

Úkol

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. Spočítejte 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 spektrum bez vzorku, určete oblasti absorpce oxidu uhličitého a vodních par v optické dráze spektrometru. Interpretujte nejvýraznější pásy absorpce CO_2 .
4. Proměřte spektra propustnosti polyetylenové a polypropylénové folie a interpretujte nejvýraznější pásy.
5. Proměřte spektra propustnosti a odrazivosti skleněné a safírové destičky. Diskutujte rozdíl mezi oběma vzorky.

Teorie

Cílem této úlohy bylo seznámit se s principy Fourierovské infračervené spektroskopie, konkrétně absorpční vibrační spektroskopie. Nejdůležitější veličinou v infračervené spektroskopii je vlnčet $\nu = \frac{1}{\lambda}$, udávaný v jednotkách cm^{-1} . Úplnější popis principů infračervené spektroskopie lze nalézt v [1], zde se omezíme pouze na informace nutné k provedení zadaných výpočtů. V zájmu plynulosti textu bude teorie nutná k popisu naměřených spekter uvedena v sekci výsledků.

Pro poměr vlnčetů různých dvouatomových molekul je

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}. \quad (1)$$

Moment setrvačnosti pro dvouatomovou molekulu otáčející se kolem osy kolmé ke spojnici atomů a procházející těžištěm je

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

kde μ je redukovaná hmotnost a r_0 je vzdálenost atomů.

Dá se ukázat platnost vztahu pro první excitovaný vibrační stav molekuly CO

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

kde R_J je energie přechodu ze stavu s rotačním kvantovým číslem J v pásu R do stavu $J + 1$, P_J energie přechodu v pásu P do stavu $J - 1$, h je Planckova konstanta a B_1 a D_1 jsou konstanty, a jeho ekvivalent pro stav základní

$$\frac{R_{J-1} - P_{J+1}}{2J + 1} = h [(2B_0 - 3D_0) - D_0(2J + 1)^2]. \quad (4)$$

Těchto vztahů lze využít k provedení lineární regrese podle předpisu

$$\frac{R_J - P_J}{2J + 1} = -hD_1(2J + 1)^2 + C_1, \quad (5)$$

respektive odpovídajícího předpisu pro základní stav. Z této regrese dostaneme hodnotu D_1 a D_0 a posléze B_1 a B_0 .

Pro konstanty B platí vztah

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}, \quad (6)$$

ze kterého je možno vyjádřit I , dosadit do vzorce (2) a tak vypočítat vzdálenost atomů v molekule.

Teplotní rozšíření absorpčních pásů dostaneme ze vztahu

$$\delta\nu_T = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT}{m} \ln 2}, \quad (7)$$

kde ν_0 je původní vlnčet, $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ rychlost světla, $k \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota a m hmotnost molekuly.

Tlakové rozšíření spočteme podle

$$\gamma = \left(\frac{T_{REF}}{T} \right)^{n_{vzduch}} [\gamma_{vzduch}(p - p_s) + \gamma_s p_s] \approx \gamma_s p, \quad (8)$$

kde jsme provedli aproximaci $T \approx T_{REF}$, $\gamma_{vzduch} = 0$, $p_s = p$ pro čistý plyn. Hodnota $\gamma_s = 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Výsledky

Měření probíhala s pomocí spektrometru *Vector33* od firmy *Bruker*.

Úkol 1

Pomocí spektrometru při rozlišení $0,35 \text{ cm}^{-1}$ bylo proměřeno rotačně-vibrační absorpční spektrum oxidu uhelnatého ve spektrální oblasti $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$. Naměřené spektrum přiblížené na oblast obsahující spektrum OH je zobrazeno v grafu v příloze 1.

Úkol 2

Uvažujeme-li $\nu_0 = 2145 \text{ cm}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$ a $m = 28 \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg} = 46,76 \times 10^{-26} \text{ kg}$, vychází teplotní roztažení absorpčních pásů

$$\delta\nu_T \approx 0,0016 \text{ cm}^{-1},$$

což s naším rozlišením nelze naměřit.

Tlak plynu CO při měření činil 7 mbar. S touto hodnotou můžeme vypočítat tlakové rozšíření absorpčních pásů

$$\gamma \approx 0,7 \text{ cm}^{-1}.$$

Tato hodnota je rozlišitelná, pásy se tedy nejeví jako bodové.

Redukovaná hmotnost isotopomeru $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ je $\mu_{12,16} \doteq 6,857m_n\text{kg}$ a isotopomeru $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ $\mu_{13,16} \doteq 7,172m_n\text{kg}$. Uvažujeme-li $\nu_{12,16} = 2145\text{cm}^{-1}$, je podle vztahu (1)

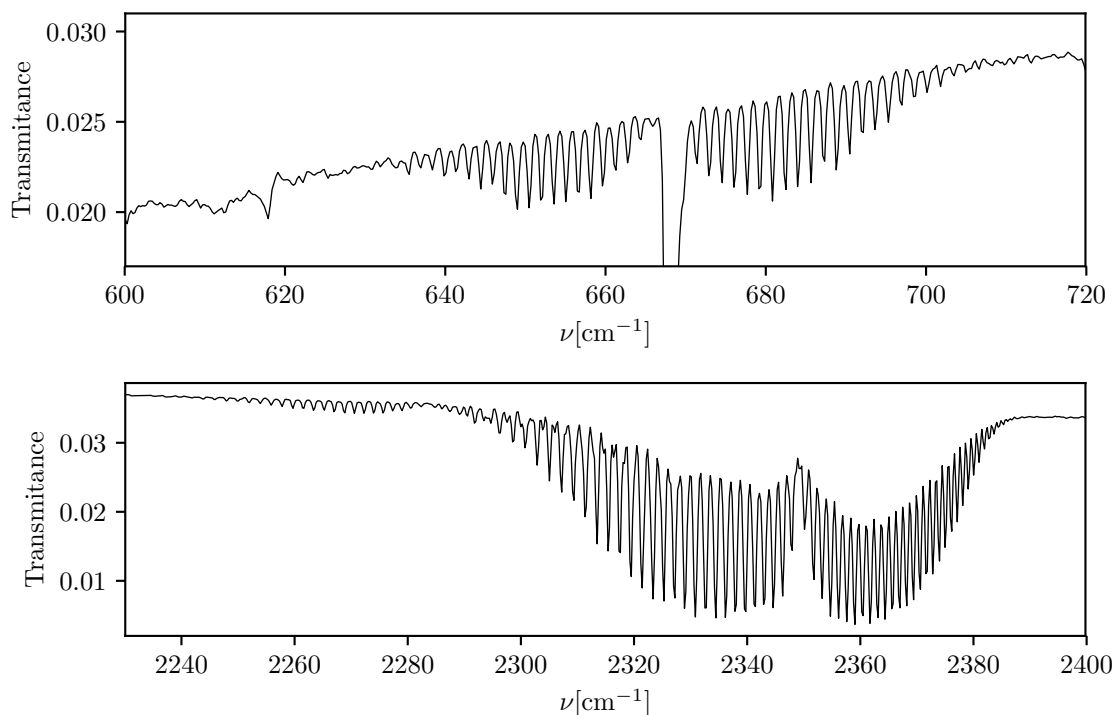
$$\nu_{13,16} = 2097\text{cm}^{-1},$$

což je rozlišitelné.

Úkol 3

V příloze 2 je v grafu vyneseno spektrum vzduchu. Měření probíhalo při rozlišení $0,35\text{cm}^{-1}$ v rozsahu $500 - 4500\text{cm}^{-1}$.

V oblasti $1300 - 2000\text{cm}^{-1}$ a $3500 - 4000\text{cm}^{-1}$ můžeme vidět vibrační spektrum vzdušné vlhkosti. V první oblasti je spektrum způsobeno deformačními vibracemi, tedy vibracemi vznikajícími změnou úhlu vodních molekul, v druhé oblasti za spektrum mohou valenční vibrace, tedy ty, při kterých se mění vzdálenost molekul. Vzdálenosti mezi jednotlivými pásy jsou příliš jemné, při použitím rozlišení je v každém binu efektivně integrováno několik pásů. V oblasti kolem 670cm^{-1} a 2350cm^{-1} vidíme spektrum CO_2 , přibližné v grafu 1. V oblasti $2260 - 2280\text{cm}^{-1}$ vidíme pravděpodobně jiný isotopomer CO_2 .



Obrázek 1: Dvě přiblížení grafu spektra vzduchu (příloha 2)

Úkol 4

Jako další bylo změřeno spektrum polyetylenové a polypropylenové folie a igelitového sáčku. Měření probíhalo při rozlišení 2cm^{-1} . Grafy lze nalézt v příloze 3. Protože polyetylén má

jednodušší strukturu, má zároveň i méně členité spektrum, proto se dá s jistotou říci, že vzorek 1 byla polypropylénová folie, vzorek 2 polyetylénová a igelitový sáček také. Na týchž místech jako ve spektru vzduchu jsou zřejmá spektra vzdušné vlhkosti. V prvním úseku spektra do 700 cm^{-1} je ve spektru vidět interferenční obrazec vznikající interferencí na tenké vrstvě.

Úkol 5

Za použití stejného rozlišení jako v úkolu 4 byly změřeny spektra safírové a skleněné destičky, znázorněné v grafech v příloze 4. Před samotným měřením bylo změřeno spektrum pozadí v odrazu zlatého zrcadla. Kromě opět přítomných spekter vzdušné vlhkosti lze především poukázat na velmi hladký charakter spektra safíru oproti pomaleji a chaotičtěji vzrůstající závislosti transmitance skla. To je dáno pravděpodobně především skutečností, že safírová destička má formu krystalu zatímco sklo je amorfní. Opět je v grafech snadno vidět interferenční obrazec interference na tenké vrstvě.

Následně se proměřilo odrazové spektrum těchto materiálů, které ukazují grafy v příloze 5. Jak se dá očekávat, mají tato spektra do jisté míry obrácený průběh vůči vůči spektrům předešlým. Kromě opět přítomné vlhkosti a interferenčního obrazce je možné všimnout si, že naměřené spektrum safíru a v menší míře i skla splňuje teoretickou předpověď Drudeho modelu na obrázku 1.4 vlevo dole ve studijním textu [1].

Diskuse

Jelikož nebyla během úlohy měřena teplota v místnosti, vlnčet ν_0 není ve skutečnosti lokalizován v jednom místě a nejsou jasné chyby ostatních zadaných hodnot, slouží hodnoty vypočítané v úloze 2 kromě isotopomeru $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ $\mu_{13,16}$ spíše jako orientační s přesností jedné platné cifry.

Vzhledem k povaze úkolu 3 až 5 byla diskuse provedena už v sekci výsledků.

Závěr

Zatímco teplotní roztažení absorpčních pásů není při použitém rozlišení znatelné, plynové rozšíření s hodnotou

$$\gamma \approx 0,7\text{ cm}^{-1}$$

poznat lze.

Poloha spektra isotopomeru $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ vychází rozlišitelně,

$$\nu_{13,16} = 2097\text{ cm}^{-1}.$$

Byly změřeny a popsány spektra vzduchu, dvou plastových materiálů a skleněné a safírové destičky. Z naměřených spekter vyplynulo, že plastový vzorek 1 je polypropylénová fólie zatímco vzorek 2 a 3 je fólie polyetylénové.

Reference

- [1] Studijní text “Infračervená spektroskopie”, dostupný z
https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_420.pdf,
30. 10. 2018