

MÉRÉSI JEGYZŐKÖNYV

5. MÉRÉS – INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

LABORVEZETŐ: CZIRÓK ANDRÁS

SZILVÁSI ÁDÁM, FIZIKUS MSC
MÉRŐTÁRSAK: MÁRTON ISTVÁN,
ANGLER GÁBOR
MÉRÉS DÁTUMA: 2010. DECEMBER 2.
LEADÁS DÁTUMA: 2011. JANUÁR 7.

1) A MÉRÉS CÉLJA

A mérés célja különböző minták infravörös abszorpciós spektrumának vizsgálata. Először alapvonalat mértünk azonos mérő és referencianyalábokkal, majd egyutas mérést is végeztünk. Azután két műanyag fólia, ammónia gáz és műanyag pogácsába zárt fullerén molekula abszorpciós spektrumát vettük fel. A gyakorlat végén egy készen lemerített HCl spektrumot is kaptunk, de ennek elemzése nem volt feladatunk.

2) A MÉRÉSI MÓDSZER

A mérést egy folytonos üzemmódú, optikai kiegyenlítés elvén működő spektrométerrel végeztük. Az első lépés a gép beépített kalibrációs programjának lefuttatása volt. A mért spektrumok a jegyzőkönyv végén találhatóak: az első az egyutas és kétutas alapvonalat, a műanyag minták és a C60 pasztilla infravörös spektrumát tartalmazza, a második pedig az ammónia spektrumának egy részletét. A mért spektrumok a mérőnyaláb és a referencianyaláb különbségeit tartalmazzák cm^{-1} -ben. A géppel 4000-400 cm^{-1} intervallumon mértünk különböző integrációs idővel és részméretekkel. A teljes spektrumok felvételekor 4000-tól 2000-ig és 2000-től 400-ig különböző skálát használtunk a kiíratáshoz. A jegyzőkönyv végén mellékeltem a gyakorlat alatt használt segédletet is, amelyen a polimerek és a fullerén csúcsainak irodalmi helyei is fel vannak tüntetve.

3) A MÉRÉS KIÉRTÉKELÉSE

A) ALAPVONAL FELVÉTELE ÉS ELEMZÉSE

A felvett alapvonalon (a felvételen **ALAPVONAL**) látszik, hogy az elméletileg várt egyenes nem valósul meg, hanem meg lehet figyelni az alapvonalban a véletlen zajtól szignifikánsan eltérő struktúrákat. Mivel a mérést levegőn végeztük, kézenfekvő első feltételezésnek tűnik, hogy a levegőben található IR aktív molekulák sűrűség-ingadozásai okozhatják a megjelenő abszorpciós csúcsokat. Ilyen – a levegőben nagyobb mennyiségben jelen levő – molekulák a CO_2 és a H_2O , melyek ismert elnyelési csúcsainak helyein találhatóak a legnagyobb zavarok az alapvonalban. Ebből kijelenthetjük, hogy ezek a zavarok valóban a szén-dioxidtól és a vízgőztől származnak, azonban a folyamat mechanizmusának mélyebb megértésére a jelen vizsgálat nem elegendő, mivel ez még önmagában nem magyarázza, hogy a kétutas mérés során miért kapunk ilyen zavarokat a különbségi jelben.

Az egyutas mérés (a felvételen **EGYUTAS**) során megerősítettük a feltételezésünket, hogy az alapvonalban látható zavarok helyein a levegőben jelen levő IR aktív molekulák spektrumainak elnyelési csúcsait találjuk meg.

B) MŰANYAG MINTÁK SPEKTRUMÁNAK FELVÉTELE ÉS ELEMZÉSE

Ezután két polimer fóliáról készítettünk felvételt (**MŰANYAG 1**, **MŰANYAG 2**). A spektrumukban látható nagyobb elnyelési csúcsok alapján a gyakorlat alatt megkíséreltem beazonosítani őket, és odaírtam a látható csúcsok mellé az adott polimerhez tartozó csúcsok irodalmi értékeit.

Az első műanyag mintát (**MŰANYAG 1**) poliizoprénnek azonosítottam. A mellékletben található kilenc csúcsból hatot (837, 1377, 1450, 2727, 2854, 2925) egyértelműen azonosítani tudtam, egy másik (2962) valószínűleg egyszerűen nem fért ki a papírra, és kettő (1664, 3035) nem teljesen egyértelmű. (A kérdés az, hogy ha ezek a csúcsok valóban olyan kicsik, mint amelyekre rá lehet fogni, hogy rájuk illenek, miért nincsenek feltüntetve a szintén ilyen nagyságrendű más csúcsok is?) Találhatóak olyan prominens csúcsok is a spektrumban, amelyeket egyetlen polimernél sem láttam feltüntetve, ilyenek például az 1000-950 cm^{-1} között lévő kettő, illetve az 1200-1150 cm^{-1} között lévő csúcsok. Ezekre nem találtam magyarázatot a megadott információk alapján.

A második műanyag mintát (**MŰANYAG 2**) polisztirolnak azonosítottam. A mellékletben szereplő mind a kilenc csúcsot (698, 756, 1452, 1493, 1601, 2851, 2926, 3061, 3082) sikerült azonosítani. A felsoroláson túl utólag találtam meg a 3027 cm^{-1} -es csúcsot a leírásban, így azt nem tüntettem fel, de az is jól látható. Ezen a spektrumon is találhatóak olyan csúcsok, amelyek nincsenek a felsorolásban, ezek az 550, 800-1400, 1600-2000 cm^{-1} körül fekvő csúcsok, különösen a 900, 1030 és 1070 körüli csúcsok.

C) AMMÓNIA EGYIK REZGÉSI ÉS FORGÁSI ÁTMENETÉNEK RÉSZLETES FELVÉTELE

A következő feladatunk során egy új lapra $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ között felvettük az ammónia pár rezgési csúcsát (**AMMÓNIA**), majd megfelelő beállításokkal a $1040\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományon lévő rezgési csúcsról készítettünk felvételt (a **kék** spektrum), hogy a forgási gerjesztések energiáit is kellőképpen felbontsuk. Ezen a tartományon nagyon gazdag az ammónia abszorpciós spektruma, és sok csúcsot látunk, melyeknek úgy tűnik, van egy széles, Gauss-szerű burkolója. A felvett rezgési csúcson belül található, elkülöníthető forgási csúcsok nagyjából egyforma távolságokra helyezkednek el egymástól.

D) C_{60} MOLEKULA SPEKTRUMÁNAK FELVÉTELE ÉS A SPEKTRUM VONALAINAK CSOPORTELMÉLETI MAGYARÁZATA

Az első lapon található utolsó görbe, amelyet még nem említettem, a C_{60} molekulát tartalmazó pasztilla elnyelési spektruma (C_{60}) $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ között. Ugyan kétutas mérést végeztünk, a meglehetősen nagy abszorpció miatt a görbe alapvonala úgy tűnik elég ferde, és nagy abszorpciót mutat. Ennek ellenére jól kivehetőek a fullerén jól ismert IR aktív csúcsai, amelyek 1428 , 1182 , 577 és 527 cm^{-1} -nél találhatók.

A molekulák vibrációs analízise elméletben úgy történik, hogy felírjuk a molekulára, mint golyós-rugós rendszerre a csatolt mozgásegyenlet-rendszert mátrixos alakban.¹ Ezt Fourier-transzformálva és megfelelő alakra hozva átalakíthatjuk a dinamikai mátrix sajátértékproblémává. A dinamikai mátrix sajátvektoraiból a normálmódusok, a hozzájuk tartozó sajátértékekből pedig a rezgési frekvenciák kaphatók meg. Egy **60** atomot tartalmazó fullerén molekula szabadsági fokainak száma $3 \times 60 = 180$, melyekből **3** translációs és **3** rotációs szabadsági fok, a maradék pedig vibrációs szabadsági fok. A translációs és rotációs módusok nem hordoznak fizikai információt a molekuláról, így ezek számunkra nem érdekesek, az ezekhez tartozó sajátértékek mind nullák. A számunkra fizikai információt az így megmaradt **174** rezgési módus hordozza. Ezeket a módusokat a molekula szimmetriacsoportjának irreducibilis ábrázolásai szerint osztályozzuk.

A C_{60} molekula úgynevezett csonkolt ikozaéder alakú, amelynek minden csúcsában egy szénatom ül. **60** csúcsa és **90** éle van, **12** szabályos ötszög és **20** szabályos hatszög határolja. A csonkolt ikozaéder szimmetriacsoportja megegyezik az ikozaéderével, amelyet I_h -val jelölünk². A molekula szimmetriacsoportjának ábrázolása a csoport irreducibilis ábrázolásainak direkt összege lesz. A csoport karaktertáblája³ segítségével meghatározhatjuk az irreducibilis ábrázolások multiplicitását, azaz megkeressük, hogy mely ábrázolásokból mennyi található a molekula szimmetriacsoportjának ábrázolásában.

Az első lépésben meghatározzuk az ikozaéder csoport konjugált osztályainak karaktereit a molekula ábrázolásán. Az egységelem ábrázolásának karaktere megadja az ábrázolás dimenzióját, vagyis ez **180** lesz. Mivel a karakter az ábrázolás spurja, vagyis csak a diagonális elemek kerülnek bele, a többi konjugált osztály karakterét úgy kaphatjuk meg, ha hattatjuk az adott szimmetria transzformációt a molekulára, és megszámloljuk, hogy hány atomot hagyott helyben a transzformáció.

A konjugált osztályok a következő transzformációkhoz tartoznak: A **6** pár szemben álló ötszög középpontjain átmenő tengelyek körül ötfogású forgásszimmetriája van, vagyis ehhez tartozik **12** db 72° -os (C_5), illetve **12** db 144° -os forgatás (C_5^2 ; mindkét irányba nézni kell), ez két konjugált osztály. A **10** pár szemben álló hatszög középpontjain átmenő tengely körül háromfogású szimmetria van, ehhez **20** db 120° -os forgatás tartozik (C_3). Két szomszédos hatszög közös élének felezőpontján és a vele szemben fekvő ugyanilyen szakasz felezőpontján átmenő tengely körül kétfogású forgásszimmetria van, vagyis ehhez **15** db 180° -os forgatás tartozik (C_2), valamint szintén **15** db ugyanezen szakaszok által kijelölt síkra vett tükrözési szimmetria (σ). A középpontra való tükrözés, vagyis inverzió (C_i). A következő három osztályban „tükrözveforgatások” vannak, azaz a **6** pár ötszögön átmenő tengelyre merőleges síkra tükrözés, és körülötte forgatás 36° -kal, illetve 108° -kal (ezekből **12**-**12** db van; S_{10} és S_{10}^3), valamint a **10** pár hatszögön átmenő tengelyre merőleges síkra tükrözés és 60° -os forgatás (**20** db ilyen van; S_6).

Ezek közül a transzformációk közül a **15** db tükrözés **4** atomot a helyén hagy, az **ő** karaktere tehát **4**, a többinél mindegyik atom egy másik pontba kerül, vagyis az **ő** karaktereik mind nullák. Ennek segítségével meghatározhatjuk

¹ Symmetry in Chemistry, Physics and Materials Science – Chapter 7 http://www.imprs-cs.mpg.de/div/sy04_7.pdf

² Ikozaéder szimmetriacsoportja http://en.wikipedia.org/wiki/Icosahedral_symmetry

³ <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-ih.html>

az irreducibilis ábrázolások multiplicitását úgy, hogy a karaktereken értelmezett skalárszorzzattal összeszorozzuk az irreducibilis ábrázolásoknak és a molekula ábrázolásának a karaktereit.

Innen a következő eredményt kapjuk: $\Gamma = 2A_g + 4T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 5T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$, ahol Γ -val jelöltem a molekula szimmetriacsoportjának ábrázolását. A fenti ábrázolások meghatározott transzformációkra invariáns alterekhez tartoznak, a jelölésrendszer Mulliken nevéhez fűződik⁴. Most, hogy megvannak az irreducibilis ábrázolások, osztályozhatjuk a módusokat a szerint, hogy milyen szimmetriával rendelkeznek. A fenti irreducibilis ábrázolásokból egy T_{1g} háromdimenziós ábrázolás a forgatáshoz tartozik (a hozzá tartozó altér úgy transzformálódik, mint egy axiálvektor), egy T_{1u} pedig az eltoláshoz tartozik (ennek vektor szimmetriája van). A többi 46 irreducibilis ábrázoláshoz 46 különböző rezgési frekvencia tartozik. Az egy frekvenciához tartozó módusokból annyi van, ahány dimenziós a hozzá tartozó ábrázolás (ezek egymás transzformáltjai).

Miután osztályoztuk a módusokat⁵, kiválasztjuk azokat, amelyek IR aktívak az infravörös spektroszkópia kiválasztási szabálya alapján. Az abszorpció során a rendszer rezgéséből származó dipólmomentumához történik a csatolódás, amely valódi vektor, így az aktív rezgési módusnak ugyanilyen szimmetriája kell, hogy legyen (a különböző szimmetriájú függvények szorzata zérus). A fentiekben már említettük, hogy csak a T_{1u} ábrázolás elégíti ezt ki, így csak ezek lesznek az IR aktív rezgési módusok. Az így kapott 4 ábrázoláshoz 4 egy különböző frekvencia és 12 rezgési módus tartozik, ezek adják a fullerén IR abszorpciós csúcsait.

A C_{60} molekula rezgési spektroszkópiájának részletes áttekintését José Menéndez és John B. Page végezte el⁶. A cikkben a 2.4-es táblázatban feltüntették a fullerén rezgési módusaihoz tartozó mért és számított frekvenciákat, és láthatóan átlagosan 5%-os egyezést mutatnak.

⁴ <http://chemistry.umeche.maine.edu/Modeling/mulliken.html>

⁵ The vibrational modes of buckminsterfullerene C_{60} ;

http://www.public.asu.edu/~cosmen/C60_vibrations/mode_assignments.htm

⁶ Vibrational Spectroscopy of C_{60} ; http://www.public.asu.edu/~cosmen/C60_vibrations/newc60revcorr.pdf

Kalibráció

0.01 program

Alapvonal

| | | |
|------|-----|---|
| 4000 | 400 | |
| 12 | 0.5 | |
| 105 | 100 | 1 |

Polimer

| | | |
|------|-----|---|
| 4000 | 400 | |
| 12 | 0.5 | |
| 105 | 200 | 1 |

PE: 2920 2850 (1473) 1464 (731) 719
metilén nyújtás: 2920 2850
metilén torzió: 1464 719
kristály effektus: 1473 731 (HDPE 70%, LDPE 50%)

PP: 2962/2952 2920 2868 2850 1458* 1377 719
metilén és metil csúcsok: 2962 / 2952, 2868, 1377 105 100 5

metil deformáció: 1458

PVC: 2970 2912 1435 / 1427 1255 (sáv) 1200 688 615
CCL nyújtás: 688 615
CH₂: sáv, 1255-ös maximummal
metil rezgés: 1,200
methilén aszimmetrikus nyújtás (max.): 2,912
metil C-H nyújtás (max): 2970
metilén dupla csúcs: 1435 / 1427

Polisztírol: 3082 3061 2926 2851 1601 1493 1452 698 756

metilén nyújtás: 2926 2851

aromás gyűrűk síkon kívüli C-H hajlás: 698 756

aromás gyűrű szimmetrikus nyújtás: 1601, 1493, 1452

aromás gyűrű C-H nyújtás: 3082, 3061, 3027

Poliizoprén: 3035 2962 2925 2854 2727 1664 1450 1377 837

metilén nyújtás: 2925 2854

metil nyújtás: 2962

torzió: 1450 1377

=C-H: 837 3035

metil torzió felhang: 2727

C=C nyújtás: 1664

C60 Fullerén

Csúcsok: 1428, 1182, 577, 527

1500 500

12 3

105 100 5

HCl

3100 2820

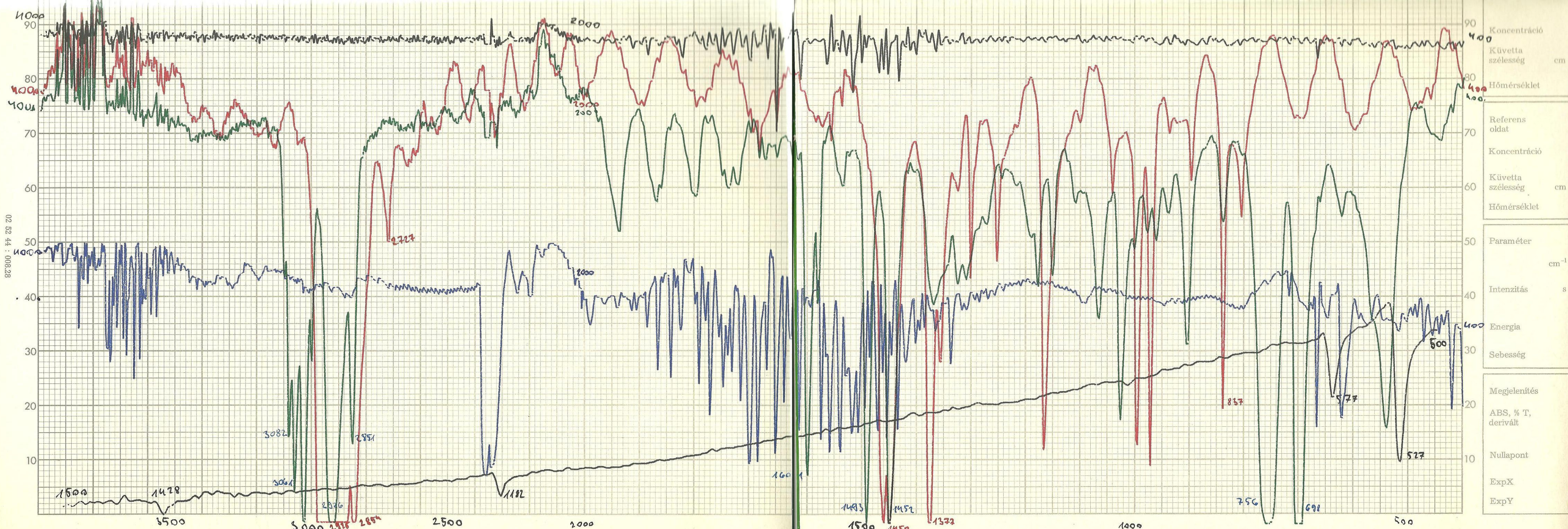
0.8 3

100 200 20

2880 2620

0.8 3

200 200 20



02 52 44 : 008.28

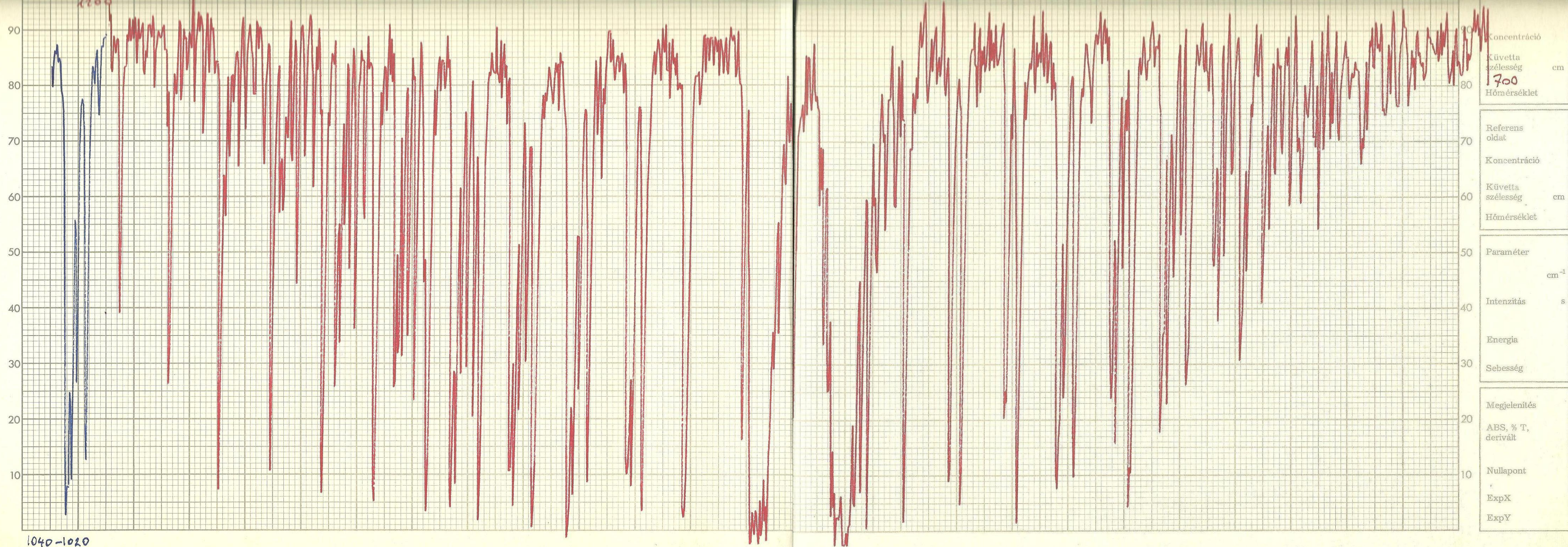
Megjegyzések: ALAPVONAL, EGYÜTTES, MŰANYAG1, MŰANYAG2, C60

POLISZPREN csúcsok
POLISZTIROL csúcsok
IRODANYESZŐCSŐK

dsp 9106 - Pátia-Nyomell. 1335-70767 5701. 89/311083-o.

| | | |
|--------|------|----------|
| Dátum: | Név: | Sorszám: |
|--------|------|----------|

- Koncentráció
- Küvetta szélesség cm
- Hőmérséklet
- Referens oldat
- Koncentráció
- Küvetta szélesség cm
- Hőmérséklet
- Paraméter
- Intenzitás
- Energia
- Sebesség
- Megjelenítés
- ABS, % T, derivált
- Nullapont
- ExpX
- ExpY



Megjegyzések: **AMMÓNIA**

Koncentráció
Küvetta
szélesség cm
1700
Hőmérséklet

Referens
oldat
Koncentráció
Küvetta
szélesség cm
Hőmérséklet

Paraméter
cm⁻¹
Intenzitás
s
Energia
Sebesség

Megjelenítés
ABS, % T,
derivált
Nullapont
ExpX
ExpY

Dátum: Név: Sorszám: