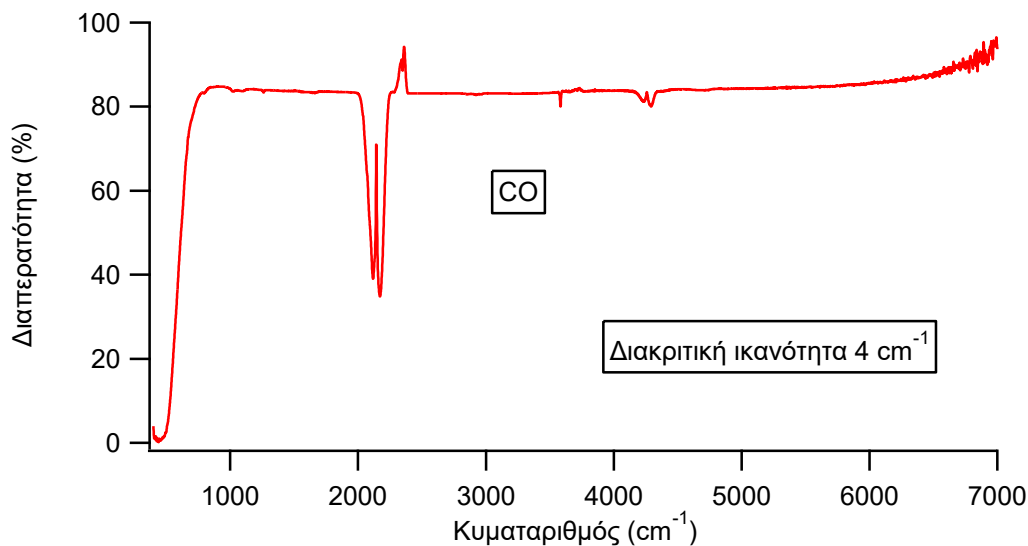


## Οδηγίες κατανοήσεως και επεξεργασίας φάσματος υπέρυθρου του CO

Σε κυψελίδα αερίων οπτικής διαδρομής 10 cm, με παράθυρα στερεού NaCl τοποθετείται ποσότητα CO σε πίεση μικρότερη της ατμοσφαιρικής. Πριν την τοποθέτηση της κυψελίδας στην πορεία της φωτεινής δέσμης, καταγράφεται φάσμα υποβάθρου του οργάνου το οποίο διαμορφώνεται από την μορφή του φάσματος εκπομπής της λυχνίας, από την ευαισθησία του ανιχνευτή σε όλο το διάστημα της καταγραφής και την παρουσία αερίων της ατμόσφαιρας στην οπτική διαδρομή της φωτεινής δέσμης, από την πηγή μέχρι τον ανιχνευτή. Μετά καταγράφεται το φάσμα του δείγματος όλης της περιοχής λειτουργίας του οργάνου. Καθότι πρόκειται για όργανο με μετασχηματισμό Φουριέ, η ταχύτητα σαρώσεως αυξάνεται με την βελτίωση της διακριτικής ικανότητας της καταγραφής. Για τον ίδιο αριθμό σαρώσεων το φάσμα του Σχήματος 3 (με υψηλή διακριτική ικανότητα  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ ) χρειάζεται δεκαπλάσιο χρόνο καταγραφής από το φάσμα του Σχήματος 1 (με χαμηλή διακριτική ικανότητα  $4 \text{ cm}^{-1}$ ).

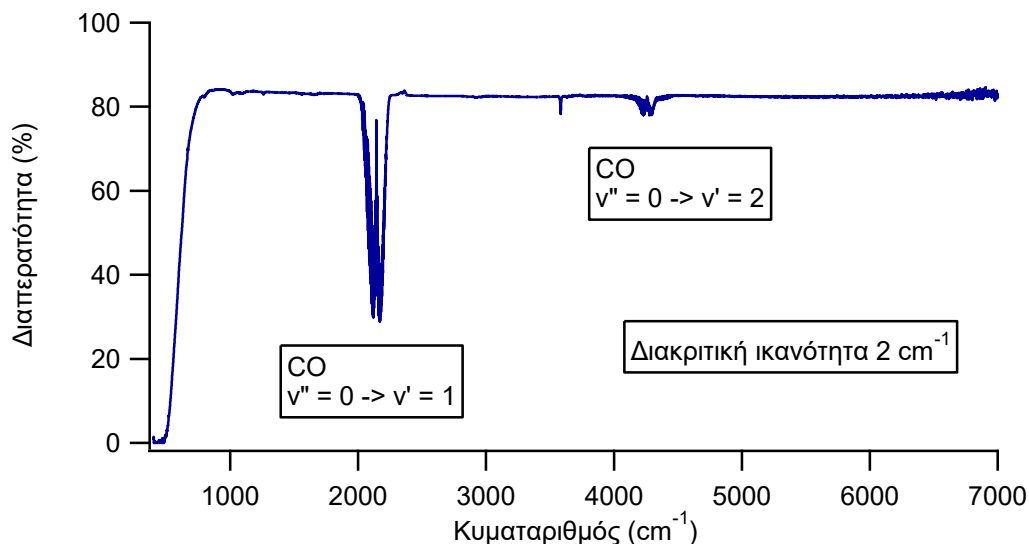
Στα όργανα με μετασχηματισμό Fourier η πηγή εκπέμπει δέσμη πολυχρωματικού φωτός της κατάλληλης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η δέσμη πριν φτάσει στον ανιχνευτή περνά από τον αναλυτή Fourier και το δείγμα. Στο δείγμα μειώνεται η ένταση φωτονίων τα οποία απορροφώνται από το δείγμα. Στον αναλυτή η δέσμη διαχωρίζεται σε 2 ισοδύναμες οι οποίες ακολουθούν διαφορετικού μήκους διαδρομές πριν επανενωθούν. Κάθε συνιστώσα συχνότητα της δέσμης ανάλογα με το μήκος κύματός της και με την διαφορά δρόμων των δύο δεσμών υφίσταται εποικοδομητική ή καταστροφική συμβολή μετά την διέλευση μέσα από τον αναλυτή. Αυτή η διαδικασία συνιστά τον μετασχηματισμό Φουριέ. Η πρωτογενής πληροφορία που προκύπτει είναι ένταση ακτινοβολίας συναρτήσεως διαφοράς δρόμων των δύο δεσμών. Για να ανακτηθεί το γνωστό φάσμα διαπερατότητας απαιτείται αντίστροφος μετασχηματισμός Φουριέ. Αυτός πραγματοποιείται ταχύτατα μέσω υπολογιστή. Συνήθως ο χειριστής του οργάνου βλέπει μόνο το επεξεργασμένο φάσμα. Αυτό προκύπτει μετά την εκτέλεση του αντίστροφου μετασχηματισμού και την αφαίρεση του φάσματος υποβάθρου



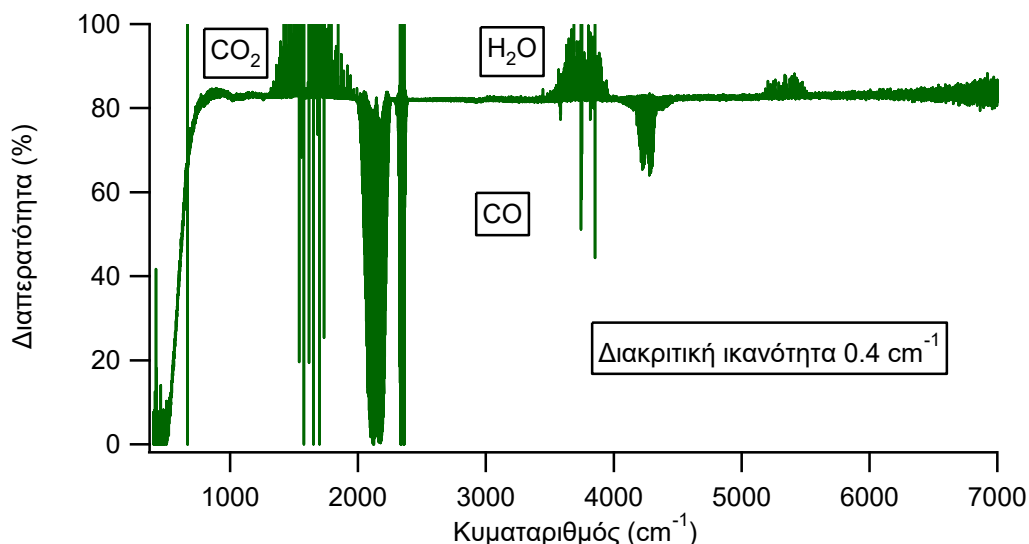
Σχήμα 1. Φάσμα CO στην υπέρυθη περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων χαμηλής αναλύσεως. Διακρίνονται δύο δονητικές ταινίες (συντονισμού και πρώτη υπέρτονη) και δύο κλάδοι (P και R) σε κάθε ταινία χωρίς να διακρίνεται η περιστροφική υφή τους.

Βάσει των κανόνων επιλογής υπέρυθρης φασματοσκοπίας οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται αφορούν δονητικές διεγέρσεις μεταξύ διαδοχικών δονητικών καταστάσεων ενός μορίου. Με μικρότερη πιθανότητα παρατηρούνται υπέρτονες μεταπτώσεις μεταξύ μη διαδοχικών δονητικών καταστάσεων. Η απορρόφηση φωτονίου προκαλεί αύξηση της δονητικής ενέργειας, αλλά και μεταβολή της περιστροφικής ενέργειας του μορίου. Η ακριβής θέση στην οποία απορροφά ένα μόριο εξαρτάται από την τιμή του κβαντικού αριθμού περιστροφής  $J$ . Καθότι ένα μόριο μπορεί να έχει μεγάλο εύρος τιμών

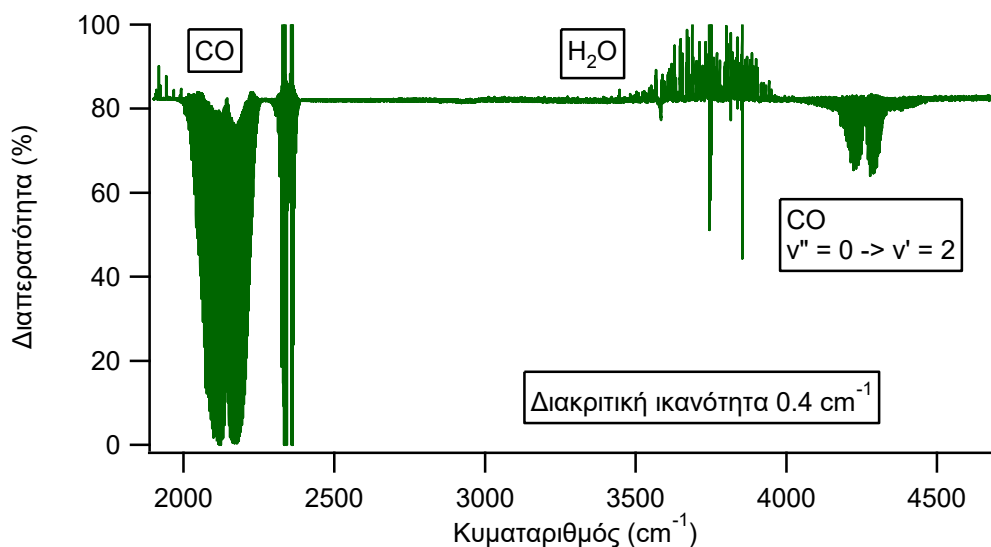
στο  $J$ , δεν απορροφούν όλα τα μόρια στην ίδια θέση και οι δονητικές μεταπτώσεις εμφανίζονται ως ταινίες με κάποιο εύρος. Με επαρκή διακριτική ικανότητα είναι δυνατό να διαχωριστούν οι μεταπτώσεις που αφορούν μόρια διαφορετικού  $J$ . Έτσι, από το φάσμα του Σχήματος 1 όπου διακρίνονται η κύρια (λεγόμενη συντονισμού) και η υπέρτονη ταινία χωρίς δυνατότητα διακρίσεως των μορίων διαφορετικού  $J$ , περνούμε στο Σήμα 2 με ενδιάμεση διακριτική ικανότητα και φτάνουμε στο Φάσμα του Σχήματος 3 που έχει καταγραφεί με την υψηλότερη διακριτική ικανότητα που διαθέτει το όργανο του εργαστηρίου Jasco FT/IR 4700. Εδώ, οι σκιασμένες περιοχές στην πραγματικότητα είναι περιοχές πυκνής μεταβολής εντάσεως του σήματος. Για να αντιληφθούμε την μορφή του φάσματος απαιτείται ανάπτυξη της κλίμακας.



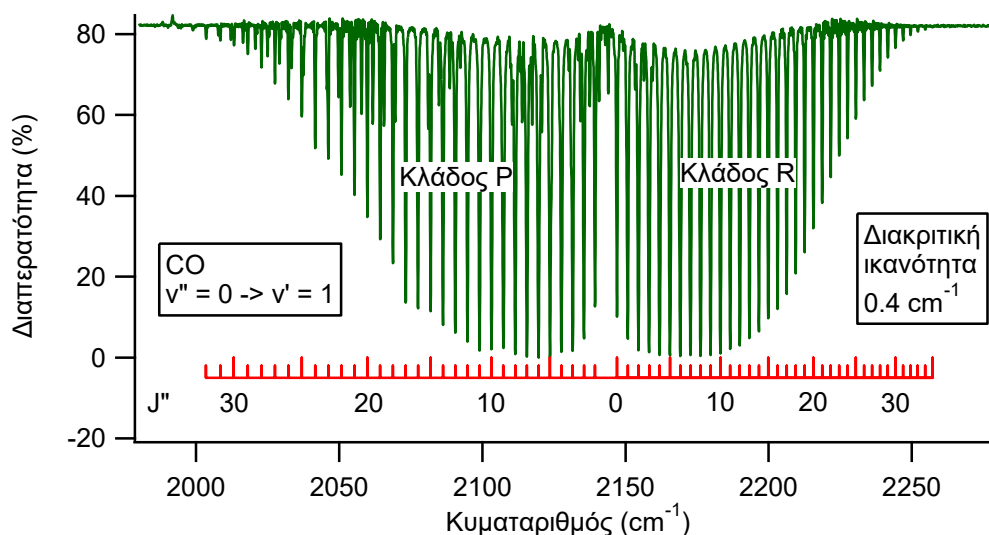
Σχήμα 2. Φάσμα CO με λίγο καλύτερη ανάλυση από το φάσμα του Σχήματος 1. Ακόμη δεν διακρίνεται η περιστροφική υφή των κλάδων.



Σχήμα 3. Φάσμα CO υψηλής ανάλυσης. Λόγω των μεγάλων απορροφήσεων του υποβάθρου (δηλ των μορίων του αέρα) παρατηρούνται πολλά παράσιτα, είτε με θετική είτε αρνητική διαπερατότητα.



Σχήμα 4. Απόσπασμα του φάσματος του Σχήματος 3. Παρατηρείται, αλλά δεν διακρίνεται στην εκτύπωση η περιστροφική υφή των κλάδων.



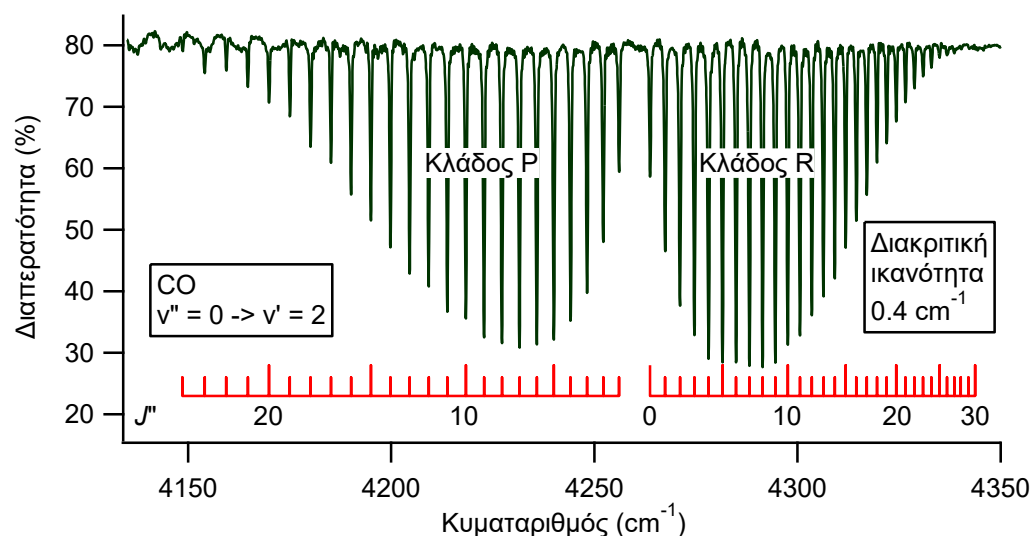
Σχήμα 5. Η θεμελιώδης δονητική ταινία του CO με αναγραφή των τιμών του κβαντικού αριθμού  $J''$  για τις μεταπτώσεις των κλάδων P και R.

Στα Σχήματα 5 και 6 έχουμε πλήρη ανάπτυξη της περιστροφικής υφής και ταυτοποίηση των κορυφών ανάλογα με την τιμή του κβαντικού αριθμού περιστροφής των μορίων πριν την απορρόφηση των φωτονίων  $J''$ .

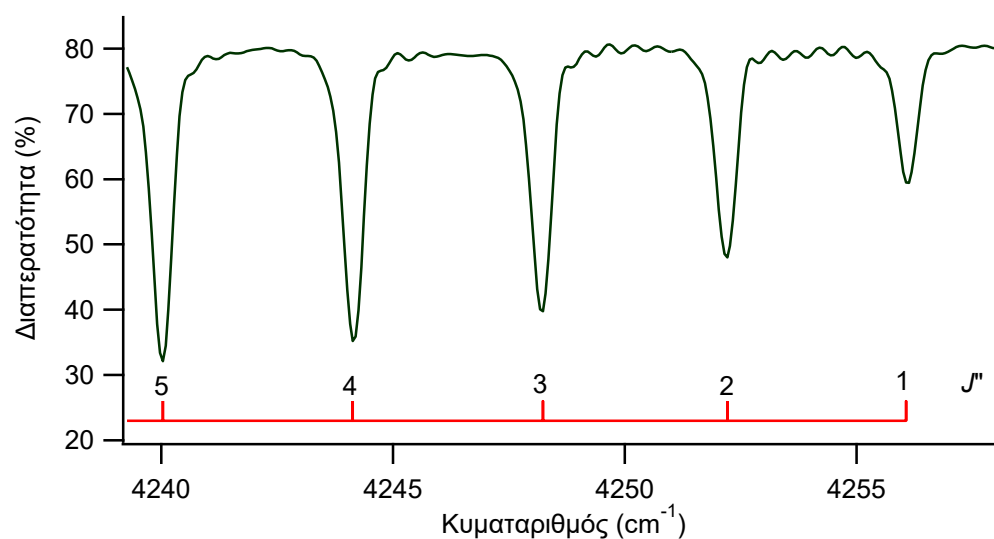
### Επεξεργασία μετρήσεων

Σας διαβιβάζεται αρχείο με τα πλήρη δεδομένα ενός φάσματος του μονοξειδίου του άνθρακα. Θα το ανοίξετε με Excel ή άλλο πρόγραμμα επεξεργασίας αριθμών. Θα δημιουργήσετε διάγραμμα με το φάσμα ολόκληρο. Μετά θα επιλέξετε μια από τις δύο δονητικές ταινίες, την θεμελιώδη ή την υπέρτονη και θα δημιουργήσετε διάγραμμα με αυτό το τμήμα του φάσματος μόνο. Αναπτύσσοντας αυτό το φάσμα σε ακόμη λεπτομερέστερα τμήματα, θα καταγράψετε τις θέσεις όλων των κορυφών (τιμές κυματαριθμών) είτε στο διάστημα  $2000\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$ , είτε στο διάστημα  $4150\text{-}4350 \text{ cm}^{-1}$  για την κύρια δονητική μετάπτωση ή την υπέρτονη αντίστοιχα. Σε διπλανή στήλη θα καταγράψετε τις αντίστοιχες τιμές του  $J''$ . Θα επεξεργασθείτε αυτά τα δεδομένα, όπως περιγράφεται στις οδηγίες της ασκήσεως, με σκοπό να προσδιορίσετε τις φασματοσκοπικές σταθερές  $\nu_0 = \omega_e - 2 \omega_e x_e$  ή  $\nu_0 = \omega_e - 6 \omega_e x_e$ ,  $B_e$  και  $a_e$ .

Τέλος, από την φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής  $B_e$  υπολογίζετε το μήκος δεσμού του CO στην θέση ισορροπίας.



Σχήμα 6. Η πρώτη υπέρτονη δονητική ταινία του CO με αναγραφή των τιμών του κβαντικού αριθμού  $J''$  για τις μεταπτώσεις των κλάδων P και R.



Σχήμα 7. Λεπτομέρεια του φάσματος του Σχήματος 6. Διακρίνεται το πεπερασμένο εύρος των περιστροφικών κορυφών της υπέρτονης δονητικής μεταπτώσεως του CO.

Παραδίδετε ένα αρχείο pdf (ή word) στο οποίο, μετά από σύντομη εισαγωγή, παραθέτετε τα ζητούμενα φάσματα (αντίστοιχα των Σχημάτων 3 και 5 ή 6), τους πίνακες των θέσεων των κορυφών, τα αποτελέσματα της επεξεργασίας ελαχίστων τετραγώνων και το αντίστοιχο διάγραμμα στο οποίο βασίστηκε η επεξεργασία και τις φασματοσκοπικές σταθερές με σύγκριση με τιμές βιβλιογραφίας.

10/5/2020