

## Pracovní úkol:

1. Z rotačně - vibračního spektra oxidu uhelnatého určete rozměr jeho molekuly.
2. Porovnejte charakter jednotlivých absorpčních pásů oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodních par.
3. Určete, která folie je polyetylenová a která polypropylenová.
4. Proměřte propustnost a odrazivost skleněné destičky, případně dalších vzorků ( safíru), které budou k dispozici.

## Teorie:

Infračervená spektroskopie je založena na interakci oscilujícího elektromagnetického pole s molekulami ( popř. strukturálními skupinami látky) a absorpce energie pole může nastat pouze při změně elektrického dipólového momentu molekuly při změně vibračního stavu a v případě, že se frekvence vibrací molekuly a pole shodují.

Infračervená spektroskopie tedy měří přechodové energie mezi rotačními, vibračními a deformačními stavy. Molekula absorbuje foton o určité energii a o tuto energii změní svůj stav. V případě vibračně-rotálních přechodů se k energii fotonu přidává část rotační energie na přechod na vibračně-excitovaný stav, nebo naopak absorbovaná energie z fotonu je použita ke zvýšení vibračního i rotačního stavu. Tím vznikne několik skupin peaků. Obálka skupiny peaků znázorňuje rozložení jednotlivých rotačních stavů a závisí tedy na Boltzmanově rozdělení (na energii stavů, jejich degeneraci a teplotě). Tvar obálky je určen vztahem:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{E_j - E_o}{kT}} \quad (1)$$

Pásky ve skupině lze očíslovat pomocí čísla J, které souvisí s kvantováním momentu hybnosti. Nižší vlnočty od středu ke kraji v pásu P číslujeme od 1 a vyšší vlnočty od středu ke kraji v pásu R od 0 pro molekulu CO. Pás Q v případě CO chybí, protože k příslušným změnám rotačního kvantového čísla zde nedochází. Energie jednotlivých přechodů P<sub>J</sub> (nižší vlnočty) a R<sub>J</sub> (vyšší vlnočty) získáme podle vztahu ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s):

$$E = h c \nu \quad (2)$$

Uvažujeme-li závislost

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

jako funkci  $(2J + 1)^2$  a proložíme-li ji přímkou, můžeme získat parametry  $D_1$  a  $B_1$  popisující excitovaný stav molekuly. Stejně tak ze závislosti

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

získáme parametry základního stavu molekuly. Z parametru B pak určíme moment setrvačnosti molekuly  $I$ :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (5)$$

a z toho pak rozměr molekuly  $r_o$ :

$$I = \mu \cdot r_o^2, \quad (6)$$

$$\text{kde } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

U organických látek vidíme jen vibrační a deformační pásy, protože se neměří v plynném stavu a jejich molekuly tedy nerotují. Zpracovávají se tak, že se v jejich spektrech hledají vibrace jejich charakteristických skupin atomů.

U většiny látek se měří infračervené spektrum v propustnosti, u některých látek to však není možné, protože příliš absorbují, měří se tedy spektrum v odrazivosti. Tady jsou ale absorpční pásy poněkud posunuty a jsou jinak intenzivní.

## Výsledky měření :

1.

Proměřila jsem spektrum CO . Toto spektrum bylo porovnáno s pozadím vzduchu. Při měření CO byl pak vzduch nádobkou s CO odstraněn z dráhy paprsku, proto byly z naměřeného spektra odečteny pásy molekul ve vzduchu-ve spektru vznikly záporné peaky. Uvažovala jsem pouze peaky odpovídající přechodům CO ( obr.1). Ze změřeného spektra CO jsem vybrala peaky odpovídající vibračně-rotacním přechodům (spektrum obsahovalo i další peaky s mnohem menší intenzitou) a přiřadila k nim odpovídající čísla J . Chyba určení vlnočtu je  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ . Navíc PC je schopen zpracovat  $I(\delta)$  jen v diskretních hodnotách  $\delta$ , proto obálková křivka sice odpovídá vztahu (1), ale jsou tam viditelné odchylky od ní.

Z naměřených vlnočtů jsem určila podle (2) hodnoty  $P_J$  a  $R_J$ . Nižší vlnočty od středu ke kraji v pásu P číslujeme J od 1 a vyšší vlnočty od středu ke kraji v pásu R od 0 pro molekulu CO. Pás Q v případě CO chybí, protože k příslušným změnám rotačního kvantového čísla zde nedochází.

Naměřené hodnoty a příslušné hodnoty levých stran rovnic (3) a (4) uvádím v tabulce 1. Do grafu 1 jsem vynesla závislosti levých stran rovnic (3) a (4) na  $(2J + 1)^2$ .

Obě závislosti jsme proložila přímkou a provedla na ně lineární regresi typu  $f(x) = a + bx$ . Všechny uvedené chyby jsou chyby statistické určené programem Micronal Origin.

Pro závislost typu (3) jsem dostala pro excitovaný stav molekuly CO tyto koeficienty:

$$a = (114436 \pm 498) \cdot 10^7$$

$$b = -(267968 \pm 47362).$$

Porovnáním se vztahem (3) dostávám :

$$D_1 = -b = (267968 \pm 47362)$$

$$B_1 = \frac{1}{2} (a + 3D_1) = (57218 \pm 2490) \cdot 10^6$$

$$\text{Ze vztahů (5) a (6) dostávám } \underline{r_1} = \sqrt{\frac{h(m_C + m_O)}{4\pi B_1 m_C m_O}} = \underline{(1,135 \pm 0,022) \cdot 10^{-10} \text{m.}}$$

Podobně pro závislost podle vztahu (4) dostávám pro základní stav molekuly CO tyto výsledky:

$$a = (115484 \pm 509) \cdot 10^7$$

$$b = -(273201 \pm 48412).$$

Porovnáním se vztahem (4) dostávám :

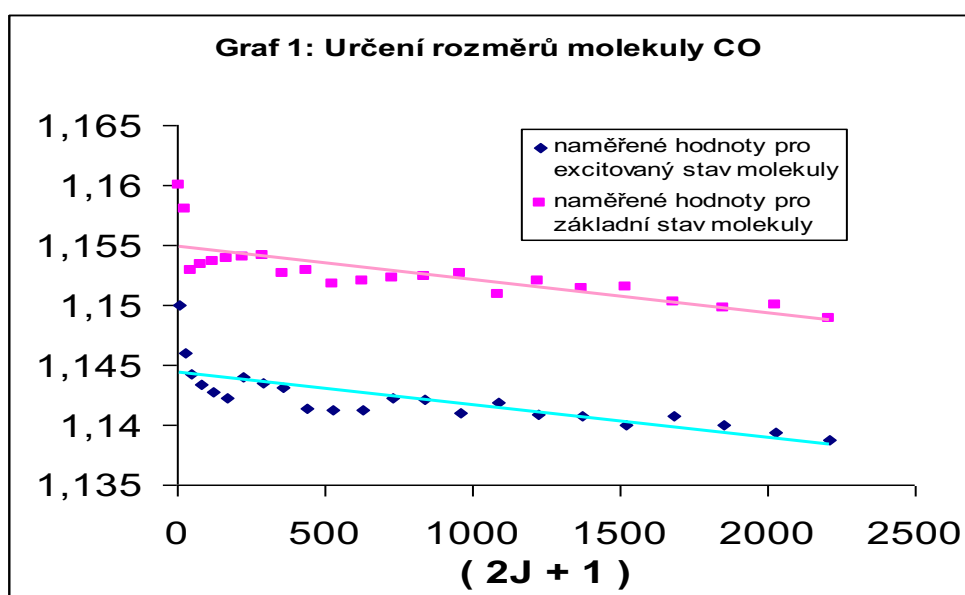
$$D_0 = -b = (273201 \pm 48412)$$

$$B_0 = \frac{1}{2} (a + 3D_0) = (57742 \pm 2545) \cdot 10^6$$

$$\underline{r_0} = \underline{(1,129 \pm 0,021) \cdot 10^{-10} \text{m.}}$$

J	$\nu_P$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_R$ [cm <sup>-1</sup> ]	$P/h \cdot 10^{13}$ [s <sup>-2</sup> ]	$R/h \cdot 10^{13}$ [s <sup>-2</sup> ]	$(\frac{R_J - P_J}{2J+1}) / h$ $10^{11}$ [s <sup>-2</sup> ]	$(\frac{R_{J-1} - P_{J+1}}{2J+1}) / h$ $10^{11}$ [s <sup>-2</sup> ]
0		2147,3		6,4419		
1	2139,6	2151,1	6,4188	6,4533	1,1500	1,1600
2	2135,7	2154,8	6,4071	6,4644	1,1460	1,1580
3	2131,8	2158,5	6,3954	6,4755	1,1443	1,1529
4	2127,9	2162,2	6,3837	6,4866	1,1433	1,1533
5	2123,9	2165,8	6,3717	6,4974	1,1427	1,1536
6	2119,9	2169,4	6,3597	6,5082	1,1423	1,1538
7	2115,8	2173,0	6,3474	6,5190	1,1440	1,1540
8	2111,7	2176,5	6,3351	6,5295	1,1435	1,1541
9	2107,6	2180,0	6,3228	6,5400	1,1432	1,1526
10	2103,5	2183,4	6,3105	6,5502	1,1414	1,1529
11	2099,3	2186,8	6,2979	6,5604	1,1413	1,1517
12	2095,1	2190,2	6,2853	6,5706	1,1412	1,1520
13	2090,8	2193,6	6,2724	6,5808	1,1422	1,1522
14	2086,5	2196,9	6,2595	6,5907	1,1421	1,1524
15	2082,2	2200,1	6,2466	6,6003	1,1410	1,1526
16	2077,8	2203,4	6,2334	6,6102	1,1418	1,1509
17	2073,5	2206,6	6,2205	6,6198	1,1409	1,1520
18	2069,0	2209,7	6,2070	6,6291	1,1408	1,1514
19	2064,6	2212,8	6,1938	6,6384	1,1400	1,1515
20	2060,0	2215,9	6,1800	6,6477	1,1407	1,1502
21	2055,6	2219,0	6,1668	6,6570	1,1400	1,1498
22	2051,1	2222,0	6,1533	6,6660	1,1393	1,1500
23	2046,5	2224,9	6,1395	6,6747	1,1387	1,1489
24	2041,9		6,1260			

Tabulka 1: Spektrum CO



2.

Dále bylo proměřeno spektrum vzduchu. Nejdříve jsme proměřili závislost detekovaného střídavého signálu na dráhovém rozdílu (šlo o vzdálenost zrcátek). Šlo o závislost tvaru:

kteřá byla lehce aperiodická (nemáme ideálně bodový detektor apod.). Silná postranní falešná maxima vzniklá kvůli konečné dráze zrcátek byla potlačena postupem zvaným apodizace (apodizačních funkcí je několik typů). Na tohle byla provedena fourierova transformace s využitím vztahu  $I(\nu) = \int B(\nu) d\nu$ . Výsledek je zakreslen na obr.2. Podle Wienova posunovacího zákona ve tvaru  $\lambda T = \text{konst}$  očekáváme maxima okolo  $2,5\mu\text{m}$ , což odpovídá  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Srovnáváme se Sluncem, které má teplotu okolo  $6000\text{K}$  a vyzařuje na  $600\text{nm}$ , náš zdroj má teplotu okolo  $1500\text{K}$ ). Chemici však často měří okolo  $8-10\mu\text{m}$ , proto je přístroj uzpůsoben tak, aby maximum bylo v tomto místě.

Zatímco CO má poměrně úzký shluk vibračně-rotačních pásů, tak u  $\text{CO}_2$  (který je těžší) jsou rotační pásy blíže u sebe a hůře rozlišitelné (nahore jsou víc oříznuty). Na obr.2 se vyskytuje pás vzniklý díky asymetrickým kmitům molekuly v oblasti okolo  $2400\text{cm}^{-1}$ . V oblasti okolo  $670\text{ cm}^{-1}$  je pás Q výrazný (jedná se zde o nelineární kmity). Za naměřené spektrum v oblasti okolo  $1500\text{ cm}^{-1}$  je zodpovědná nelineární molekula vody, která je poměrně komplikovaná. Pásky vody jsou velmi široké, vibračně- i deformačně-rotací.

3.

Byly změřeny spektra 3folií- tlusté polyetylenové (obr.4) a polypropylenové (obr.3) a mikrotenového sáčku (obr.5). Nejdříve byl proměřen signál bez vzorku (pozadí), pak až vzorky (bylo použito 30skenu, které byly zprůměrnovány).

Polypropylen obsahující skupinu  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n-$  měl ve spektru oproti polyetylenu, který obsahuje skupinu  $(-\text{CH}_2)_n-$ , navíc pásy pocházející od skupiny  $\text{CH}_3$ -dobře viditelné jsou ty v deformační oblasti okolo  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Skupina CH se ve spektru příliš neprojeví. V obou případech jsou okolo  $1470\text{ cm}^{-1}$  vidět tzv. nůžky a v oblasti okolo  $2800\text{ cm}^{-1}$  valenční kmity (symetrické a antisymetrické). Mikrotenový sáček byl identifikován jako polyetylen. Vzhledem k tomu, že se jedná o tenčí vzorek, je možné pozorovat rozštěpení u valenčních kmitů- symetrické jsou v oblasti  $2850\text{ cm}^{-1}$  a antisymetrické přes  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

4.

Byla proměřeno propustnost a odrazivost skla (Obr.6) a dalšího vzorku- safíru (Obr.7). Na obr. 6 je možné pozorovat zejména na kraji drobné interference na skle (jsou tam OH skupiny jako příměs). Sklo je tvořeno zejména  $\text{SiO}_2$  – je zde výraznější nábojové rozdělení, absorpční pás v propustnosti je intenzivnější než v odrazivosti. U safíru, což je krystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jsou oba absorpční pásy srovnatelně intenzivní díky tomu, že v tomto krystalu je uspořádání na dálku.

## Diskuze:

Chyby měření vibračně-rotčního spektra CO byly způsobeny především nedostatečným rozlišením spektrometru, který není primárně určen pro měření plynů ( rotačních spekter). Došlo tak k určitému ovlivnění naměřených hodnot poloh i intenzit peaků. Tuto chybu nedokážu však přesně odhadnout, u změřených rozměrů molekuly CO uvádím pouze chybu statistickou určenou programem Micronal Origin. Rozměr molekuly CO je podle očekávání větší v excitovaném stavu.

## Závěr:

Určila jsem rozměr molekuly CO v základním a excitovaném stavu:

$$r_1 = (1,135 \pm 0,022) \cdot 10^{-10} \text{m}$$

$$r_0 = (1,129 \pm 0,021) \cdot 10^{-10} \text{m}$$

CO má jen relativně úzký shluk vibračně-rotčních pásů, chybí pás Q. Pásky CO<sub>2</sub> jsou také relativně úzké, ale už se objevily i pásy deformací molekuly (změny vazebního úhlu). Pásky vody ve vzduchu jsou oproti nim velmi široké, vibračně- i deformačně-rotční. Mají vyšší vlnočety, protože atomy v molekule H<sub>2</sub>O jsou lehčí.

Poměřila jsem spektra popypropylenové a polyetylenové folie. Mikrotenový sáček jsem určila jako polyetylenový (nemá ve spektru pásy skupiny CH<sub>3</sub>).

Sklo absorbuje okolo 1000 cm<sup>-1</sup>. Absorpční pás v propustnosti byl mnohem výraznější než v odrazivosti. U safíru (absorpce kolem 700 cm<sup>-1</sup>) byly absorpční pásy v propustnosti a v odrazivosti srovnatelně intenzivní.

## Literatura :

[1] studijní text k úloze A20 ( na <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp>)