

1. Bevezetés

A molekulaszpektroszkópia két egymást kiegészítő ága az infravörös és a Raman-spektroszkópia. Míg előbbi akkor hatékony, ha a dipólmomentum változik a normáloordináta függvényében, addig utóbbi akkor használható, ha a polarizálhatóság függ a normálkoordinátától. Ez a két jelenség jellemzően komplementer, így a két eljárás jól kiegészíti egymást.

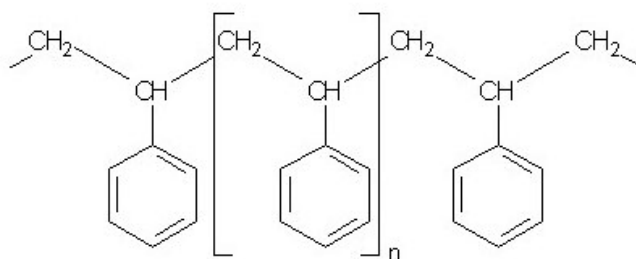
A mérés elméletének részletes tárgyalása megtalálható az [1]-ben. Számunkra ebből az infravörös spektroszkópia a lényeges. Infravörös hullámhossz-tartományban ($\lambda = 2 - 25 \mu m$) szinte minden molekuláris szerkezetű anyag elnyelést mutat; bennük az elnyelt fény rezgési-forgási átmeneteket gerjeszt. Ez alkalmas lehet molekulák azonosítására.

Nemcsak egész molekulák, hanem azon belül egyes jellegzetes funkciócsoportok is elkülöníthetők és azonosíthatók spektrumuk alapján. A mérést optikai kiegyenlítődes elvén működő spektrofotométerrel végeztük, és három különböző anyag infravörös elnyelési spektrumát vettük fel.

2. A polisztirol ($[C_8 H_8]_x$) spektrumának mérése

A sztírolt, mint a polisztirol alapanyagát, nagyipari méretekben állítják elő etilbenzol katalitikus dehidrogénezésével (króm-oxidot és káliumvegyületeket tartalmazó vas(III)-oxid kontakton, 500-600 °C-on). A sztírol már spontán módon (pl. levegőn, vagy fény hatására) is könnyen polimerizálódik; tároláskor ez a folyamat inhibitorok (pl. hidrokinon) hozzáadásával lassítható. A sztírol ipari polimerizációját általában gyökösen (pl. benzoil-peroxiddal) iniciálják. A kialakuló polimer szerkezete:

1. ábra. A polisztirol szerkezete



A polisztirol tiszta állapotban rideg és átlátszó (dekoratív hatású), habosítva csomagolásra, hőszigetelésre alkalmas. Igen jó műszaki tulajdonságokkal rendelkező műanyag az akrilnitril/butadién/sztírol terpolimer (ABS); pl. műszerfalak, lökhárítók készülnek belőle.

Mint láthatjuk a polimerünk aromás gyűrűvel rendelkezik, ez előrevetíti sok módus megjelenését. A méréshez nem használtunk összehasonlító küvetát.

A grafikonokon színekkel különböztettük meg a termeket. A nagyskálás grafikonon vastag színes vonallal jelöltük ki a később részletesebben vizsgált intervallumokat (1. grafikon). A 2. grafikonon felvett három spektrumban megfelelő színkódot használva bejelöltük az abszorpciós maximumokat. A mért termértékek:

| Termértékek | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| T_i [cm^{-1}] (irodalmi adat) | T_m [cm^{-1}] (mért érték) |
| 3106 | 3105 |
| 3084 | 3084 |
| 3062 | 3062 |
| 3028 | 3028 |
| 3004 | 3002 |
| 2925 | 2922 |
| 2851 | 2852 |
| 1946 | - |
| 1802 | - |
| 1603 | 1602 |
| - | 1584- |
| 1495 | 1493 |
| - | 1463- |
| 1154 | - |
| 1028 | 1026 |
| 906 | 904 |
| - | 755 |
| 700 | 697 |

Az üreses hagyott helyek esetén vagy nem mértünk abban a tartományban, vagy nem állt rendelkezésre arról a termről irodalmi adat.

A laborvezetőtől azt a feladatot kaptuk, hogy készítsünk korrekciós függvényt a mért és az irodalmi adatok alapján. Mielőtt ehhez hozzálátnánk érdemes számba venni, mik a hibaforrások, és mekkora a mi mért értékeink hibája. A toll indítási pontossága a papíron $\Delta_p \approx 1 \text{ mm} \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$, míg a szélsőértékek leolvasási pontossága átlagosan $\Delta_l \approx 2 \text{ mm} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (ennél fél nagyságrenddel nagyobb leolvasási hiba is előfordul a nagyon lapos szélsőérték helyeknél). Így a mérési hibánk

$$\Delta \approx \Delta_p + \Delta_l \approx 1,5 \text{ cm}^{-1}. \quad (1)$$

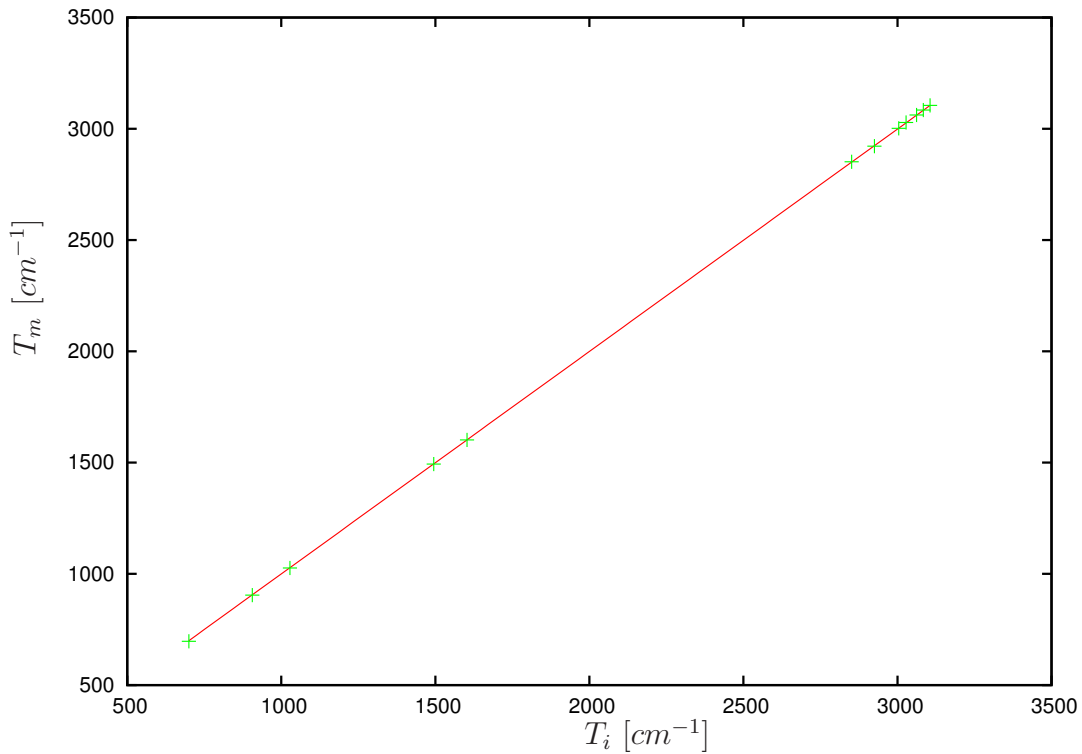
Mivel a mért és az irodalmi értékek közötti maximális eltérés $\delta = 3 \text{ cm}^{-1}$, ezért a korrekciós függvénynek csak korlátozott értelmet tulajdoníthatunk, hiszen a korrekció részben véletlenszerű eltérésekből adódik majd. A táblázat alapján felvett grafikon a 2. ábrán látható.

Az illesztett egyenes egyenlete:

$$T_m = 0,99964 \cdot T_i, \quad \frac{\delta m}{m} = 0,0189\% \quad (2)$$

ami azt jelenti, hogy a korrekciós függvény mérési hibán belüli korrekciót okoz. (Még $T_i \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ esetén is $T_m - m \cdot T_i \approx 1 \text{ cm}^{-1}$.) A továbbiakban ezért nem használjuk a korrekciós függvényt.

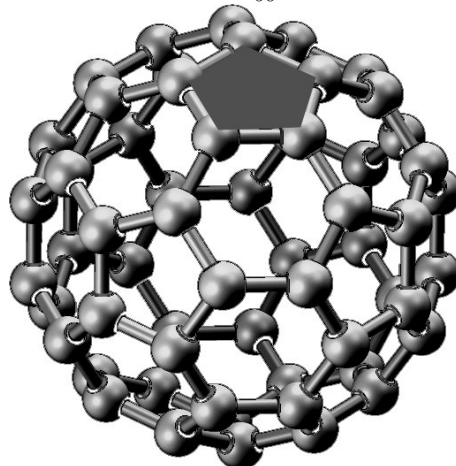
2. ábra. Az adatok és a korrekciós függvény



3. A C_{60} fullerén spektrumának mérése

A szén igen régóta és igen jól ismert anyag. Meglepően ellentétes tulajdonságokkal rendelkező módosulatait, a gyémántot - a gyémánttal minden más anyag karcolható - és a grafitot - grafitceruzával írunk a papírra - a szénatomok eltérő összekapcsolódása teszi lehetővé. A harmadik módosulatot, a fullerén típusú anyagokat 1985-ben fedezték fel, 1996-ban pedig Nobel-díjjal jutalmazták felfedezőit. A fullerén felfedezőinek, Sir Harry Kroto-nak és munkatársainak nem mindennapi szellemi bravúrta volt szükségük annak felismeréséhez, hogy a tömegspektrométeres méréseik során, a hatvan szénatomnak megfelelő tömegnél makacsul jelentkező csúcs azt jelenti: létezik egy hatvan atomból felépülő, tökéletesen gömb alakú, 1 nm átmérőjű molekula, a C_{60} .

3. ábra. A C_{60} fullerén

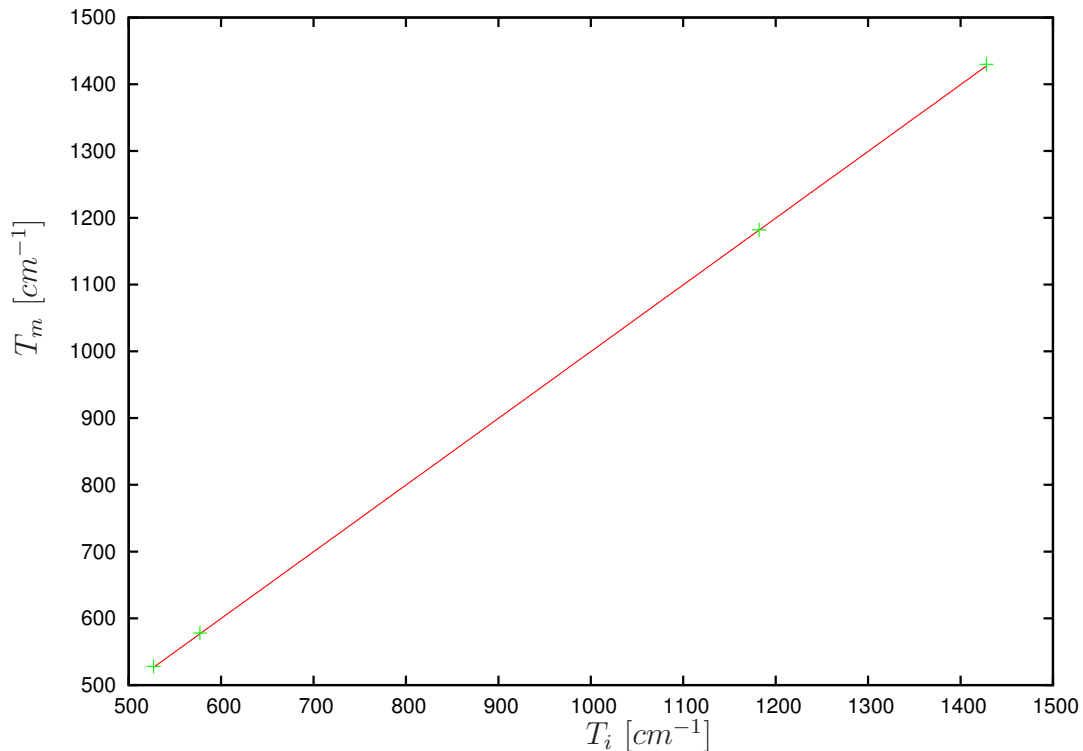


Mint láthatjuk fullerénünk rendkívül sok szimmetriával rendelkezik, így sokszorosán el-fajult energiasajátértékeket várunk a Hamilton függvényről, ennek megfelelően kevesebb csúcsot kell látnunk. (Szimmetrikus molekulák általában kevésbé képesek infravörös ab-szorbción.) A mérés során $BaBr_2$ referenciát használtunk. A mérési eredményeket az 1. grafikon piros színű vonaláról olvastuk le, és piros színkóddal jelöltük. A mért és az irodalmi termértékek:

| Termértékek | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| T_i [cm^{-1}] (irodalmi adat) | T_m [cm^{-1}] (mért érték) |
| 1428 | 1430 |
| 1182 | 1182 |
| 577 | 578 |
| 527 | 528 |

Látható, hogy itt sincs semmi értelme korigálnunk. A mérési pontok a táblázat alapján az alábbi grafikonon vettük fel (az előzőekben kapott korrekciós egyenest mindenestre berajzoltuk):

4. ábra. Az adatok és a korrekciós függvény



4. A sósav (HCl) spektrumának mérése

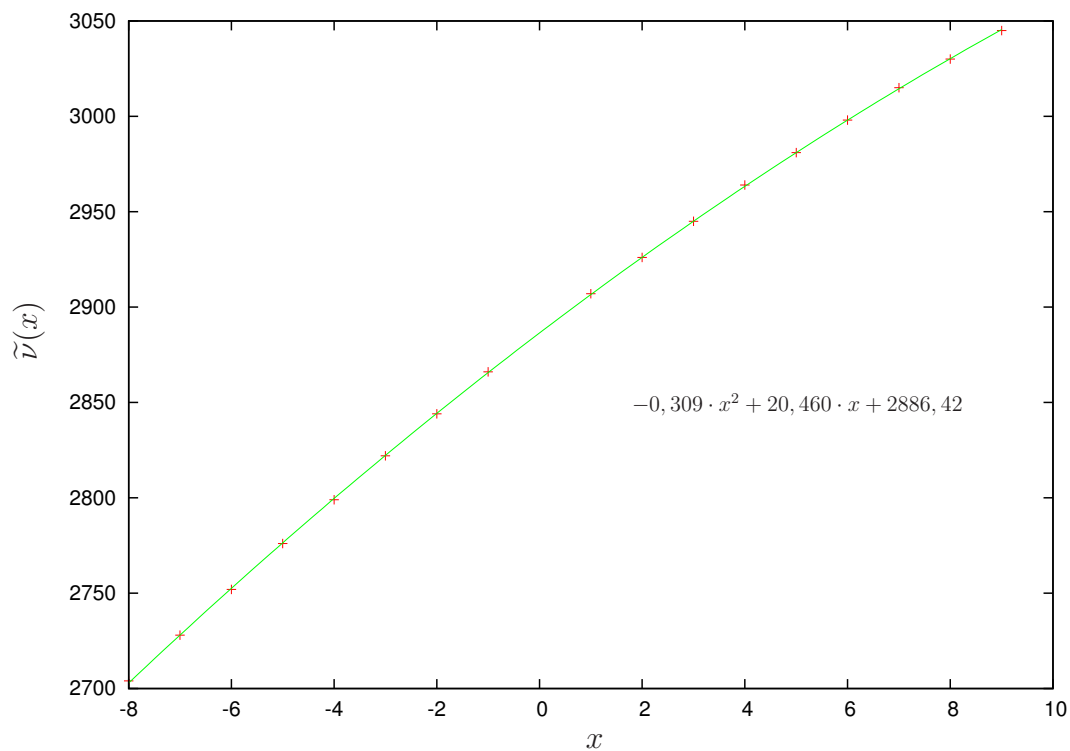
A mérést nem mi végeztük, egy későbbi mérés adatait kaptuk meg. Így korrekciós függvényt semmiképpen nem használnánk.

A HCl molekula rezgési-forgási termsémáját vizsgáljuk, és kvantummechanikai megfontolásokkal meghatározzuk ebből a spektrumból az egyensúlyi magtávolságot és a molekula erőállandóját. A ^{35}Cl izotópot tartalmazó molekulára szorítkozunk vizsgálatunkban, a kettős csúcsot okozó ^{36}Cl -tal nem foglalkozunk. Az ehhez szükséges levezetés megtalálható az [1] *F2. Molekulaspektroszkópia* függelékében. Az ott használt jelölésekkel nevezzük P-ágnak a spektrum azon részét, ahol $\Delta J = -1$, azaz a forgási kvantumszám eggyel csökken. Ekkor $x := -J_0$ új változót vezetünk be. R-ágnak nevezzük a $\Delta J = 1$ átmenetekhez tartozó spektrumvonalakat, itt $x := J_0 + 1$. Ezekkel a jelölésekkel végre táblázatba foglalhatjuk mérési eredményeinket (a két ágat a $\Delta J = 0$ tiltott átmenet által meghatározott nullrés megtalálásával választottuk el).

| Termértékek | |
|-------------|-----------------|
| x | $T_m [cm^{-1}]$ |
| 9 | 3045 |
| 8 | 3030 |
| 7 | 3015 |
| 6 | 2998 |
| 5 | 2981 |
| 4 | 2964 |
| 3 | 2945 |
| 2 | 2926 |
| 1 | 2907 |
| -1 | 2866 |
| -2 | 2844 |
| -3 | 2822 |
| -4 | 2799 |
| -5 | 2776 |
| -6 | 2752 |
| -7 | 2728 |
| -8 | 2704 |

A kvantummechanikai elmélet szerint az egységesen kezelt R- és P-ág termértékeit a Fortrat-parabola írja le:

5. ábra. A Fortrat-parabola



A parabola egyenlete az elmélet szerint, és a kísérleti eredmények tükrében:

$$\tilde{\nu}(x) = \tilde{\nu}_0 + (B_0 + B_1) \cdot x - (B_0 - B_1) \cdot x^2 \quad (3)$$

$$\tilde{\nu}(x) = c + b \cdot x + a \cdot x^2 \quad (4)$$

$$c = (2886,42 \pm 0,1884) \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

$$b = (20,460 \pm 0,023) \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

$$a = (-0,309 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1} \quad (7)$$

Minden adat rendelkezésünkre áll ahhoz, hogy meghatározzuk B_0 -t és B_1 -t, majd belőlük megkapjuk az r_e egyensúlyi magtávolságot és a k erőállandót. Tehát

$$B_0 = (10,385 \pm 0,028) \text{ cm}^{-1} \quad B_1 = (10,076 \pm 0,028) \text{ cm}^{-1} . \quad (8)$$

$$B_\nu = B_e - \alpha \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right) , \text{ ahol:} \quad (9)$$

$$B_e = (10,540 \pm 0,028) \text{ cm}^{-1} \quad \text{és:} \quad \alpha = (0,309 \pm 0,028) \text{ cm}^{-1} . \quad (10)$$

$$B_e = \frac{1}{hc} \cdot \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} , \quad \text{ahol:} \quad \mu = \frac{35}{36} \cdot \frac{1}{N_A} = 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ kg} . \quad (11)$$

$$r_e = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi c \mu B_e}} \quad \text{így:} \quad r_e = (1.2827 \pm 0,0017) 10^{-10} \text{ m} , \quad (12)$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu \tilde{\nu}_0^2 = (477,1 \pm 0,07) \frac{\text{N}}{\text{m}} . \quad (13)$$

Hivatkozások

- [1] *Modern fizikai laboratórium*
- [2] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/> -Basic Atomic Spectroscopic Data
- [3] *Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ* - <http://www.hik.hu/>