Alkalmazott Fizikai Módszerek Laboratórium
Fizika Msc

Infravörös spektroszkópia

Rudd Balázs Vince

Szerzőtársak: Nagy Dávid, Lökös Sándor
Laborvezető: Czirók András
Mérés dátuma: 2012.11.08.

1. Bevezetés

1.1. A szén-dioxid IR spektruma

A spektrum szerkezetét nagy felbontású mérőberendezéssel vizsgálva, a vibrációs módusokkal magyarázható nagy csúcsokhoz képest megjelenik egy finomabb szerkezet. Ezen vonalak a molekula forgása miatt jelennek meg és a vonalak helyei alapján a rendszer rotációs és vibrációs energiájának együttes változására lehet következtetni. Szerencsére a molekula forgása és a rezgése nagymértékben szétcsatolt, így külön is tárgyalhatóak, majd az eredmények összesítésével leírható a rendszer viselkedése. Ez a módszeren két feltételezésen alapszik:

1. A rezgések amplitúdói kicsik az atomok közti egyensúlyi távolságokhoz képest
2. Az atomok közti, forgás által indukált erők gyengék a rezgést létrehozó erőkhöz képest. Ez úgy is megfogalmazható, hogy a viszgált hőmérsékleten az átlagos forgási frekvenciák sokkal alacsonyabbak a rezgési frekvecniáknál.

Ha ezek teljesülnek, akkor a Hamilton felírható a következő alakban

$$H = H_V + H_R$$

ahol H_V csak az atomok egymáshoz képesti koordinátáitól, míg H_R csak a molekula térbeli orientációjától függ és ne mtartalmaz potenciális energia tagot. Így a kinetikus energia elő fog állni

$$W = W_V + W_R$$

alakban, a hullámfüggvény pedig

$$\psi = \psi_V \psi_R$$

alakban. A szorzat két tagja külön-külön is ortonormált rendszer.

1.2. Rezgések

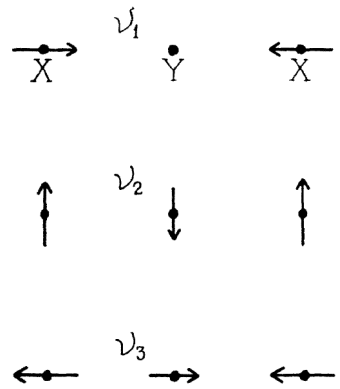
Feltételezzük, hogy a rezgő molekula felírható független harmonikus oszcillátorok összegeként, azaz a hamiltonja

$$H_V = \sum \left(\frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} \lambda_i x_i^2 \right)$$

ahol a karakterisztikus frekvenciák

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$$

Ezeknek módusok felelnek meg, 3 atomos lineáris molekula esetén (mint amilyen a szén-dioxid) három van belőlük.



1. ábra. Rezgési módusok lineáris, XYX szerkezetű molekulákra. Szén-dioxid esetén X=O és Y=C.

A ν_1 módusban a középső molekula helyzete nem változik, az elektromos dipólmomentum abszolút értéke 0 ahogy az időbeli változása is. Ezt inaktív frekvenciának hívják, mivel sem az emissziós, sem az abszorpciós spektrumban nem jelentkezik. A ν_2 és ν_3 frekvenciák aktívak, és rendelkeznek azzal a tulajdonsággal, hogy az O atomok távolsága a rezgés során nem változik. Legyen az oxigénatomok és a szénatom tömegei sorban m, m és M, a helykoordinátáik pedig legyenek $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ ahol $i = 1, 2$ az oxigén-, $i = 3$ a szénatom indexe. Ilyenkor a kinetikus energia

$$T = \frac{m}{2}(\dot{\mathbf{r}}_1{}^2 + \dot{\mathbf{r}}_2{}^2) + \frac{M}{2}\dot{\mathbf{r}}_3{}^2$$

Elvesszük a rotációs és transzlációs szabadsági fokokat a következő típusú feltételekkel

$$mx_1 + mx_2 + Mx_3 = 0$$

Új koordinátákat vezetünk be, ahol x,y,z a C elmozdulása az O-ek TKP-jától (csak x-re írom ki, a másik kettő ugyanígy van deifniálva)

$$x = x_3 - \frac{(x_1 + x_2)}{2}$$

illetve q az O-ek közötti távolság változását írja le, ahol a a normális távolság

$$q = (z_2 - z_1) - a$$

Átírva a kinetikus energiát az új változókkal

$$T = \frac{m}{4}\dot{q}^2 + \mu(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

ahol μ redukált tömeg-szerű mennyiség

$$\mu = \frac{2mM}{2m + M}. \tag{1}$$

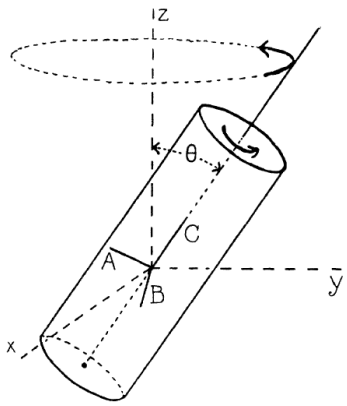
A potenciális energia mind a négy változónak függvénye, és első közelítésben egy homogén kvadratikus forma, de ha a potenciálra is megköveteljük a rendszer szimmetriáit akkor látható hogy x,y,z-ben szimmetrikusnak kell lennie, így a kevert tagok kiesnek

$$V_0 = \pi^2 m \nu_1^2 q^2 + 2\pi^2 \nu_2^2 \mu (x^2 + y^2) + 2\pi^2 \nu_3^2 \mu z^2$$

Innen a rugóállandó a hajlási módusra (ν_2) azonosítható a második tag együtthatójával

$$k_{hajl} = 2\pi^2 \nu_2^2 \mu. \tag{2}$$

1.3. Forgás



2. ábra.

A kinetikus energia

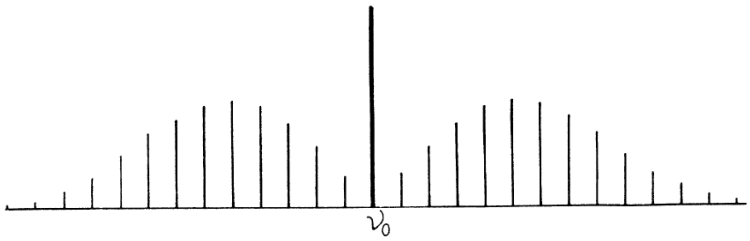
$$T = \frac{A}{2(\dot{\Theta}^2 + \dot{\psi}^2 sin^2(\Theta))} + \frac{C}{2(\dot{\phi} + \dot{\psi} cos(\Theta))^2}$$

az energiaszintek

$$W = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\frac{K^2 h^2}{8\pi^2}$$

1.3.1. Lineáris, háromatomos molekula esetén

Minden rezgési abszorpciós vonal körül egy tiszta forgási spektrumot várunk, ezek egyenlő, kb 2β távolságban követik egymást.



3. ábra.

Az energia sajátértékek

$$W_R = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)(J(J+1) - l^2)$$

1.4. Spektrumok összegzése

A bevezetőben említettek alapján hullámfüggvény szeparálható és az energia felírható egy rezgési és egy forgási tag összegeként

$$W = h\nu_1(V_1 + \frac{1}{2}) + h\nu_2(V_2 + \frac{1}{2}) + h\nu_3(V_3 + \frac{1}{2}) + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)(J(J+1) - l^2) \tag{3}$$

amit a mi esetünkben (hajlítási módus, $n := V_2$) a következő kifejezéssel közelítünk

$$W = E(n, j) = h\nu_2(n + \frac{1}{2}) + \beta j(j+1) \tag{4}$$

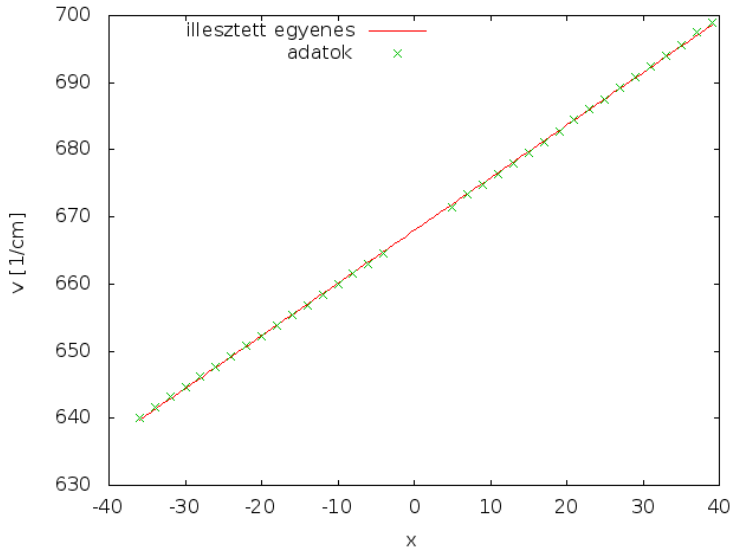
2. Mérés

2.1. Feladatok

- A forgási spektrumból számoljuk ki a molekula tehetetlenségi nyomatékát, és abból a kötések sugarát.
- Mennyi a hajlítási módus rugóállandója?
- Mik a rezgési és forgási nívók energiái eV-ban?

2.2. Forgási spektrum

A spektrum csúcsait az irodalmi adatoknak megfeleltettük, így beindexelhetőek a csúcsok J szerint, és könnyen meghatározható a rezgési átmenet frekvenciája, illetve β az adatokra illesztett egyenes meredekségének fele.



4. ábra. Az illesztett egyenes.

A megfeleltetést az alábbi táblázatok tartalmazzák.

v [1/cm]	J_0	$x = J_0 + 1$
671.5	4	5
673.3	6	7
674.75	8	9
676.4	10	11
678	12	13
679.6	14	15
681.2	16	17
682.8	18	19
684.5	20	21
686	22	23
687.5	24	25
689.25	26	27
690.8	28	29
692.5	30	31
694	32	33
695.6	34	35
697.45	36	37
699	38	39

1. táblázat. A forgási spektrum R ága.

v [1/cm]	J_0	$x = -J_0$
640	36	-36
641.6	34	-34
643.25	32	-32
644.7	30	-30
646.2	28	-28
647.7	26	-26
649.25	24	-24
650.75	22	-22
652.25	20	-20
653.75	18	-18
655.4	16	-16
656.8	14	-14
658.4	12	-12
660	10	-10
661.5	8	-8
663	6	-6
664.6	4	-4

2. táblázat. A forgási spektrum P ága.

Az irodalmi értékeket a következő táblázat tartalmazza

TABLE II. *Wave numbers and wave-number differences in the band at 14.9μ.*

Initial J	Observed frequencies $\Delta J=+1$	$\Delta J=-1$	D	D'	$h/4\pi^2cI$	$h/4\pi^2cI'$	ν computed $\Delta J=0$
4	671.3	664.4	8.4	6.9	0.762	0.765	667.5
6	672.8	662.9	11.5	9.9	0.767	0.762	667.5
8	674.5	661.3	14.8	13.2	0.778	0.777	667.5
10	676.0	659.7	17.8	16.3	0.774	0.777	667.5
12	677.6	658.2	20.9	19.4	0.774	0.776	667.5
14	679.2	656.7	24.1	22.5	0.777	0.777	667.6
16	680.8	655.1	27.2	25.7	0.777	0.778	667.6
18	682.5	653.6	30.4	28.9	0.780	0.781	667.7
20	684.1	652.1	33.6	32.0	0.782	0.780	667.7
22	685.7	650.5	36.7	35.2	0.781	0.783	667.7
24	687.3	649.0	39.8	38.3	0.780	0.782	667.8
26	689.0	647.5	43.0	41.5	0.782	0.783	667.9
28	690.6	646.0	46.2	44.6	0.782	0.783	667.9
30	692.1	644.4	49.0	47.7	0.778	0.783	667.9
32	693.7	643.1	52.2	50.6	0.780	0.780	668.0
34	695.3	641.5	55.4	53.8	0.780	0.780	668.1
36	697.0	639.9	58.5	57.1	0.780	0.783	668.1
38	698.6	638.5	61.6	60.1	0.780	0.781	668.2
40	700.1	637.0	64.6	63.1	0.780	0.780	668.2
42	701.8	635.5		66.3		0.780	668.3
44	703.3						
46	705.2						
48	706.7						

3. táblázat. Irodalmi értékek a hajlási módus csúcsainak finomszerkezetére.

Az illesztésből

$$f(x) = ax + b = (0.784 \pm 0.002)x + (667.98 \pm 0.041)$$

így

$$\beta = (0.392 \pm 0.001)\,\frac{1}{cm}$$

A tehetetlenségi nyomaték a mérési leírás alapján

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c\beta} = (7.136 \pm 0.018) \cdot 10^{-46}\, kg \cdot m^2$$

Ennek felhasználásával az átlagos kötéstávolság (mivel külön harmonikus oszcillátorként kezelhetjük a C=O-t)

$$\langle r \rangle = \sqrt{\frac{I}{2m_O}} = (1.159 \pm 0.001) \cdot 10^{-10} m \simeq 1.16 \mathring{A}$$

ahol $m_O = 16\, a.m.u. = 16 \cdot 1.660539 \cdot 10^{-27}\, kg$.

2.3. Rugóállandó

A rezgési átmenetnek megfelelő csúcs a mérésünkben $\nu_2 = c \cdot 667.98$, ezt a 2 egyenletbe behelyettesítve és a 1 egyenletet felhasználva

$$k_{hajl} = 2\pi^2 \cdot \frac{2m_O m_C}{2m_O + m_C} \cdot c^2 667.98^2 = (114.84 \pm 0.01)\,\frac{kg}{s^2}$$

2.4. Energianívók

A 4 képlet alapján az energiaszintek különböző n,j értékpárokra eV-ban a következő táblázatban

	0	1	2	3	4	5
1	0,1243	0,1244	0,1246	0,1249	0,1253	0,1258
2	0,2072	0,2073	0,2075	0,2078	0,2082	0,2087
3	0,2901	0,2902	0,2904	0,2907	0,2911	0,2915
4	0,3730	0,3731	0,3733	0,3736	0,3739	0,3744
5	0,4559	0,4560	0,4561	0,4564	0,4568	0,4573

4. táblázat. Energianívók eV-ban. A sorokat n indexeli, az oszlopokat j.

Irodalom

Az elméleti levezetés és a képek nagyrészt az alábbi cikkből származnak:

The Infrared Spectra of Polyatomic Molecules by David M Dennison, Review of Modern Physics, 1931

http://rmp.aps.org/abstract/RMP/v3/i2/p280_1

A J értékeket a következő cikk alapján azonosítottuk be:

The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Dioxide by P.E. Martin and E.F. Barker, Physical Review, 1932