

Modern Fizika Laboratórium
Fizika és Matematika BSc
12. Infravörös spektroszkópia

Mérést végezték:

Bodó Ágnes
Márkus Bence Gábor

Kedd délelőtti csoport

Mérés ideje: 03/20/2012
Beadás ideje: 03/24/2012

Érdemjegy:

1. A mérés rövid leírása

Mérésünk célja volt, hogy infravörös spektroszkópia segítségével különböző anyagok kémia összetételét állapítsuk meg, illetve vizsgáljuk a molekulákban lévő kötéseket. A mérés során a minták abszorpciós spektrumait vettük fel. A mérőberendezést először kalibrálnunk kellett, ezt egy alapvonal felvételével tettük meg. Ezt követően egy műanyag fólián, egy fullerén (C_{60}) pogácsán és sósavgőzön (HCl) végeztünk méréseket. Kiértékelés során a mért eredményeket vetettük össze az elméleti értékekkel, illetve a sósav esetén kiszámoltuk a molekula rugóállandóját és egyensúlyi magtávolságát.

2. Méréshez használt eszközök

- Specord M80 infra spektroszkóp
- Műanyag fólia
- Fullerén pogácsa
- Sósavgőz
- Mintatartók
- Milliméterpapír

3. Rövid elméleti összefoglaló

A molekulákban lévő atomok egymással rugalmasan vannak kötve, így módon egymáshoz képest elmozdulhatnak, a kötések mentén rezgést végezhetnek. Nagyobb molekulák esetében hajló mozgás is létrejöhet, illetve a diéderes szög körül végezhetnek rotációt is. Ilyen anyagoknál a 3000 – 30 000 nm hullámhosszú infravörös megvilágítás esetében tapasztalunk elnyelést bizonyos helyeken. Ez azt jelenti, hogy a molekulának itt van olyan rezgési módusa, ahol a dipólmomentuma meg tud változni. Az elnyelés alól kivételt képeznek a szuperszimmetrikus molekulák, amelyek nem nyelnek el. A mért grafikonon a csúcsok jelzik, hogy hol abszorbeál az adott molekula. Az elnyelt energia a vibrációs és rotációs gerjesztésre fordítódik. Az energiaszintek kvantáltak, és csak $\Delta n = \Delta j = \pm 1$ átmenetek valósulhatnak meg. A gerjesztett rezgés frekvenciája kapcsolatban áll az atomokat összekötő kötés erősségével, a kötés típusával és az atom tömegével.

4. A mérés menete

Mérésünket egy Specord M80 infravörös spektroszkóppal végeztük, mely egy optikai ki-egyenlítés elvén működő spektroszkóp [1]. Ez azt jelenti, hogy két fénynyalábunk van, egy referencia, és egy, amivel a mintát sugározzuk. A fényt ezek után egyesítjük és egy monokromátoron vezetjük át, ahonnan egy termikus detektorba érkezik meg. A detektor a hőhatást feszültséggé alakítja, amit detektálni tudunk. A méréseknél minden esetben először behelyeztük a mintát, majd megadtuk a szükséges paramétereket (a mérés tartományát, a résvastagságot, az iterációs időt, és hogy kirajzoláskor mekkora transzmittancia maximumot vegyen figyelembe) és elindítottuk a mérést. A mért grafikon x tengelyén a hullámszámot kaptuk $1/\text{cm}$ dimenzióban, y tengelyén pedig a transzmittanciát százalékban.

5. A mért eredmények

5.1. Alapvonal

A spektroszkópban, mivel nem vákuum van, így az alapvonal felvételénél tulajdonképpen a levegő spektrumát vettük fel. A mért görbén találtunk bizonyos helyeken elnyelést. Az O_2 és N_2 molekulák nem nyelnek el a mért spektrumban, viszont a CO_2 és H_2O igen. A víz $3000 - 4000$ és $1500 - 1700 \frac{1}{\text{cm}}$ -es tartományban nyel el, a szén-dioxid pedig $2100 - 2200$ és $500 - 700 \frac{1}{\text{cm}}$ tartományokban. A méréshez használt paraméterek:

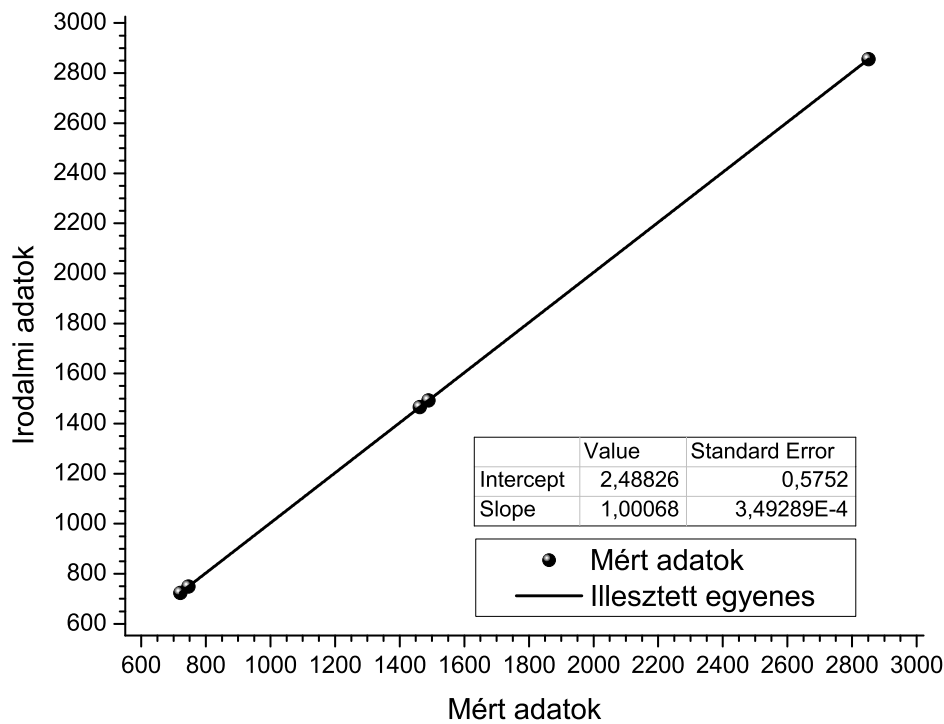
Paraméter	Érték
$\tilde{\nu}$	$4000 - 400 \left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$
Slit	12
IT	0.5
ZeroAdj	105
ExpX	1
ExpY	100
Form	ON

5.2. Műanyag fólia

A mért eredményeinket összevetettük a neten található különböző műanyagok spektrumával és azt találtuk, hogy az vélhetően polietilén fólia volt. A mért és irodalmi adatok:

$\tilde{\nu}_{\text{mért}} \left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$	$\tilde{\nu}_{\text{irodalmi}} \left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$
	2916.5
2851	2855.34
1489	1492.23
1462	1466.02
746	749.51
721	723.3

Ahol a leolvasás hibája: $\Delta\tilde{\nu} = \begin{cases} 2 & \tilde{\nu} > 2000 \\ 1 & \tilde{\nu} \leq 2000 \end{cases}$. A három mért csúcs a szakirodalom [2] alapján a C – H és C – C kötések abszorpciójából származik. A mért pontokra és az irodalmi adatokra egy egyenest illesztettünk kalibrációs görbe gyanánt:



1. ábra. Polietilén mért és irodalmi csúcshelyei

A kapott egyenes egyenlete:

$$f(x) = (1.00068 \pm 3.5 \cdot 10^{-4}) x + 2.49 \pm 0.58. \quad (1)$$

Tehát a mérésünk kellően pontosnak adódott. A mérés során használt paraméterek:

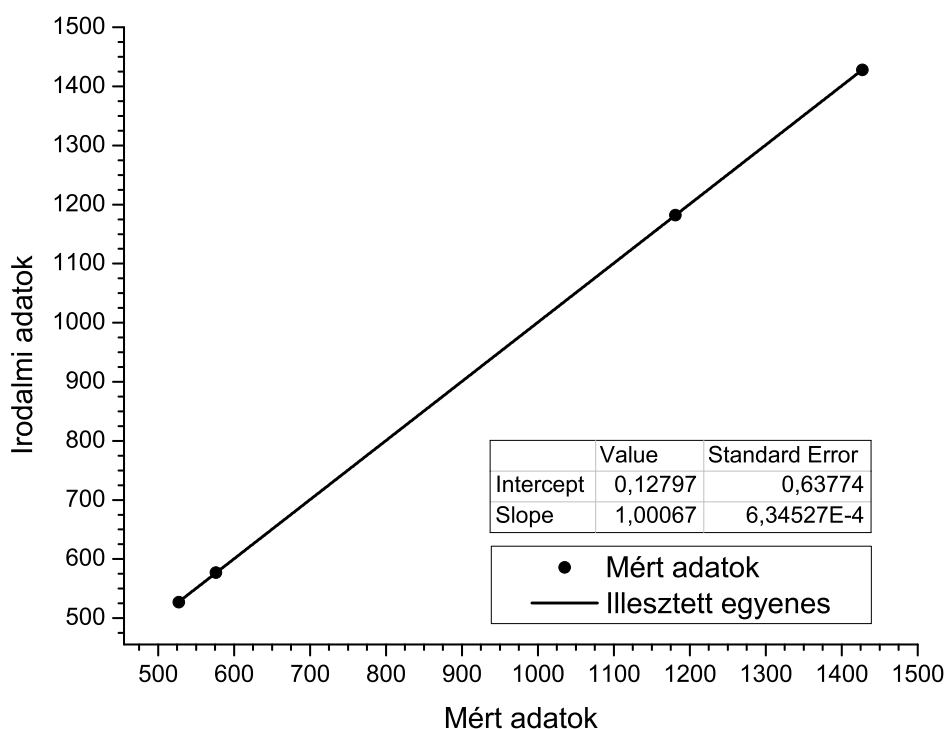
Paraméter	Érték
$\tilde{\nu}$	4000 – 400 ($\frac{1}{\text{cm}}$)
Slit	12
IT	0.5
ZeroAdj	105
ExpX	1
ExpY	200
Form	ON

5.3. C₆₀ fullerén spektruma

A mért eredmények és az irodalmi adatok:

$\tilde{\nu}_{\text{mért}} \left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$	$\tilde{\nu}_{\text{irodalmi}} \left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$
1427	1428
1181	1182
576	577
527	527

Látható, hogy a mért és várt értékek elég jól egyeznek. Itt a leolvasás hibája: $\Delta\tilde{\nu} = 1 \frac{1}{\text{cm}}$ volt. A mért és irodalmi adatokra itt is egyenest illesztettünk:



2. ábra. Fullerén mért és irodalmi csúcshelyei

Az illesztett egyenes egyenlete:

$$f(x) = (1.00067 \pm 6.35 \cdot 10^{-4}) x + 0.1 \pm 0.6. \quad (2)$$

A mérés során használt paraméterek:

Paraméter	Érték
$\tilde{\nu}$	1500 – 500 $\left(\frac{1}{\text{cm}}\right)$
Slit	12
IT	3
ZeroAdj	105
ExpX	5
ExpY	100
Form	OFF

5.4. HCl spektruma

HCl esetén egy kisebb, 3000 – 2750 $\frac{1}{\text{cm}}$ -es tartományon vizsgáltuk az elnyelést. A mért eredményekben azt láttuk, hogy a csúcsok mérete egyre nő, majd 2904 – 2870 $\frac{1}{\text{cm}}$ közötti intervallumon nem tapasztaltunk elnyelést (ez a tiltott átmenet helye), utána pedig szimmetrikusan jönnek a csúcsok ismét. Minden csúcs esetében azt tapasztaltuk, hogy felhasadás van kétfelé, ami amiatt van, hogy a klórnak két stabil izotópja is megtalálható a természetben: ^{35}Cl és ^{37}Cl . Az [1] jegyzet alapján jelölje az R-ágban lévő csúcsokat $x = j_0 + 1$, a P-ágban lévőket $x = -j_0$. A méréshez használt paraméterek:

Paraméter	Érték
$\tilde{\nu}$	3000 – 2750 ($\frac{1}{\text{cm}}$)
Slit	1.0
IT	5
ZeroAdj	150
ExpX	20
ExpY	100
Form	OFF

A mért eredmények:

Ág	j_0	x	$^{35}\text{Csúcshely}$ ($\frac{1}{\text{cm}}$)	$^{37}\text{Csúcshely}$ ($\frac{1}{\text{cm}}$)
R	5	6	2998	2996
R	4	5	2981	2979
R	3	4	2964	2961
R	2	3	2945	2943
R	1	2	2926	2924
R	0	1	2906	2904
P	1	-1	2865	2863
P	2	-2	2844	2842
P	3	-3	2821	2818
P	4	-4	2799	2796
P	5	-5	2776	2774
P	6	-6	2752	2751

Ahol a leolvasás hibája: $\Delta\tilde{\nu} = 1 \frac{1}{\text{cm}}$ volt. A hullámszám és x között az alábbi összefüggés áll fent:

$$k(x) = k_0 + (B_0 + B_1)x - (B_0 - B_1)x^2. \quad (3)$$

Tehát a mért pontokra egy $A + Bx + Cx^2$ parabolát illesztve B_0 és B_1 paraméterek meghatározhatóak:

$$A = k_0, \quad (4)$$

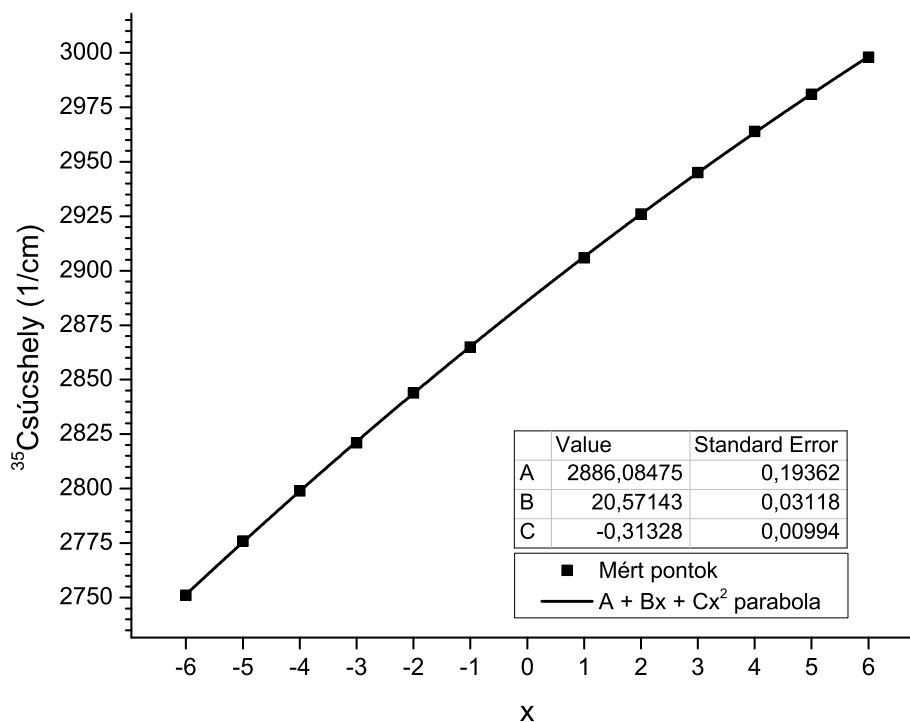
$$B = B_0 + B_1, \quad (5)$$

$$C = -B_0 + B_1, \quad (6)$$

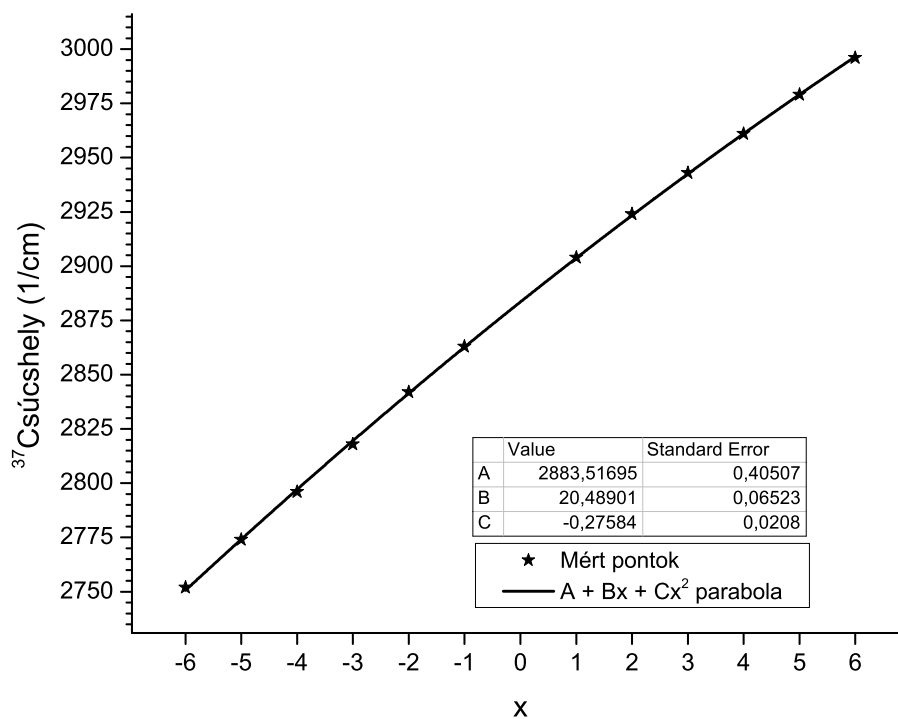
$$B_0 = \frac{B - C}{2}, \quad (7)$$

$$B_1 = \frac{B + C}{2}. \quad (8)$$

A mérési eredményekre illesztett grafikonok:



3. ábra. ³⁵Cl-ra illesztett parabola



4. ábra. ³⁷Cl-ra illesztett parabola

A számolt paraméterek:

35 :

$$B_0 = 10.442 \pm 0.334 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (9)$$

$$B_1 = 10.129 \pm 0.324 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (10)$$

$$k_0 = 2886.08 \pm 0.19 \frac{1}{\text{cm}}. \quad (11)$$

37 :

$$B_0 = 10.383 \pm 0.779 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (12)$$

$$B_1 = 10.107 \pm 0.758 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (13)$$

$$k_0 = 2883.52 \pm 0.41 \frac{1}{\text{cm}}. \quad (14)$$

Innen meghatározhatóak a következő paraméterek:

35 :

$$\alpha = B_0 - B_1 = 0.313 \pm 0.065 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (15)$$

$$B_e = \frac{1}{2}(3B_0 - B_1) = 10.599 \pm 0.334 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (16)$$

$$\mu = \frac{m_{\text{H}}m_{35\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{35\text{Cl}}} = 0.9796 \text{ AMU}. \quad (17)$$

37 :

$$\alpha = 0.276 \pm 0.065 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (18)$$

$$B_e = 10.521 \pm 0.779 \frac{1}{\text{cm}}, \quad (19)$$

$$\mu = \frac{m_{\text{H}}m_{37\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{37\text{Cl}}} = 0.9811 \text{ AMU}. \quad (20)$$

Ahol:

$$1 \text{ AMU} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (21)$$

Innen meghatározható az egyensúlyi magtávolság és a rugóállandó:

35 :

$$r_e = \sqrt{\frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu B_e}} = 1.274 \pm 0.020 \text{ \AA}, \quad (22)$$

$$D = 4\pi^2 c_0^2 k_0^2 \mu = 480.735 \pm 0.063 \frac{\text{N}}{\text{m}}, \quad (23)$$

37 :

$$r_e = 1.278 \pm 0.047 \text{ \AA}, \quad (24)$$

$$D = 480.617 \pm 0.137 \frac{\text{N}}{\text{m}}. \quad (25)$$

B_i definíciójának segítségével és a mért B_0 , B_1 értékeinkből becslést tudunk adni a molekularezgés kitérésére:

$$\langle r_i^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2hc\mu B_i}, \quad (26)$$

35 :

$$\langle r_0^2 \rangle = 1.648 \pm 0.053 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (27)$$

$$\langle r_1^2 \rangle = 1.699 \pm 0.054 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (28)$$

$$\langle \xi_0^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle - \langle r_e^2 \rangle = 2.492 \pm 0.080 \cdot 10^{-22} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (29)$$

$$\langle \xi_1^2 \rangle = 7.59 \pm 0.24 \cdot 10^{-22} \frac{1}{\text{m}^2}. \quad (30)$$

37 :

$$\langle r_0^2 \rangle = 1.655 \pm 0.124 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (31)$$

$$\langle r_1^2 \rangle = 1.700 \pm 0.127 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (32)$$

$$\langle \xi_0^2 \rangle = 2.17 \pm 0.163 \cdot 10^{-22} \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (33)$$

$$\langle \xi_1^2 \rangle = 6.67 \pm 0.49 \cdot 10^{-22} \frac{1}{\text{m}^2}. \quad (34)$$

Innen a értéke adódik (a kisebb hiba érdekében számoljunk így):

$$a_{35} = \frac{\langle \xi_0^2 \rangle + \langle \xi_1^2 \rangle}{2} = 5.04 \pm 0.16 \frac{1}{\text{m}^2}, \quad (35)$$

$$a_{37} = 4.42 \pm 0.32 \frac{1}{\text{m}^2} \quad (36)$$

a és D között ilyen mód a következő arányosság áll fent:

$$D \sim a^2. \quad (37)$$

6. Bónusz feladatok

6.1. 11-es kérdés

Hogyan függ a mérés ideje a mérési tartománytól, a spektrális felbontás részletességétől és a spectrum jel-zaj arányától? A mérés idejében növekedést találunk, ha növeljük a mérési tartományt, növeljük a részletességet, illetve ha a jel-zaj arány alacsony. Mivel nagyobb terület lepszámításához több idő kell, és ha adott intervallumon több pontot akarunk felvenni, az is több időt igényel. Utóbbi esetben pedig azért, mivel jóval nehezebb a jelet kiszűrni, ezért sokkal több iterációra van szükség.

6.2. 12-es kérdés

Mi történik egy- vagy több paraméteres görbeillesztés során? Mik a bemenő adatok, mi az eredmény és mi határozza meg? Paraméter illesztésekor nem történik más, minthogy a mért adatsorunkhoz feltételezünk valamilyen alakú függvényt és az abban szereplő paramétereket akarjuk a pontjainkra ráilleszteni úgy, hogy a görbe és a pontok eltérése minimális legyen. Alábbiakban röviden válaszoljuk az egyenes illesztésének menetét a legkisebb négyzetek módszerével [3] (a többi görbeillesztés is gyakorlatilag hasonló megfontolással képezhető):

A mért N darab (x_i, y_i) pontpárunkra szeretnénk egy $y(x) = y(x, a, b) = a + bx$ alakú egyenest illesztetni. Képezzük a következő egyenletet, amit majd minimalizálnunk kell:

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i} \right)^2. \quad (38)$$

A minimumot (vagy rosszabb esetben, ha a paraméterek nem függetlenek az optimumot) deriválással kapjuk:

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i^2}, \quad (39)$$

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i^2} x_i. \quad (40)$$

Itt feltételeztük, hogy csak y_i pontoknak van hibája, a számítás könnyítése érdekében (ha nem tesszük fel abban az esetben is általánosítható a formula). További feltételezésünk volt, hogy a hibák zajszerűek, azaz Gauss-eloszlást követnek, illetve ezek a hibák egymástól függetlenek.

Az illesztés során a bemenő adataink a mért pontok, illetve, hogy erre milyen alakú görbét szeretnénk illesztetni, az eredményünk egy erre legjobban illeszkedő görbe lesz, ami elviekben megadja, hogy mi lesz a további helyeken a mérés várható eredménye. Az illesztés pontosságát a mérés pontossága és a feltételezett görbe helyessége határozza meg.

6.3. 13-as kérdés

Ha A és B mennyiség hibái dA és dB , akkor becsüljük meg a hibáját az $\frac{A}{\sqrt{A+B}}$ kifejezésnek. Ha a hiba közvetlen mérésből származik, akkor

$$\frac{\Delta f}{f} = \left| \frac{dA}{A} \right| + \frac{1}{2} \max \left\{ \left| \frac{dA}{A} \right|, \left| \frac{dB}{B} \right| \right\}. \quad (41)$$

Ha pedig közvetett mérésből, akkor parciális deriválással kapjuk:

$$\frac{\partial f}{\partial A} = -\frac{A}{2(A+B)^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{\sqrt{A+B}}, \quad (42)$$

$$\frac{\partial f}{\partial B} = -\frac{A}{2(A+B)^{\frac{3}{2}}}. \quad (43)$$

Ekkor:

$$\frac{\Delta f}{f} = \left| dA \left(-\frac{A}{2(A+B)^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{\sqrt{A+B}} \right) \right| + \left| dB \left(-\frac{A}{2(A+B)^{\frac{3}{2}}} \right) \right| \quad (44)$$

Hivatkozások

- [1] *Modern fizika laboratórium*, ELTE Eötvös kiadó, Budapest, 1995.
- [2] <http://people.csail.mit.edu/jaffer/FreeSnell/polyethylene.html>
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Unified_atomic_mass_unit
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_atom
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_chlorine