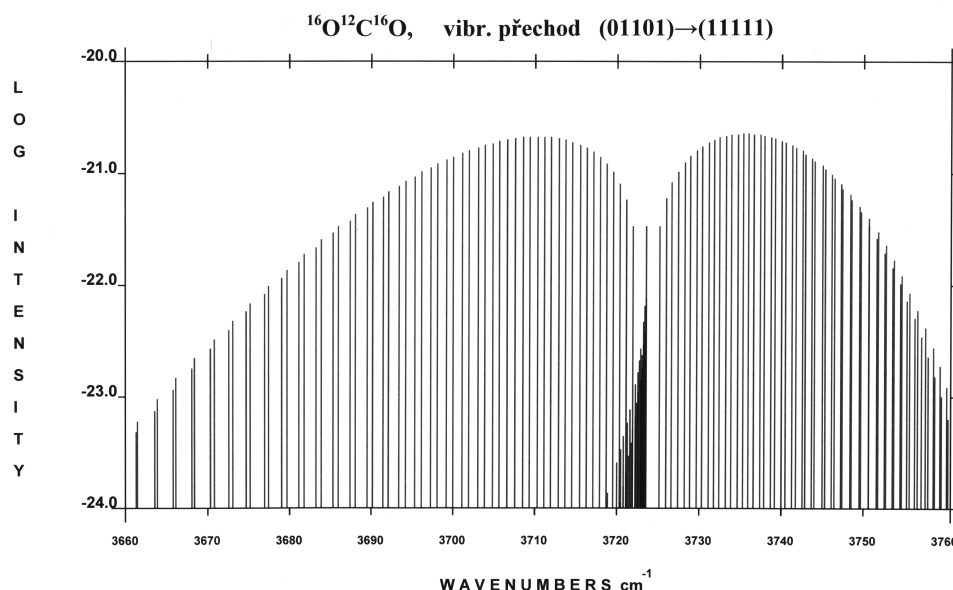
Obrázek 2.21: Totéž jako v předchozím obrázku s tím rozdílem, že v tomto případě je výsledkem kmitání energeticky nižší komponenta dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance.



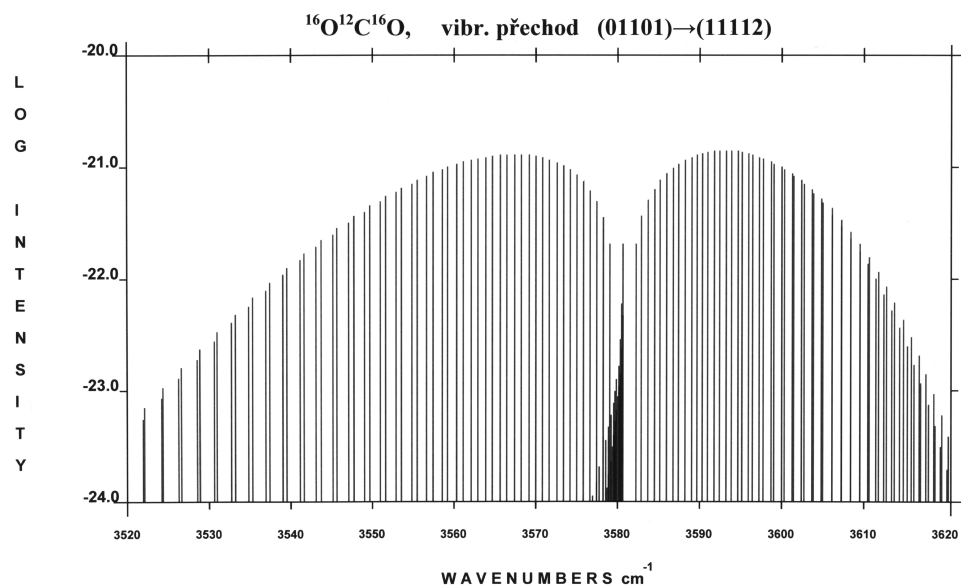
Obrázek 2.22: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze základního stavu, kdy jeden foton vybudí jak valenční antisymetrický mód tak i valenční symetrický mód, v tomto případě ten energeticky vyšší z dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance. Tyto kombinální přechody jsou dovoleny díky neparaboličnosti příslušného potenciálu.



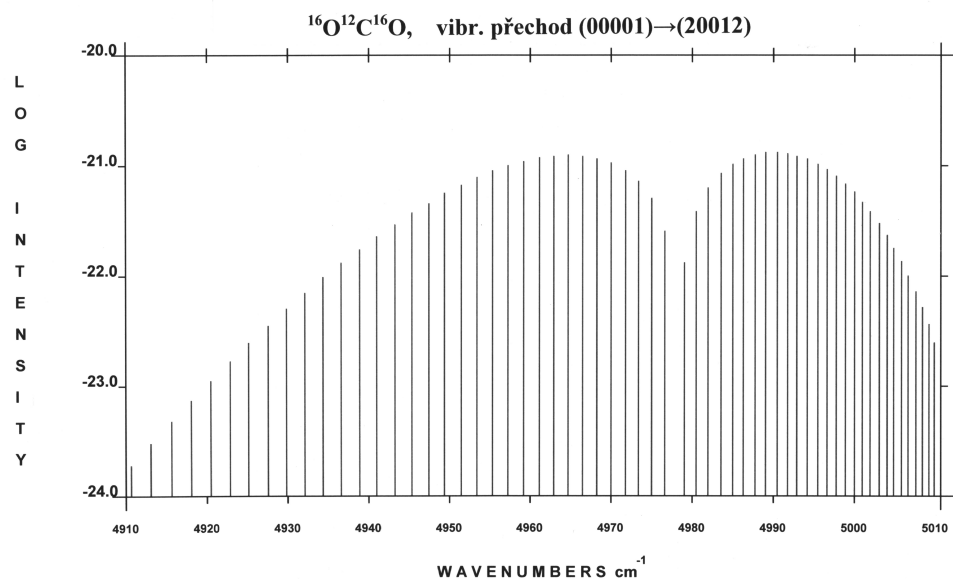
Obrázek 2.23: Totéž jako v předchozím obrázku, v tomto případě je excitován energeticky nižší mód z dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance.



Obrázek 2.24: Polohy a intenzity vibračně-rotačních pásů oxidu uhličitého pro isotopomer  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Jedná se o přechody ze stavu molekuly, která má excitovaný deformační mód, a jeden foton vybudí jak valenční antisymetrický mód tak i valenční symetrický mód, v tomto případě ten energeticky vyšší z dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance. V koncovém stavu má molekula vybudené všechny tři základní módy. Protože výchozí stav má porušenou lineární geometrii molekuly, mají větve P i R složitější strukturu a větve Q již není zakázána.



Obrázek 2.25: Totéž jako v předchozím obrázku, v tomto případě je excitován energeticky nižší mód z dubletu pocházejícího z Fermiho rezonance.



Obrázek 2.26: Ukázka absorpčního pásu, v němž jeden foton vyvolá dva vibrační symetrické valenční módy a jeden antisymetrický valenční mód.

### 2.3.3 Pozorování spekter CO<sub>2</sub> na spektrometru Bruker Vector 33

Rozlišení tohoto spektrometru nedává možnost pozorovat kvalitní rotačně-vibrační spektra této molekuly. Rotační struktury se jeví jako "modulace" obalové křivky. Přesto lze některé charakteristické struktury identifikovat. Nejsilnější absorpce v široké oblasti kolem  $2350\text{ cm}^{-1}$  je samozřejmě spojena s větvemi P a R přechodu  $(00001) \rightarrow (00011)$  v molekule  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Na nízkofrekvenční straně je dobře vidět větev P přechodu  $(00001) \rightarrow (00011)$  v molekule  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , zatímco její větev R se překrývá s větví P nejsilnějšího pásu.

V oblasti kolem  $668\text{ cm}^{-1}$  je zřetelný pás spojený s excitací deformačních kmitů. Má dosti výrazný pás Q, jehož strukturu samozřejmě spektrometr nemůže ukázat. Na obou stranách toho pásu, u  $618\text{ cm}^{-1}$  a  $720\text{ cm}^{-1}$  jsou patrné větve Q přechodů  $(01101) \rightarrow (10002)$  a  $(01101) \rightarrow (10011)$ , kdy se deformační kmity molekuly po absorpci fotonu mění na symetrické valenční (viz obr. 2.20 a 2.21). Pásky při nižších vlnkách ( $635$ ,  $625$ ,  $616$ ,  $600$ ,  $592$ ,  $585\text{ cm}^{-1}$  a další) patří absorpci na vodních parách.

Kombinační přechody  $(00001) \rightarrow (10011)$  a  $(00001) \rightarrow (10012)$  kolem  $3714\text{ cm}^{-1}$  a  $3613\text{ cm}^{-1}$  jsou překryty velmi silnou absorpcí na vodních parách. Při pečlivějším porovnání spekter změřených za různých poměrů CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O lze vidět jak "mezerami" ve spektru H<sub>2</sub>O "prosvítají" struktury patřící rotačně-vibračním větvím zmíněných pásů CO<sub>2</sub>.

## Kapitola 3

# Spektroskopie s Fourierovou transformací

Spektroskopie s Fourierovou transformací (fourierovská spektroskopie, FTIR – Fourier Transform Infrared) v minulých desetiletích zcela ovládla měření spekter v daleké a střední infračervené oblasti (FIR  $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$ , MIR  $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) s rozlišením tisícin až jednotky  $\text{cm}^{-1}$ ). Její hlavní aplikací je vibrační spektroskopie, která se stala nedílnou součástí analytických metod v laboratořích a průmyslových provozech v oblasti chemie, petrochemie, farmacie, potravinářství, elektrotechniky, v oblasti kontroly životního prostředí, v kriminalistice, v astronomii a v mnoha dalších oborech. Uplatňuje se jak při měření absorpčních či reflexních spekter (vibrační infračervená spektroskopie v užším slova smyslu), tak i při měření Ramanova rozptylu; typická je excitace neodymovými lasery ( $\nu_0 \approx 9434 \text{ cm}^{-1}$ ), odpovídající obor měření stokesovských pásů je pak  $\nu > 6000 \text{ cm}^{-1}$ , ve které je k dispozici citlivý detektor na bázi dusíkem chlazeného germania. Z praktických důvodů se též absorpční vibrační spektroskopie stále silněji prosazuje i v blízké infračervené oblasti (NIR  $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$ ), kde jsou pro analytické účely využívány kombinační absorpční pásy.

Masové rozšíření fourierovské spektroskopie bylo umožněno rozvojem výpočetní techniky a je důsledkem několika významných předností, které má zejména v infračerveném oboru ve srovnání s klasickou disperzní spektroskopií využívající optických mřížek. Metodě FTIR je věnována řada knížek, např. [10 – 13].

Dobrý poměr signál/šum umožnil též rutinní používání řady technik pro různé tvary vzorků. Praktický význam má proměřování difuzní reflexe na práškových vzorcích, kdy je záření difuzně odražené od vzorku sbíráno z velkého prostorového úhlu, v případě aplikace integrační koule téměř z celého poloprostoru. Silně absorbující vzorky lze zkoumat za pomoci jevu porušení totálního odrazu na rozhraní dobře transparentního prostředí o vysokém indexu lomu (např. Si, Ge, ZnSe, diamant) a studované látky nanesené nebo nalité na jeho povrchu (metoda ATR – Attenuated Total Reflection). Pro analytické účely má velký význam spojení IČ spektrometru s plynovou nebo kapalinovou chromatografií.

Lze proměřovat spektra velmi malých vzorků nebo jejich částí připojením infračerveného mikroskopu ke spektrometru. Rozvíjí se další speciální techniky, jako je vibrační kruhový dichroismus (např. pro sledování konformací složitých molekul), nebo infračervená spektrální elipsometrie vhodná ke studiu tenkých vrstev a povrchů. Další oblastí, jejíž rozvoj byl umožněn fourierovskou spektroskopií, je sledování časových změn spekter v infračervené oblasti, např. pro studium kinetiky chemických reakcí. S rychlými detektory

lze snímat i větší počet spekter za 1 sekundu obvyklým způsobem měření. Pro sledování rychlejších, periodicky se opakujících dějů byly vyvinuty speciální techniky pracující až do časových intervalů nanosekund.

### 3.1 Základní princip

Fourierovská spektroskopie spočívá v počítačovém zpracování signálu z interferometru, ve kterém je vlna rozdělena na dvě. Ty procházejí různými optickými drahami a poté spolu jako dvě kolineární vlny interferují. Klasickým příkladem je Michelsonův interferometr, ale jsou i jiné způsoby realizace využívané např. z důvodů lepší mechanické stability a lepších optických vlastností (např. potlačení polarizačních závislostí děliče svazku). Po průchodu **monochromatické vlny** šířící se přesně rovnoběžně s osou Michelsonova interferometru závisí intenzita záření na poloze pohyblivého zrcátka interferometru  $x$  periodickým způsobem

$$\mathcal{I}(\delta) = 2\mathcal{I}_0 R(\nu)T(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu\delta)], \quad (3.1)$$

kde  $\nu$  je vlnčet záření ve spektroskopii obvykle vyjádřený v  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R(\nu)$  a  $T(\nu)$  charakterizují dělič svazku v interferometru a  $\delta = 2(x - x_0)$  je dráhový rozdíl mezi rameny interferometru. Ve spektrometrech typu rychlého skenování (nejběžnější typ) se zrcátko pohybuje rovnoměrně zvolenou rychlostí a ze signálu detektoru je zesilována a dále zpracována střídavá složka. Zahrneme-li do veličiny  $B(\nu)$  zářivý tok ze zdroje, charakteristiky děliče, citlivost detektoru a případně další součásti optické soustavy (např. vzorek), lze pro střídavý signál na výstupu detektorové části napsat

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta). \quad (3.2)$$

V případě, že do interferometru necháme vstupovat více ”nekoherentních” vln různého vlnčtu, bude výsledný signál (ve smyslu střední hodnoty) roven součtu signálů od jednotlivých složek, v případě spojitého spektra pak integrálem přes vlnčty

$$I(\delta) = \int_0^\infty B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu. \quad (3.3)$$

Požadavek ”nekoherentnosti” složek o různých vlnčtech je dobře splněn pro tepelné zdroje záření. Závislosti  $I(\delta)$ , která je dále počítačově zpracovávána, budeme říkat **interferogram**. Ideální interferogram je symetrický kolem  $\delta = 0$  a je to fourierovský obraz spektrální funkce  $B(\nu)$ , která souvisí se spektrální hustotou výkonu zkoumaného záření. Zpětnou Fourierovou transformací můžeme ze změřené závislosti  $I(\delta)$  spočítat

$$B(\nu) = \int_0^\infty I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta. \quad (3.4)$$

Přesnější popis, který se nemusí odvolávat na vágní pojem ”nekoherentnosti” zdroje, je založen na vztahu mezi spektrální hustotou výkonu a komplexním stupněm koherence [14, kapitola 8]. I tento popis vede k závěru, že spektrální hustotu výkonu dostaneme Fourierovou transformací závislosti signálu z detektoru na dráhovém rozdílu mezi rameny dvousvazkového interferometru.

Za základní charakteristiky spektrálního přístroje můžeme považovat:

- přesnost určení vlnočty;
- rozlišení, resp. rozlišovací schopnost nebo spektrální přenosovou modulační funkci;
- volný spektrální obor, tj. obor jednoznačného přiřazení vlnočtů, kde se nemíchají např. spektra různých řádů;
- světelnost: její geometrický faktor je dán mj. tím, z jak velkého zdroje je přístroj schopen záření přijmout a adekvátně zpracovat.

Lze prohlásit, že v infračerveném oboru spektra jsou v těchto bodech fourierovské přístroje lepší než klasické disperzní srovnatelné velikosti.

**Výhody**, které jsou uváděny ve prospěch fourierovských spektrometrů:

1. **Jacquinetova výhoda** světelnosti konstatuje, že při zadané rozlišovací schopnosti je interferometrický přístroj světelnější, velikost apertury přístroje FTIR je řádově větší než plocha vstupní štěrby mřížkového spektrometru.
2. **Fellgettova výhoda** multiplexnosti: k signálu současně přispívají všechny vlnočty spektra, což umožňuje rychlý záznam velkých spektrálních úseků. To odpovídá současnému použití mnoha detektorů v disperzním přístroji; zatímco ve viditelné a blízké infračervené oblasti je použití souboru velkého počtu detektorů (např. tisíců křemíkových fotodiod mikronových rozměrů) realizovatelné za přijatelných finančních nákladů, ve střední infračervené oblasti tomu tak není.
3. Přesnost a stálost kalibrace vlnočtů: dráhové rozdíly jsou měřeny interferometricky, zpravidla s použitím záření He-Ne laseru. Přístroj je tedy stále kalibrován.
4. Dobrý poměr signál/šum i při použití běžného detektoru, což souvisí s dobrou světelností přístroje. Tato výhoda se uplatňuje hlavně pro detektory, jejichž šum nezávisí na detekovaném signálu, což je opět typické pro detektory užívané v infračervené oblasti. U citlivých detektorů je třeba jisté opatrnosti, protože u nulového dráhového rozdílu se všechny vlnočty skládají konstruktivně, z čehož plyne velká hodnota intenzity záření. Mohou se projevit důsledky zvýšeného šumu a hlavně nelinearity detektoru, která v případě fourierovské spektroskopie má za následek mj. vznik falešných struktur ve spektru.
5. Široký volný spektrální obor, např. běžně  $400 - 6000 \text{ cm}^{-1}$  bez výměn optických prvků či užití spektrálních pásových filtrů.

Tyto výhody jsou ovšem provázeny některými komplikacemi, které je třeba mít při užití fourierovské spektroskopie na paměti. Na první pohled je zřejmé, že prakticky realizovatelný spektrometr se bude od výše uvedené idealizace lišit:

1. Dráha zrcátka je konečná. To má důsledky pro tvar přístrojové funkce a tedy i pro rozlišovací schopnost přístroje.
2. Záření přichází ze zdroje konečných rozměrů, obsahuje vlny, jejichž vlnové vektory svírají s optickou osou různé úhly. Tím je též ovlivněna rozlišovací schopnost.
3. Skutečný interferogram není symetrický. Jeho Fourierovým obrazem tedy není reálná funkce (jakou požadujeme pro určované spektrum) ale má i imaginární složku.
4. Počítač je schopen zpracovat  $I(\delta)$  jen v diskretních hodnotách  $\delta$ ; jejich hustota určuje volný spektrální obor přístroje.

5. Odezva detektorů (a elektronických zesilovačů) je závislá na frekvenci časových změn zářivého toku; v případě přístrojů rychlého skenování je tato frekvence určena rychlostí pohybu zrcátka interferometru (tj. časovou změnou dráhového rozdílu) a vlnočtem záření. To vnáší vedle účinnosti děliče svazku a citlivosti detektoru další frekvenčně závislý příspěvek ke koeficientu do úměry  $B(\nu) \sim K(\nu)I_\nu(\nu)$  mezi spočteným spektrem a spektrální hustotou záření.
6. Odezva detektoru může být nelineární funkcí dopadajícího zářivého toku. Tím je ovlivněna nejen intenzita absorpčních pásů (podobně jako v disperzní spektroskopii), ale navíc i vznik falešných struktur ve spektru.

Tyto okolnosti jsou brány v úvahu v programech pro výpočet spektra z interferogramu. V dalším textu nastíníme některé úvahy potřebné k volbě parametrů sběru dat a jejich počítačového zpracování.

## 3.2 Význam některých parametrů

### 3.2.1 Přístrojová funkce, rozlišení, rozlišovací schopnost a přenosová modulační funkce

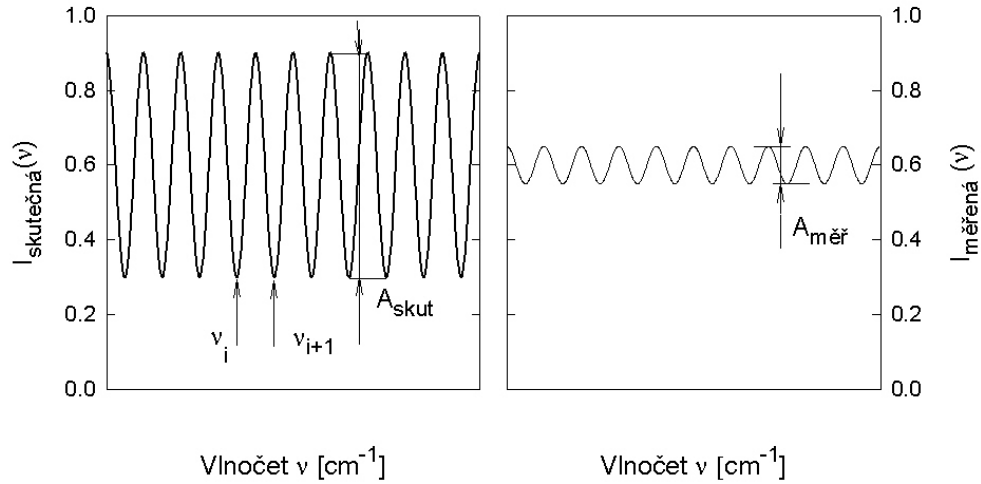
Přístrojová funkce je obecně odezva nějakého systému na excitaci typu  $\delta$ -funkce. Ve spektroskopii lze považovat za přístrojovou funkci spektrum  $\mathcal{P}_P(\nu - \nu_0)$ , které nám přístroj poskytne v případě, že do něj pouštíme monochromatické záření vlnočtu  $\nu_0$ . Např. u dokonalého mřížkového přístroje s velmi úzkou šterbinou se jedná o funkci typu  $\sin^2(Nv)/(Nv)^2$ , kde  $N$  je počet šterbin účastnících se difrakce a  $v = \pi\nu a(\sin\varphi + \sin\psi)$ . Ze šířky přístrojové funkce lze určit, jak blízké spektrální čáry, tj. dvě monochromatická záření o vlnočtech  $\nu_1$  a  $\nu_2$  a srovnatelné intenzity lze rozlišit. Rozlišení je pak dáno jako rozdíl oněch právě rozlišitelných vlnočtů  $\Delta\nu = |\nu_1 - \nu_2|$ . Rozlišovací schopnost je definována vztahem  $\mathcal{R} = \nu/\Delta\nu$ ; čím vyšší rozlišovací schopnost, tím kvalitnější přístroj. Difrakční limita rozlišovací schopnosti mřížkového přístroje je dána součinem řádu difrakce a celkového počtu osvětlených vrypů na mřížce.

Jinou možnou charakteristikou je výstup z přístroje, je-li na vstup přiveden periodický signál. Modulační přenosová funkce popisuje, jak dobře je tato periodická závislost přístrojem sledována. V případě spektrálního přístroje se oním "periodickým signálem" rozumí oscilující spektrum, které lze získat např. z interference na planparalelní vrstvě nebo z rotačního spektra jednoduché molekuly. Spektrální modulační přenosová funkce  $\mathcal{P}_M$  je poměr amplitud těchto oscilací před a po zpracování přístrojem. Nechť sousední maxima ve spektru nastávají při  $\nu_1$  a  $\nu_2$ , pak proměnnou veličinou pro přenosovou funkci je  $\sigma = 2\pi/(\nu_1 - \nu_2)$ . Je zřejmé, že rozlišení a přenosová funkce spolu souvisí:

pro rozlišení  $\Delta\nu \ll |\nu_1 - \nu_2|$  bude přenos dokonalý a přenosová funkce  $\mathcal{P}_M(\sigma) \approx 1$ .

Naopak při  $\Delta\nu \gg |\nu_1 - \nu_2|$  přístroj nebude oscilace vůbec registrovat a  $\mathcal{P}_M(\sigma \rightarrow \infty) = 0$ . Přístrojová funkce  $\mathcal{P}_P(\nu - \nu_0)$  a spektrální modulační přenosová funkce  $\mathcal{P}_M(\sigma)$  jsou spolu svázány Fourierovou transformací.





Obrázek 3.1: K definici pojmu spektrální modulační přenosová funkce

$$\mathcal{P}_M\left(\frac{2\pi}{\nu_{i+1}-\nu_i}\right) = \frac{A_{\text{měř}}}{A_{\text{skut}}}$$

### 3.2.2 Konečná dráha zrcátka

Závislost  $I(\delta)$  známe pouze na konečném intervalu. Pro pohyb zrcátka od polohy  $x_0$  až do polohy  $x_{\max} = x_0 + L$  známe interferogram na intervalu  $\delta \in [0, 2L]$ . Pro monochromatické záření o vlnočtu  $\nu_0$  na vstupu naměříme

$$I(\delta) = \mathcal{B}(\nu_0) \cos(2\pi\nu_0\delta), \quad 0 < \delta < 2L, \quad (3.5)$$

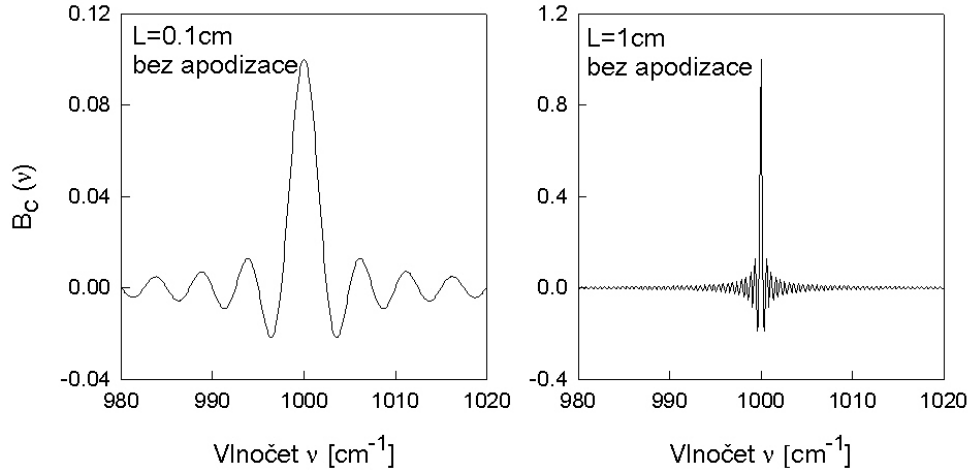
a jeho fourierovský obraz, nebo-li spočtené spektrum, je

$$\begin{aligned} B_C(\nu) &= \int_0^{2L} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \\ &= \mathcal{B}(\nu_0) \int_0^{2L} \cos(2\pi\nu\delta) \cos(2\pi\nu_0\delta) d\delta = \dots = \\ &= \mathcal{B}(\nu_0) L \left\{ \frac{\sin[4\pi L(\nu - \nu_0)]}{4\pi(\nu - \nu_0)L} + \frac{\sin[4\pi L(\nu + \nu_0)]}{4\pi(\nu + \nu_0)L} \right\} = \\ &\doteq \mathcal{B}(\nu_0) L \frac{\sin[4\pi L(\nu - \nu_0)]}{4\pi(\nu - \nu_0)L} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Průběh takto spočteného spektra pro dvě různé délky dráhy zrcátka je na obr. 3.2.

Je vidět, že velkým nedostatkem jsou poměrně silná postranní falešná maxima. K jejich potlačení se používá postupu zvaného **apodizace**, který spočívá ve vynásobení interferogramu apodizační funkcí  $A(\delta)$  monotonně klesající směrem od nulového dráhového rozdílu. Ve spektrometrech bývá na výběr několik typů apodizačních funkcí. Zde si ukážeme vliv trojúhelníkovité apodizační funkce na přístrojovou funkci, což je početně nejjednodušší případ. Obdobně jako v předchozím postupu spočteme spektrum  $B_C(\nu)$  z ideálního interferogramu odpovídajícímu vstupu monochromatické vlny:

$$I(\delta) = \mathcal{B}(\nu_0) \cos(2\pi\nu_0\delta), \quad 0 < \delta < 2L, \quad (3.7)$$



Obrázek 3.2: Přístrojová funkce (spektrum spočtené pro monochromatické vstupující záření) pro celkové dráhy zrcátka 0,1 cm a 1 cm za předpokladu velmi malých rozměrů zdroje záření

$$A(\delta) = 1 - \frac{\delta}{2L}, \quad 0 < \delta < 2L \quad (3.8)$$

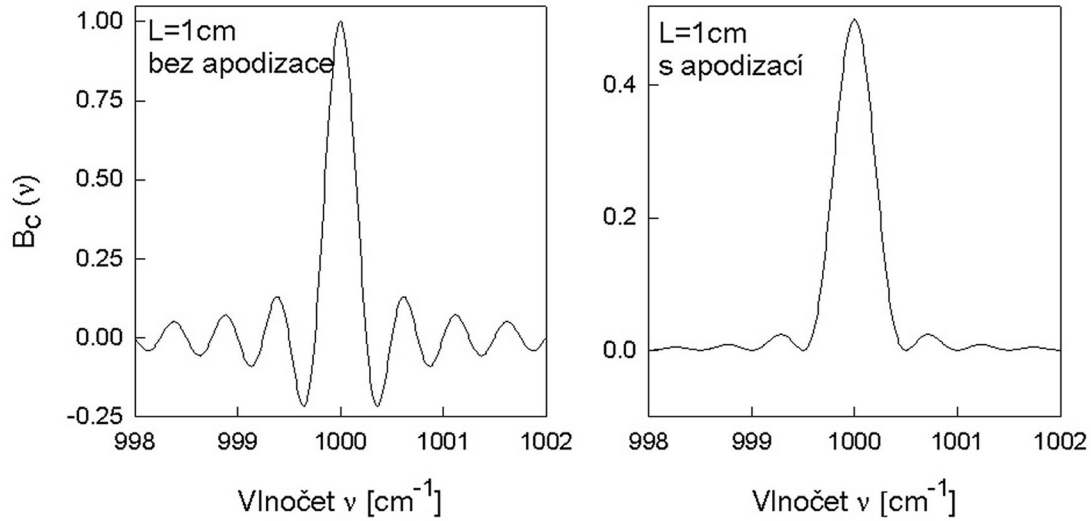
$$\begin{aligned} B_C(\nu) &= \mathcal{B}(\nu_0) \int_0^{2L} \cos(2\pi\nu_0\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta - \\ &\quad - \frac{\mathcal{B}(\nu_0)}{2L} \int_0^{2L} \delta \cos(2\pi\nu_0\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta = \dots = \\ &= \frac{\mathcal{B}(\nu_0)L}{2} \left\{ \frac{\sin^2[2\pi L(\nu - \nu_0)]}{4\pi^2 L^2(\nu - \nu_0)^2} + \frac{\sin^2[2\pi L(\nu + \nu_0)]}{4\pi^2 L^2(\nu + \nu_0)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Na obr. 3.3 vidíme, že došlo k podstatnému snížení postranních maxim, zmizely nefyzikální záporné intenzity záření a šířka pásu se poněkud zvětšila, tedy se poněkud zhoršila rozlišovací schopnost. V části 4.3 jsou uvedeny přístrojové funkce spočtené z kosinového interferogramu za použití apodizačních funkcí, které nabízí program OPUS.

### 3.2.3 Konečné rozměry zdroje záření

Stejně jako v klasické disperzní spektroskopii je i ve fourierovských spektrometrech zdroj záření vhodným způsobem zobrazen na vstupní aperturu, což v tomto případě není úzká štěrбина, ale z důvodu osové symetrie svazku v interferometru je vhodný kruhový otvor. Stejně jako v disperzním přístroji je vstupní apertura velmi přesně umístěna v ohnisku vstupního kolimátoru, který má za úkol z rozbíhavých kulových vln vytvořit vlny rovinné. Z bodu zdroje ležícího na optické ose tak vzniká vlna šířící se přesně podél osy (takovou jsme se dosud zabývali). Záření z ostatních bodů zdroje po průchodu kolimátorem svírá s optickou osou nenulový úhel. Pro šikmé paprsky v interferometru však dráhový rozdíl mezi oběma rameny závisí na úhlu  $\vartheta$ , který svírá jejich vlnový vektor s optickou osou, vztahem

$$\delta' = 2(x - x_0) \cos \vartheta = \delta \cos \vartheta, \quad (3.10)$$



Obrázek 3.3: Vliv trojúhelníkové apodizace na tvar přístrojové funkce

pro šikmé paprsky je dráhový rozdíl menší. Maximální takový úhel je

$$\Theta = \arctg \frac{r_0}{F}, \quad (3.11)$$

kde  $r_0$  je poloměr vstupní apertury (předpokládáme, že ji obraz zdroje rovnoměrně a zcela vyplňuje) a  $F$  je ohnisková vzdálenost vstupního kolimátoru. Výsledkem určování polohy zrcátka pomocí interference záření He–Ne laseru je ovšem dráhový rozdíl  $\delta$ . Kdyby monochromatické záření procházející interferometrem mělo jenom tuto maximálně šikmou složku, pozorovali bychom interferogram

$$I_{\Theta}(\delta) = B(\nu_0) \cos(2\pi\nu_0\delta \cos \Theta), \quad (3.12)$$

což je ekvivalentní interferogramu pořízeném při vlnětu  $\nu_0 \cos \Theta$ . Plošný monochromatický zdroj se tedy jeví jakoby zásoboval interferometr zářením z intervalu  $[\nu_0 \cos \Theta, \nu_0]$ . To má ovšem důsledky pro rozlišovací schopnost přístroje. Názorně lze říci, že nemá smysl měřit s delší dráhou zrcátka než tou, která odpovídá situaci, kdy příspěvky k interferogramu okrajových částí plochy zdroje budou mít opačné znaménko než příspěvky centrální části. Pro zvolené rozlišení  $\Delta\nu$  můžeme určit maximální poloměr  $r_0$  kruhového zdroje:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_0 \cos \Theta, \quad (3.13)$$

$$\cos \Theta = 1 - \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{F}{\sqrt{F^2 + r_0^2}}. \quad (3.14)$$

Pro výpočet přístrojové funkce spektrometru potřebujeme i intenzitu příspěvků od různých oblastí zdroje. Obvykle se volí postup, kdy spočteme ideální interferogram v rámci zjednodušeného modelu, a na něj se aplikuje Fourierova transformace. Analytickým výpočtům je přístupný model nekonečné dráhy zrcátka (pro realizaci by bylo potřeba i

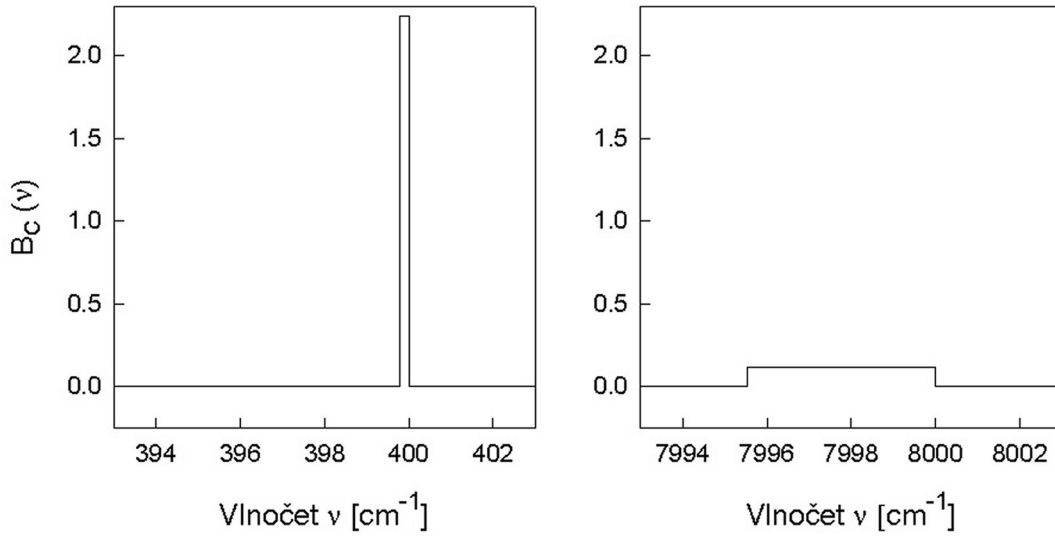
zrcátka nekonečně veliké). Integrací příspěvků od jednotlivých částí kruhového zdroje charakterizovaných příslušnými prostorovými úhly  $\omega$  dostáváme interferogram

$$I_{\Omega}(\delta) = \mathcal{B}(\nu_0) \int_0^{\Omega} \cos(2\pi\nu\delta \cos \vartheta) d\omega, \quad (3.15)$$

kde úhlu  $\vartheta$  odpovídá (vzhledem k osové symetrii kolem optické osy) prostorový úhel  $\omega$ , např. pro maximálně skloněné paprsky z okrajů zdroje

$$\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\Theta} \sin \vartheta d\vartheta = 2\pi(1 - \cos \Theta), \quad (3.16)$$

přičemž pro malé úhly  $\Omega \doteq \pi r_0^2 / F^2$ .



Obrázek 3.4: Přístrojové funkce v modelu konečného rozměru zdroje záření a velmi dlouhé dráhy zrcátka pro nízkofrekvenční a vysokofrekvenční konce spektrálního oboru našeho spektrometru, kruhový zdroj o poloměru 5 mm

Ideální interferogram a z něj spočtené spektrum mají po výpočtech tvar

$$I_{\Omega}(\delta) = \mathcal{B}(\nu_0) \Omega \frac{\sin(\Omega\nu_0\delta/2)}{\Omega\nu_0\delta/2} \cos[2\pi\nu_0\delta - (\Omega\nu_0\delta/2)], \quad (3.17)$$

$$B_C(\nu) = \mathcal{B}(\nu_0) \frac{\pi}{2\nu_0} \text{rect}(\nu_0 - \frac{\nu_0\Omega}{2\pi}, \nu_0). \quad (3.18)$$

Spočteným spektrem je obdélníková funkce, jejíž šířka je úměrná vlnočtu  $\nu_0$  a prostorovému úhlu, tj. ploše zdroje (apertury), viz obr. 3.4.

V reálném případě je ovšem rozlišení ovlivněno jak délkou pohybu zrcátka tak velikostí zdroje. Konečné rozměry zdroje vlastně působí podobně jako apodizační funkce: pro rostoucí posuv  $\delta$  tlumí oscilace v interferogramu. Lze nalézt obzvlášť vhodné kombinace délky pohybu zrcátka, apodizační funkce a velikosti apertury. Např. pro

$$\frac{\nu_0 L \Omega}{4\pi} = 0,5 \quad (3.19)$$

a s použitím trojúhelníkové apodizace zcela vymizí falešná postranní maxima. Rozlišení se proti zidealizovanému případu se stejnou dráhou zrcátka, zdrojem velmi nepatrných rozměrů a bez apodizace zhorší pouze dvakrát.

### 3.2.4 Vzorkování interferogramu

Možnost použít hodnoty interferogramu pouze v diskrétních  $\delta$  znamená, že Fourierův integrál přechází ve Fourierovu řadu. Fourierova řada popisuje periodickou funkci. Hustota vzorkování určuje periodu této funkce a pro zajištění jednoznačnosti výsledku výpočtu spektra je třeba, aby tato perioda byla dostatečně dlouhá, alespoň dvojnásobek spektrální oblasti, ve které se spektrum registruje. V opačném případě dochází ke sčítání reálného spektra ( $\nu > 0$ ) s jeho symetrickým obrazem pro záporné frekvence  $-\nu$  a s periodickými replikami obou. Krok vzorkování interferogramu je dán vztahem

$$\Delta\delta \leq \frac{1}{2\nu_{\max}}. \quad (3.20)$$

Např. pro  $\nu_{\max} = 8000 \text{ cm}^{-1}$  je maximální krok  $\Delta\delta = 0,625 \text{ } \mu\text{m}$ , tzn. pro krok polohy zrcátka  $\Delta x = \Delta\delta/2 = 0.3125 \text{ } \mu\text{m}$ .

### 3.2.5 Nesymetrie interferogramu a fázová korekce

Z různých důvodů dochází k tomu, že interferogram není symetrický, např. poloha nulového dráhového rozdílu není stanovena s dostatečnou přesností, průchod svazků děličem není v obou větvích interferometru ekvivalentní, v detektoru a zesilovačích signálu dochází k fázovému zkreslení, pohyb zrcátka před a po průchodu nulovým bodem není zcela stejný atd. V tomto případě ovšem použití jednostranného interferogramu ( $\delta > 0$ ) a pouze kosinové části Fourierovy transformace vede k chybnému určení spektra.

Jako jednoduchý příklad bývá uváděno zkreslení emisního pásu Lorentzova tvaru způsobené chybou v určení polohy  $\delta = 0$  (obvykle z maxima interferogramu). Pás

$$B(\nu) = \frac{A\varepsilon}{(\nu - \nu_0)^2 + \varepsilon^2} \quad (3.21)$$

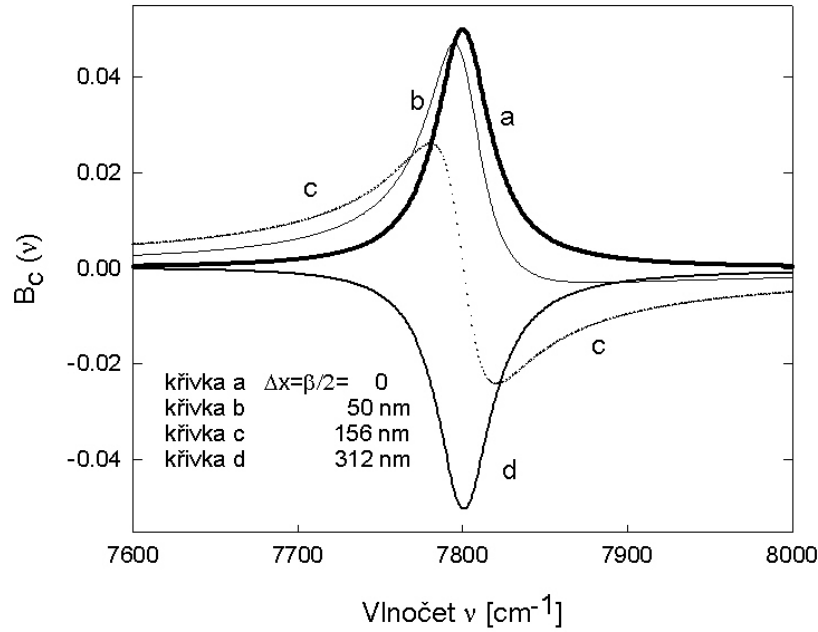
by vytvořil ideální interferogram – tlumenou kosinovou závislost

$$I(\delta_T) = 2\pi A \exp(-2\pi\varepsilon |\delta_T|) \cos(2\pi\nu_0\delta_T). \quad (3.22)$$

Je-li chyba v určení nulového dráhového rozdílu  $\beta = \delta_T - \delta$ , je spektrum spočtené za použití  $\delta$

$$B_C(\nu) = B(\nu) \exp(2\pi\varepsilon\beta) [\cos(2\pi\nu_0\beta) + \frac{\nu_0 - \nu}{\varepsilon} \sin(2\pi\nu_0\beta)]. \quad (3.23)$$

Takto spočtená spektra jsou na obr. 3.5. Nejostřejší závislost tvaru pásu na  $\beta$  je pro vysoké vlnočty, např. pro vlnočty u horní meze studovaného spektrálního oboru  $\nu_0 \approx \nu_{\max}$ . V této oblasti je při chybě určení polohy nulového dráhového rozdílu o 1 krok v odečtu interferogramu  $2\pi\nu_0\beta \approx \pi$  a spočtené spektrum má obrácené znaménko. Při chybě odečtu o 1/2 kroku je nenulová pouze sinová část ve výše uvedeném výrazu a ta prochází nulou právě při vlnočtu, kde má skutečné spektrum maximum.



Obrázek 3.5: Spočtená spektra pásu Lorentzova tvaru pro několik odchylek nulového dráhového rozdílu od správné hodnoty

K eliminaci jevů spojených s fázovými chybami různého původu je nutné proměřit alespoň část interferogramu i pro  $\delta < 0$  a použít komplexní Fourierovu transformaci. Proměrování celého interferogramu symetricky kolem  $\delta = 0$  však nebývá nutné a je poněkud nevhodné z hlediska času měření, zatěžování paměti počítače a doby výpočtu. Též přináší vyšší nároky na mechanickou konstrukci interferometru. Obvyklý způsob je proměření úplného interferogramu na jednu stranu (např.  $\delta > 0$ ) a jen části interferogramu na druhou stranu. Z toho lze pak určit "míru nesymetrie" a zahrnout do výpočtu příslušnou opravu, tzv. fázovou korekci. Za standardní bývá označován postup dle Mertze, který se skládá ze dvou fází:

- A. zpracování krátké části interferogramu symetrické kolem nulového dráhového rozdílu,
- B. zpracování úplného jednostranného interferogramu.

Lze je ve stručnosti shrnout takto [10]:

#### A. Zpracování dvoustranného krátkého úseku interferogramu kolem $\delta = 0$

1. apodizace; nulový dráhový rozdíl v maximu interferogramu;
2. výpočet reálné (kosinové, symetrické) a imaginární (sinové, antisymetrické) části Fourierovy transformace

$$\begin{aligned}
 B_{1C}(\nu) &= \int_{-l}^{+l} A(\delta)I(\delta) \exp(-2\pi i\nu\delta) d\delta = \\
 &= \operatorname{Re}\{B_{1C}(\nu)\} + i \operatorname{Im}\{B_{1C}(\nu)\} = |B_{1C}(\nu)| \exp[i\phi(\nu)];
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

3. výpočet fázové korekce

$$\phi(\nu) = \arctg \frac{\text{Im}\{B_{1C}(\nu)\}}{\text{Re}\{B_{1C}(\nu)\}}; \quad (3.25)$$

4. výpočet  $\cos \phi(\nu)$  a  $\sin \phi(\nu)$ ;

5. jejich interpolace tak, aby rozlišením odpovídala požadovanému spektru; funkce  $\phi(\nu)$  se obvykle mění pomalu.

## B. Zpracování dlouhého interferogramu

1. apodizace; nulový dráhový rozdíl v maximu interferogramu;

2. výpočet komplexní FT dlouhého interferogramu  $B_{2C} = \text{Re}\{B_{2C}\} + i \text{Im}\{B_{2C}\}$ ;

3. vynásobení a sečtení

$$B_C(\nu) = \text{Re}\{B_{2C}(\nu)\} \cos \phi(\nu) + \text{Im}\{B_{2C}(\nu)\} \sin \phi(\nu). \quad (3.26)$$

Alternativní postup dle Formana pracuje tak, že funkci  $\phi(\nu)$  použije k výpočtu fázové korekce pro interferogram  $\phi_d(\delta)$ , tím opraví změřený dlouhý interferogram a pak již stačí spočíst spektrum pomocí kosinové Fourierovy transformace.

Zpracování plně oboustranného interferogramu lze provést spočtením absolutní hodnoty výsledku komplexní Fourierovy transformace (v programu OPUS při volbě metody fázové korekce nazváno "Power spectrum").

$$|B_C(\nu)| = \sqrt{B_C B_C^*}. \quad (3.27)$$

Tento postup nebývá často aplikován. Kromě potřeby získat skoro dvojnásobný počet bodů nemá výhodné vlastnosti z hlediska šumu. Je vhodný v případě, že nulový dráhový rozdíl není dobře zjistitelný z maxima interferogramu, např. při měření spektrálně úzké emisní čáry.

Dalšími efekty objevujícími se při používání fourierovské spektroskopie (např. vliv nelinearity detektoru, důsledky šumových charakteristik, požadavky na A/D převodníky apod.) se zde nebudeme zabývat a odkazují na uvedenou literaturu.

## 3.3 Porovnání s mřížkovým monochromátorem

Porovnejme konkrétně možnosti interferometrického přístroje s přístrojem mřížkovým. Jak již bylo řečeno, dva hlavní rozdíly spočívají v rychlosti měření a ve světelnosti (využitelné ploše zdroje) při dané rozlišovací schopnosti. Navíc má interferometr výhodu též v šířce volného spektrálního oboru. Přednosti interferometru nejvíce vyniknou při měření s vysokou rozlišovací schopností. Pro užitečnou plochu zdroje při interferometrickém měření plyne z výše uvedených vztahů

$$S_{\text{int}} = \pi r_0^2 = 2\pi F^2 \frac{\Delta\nu}{\nu}. \quad (3.28)$$

Spektrální měření pomocí disperzního mřížkového přístroje v široké oblasti MIR od  $400 \text{ cm}^{-1}$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$  lze provést buď se třemi mřížkami pracujícími v 1. řádu difrakce nebo se dvěma mřížkami v prvním a v druhém řádu. Přístroj musí být samozřejmě vybaven patřičnými pásmovými filtry. Pro jednoduchost odhadu budeme uvažovat autokolimační uspořádání, při kterém se difraktované záření vrací od mřížky v přibližně téže směru, ze kterého na mřížku dopadá, tedy  $\psi \approx \varphi$ . Pak z mřížkové rovnice pro mřížku s vrypů vzdálenými  $a$

$$2a\nu \sin \varphi = m \quad (3.29)$$

( $m$  je celé číslo — řád difrakce) plyne pro úhlovou disperzi

$$D_\varphi = \left| \frac{d\varphi}{d\nu} \right| = \frac{\text{tg}\varphi}{\nu}. \quad (3.30)$$

Teoretická difrakční limita rozlišovací schopnosti je  $\mathcal{R}_{\text{difr}} = N \cdot m$ , kde  $N$  je celkový počet vrypů účastnících se difrakce. Pro úvahy o využitelných rozměrech zdroje záření je ovšem důležitá rozlišovací schopnost plynoucí z šířky štěrbin. V geometrické limitě je

$$\mathcal{R}_{\text{slit}} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{F \cdot D_\varphi}{w}, \quad (3.31)$$

kde  $w$  je šířka štěrbin a  $h$  její výška. Pro šířku dostáváme při zadaném rozlišení  $\Delta\nu$

$$w = F \frac{\Delta\nu}{\nu} \text{tg}\varphi \quad (3.32)$$

$$S_{\text{slit}} = wh. \quad (3.33)$$

Porovnejme užitečné plochy zdroje při vlnočtech  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  pro:

- malý spektrometr s ohniskovou vzdáleností  $F = 150 \text{ mm}$ ,
- velký monochromátor s desetinásobnou ohniskovou vzdáleností  $F = 1500 \text{ mm}$ ,
- interferometr typu našeho přístroje.

Předpokládejme použití mřížek o 50 vrypech/mm a 300 vrypech/mm, požadované rozlišení  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ , výšku štěrbin monochromátorů  $h = 1 \text{ cm}$ .

	mřížkový přístroj		interferometr
	$F = 150 \text{ mm}$	$F = 1500 \text{ mm}$	$F = 150 \text{ mm}$
$\nu = 400 \text{ cm}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$	$1 \text{ cm}^2$
$\nu = 4000 \text{ cm}^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$	$4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$0,1 \text{ cm}^2$

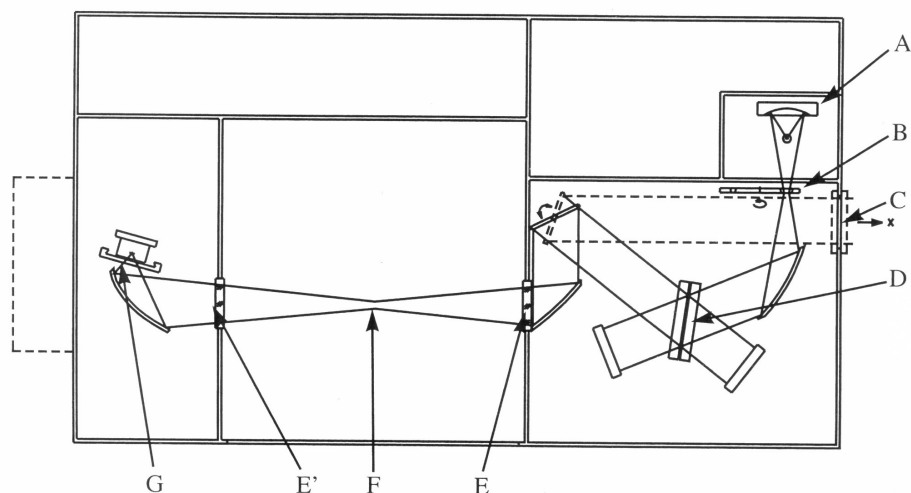
Měření bod po bodu s mřížkovým přístrojem bude trvat dosti dlouho, spektrum máme totiž získat při 12000 hodnotách vlnočtu. Budeme-li při každém vlnočtu měřit jen 1 sekundu, bude měření trvat přes 3 hodiny. S interferometrem se doba měření i výpočtů pohybuje v řádu několika minut.



# Kapitola 4

## Uspořádání a ovládání spektrometru

### 4.1 Spektrometr VECTOR 33



Obrázek 4.1: Optické schéma spektrometru: A – zdroj záření, B – karusel s aperturami, C – okénko pro vstup externího svazku, D – dělič svazku záření, E, E' – okénka vzorkového prostoru, F – ohnisko, kde je umístěn držák vzorku, G – detektor. Podle [1]

Měření se provádí ve spektrometru VECTOR 33 vyrobeném firmou Bruker (Německo). Je to spektrometr určený hlavně pro aplikace vibrační infračervené spektroskopie v chemických laboratořích.

Místo klasického Michelsonova interferometru (jedno pevné a jedno pohyblivé zrcadlo, úhel dopadu na dělič svazku  $45^\circ$ ) je ve spektrometru použit důmyslnější, mechanicky odolnější interferometr konstrukce zvané ROCKSOLID s dvěma pohyblivými koutovými odražeči a menším úhlem dopadu svazku na dělič. To zvyšuje optickou propustnost a potlačuje polarizační efekty. Dráhový rozdíl mezi oběma rameny interferometru je určován pomocí interference záření He-Ne laseru (633 nm, 1 mW). Dělič interferometru je tvořen

tenkými germaniovými vrstvami na substrátu KBr. Náčrtek na obrázku je jen schematický; obě ramena interferometru ve skutečnosti kmitají svisle a z důvodu přehlednosti obrázku není zakreslen laserový paprsek, jehož dráha je přibližně souosa se svazkem infračerveného záření.

Záření ze zdroje, kterým je globar (tyčinka z lisovaného práškového karbidu křemíku žhavená elektrickým proudem na teplotu kolem  $1000^{\circ}\text{C}$  přímo na vzduchu – bez jakékoli baňky), přes kolimační zrcadla vstupuje do interferometru, z něj je směřováno do vzorkového prostoru a pak na detektor.

V našem spektrometru je zabudován pyroelektrický detektor: je to tepelný detektor, který funguje na principu silné teplotní závislosti permitivity deuterizovaného triglycin-sulfátu (DTGS); toto pyroelektrikum v miniaturním elektrickém kondenzátoru způsobuje změny kapacity — k udržení konstantního napětí musí přitékat a odtékat elektrický proud, který je měřen. Prostory interferometru a detektoru jsou uzavřené a vysoušené patronami obsahujícími molekulové síto.

Pro běžné experimentování je vyhrazen vzorkový prostor, do kterého lze umístit různé optické systémy. Naše příslušenství tvoří držáky vzorků pro měření jejich propustnosti, plynová kyveta s oxidem uhelnatým a nástavec pro měření odrazivosti při pevném úhlu dopadu  $30^{\circ}$ . Lze zabudovat i nástavec pro měření spekter metodou tlumení totálního odrazu ATR.

## 4.2 Ovládání spektrometru

### 4.2.1 Zapnutí spektrometru

Hlavní vypínač spektrometru je umístěn na zadní stěně spektrometru po levé straně za detektorovým prostorem. Zapíná a vypíná zdroje napětí, He–Ne laser (určování dráhového rozdílu v ramenech interferometru) a pohyb interferometru. Zapnutí laseru je indikováno žlutým světlem (LASER) a správný pohyb interferometru blikajícím zeleným světlem (STATUS) na horním víku spektrometru vpravo vzadu. Hlavní vypínač neovlivňuje zapnutí globaru (zdroje IČ záření). Úplné vypnutí provedeme pouze tehdy, nebude-li přístroj delší dobu (týden) užíván.

Počítač se zapíná obvyklým způsobem nezávisle na spektrometru.

Po odsouhlasení licencované verze programu OPUS (OK) se objeví v levé části obrazovky okno Opus Browser, které bude sloužit pro seznam aktivních souborů a v pravé části okno Display pro zobrazování spekter.

Podrobnější informace lze získat v manuálu [2].

## 4.2.2 Měření

(Measure – Advanced Measurement)

Užijte páté tlačítko na hlavní liště

**Measure**, pak v jeho menu vyberte

– **Advanced Measurement**.

Objeví se okno s osmi tlačítky (Basic, Advanced, ..., Check Signal).

Pokud se tak nestane, ale objeví se redukováná nabídka, např. jen 3 tlačítka, nebude spektrometr měřit. Je třeba program OPUS zavřít a spustit znovu.

V dialogovém okně

(Measure – Advanced Measurement –) **Basic**

lze vyvolat tlačítkem **Load** dříve vytvořený soubor parametrů měření a výpočtu Fourierovy transformace (**Experiment**), pojmenovat a charakterizovat vzorek. Soubory parametrů mají extenzi .xpm a jsou uloženy v **D:\OPUS\XPM**. V prvním úkolu praktika tedy vyberete **CO.xpm**, v dalších úkolech **vzduch.xpm**, **polymer.xpm** a **skloProp.xpm** a **skloRefl.xpm**.

**V žádném případě nepřepisujte již hotové soubory .xpm !!!**

V okně **Advanced** vyplňte název souboru pro uložení dat (**Filename**). Použijte zkratku *jména studenta*.

**Toto jméno je třeba po každém vyvolání nového souboru .xpm znovu zadat v řádku Filename !!!.**

Výsledkem měření pak budou soubory typu filename.n, kde  $n=0, 1, 2, 3 \dots$

Složka pro uložení dat (**Path**) je nastavena pro praktikum v uvedených souborech .xpm jako **D:\OPUS\DATA\PRAKTIKA** a toto nastavení neměňte.

Parametry měření a výpočtu jsou již nastaveny pomocí zvoleného souboru .xpm. Lze je však podle potřeby změnit; viz poslední část těchto pokynů pro obsluhu a hlavně manuál programu OPUS.

V okně (Measure – Advanced Measurement –) **Check Signal** (poslední tlačítko v nabídce Measurement) lze sledovat aktuálně snímaný interferogram. Teprve při jeho spuštění se aktivují parametry, které byly nastaveny vyvoláním souborů typu .xpm, případně nastaveny v oknech Advanced a Optic v předchozích krocích.

**Doporučuji, abyste se před každým měřením na tento signál podívali.**

Po nastavení parametrů a kontrole signálu se vrátíme do okna **Basic**, kde můžeme spustit měření referenčního spektra bez vzorku v optické dráze tlačítkem

**Background Single Channel**,

poté vložíme vzorek do optické dráhy a měření zahájíme tlačítkem

**Sample Single Channel**.

Aktuální činnost spektrometru je možno sledovat v zeleném okénku na spodní liště. Po spuštění sběru dat se vzorkem se okno **Measure – Advanced Measurement** samo zavře.

### 4.2.3 Zobrazení spekter

Po skončení měření se výsledné spektrum objeví v hlavním okně na obrazovce. Osa vlnočtů (vlevo vysoké hodnoty, vpravo nízké) odpovídá tradičním zvyklostem v chemii. Lze to změnit takto: z nabídky, kterou vyvoláme kliknutím **pravým** tlačítkem myši do hlavního okna, vybereme

#### **Properties – Display Limits**

a zadáme žádaný rozsah, např. 400, 4000 (vše se udává v jednotkách vlnočtu  $\text{cm}^{-1}$ ).

V levé části obrazovky je v okně Opus Browser seznam aktivních spekter. V prvním řádku je název souboru ve tvaru "Filename.*n*" *m*, kde *n* je pořadové číslo (tak jak byla spektra měřena), *m* je číslo verze (tak jak bylo dané měření kopírováno a případně zpracováváno). V druhém řádku je v symbolech ukázáno, z jakých částí se soubor skládá (např. propustnost, jednopaprskové spektrum se vzorkem, spektrum bez vzorku – background, příslušné interferogramy, tabulka píků apod.). S těmito součástmi souborů lze nadále pracovat.

Zobrazení spekter v hlavním okně lze ovládat pomocí menu, které se objeví po stlačení **pravého** tlačítka myši (kurzor ukazuje na spektrum v hlavním okně): např.

#### **Zoom – Zoom in**

nastaví režim, kdy se část spektra vybraná pohybem myši zobrazí do celého okna,

#### **Scale all Spectra**

nastaví souřadnice tak, že zobrazená spektra jsou vidět celá,

#### **Shift curve – Whole curve**

umožní posouvat jednotlivá spektra ve směru *y* bez ohledu na souřadnice (spektra lze naskládat nad sebe v jednom okně). Volba

#### **Crosshair – Follow Data**

zobrazí zaměřovací kříž, který sleduje vybrané spektrum, souřadnice jsou zapsány v pravém horním rohu.

Pro pohodlné projíždění spektra lze užít pohybu kurzoru v úzkém okně pod hlavním oknem.

Odstraňování spekter z hlavního okna lze udělat z nabídky vyvolané **pravým** tlačítkem myši při umístění kurzoru na symbol daného spektra v seznamu nebo přímo na spektrum v hlavním okně příkazem

#### **Remove from Display.**

Kliknutím levým tlačítkem myši na symbol spektra se toto spektrum zobrazí v hlavním okně (znovuvyvolání spektra).

### 4.2.4 Zpracování spekter

(Manipulate, Evaluate)

Práce se soubory jsou možné v rozsáhlých menu nabízených na horní liště pod tlačítky **Manipulate** a **Evaluate**. Při těchto manipulacích a výpočtech se přepisuje spektrum aktivní v paměti počítače, ale zatím se nepřepisuje soubor na disk. Pozměnění původního souboru je označeno červeným obdélníčkem u souboru v seznamu Opus Browser. Po výběru typu operace, kterou chceme se spektry provádět, se objeví příslušné okno. Soubory, které chceme zpracovat, je možno do tohoto okna přetáhnout ze seznamu v levé části obrazovky myší nebo použít dvojitý klik levým tlačítkem myši na symbol příslušného spektra nebo interferogramu.

Pro úlohu základního praktika použijeme určování poloh extrémů ve spektrech. K tomu lze užít příkazu

**Evaluate – Peak Picking.** Do okna

**Peak Picking – Select Files,**

které se objeví, umístíme spektrum z levého okna obrazovky. Pomocí

**Peak Picking – Frequency Range**

vybereme spektrální obor, ve kterém nás maxima nebo minima zajímají. Máme na výběr čtyři možnosti způsobu zadání spektrálního rozsahu:

**File Limits** – vyhledá extrémy v celém zaznamenaném spektru,

**Interactive** – obor vybereme přímo ze zobrazeného spektra,

**Get Display Limits** – obor je určen aktuálním zobrazením,

**X-Startpoint, X-Endpoint** – vypsání požadovaných mezí.

V okénku

**Peak Picking – Mode** zadáme, zda chceme polohy maxim či minim, zda si přejeme prosté určení poloh extrémů nebo jejich spočtení z druhé derivace vyhlazené křivky.

Ke stanovení kritéria pro výběr extrémů lze užít buď tlačítko

**Peak Picking – Y – Limits**

nebo

**Peak Picking – Select Files – Start Interactive Mode.**

Objeví se nové okno. Po nastavení vhodné citlivosti jezdcem v levé části okna zadáme

**Store** pro uložení tabulky píků k souboru ve formátu Opus.

V hlavním okně se objeví spektrum s popsanými extrémy a v levém okně u příslušného souboru symbol **PEAKS**. Klikneme-li na něj **pravým** tlačítkem myši a poté vybereme

**Show Peak List,**

objeví se v pravé části obrazovky nové okno **Report Display** s tabulkou píků, kterou lze vytisknout pomocí

**Print – Quick Print.**

Tabulku lze též uložit: užít **pravé** tlačítko myši, vybrat **Copy to Clipboard**, vyvolat WordPad, do něj tabulku z clipboardu přenést (Ctrl V) a standardně uložit. Pak můžeme okno Report Display zavřít.

## 4.2.5 Tisk

### (Print)

Lze použít buď inkoustovou tiskárnu umístěnou u spektrometru nebo jinou tiskárnu spojenou přes síť. (Print –) **Print Setup – Properties**

jako Black&White, orientace Landscape. Pro tištění spekter je nejjednodušší použít příkaz

(Print –) **Quick Print**,

který vytiskne spektra v podobě, v jaké jsou aktuálně v hlavním okně.

## 4.2.6 Práce se soubory

### (File)

Změřené, neupravované soubory jsou automaticky ukládány pod názvy zadanými v Filename a Path. Příkazem

(File –) **Load File** lze soubory do programu OPUS natáhnout z disku. Soubory nějakým způsobem upravované po změření či natažení z disku jsou označeny červeným obdélníčkem. Příkazem

(File –) **Save File**

se vybraná verze datového souboru (název souboru nebo příslušný symbol v nevyplněném obdélníku) uloží. V případě, že jsme vybrali upravenou verzi (plný červený obdélníček před názvem souboru), uloží se *nová, upravená verze pod původním názvem* a stará verze je ztracena (červený obdélníček zhasne). Příkazem

(File –) **Save File As**

lze vybraný soubor uložit do zvolené složky, pod libovolným názvem a *ve zvoleném formátu* (OPUS format, ASCII data point table, Galactic, JCAMP).

Nechceme-li ztratit původní verzi, můžeme před uložením nové verze na disk (příkazem Save) vytvořit kopii původní verze příkazem

(File –) **Clone Original**. Kopii stávající verze lze vytvořit pomocí **Clone Entry**. Příkaz

(File –) **Unload File**

odstraní soubor z programu OPUS beze změn na disku. Všechny změny provedené v neuložených verzích lze zrušit příkazem

(File –) **Undo Changes**.

Pokud při ukončení práce jsou v Opus Browser soubory s červeným obdélníčkem, program se zeptá, zda má tato pozměněná spektra uložit či zahodit.

## 4.2.7 Skončení práce

Jestliže po skončení vaší činnosti nebude přístroj dále využíván (např. tentýž den), je vhodné jej alespoň částečně vypnout (uvést do klidového stavu), tedy vypnout zdroj záření a zpomalit kmitání interferometru. K tomu je vytvořen soubor parametrů **Vypnuti.xpm**). Vyvoláme jej postupnou volbou

**Measure – Advanced Measurement – Basic – Load – Vypnuti.xpm**  
a zaktivujeme příkazem

(– Advanced Measurement –) **Check Signal**

(poslední tlačítko v nabídce okna Measurement). Můžeme pozorovat postupný pokles

signálu způsobený chladnutím globaru. Teprve potom zavřeme program OPUS a případně vypneme počítač.

**Nezapomeneme na vypnutí zdroje proudu pro tisárnu vytažením ze zásuvky.**

V případě předpokládané dlouhodobé nečinnosti (několik dnů) vypneme i spektrometr.

## 4.2.8 Parametry měření a výpočtu FT, pokud nepostačuje nabídka souborů .xpm

### Measure – Advanced Measurement

Zadáme-li v okně

(Measure – Advanced Measurement –) **Advanced** rozlišení (Resolution), z něj plynoucí požadavek na délku dráhového rozdílu v ramenech interferometru určí a nastaví program sám. Dále zadáme buď počty skenů nebo dobu měření, zvlášť pro měření referenčního spektra bez vzorku (Background), zvlášť pro měření se vzorkem (Sample) a spektrální rozsah, ve kterém si přejeme data uložit. Pro parametr **Result spectrum** uijeme Transmittance, Absorbance nebo Reflectance (či jiný typ podle konkrétního měření) a dále můžeme vybrat, co bude uloženo v rámci daného souboru.

Pokud plánujeme zpracování interferogramu jinými způsoby než je aktuálně nastaveno, je nutno zaškrtnout **Sample Interferogram**, případně i **Background Interferogram**.

Program OPUS je univerzální pro různé spektrometry vyráběné firmou Bruker a v dialogovém okně

#### Optic

se nastavují zdroje, apertury, dráhy paprsku pomocí otáčivých zrcátek, detektory, rychlost pohybu zrcátka interferometru, zesilovače a vyčkávací doby od zadání příkazu k měření do skutečného začátku měření. V našem spektrometru je funkční zapnutí a vypnutí zdroje infračerveného záření (global), nastavení pěti apertur a změna rychlosti pohybu zrcátka. Vzhledem k tomu, že detektor DTGS je poměrně pomalý, je maximální rychlost stupeň 6. Při slabých signálech je vhodné užít nižších stupňů.

Apertury jsou označeny svými rozměry Open – veliký otvor, 3 mm a 1,4 mm; v dalších otvorech jsou pro účely testování filtry. Čím lepší rozlišení vybereme, tím menší aperturu je třeba použít. V případě konfliktu program OPUS varuje, ale provede žádané, podobně jako i v řadě dalších nevhodných výběrů parametrů.

Limity vlnočtového rozsahu nastavené v okně

#### Acquisition

určují hustotu odečítání hodnot z interferogramu.

Pro pomalý detektor DTGS je vhodná volba elektrického pásmového filtru do 10 kHz.

#### (Acquisition –) Acquisition Mode

určuje režim pohybu zrcátka a fázi jeho pohybu, ve které jsou načítána data interferogramu.

#### (Acquisition –) Correlation Mode

umožňuje ze zpracování vyloučit ty skeny, které se významně liší od prvního skenu; např. tak lze vyloučit skeny, během nichž se objevilo nějaké elektrické rušení.

Dialogové okno

**FT** je důležité pro nastavení Fourierovy transformace:

**Phase Resolution** určuje délku pomocného interferogramu pro výpočet fázové korekce.

**Phase Correction Mode** vybírá způsob výpočtu fázové korekce.

**Apodization Function** nabízí volbu devíti apodizačních funkcí.

**Zerofilling Factor** doplňuje změřený interferogram nulami a tím vylepšuje hranatý tvar spočteného spektra skládajícího se z úseček spojujících spočtené body (falešné vylepšení rozlišení).

Na podrobnosti o uvedených a mnoha dalších nabízených možnostech zpracování interferogramů i spekter je záhodno se informovat v příslušném manuálu.

## 4.3 Apodizace a přístrojová funkce

V literatuře lze nalézt mnoho apodizačních funkcí  $A(\delta)$ . Program OPUS 4 nabízí pro zpracování interferogramů 9 apodizačních funkcí, které se liší tvarem výsledné přístrojové funkce.

Všechny apodizační funkce mají hodnotu 1 pro nulový dráhový rozdíl  $A_i(\delta = 0) = 1$  a jsou nulové vně intervalu, jehož délka závisí na zvolené hodnotě rozlišení;  $A_i(\delta) = 0$  pro  $|\delta| > \Delta$ . V intervalu  $-\Delta < \delta < 0$  jsou apodizační funkce rostoucí, v  $0 < \delta < \Delta$  klesající. V bodech  $|\delta| = \Delta$  nemusí být apodizační funkce spojitě. V dalším uvedeme průběhy apodizačních funkcí uvnitř intervalu  $|\delta| < \Delta$  a označíme

$$x = \frac{\delta}{\Delta}, \quad -1 \leq x \leq 1.$$

1. **Boxcar**, obdélníková apodizační funkce

$$A_1(x) = 1.$$

2. **Triangular**, trojúhelníková apodizační funkce

$$A_2(x) = 1 - |x|.$$

3. **Four Point**, lichoběžníková apodizační funkce

$$\begin{aligned} A_3(x) &= 1, & -0.5 \leq x \leq 0.5 \\ &= 2(1 - |x|), & -1 < x - 0.5, \quad 0.5 < x < 1. \end{aligned}$$

4. **Happ — Genzel**

$$A_4(x) = 0.54 + 0.46 \cos(\pi x).$$

5. **Blackman — Harris 3 Term**

$$A_5(x) = 0.42323 + 0.49755 \cos(\pi x) + 0.07922 \cos(2\pi x).$$

6. **Blackman — Harris 4 Term**

$$A_6(x) = 0.35875 + 0.48829 \cos(\pi x) + 0.14128 \cos(2\pi x) + 0.01168 \cos(3\pi x).$$



## 7. Norton — Beer Weak

$$A_7(x) = 0.384093 - 0.087577 (1 - x^2) + 0.703484 (1 - x^2)^2.$$

## 8. Norton — Beer Medium

$$A_8(x) = 0.152442 - 0.136176 (1 - x^2) + 0.983734 (1 - x^2)^2.$$

## 9. Norton — Beer Strong

$$A_9(x) = 0.045335 + 0.554883 (1 - x^2)^2 + 0.399782 (1 - x^2)^3.$$

Pro srovnání jsou na následujících obrázcích uvedeny spočtené přístrojové funkce: do programu OPUS byl vložen ideální interferogram odpovídající monochromatickému záření, tj. kosinová závislost  $I(\delta) = \mathcal{A} \cos(Bx)$  a pak provedena Fourierova transformace při parametru Resolution = 0.35 cm<sup>-1</sup> (nejlepší rozlišení které VECTOR 33 nabízí). Tento postup samozřejmě nebere ohled na konečnou plochu zdroje a další faktory ovlivňující přístrojovou funkci reálného přístroje.

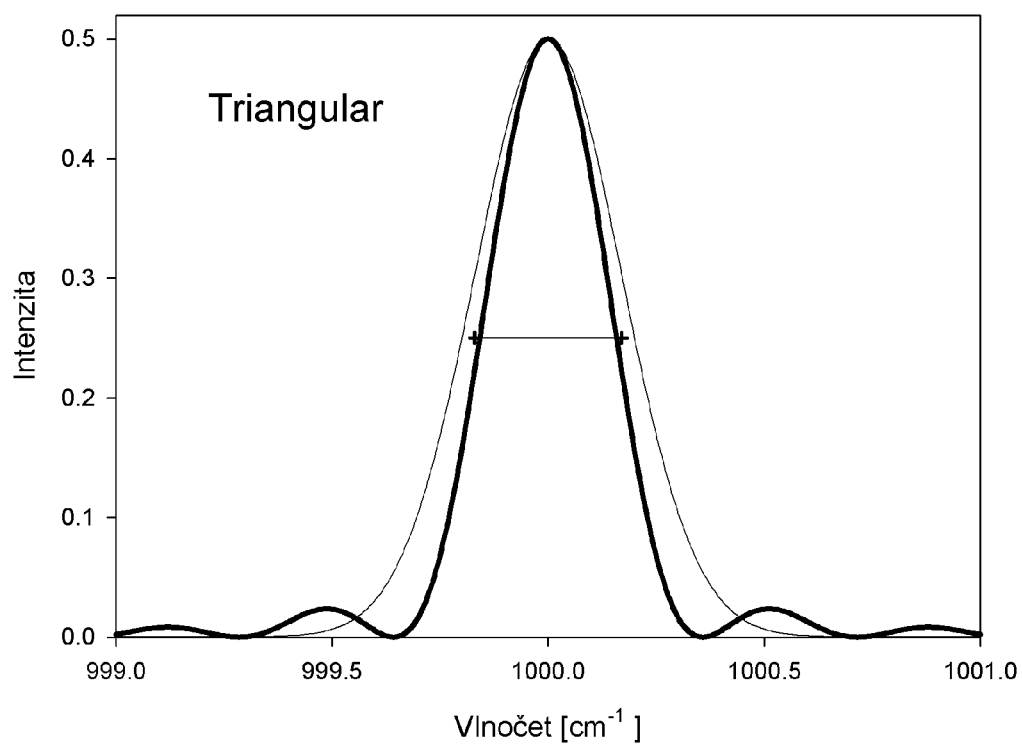
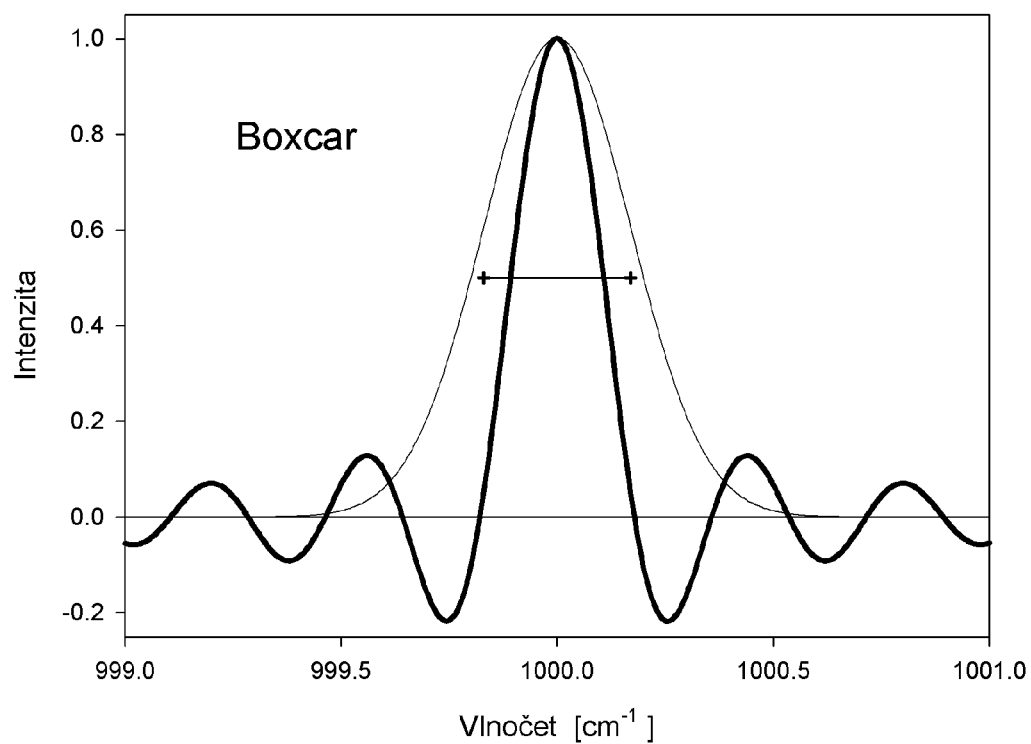
V obrázcích je úsečkou v polovině výšky pásu naznačeno nominální rozlišení a tenkou čarou je zakreslen fit výsledku získaného použitím apodizace Blackman — Harris 3 Term Gaussovou křivkou. V jednotlivých obrázcích byla změněna pouze výška Gaussovy křivky, nikoli její tvar (šířka).

Za povšimnutí stojí závislost výšky pásu na volbě apodizační funkce (všechny křivky byly spočteny z téhož interferogramu). Při poměrových měřeních (propustnost, odrazivost, ...) je tedy naprosto nutné, aby jednopaprsková spektra (refrenční i se vzorkem) byla spočtena se stejnými parametry pro Fourierovu transformaci. Vliv apodizační funkce je (stejně jako vliv snižování rozlišovací schopnosti) největší pro úzké pásy, které dávají podstatný příspěvek do interferogramu i daleko od nulového dráhového rozdílu. Naproti tomu interferogramy spektrálně širokých struktur jsou velmi rychle tlumeny se vzdáleností od  $\delta = 0$ , takže snižování jejich intenzity apodizací je nepatrné.

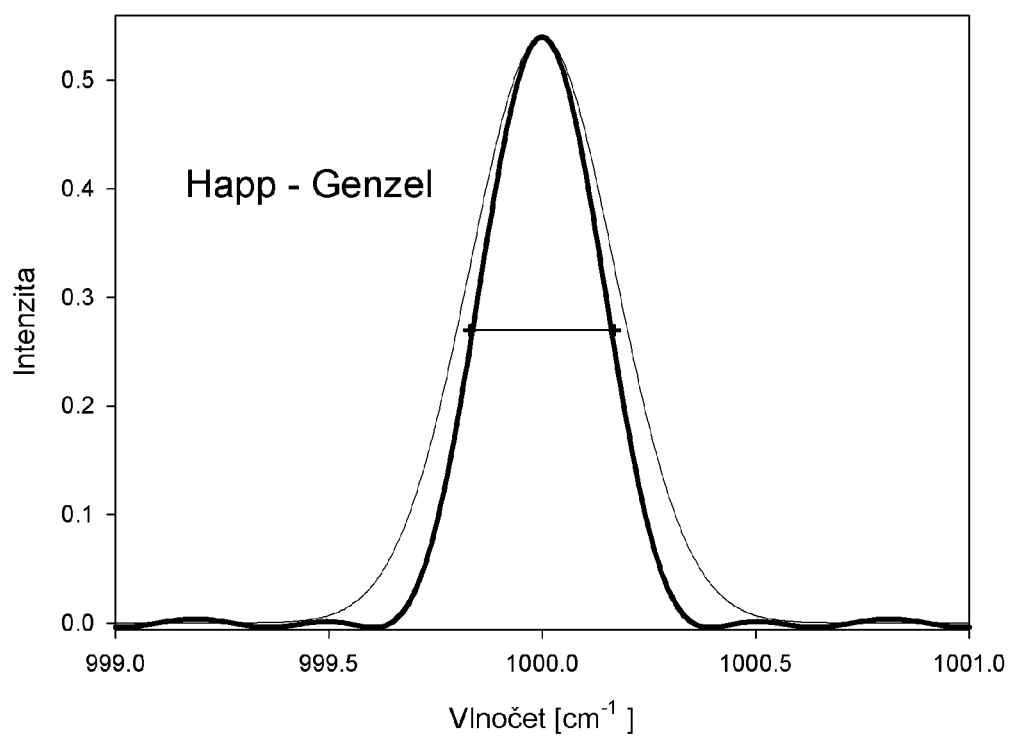
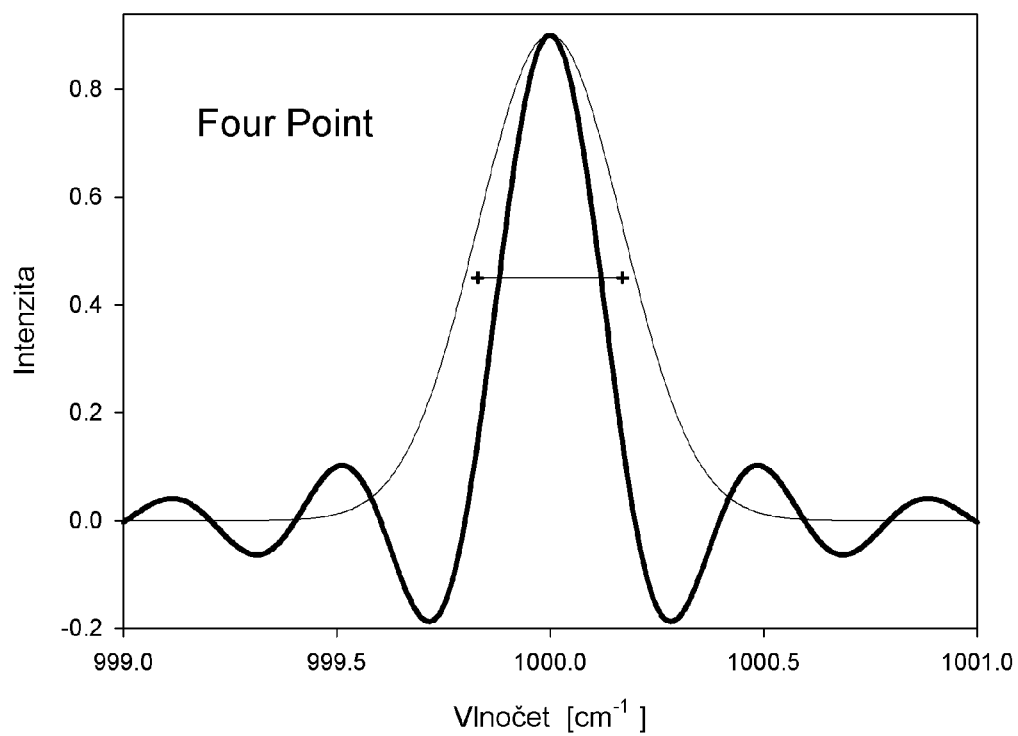
Na posledním obrázku je znázorněn model absorpčního spektra, kdy záření ze široko-spektrálního zdroje je absorbováno ve dvou velmi úzkých pásích. Do programu OPUS byl vložen analyticky zadaný interferogram, kde dráhový rozdíl je vyjádřen pomocí parametru  $\xi = k\delta$  s koeficientem úměrnosti daným způsobem kalibrace dráhového rozdílu pomocí interference červeného záření helium – neonového laseru a maximálního vlnočtu, který se ve spektru může vyskytnout, z něhož vyplývá hustota odečítání hodnot z interferogramu. Proměnná  $\xi$  jsou vlastně pořadová čísla bodů, ve kterých by spektrometr snímal interferogram, kdyby byl postaven před úkol takové spektrum změřit.

$$I(\xi) = \frac{\sin(0.4\xi)}{0.4\xi} \times \cos(0.5\xi) - 0.00027 \cos(0.25\xi) - 0.00027 \cos(0.33\xi)$$

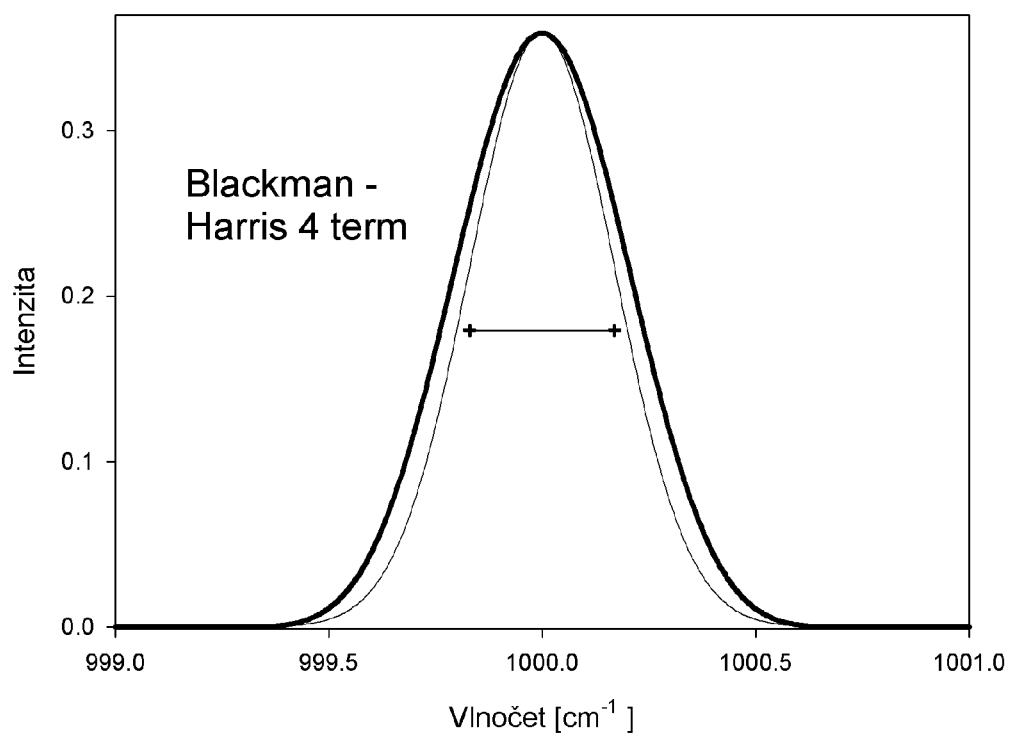
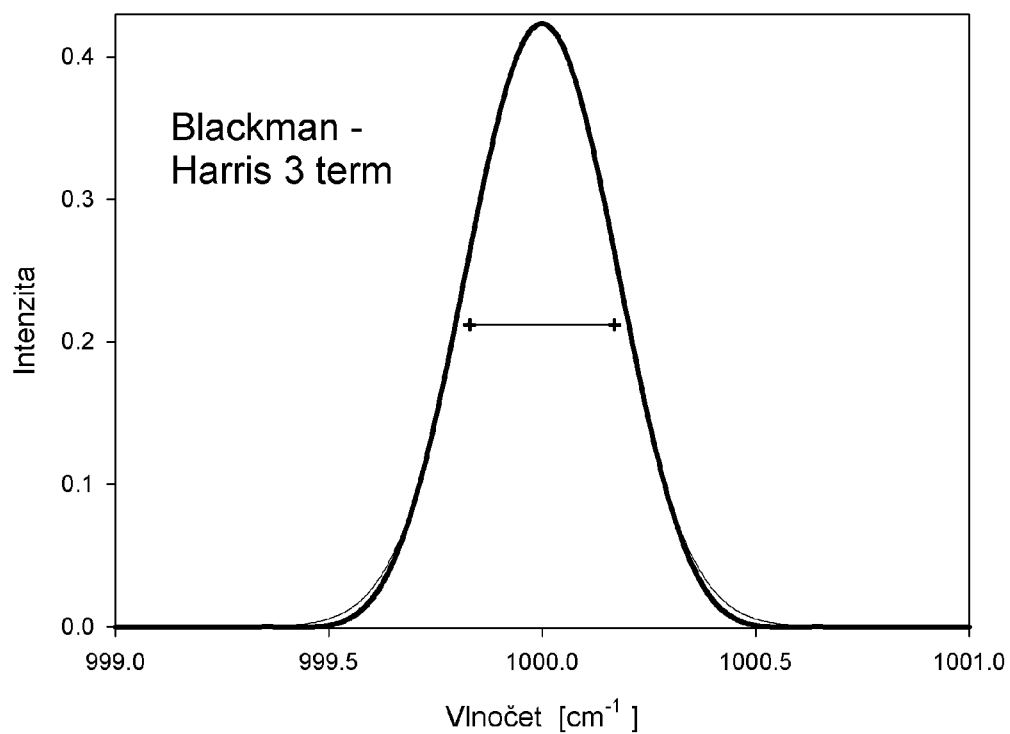
První sčítanec odpovídá ve spektru obdélníku, jehož šířka je určena argumentem ve funkci sinc a poloha středu argumentem ve funkci cos. Další dva členy odpovídají nekonečně úzkým spektrálním čarám a jejich koeficient byl zkusmo vybrán tak, aby při zvoleném rozlišení Res=2 cm<sup>-1</sup> a bez apodizace byly dostatečně intenzivní a přitom nezavinily záporné (fyzikálně nesmyslné) hodnoty ve spektru. Při volbě lepšího rozlišení bychom ovšem museli volit hodnoty menší. Podobným modelováním lze ukázat řadu dalších efektů, které se ve fourierovské spektroskopii mohou objevit (nelinearita detekce, fázové chyby, šumové charakteristiky apod.).



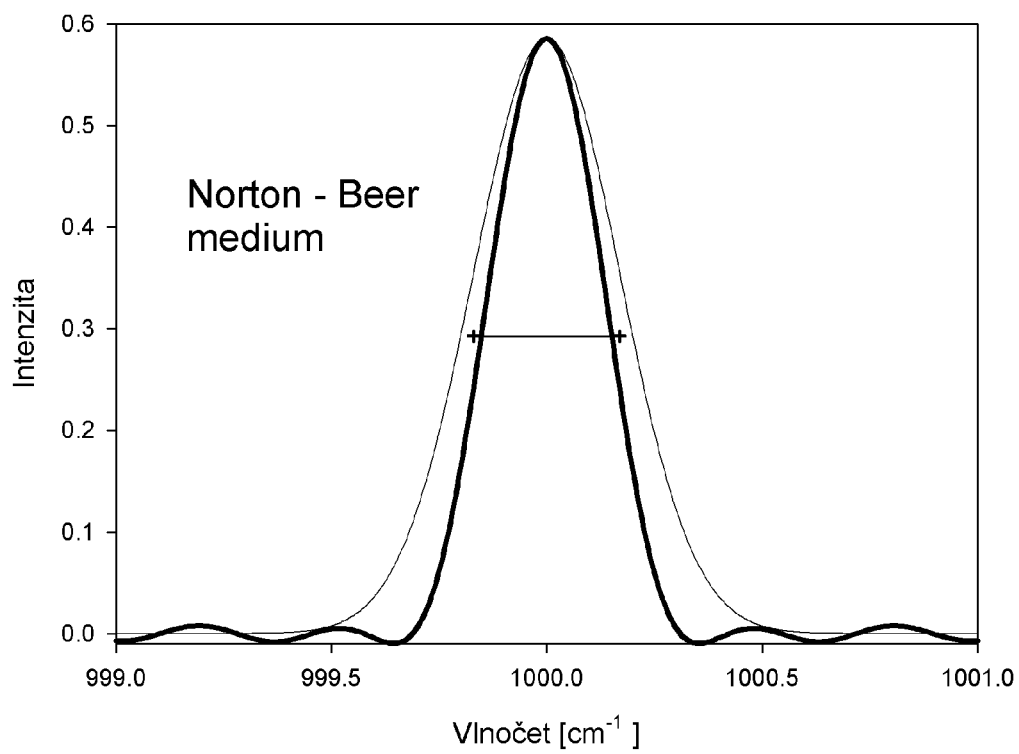
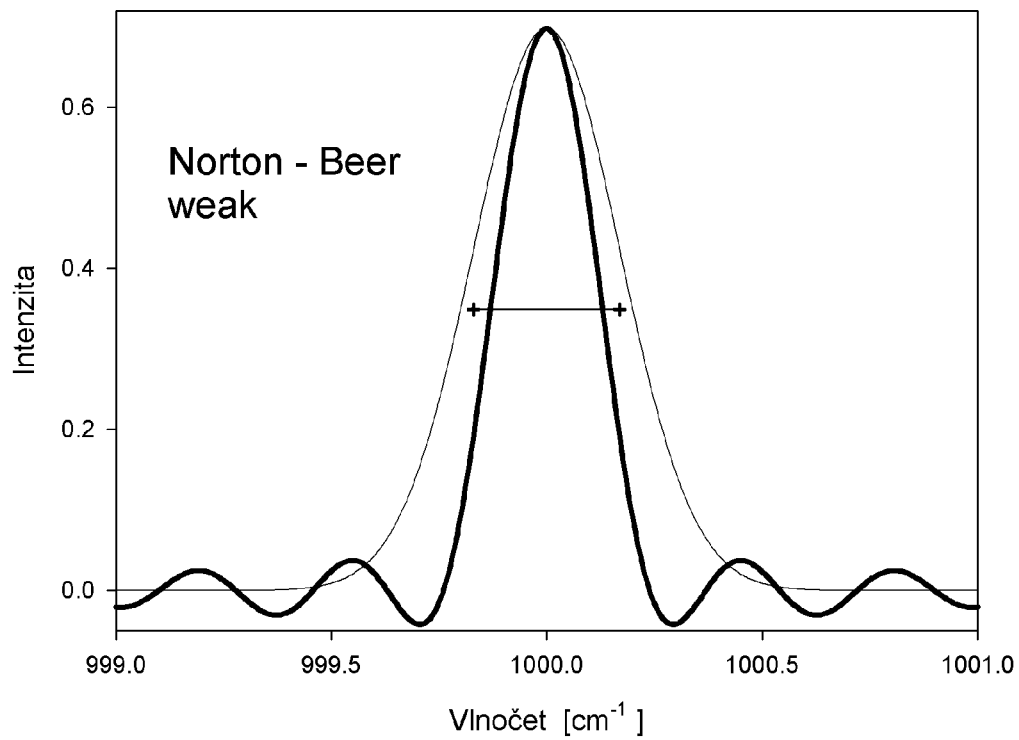
Obrázek 4.2:



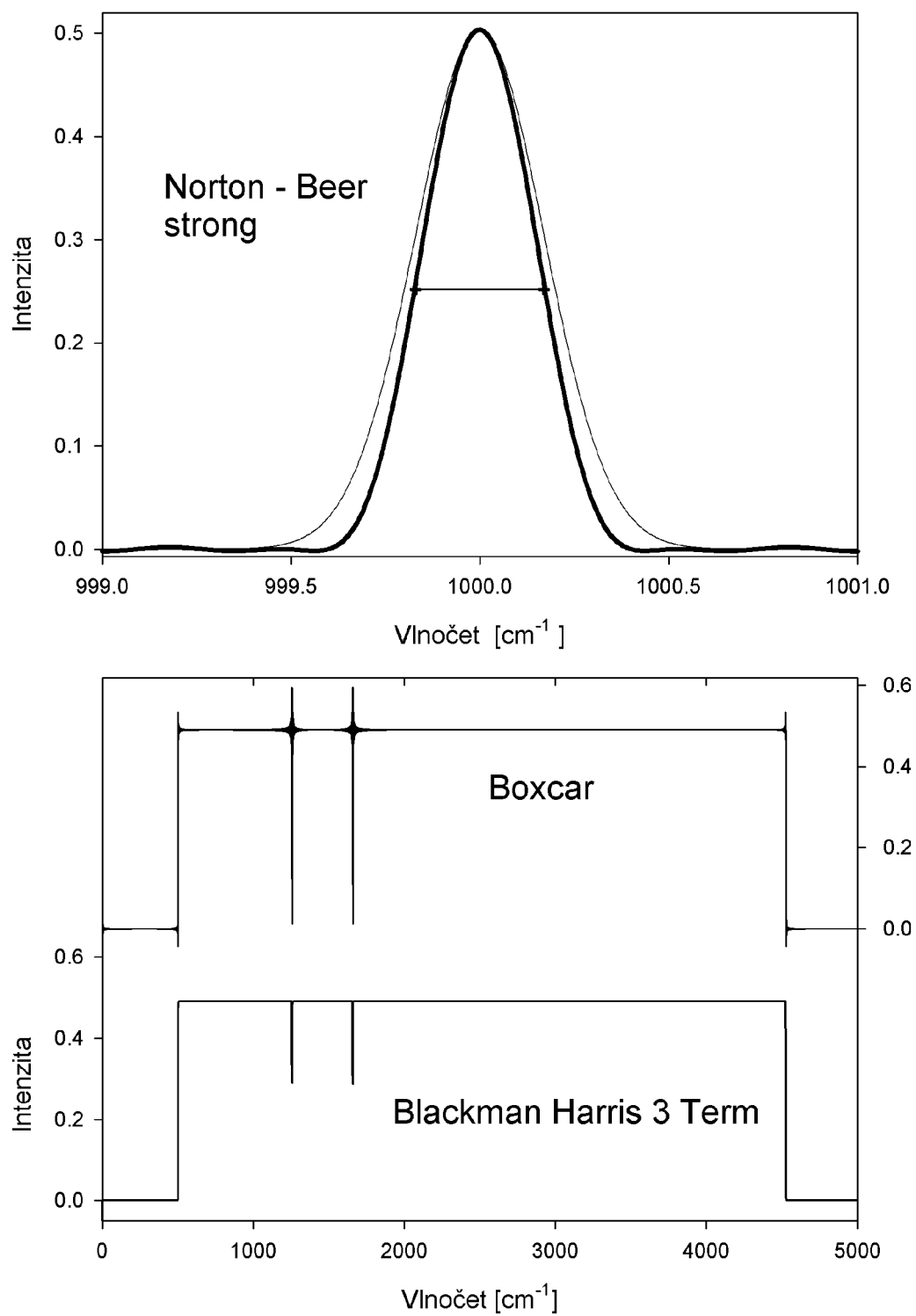
Obrázek 4.3:



Obrázek 4.4:



Obrázek 4.5:



Obrázek 4.6:

## Literatura

1. Vector 33 – User’s Manual, Bruker Optik GmbH, 1998
2. OPUS – NT spectroscopic software, reference manual, Bruker Optik GmbH, 2000
3. Guide for Infrared Spectroscopy, Bruker Optik GmbH
4. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chapman & Hall Ltd, London 1975
5. M. Horák, D. Papoušek, Infračervená spektra a struktura molekul, Academia Praha 1976
6. G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, John Wiley and Sons, 1980
7. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, 1986
8. N. B. Colthup, H. Lawrence, S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, 1990
9. H.U.Gremlich, Infrared and Raman Spectroscopy, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol B5, p.429, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994
10. R. J. Bell, Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Pres, 1972
11. J. E. Chamberlain, The Principles of Interferometric Spectroscopy, John Wiley and Sons, 1979
12. P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, John Wiley and Sons, 1986
13. S. Johnston, Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology, Ellis Horwood, 1991
14. J. Peatross, M. Ware, Physics of Light and Optics, <http://optics.byu.edu/BYUOpticsBook.pdf>

### *Volně přístupné databáze*

Plyny důležité ve fyzice a chemii atmosféry — databáze HITRAN — JAVA HITRAN ATMOSPHERIC WORKSTATION (interaktivní, vhodné i pro modelování)  
<http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>

Obrázky infračervených spekter molekul — ke stažení ve formátu .gif  
<http://riodb.ibase.aist.go.jp/riohomee.html>