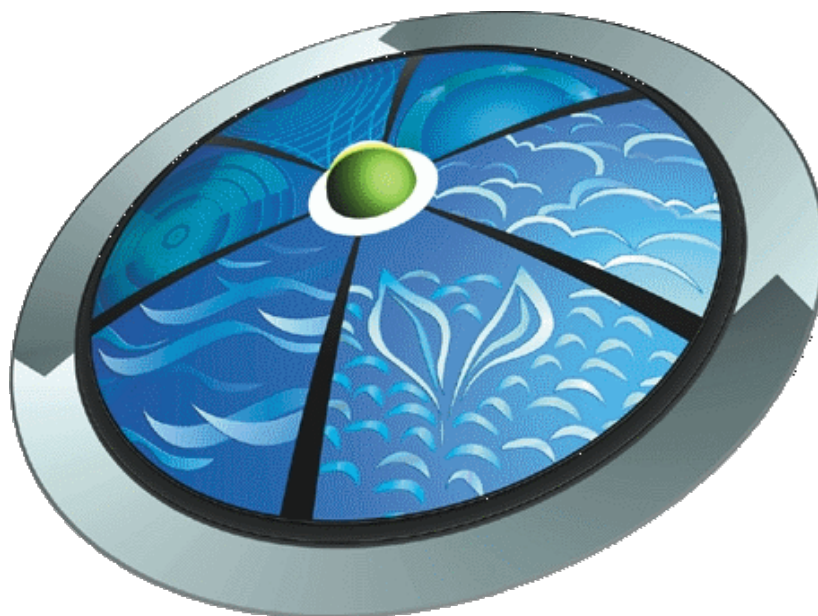




Környezetmérnöki Tudástár Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre



XXXIV. kötet

Környezetvédelmi analitika

Rezgési spektroszkópia

Billes Ferenc



Az anyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0089 téma keretében készült a Pannon Egyetemen.



SZÉCHENYI TERV

Környezetmérnöki Tudástár
Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre

XXXIV. kötet

Környezetvédelmi analitika

Rezgési spektroszkópia

Szerző:
Billes Ferenc

ISBN: 978-615-5044-50-2

2013
Veszprém
Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet

Környezetmérnöki Tudástár

eddig megjelent kötetei

01. Környezetföldtan
02. Környezetgazdálkodás
03. Talajvédelem, talajtan
04. Egészségvédelem
05. Környezeti analitika
06. Környezetvédelmi műszaki technológiák, technológiai rendszerek modellezése, ipari technológiák és szennyezéseik
07. Környezettan
08. Földünk állapota
09. Környezeti kémia
10. Vízgazdálkodás-szennyvíztisztítás
11. Levegőtisztaság-védelem
12. Hulladékgazdálkodás
13. Zaj- és rezgésvédelem
14. Sugárvédelem
15. Természet- és tájvédelem
16. Környezetinformatika
17. Környezetállapot-értékelés, Magyarország környezeti állapota, monitorozás
18. Környezetmenedzsment rendszerek
19. Hulladékgazdálkodás II.
20. Környezetmenedzsment és a környezetjog
21. Környezetvédelmi energetika
22. Transzportfolyamatok a környezetvédelemben
23. Környezetinformatika II.
24. Talajtan és talajökológia
25. Környezetvédelmi monitoring
26. Ivóvíztisztítás és víztisztaság-védelem
27. Levegőtisztaság-védelem és klímakutatás
28. Nukleáris mérési technológia környezetmérnököknek
29. Biztonságtudomány
30. Környezetállapot értékelés
31. Sugárvédelem II.
32. Szennyvíztisztítás korszerű módszerei
33. Környezetmérnökök katasztrófavédelmi feladatai
34. Környezetvédelmi analitika
35. Környezeti auditálás

Felhasználási feltételek:

Az anyag a Creative Commons „Nevezd meg!-Ne add el!-Így add tovább!” 2.5 Magyarország Licenc feltételeinek megfelelően szabadon felhasználható.



Nevezd meg! — A szerző vagy a jogosult által meghatározott módon fel kell tüntetned a műhöz kapcsolódó információkat (pl. a szerző nevét vagy álnevét, a Mű címét).



Ne add el! — Ezt a művet nem használhatod fel kereskedelmi célokra.



Így add tovább! — Ha megváltoztatod, átalakítod, feldolgozod ezt a művet, az így létrejött alkotást csak a jelenlegivel megegyező licenc alatt terjesztheted.

További felhasználás esetén feltétlenül hivatkozni kell arra, hogy
"Az anyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0089 téma
keretében készült a Pannon Egyetemen."

Részletes információk a következő címen találhatóak:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/hu/>

Tartalomjegyzék

1. A molekulák szimmetriaviszonyai	10
1.1. Szimmetriaelemek.....	10
1.2. Szimmetriaműveletek.....	11
1.3. Pontcsoportok.....	12
1.4. Koordináta transzformációk	14
1.5. A pontcsoportok jelölése	18
1.6. A specieszek jelölése	19
2. A MOLEKULAREZGÉSEK ELMÉLETE	21
2.1. A molekularezgések kvantummechanikai leírása.....	21
2.2. Kisamplitúdójú harmonikus közelítés.....	22
2.3. A molekularezgések klasszikus mechanikai leírása.....	24
2.3.1. Koordináták.....	24
2.3.2. Mozgásegyenlet a belső koordináták terében	27
3. A NORMÁLKOORDINÁTA ANALÍZIS ALAPJAI	30
3.1. A belső koordináták kiválasztása	30
3.2. A sajátvektor mátrix. A rezgési módok jellege.	38
4. A REZGÉSI ERŐÁLLANDÓK SZÁMÍTÁSA.....	42
4.1. Rezgési erőállandók számítása kísérleti adatokból	42
4.1.1. Az iterációs módszer	42
4.1.2. Az erőállandó mátrix speciális előállítása.....	44
4.1.3. Egyéb összefüggések alkalmazása az erőállandó mátrix előállítására	44
4.1.4. A molekulamechanikai módszer	44
4.2. A kvantumkémia alkalmazása rezgési erőállandók számítására	45
4.3. Rezgési erőter modellek	51
4.4. Nagyamplitúdójú molekulamozgások	52
4.4.1. A belső forgás.....	52
5. A REZGÉSI SZÍNKÉPET BEFOLYÁSOLÓ HATÁSOK.....	58
5.1. Anharmonicitás.....	58
5.2. A Fermi rezonancia.....	59
5.3. A halmazállapot hatása	62
5.4. Felhangok, kombinációk, forró sávok.....	62
5.5. Izotopomerek frekvenciái	63
5.6. A centrifugális megnyúlás.....	64
5.7. A Coriolis csatolás	64
5.8. A közepes négyzetes amplitúdó	64
5.9. A tehetetlenségi hiány.....	66

5.10.	Intenzitás értékek.....	66
5.11.	Az I-típusú kettőzés	66
5.12.	A zsugorodási effektus.....	67
6.	A MOLEKULÁK REZGÉSÉNEK ÉS FORGÁSÁNAK KÖLCSÖNHATÁSA.....	68
6.1.	Klasszikus mechanikai tárgyalás.....	68
6.2.	Kvantummechanikai tárgyalás	73
6.3.	A rovíbrációs Schrödinger-egyenlet megoldásai	74
6.3.1.	Lineáris molekulák.....	74
6.3.2.	Pörgettyű molekulák	74
7.	INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA.....	78
7.1.	Az infravörös aktivitás	78
7.2.	Az infravörös színek sávjainak intenzitása	80
7.3.	Az infravörös sávok forgási szerkezete	83
8.	RAMAN SPEKTROSKÓPIA.....	90
8.1.	A Raman effektus klasszikus tárgyalása.....	90
8.2.	Kvantummechanikai tárgyalás	91
8.3.	Raman intenzitások.....	92
9.	EGYÉB REZGÉSI SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK.....	101
9.1.	A neutron molekulaszpektroszkópia.....	101
9.1.1.	A neutron molekulaszpektroszkópia elmélete	101
9.1.2.	Az INS színek mérése	103
9.1.3.	Alkalmazások.....	105
9.2.	Alagútelektron spektroszkópia	107
9.2.1.	A mérési módszer és az elmélet.....	107
9.2.2.	A színek	109
9.2.3.	Alkalmazások	110
9.3.	Rezgési spektroszkópia elektronszórással.....	111
10.	AZ OPTIKAI REZGÉSI SPEKTROSKÓPIA: MÉRŐMŰSZEREK ÉS MÉRÉS.....	115
10.1.	Infravörös spektroszkópia.....	115
10.1.1.	Mérési alapfogalmak	115
10.1.2.	Az infravörös spektrométerek típusai	116
10.1.3.	Az infravörös spektrométerek jellemzői.....	117
10.1.4.	A fontosabb infravörös spektrométerek elvi felépítése	118
10.1.5.	Infravörös színek mérése.....	122
10.2.	Raman spektroszkópia.....	127
10.2.1.	Mérési alapfogalmak	127
10.2.2.	Raman spektrométerek	127
10.2.3.	Raman színek mérése	130
11.	REZGÉSI SZÍNEK ÉRTELMEZÉSE.....	132
11.1.	Rezgési színek értékelése a kémiai szerkezetvizsgálat szempontjából.....	132
11.1.1.	A sávok empirikus hozzárendelése.....	132
11.1.2.	Adatbázisok használata	134
11.1.3.	A színek elsődleges adatfeldolgozása.....	137

11.1.4.	A színek szimulálása.....	139
11.2.	A rezgési színek értékelése a kémiai analízis szempontjából.....	143
12.	A REZGÉSI SPEKTROSKÓPIA SPECIÁLIS MÓDSZEREI	144
12.1.	Az infravörös spektroszkópia módszerei.....	144
12.1.1.	Időfelbontásos infravörös spektroszkópia.....	144
12.1.2.	Infravörös emissziós spektroszkópia	146
12.1.3.	Fotoakusztikus detektálás	148
12.1.4.	Mérések polarizált fényben: infravörös lineáris dikroizmus	150
12.1.5.	Mérések polarizált fényben: vibrációs cirkuláris dikroizmus.....	154
12.1.6.	Dinamikus infravörös spektroszkópia.....	156
12.1.7.	Kétdimenziós (2D) infravörös spektroszkópia	157
12.1.8.	Mérések alacsony hőmérsékleteken	161
12.1.9.	Mérések magas hőmérsékleteken.....	163
12.1.10.	Mérések nagy nyomásokon.....	164
12.1.11.	Az infravörös spektroszkópiával kapcsolt eljárások	165
12.1.12.	Speciális infravörös spektrométerek	167
12.2.	A Raman spektroszkópia módszerei	170
12.2.1.	A nem-lineáris effektusokról általában	170
12.2.2.	A stimulált Raman effektus	171
12.2.3.	A koherens anti-Stokes Raman szórás.....	172
12.2.4.	Az inverz Raman effektus	174
12.2.5.	Magasabbrendű Raman színek.....	175
12.2.6.	A rezonancia Raman effektus	175
12.2.7.	Raman optikai aktivitás	176
13.	FELÜLETEK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIÁJA	181
13.1.	A fény reflexiója	181
13.2.	Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia.....	183
13.3.	Teljes belső reflexió.....	185
13.4.	Gyengített teljes reflexió	187
13.5.	Raman spektroszkópia teljes belső reflexióval (TIR Raman)	191
13.6.	Infravörös elektro spektroszkópia.....	192
13.7.	Infravörös reflexiós-abszorpciós spektroszkópia.....	194
13.8.	Polarizáció modulációs infravörös spektroszkópia	198
13.9.	Felületerősített Raman spektroszkópia	201
13.10.	Felületerősített rezonancia Raman spektroszkópia.....	205
13.11.	Ultraibolya Raman és rezonancia Raman spektroszkópia (UVR).....	207
13.12.	Felületerősített infravörös spektroszkópia	209
13.13.	Összefrekvencia generálás	210
13.14.	Infravörös mikroszkópia	213
13.15.	Raman mikroszkópia	216
13.16.	Az optikai csapda	220
13.17.	Felületi közeltér mikroszkópia	223
13.18.	Infravörös képalkotás szinkrotron sugárzással.....	228

13.19.	Felületek infravörös spektroszkópiai vizsgálata transzmisszióban	230
14.	KRISTÁLYOK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIÁJA	232
14.1.	Rácsdinamika	232
14.1.1.	Végtelen, egyatomos elemekből álló lineáris rács	232
14.1.2.	Határfeltételek	236
14.1.3.	Kéttomos lineáris rács	237
14.1.4.	Háromdimenziós kristályrácsok.....	241
14.1.5.	Fononok.....	243
14.2.	Kristályszimmetria.....	244
14.2.1.	Kristályosztályok	244
14.2.2.	Tércsoportok	244
14.2.3.	Faktorcsoporthoz tartozó analízis.....	247
14.3.	Ásványok rezgési spektroszkópiája	252

ELŐSZÓ

A rezgési spektroszkópia a rezgési színek mérésének és értelmezésének tudománya. Noha az első rezgési színeket több mint 60 éve mérték, igazán csak a 2. világháború után indult fejlődésnek. A számítógépek fejlődése mind a mérés technikának, mind a színek értelmezésének hatalmas lökést adott. Ennek köszönhető a Fourier transzformációs infravörös mérés technika kifejlesztése, és a kvantumkémia alkalmazása rezgési színek értelmezésére. A lézerek felfedezése a korábban nehézkes, és ezért elhanyagolt Raman spektroszkópia újjáéledését hozta el, és új infravörös spektroszkópiai módszerek kifejlesztését eredményezte.

A múlt század utolsó évtizedeiben egyre több, speciális területeken alkalmazható módszert fedeztek fel vagy dolgoztak ki, amelyek a rezgési spektroszkópia alkalmazási területét nagy mértékben szélesítették.

Ebben a jegyzetben megpróbáltam a rezgési spektroszkópia teljes területét áttekinteni. Így számos olyan technika is bekerült ebbe a kiadványba, amelyet csak az utóbbi tíz-húsz évben dolgoztak ki, valamint a két legfontosabb módszertől elvileg különböző rezgési spektroszkópiai módszerek is bekerültek az anyagba. A korlátozott terjedelem azonban nem teszi lehetővé azt, hogy minden egyes területtel teljes mélységében foglalkozzunk.

Az első fejezetek a rezgési spektroszkópia általános elméletével foglalkoznak. Ezután fokozatosan rátérünk a kísérleti módszerek, az infravörös és a Raman spektroszkópia elméletére, majd gyakorlatára. Ismertetünk más elven alapuló módszereket is. Fontos kérdés a mérések eredményeinek empirikus, valamint kvantumkémiai módszerekkel történő értékelése. A továbbiakban speciális kísérleti technikákkal, majd kiemelten a felületek rezgési spektroszkópiájával foglalkozunk. Ezekbe a fejezetekbe kerültek a rezgési spektroszkópia legújabb módszerei is. Az utolsó fejezet a kristályok rezgési spektroszkópiájának vázlatos ismertetése. A módszerek ismertetése mellett mindenütt példák is szerepelnek.

Ezútóm köszönöm mindazoknak a kollégáknak, akik segítségével hozzájárultak ennek a kiadványnak kiadásához, valamint hallgatóimnak, akik megjegyzéseikkel, gondos átnézésükkel segítették munkámat.

Ezt a jegyzetet azoknak ajánlom, akik áttekintést szeretnének kapni a rezgési spektroszkópia klasszikus és modern módszereiről és alkalmazási lehetőségeikről.

Budapest, 2010. szeptember

Billes Ferenc

1. A molekulák szimmetriaviszonyai

A *molekulaszimmetria* az atommagok alkotta váz (matematikai értelemben gráf) szimmetriája.

Szimmetriaelemnek azt a pontot, egyenest, vagy síkot nevezzük, amelyen átforgatva, illetve tükrözve a rendszert (itt molekulát) *ekvivalens* (megkülönböztethetetlen) *konfiguráció* (szerkezet) áll elő. Ezt *kongruens* helyzetnek nevezzük.

A *szimmetriaművelet* az adott szimmetriaelemmel végzett művelet.

A szimmetria

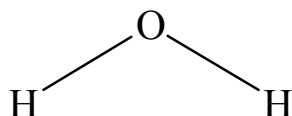
- egyszerűsíti a molekularezgéseket leíró összefüggéseket,
- segítségével számítások nélkül is következtetéseket lehet levonni a színeképek szerkezetére.

1.1. Szimmetriaelemek

A *szimmetriasík* az a sík, amelyen át tükrözve a szerkezetet ekvivalens konfigurációt kapunk.

Jelölése: σ .

Példa: a víz, amelynek két szimmetriasíkja van, a molekula síkja és az erre merőleges, az O atomon és a HOH szög felezőjén átmenő sík (**1. ábra** és **5. ábra**).

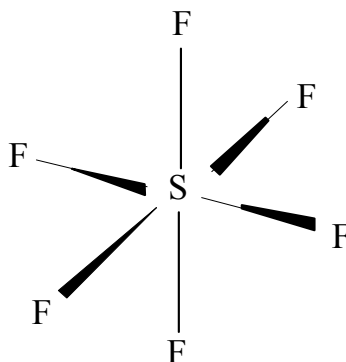


1. ábra

A *szimmetriacentrum* pont, amelyen át tükrözve szintén ekvivalens konfigurációt kapunk.

Jelölése: i .

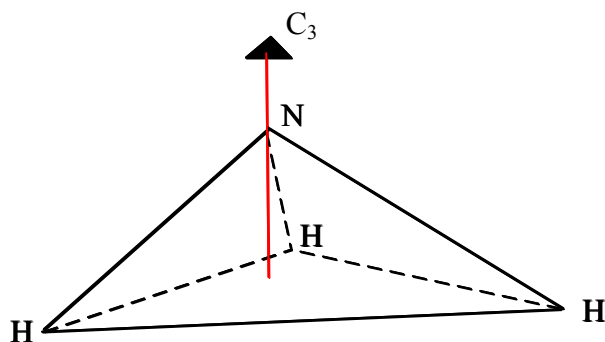
Példa: a kén-hexafluorid. A kénatom szimmetriacentrum (**2. ábra**)



2. ábra

A *forgástengely* (*szimmetriatengely*, *gir*) olyan egyenes, amely körül $2\pi/p$ ($p > 1$) szöggel elfordítva a szerkezetet ekvivalens konfigurációt kapunk. Így p -számú ekvivalens konfigurációt kapunk egy teljes körülfordulás során. Jelölése: C_p . A tengely (*gir*) p -fogasú.

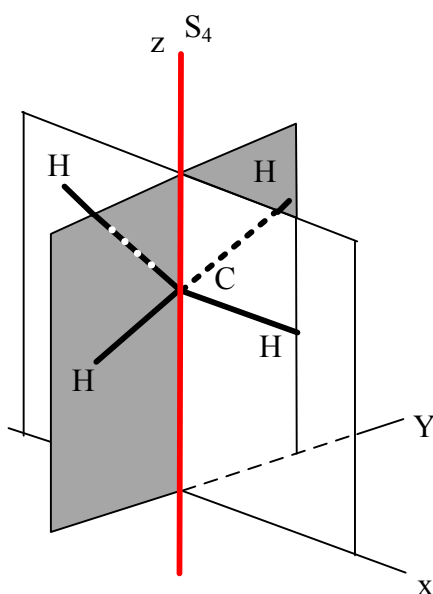
Például a víznek kétfogasú forgástengelye van, két szimmetriasíkja ebben metszi egymást; az ammóniának háromfogasú forgástengelye van, három szimmetriasíkja ebben metszi egymást (**3. ábra**).



3. ábra

A *tükrözve forgatási tengely (giroid)* olyan tengely, amellyel összetett műveletet hajtunk végre: először $2\pi/p$ szöggel elfordítjuk a szerkezetet, majd a tengelyre merőleges síkon át tükrözzük. Jelölése: S_p . A giroid p -fogású.

Például a metánnak négyfogású giroidja van (4. ábra)



4. ábra

1.2. Szimmetriaműveletek

Forgatás szimmetriatengely körül. A p -fogású girhez $p-1$ művelet tartozik, jelölésük:

$$C_p^i \quad i = 1, 2, \dots, p-1, \text{ ami rendre } 2\pi i/p \text{ szöggel való elfordítást jelöl.}$$

Tükrözve forgatás giroid körül. A p -fogású giroidhoz $p-1$ művelet tartozik, jelölésük:

$$S_p^i \quad i = 1, 2, \dots, p-1, \text{ ami rendre } 2\pi i/p \text{ szöggel való elfordítást majd tükrözést jelöl.}$$

Tükrözés szimmetriasíkon át, jelölése: σ .

Tükrözés szimmetriacentrumon át: *inverzió*. Jelölése: i .

1.3. Pontcsoportok

A molekula szimmetriaműveleteinek halmaza matematikai értelemben *csoportot* (G) alkot. A csoportot a *csoportművelet* jellemzi. Ez itt a szimmetriaműveletek egymás utáni alkalmazása. A csoport erre a műveletre nézve zárt, azaz az eredmény is eleme a csoportnak.

$$Q, R, S \in G \quad \leftrightarrow \quad Q \times R = S \quad (1.1)$$

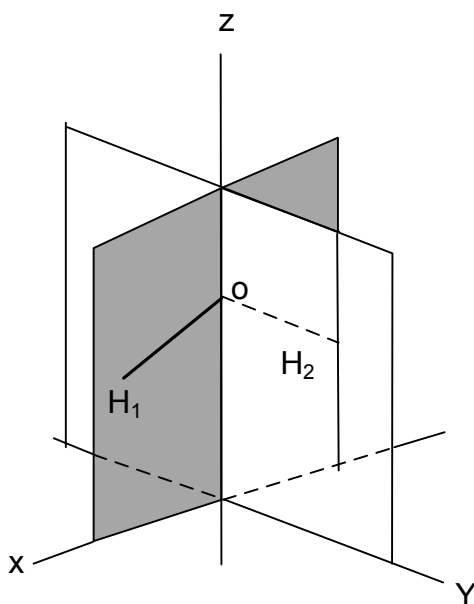
A csoportban van egységelem (E):

$$E, R \in G \quad \leftrightarrow \quad R \times E = R \quad (1.2)$$

A művelet asszociatív:

$$Q, R, S \in G \quad \leftrightarrow \quad (Q \times R) \times S = Q \times (R \times S) \quad (1.3)$$

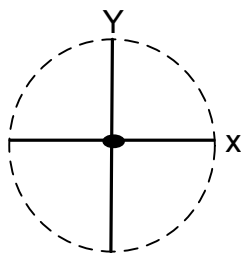
A víz szimmetriaműveletei: E, C_{2z} , σ_{xz} , σ_{yz} (**5. ábra**). Az E az azonosság jele, ez az egységelem.



5. ábra

A szimmetriaműveletek által egymásba transzformálható atomokat *ekvivalens atomoknak* nevezzük (a szimmetriaelemekhez viszonyított helyzetük azonos).

A C_{2z} digir a két hidrogén atomot egymásba transzformálja, az oxigén atomot helyben hagyja. A σ_{xz} sík a molekula síkja, a tükrözés művelete a molekulán nem változtat. A σ_{yz} síkon való tükrözés szintén felcseréli a két hidrogén atomot. A molekulaszimmetria projektív ábrázolásán egyúttal a szimmetriaelemek jelei is megtalálhatók (**6. ábra**). A tele vonal a szimmetriasíkot, a tele gömbkétszög a digirt jelöli.



6. ábra

Vizsgáljuk meg azt, hogy az egyes szimmetriaműveletek hogyan változtatják meg a térbeli pontok helyét! A víz pontcsoportja a fentiek alapján négy szimmetria műveletet tartalmaz: E, (angol nyelvű szakirodalomban néha I), C_{2z} , σ_{xz} , σ_{yz} . (7. ábra). Felhasználva a fenti projektív ábrázolást, jelöljük +-szal az XY sík feletti, - jellel a sík alatti pontokat.

E, azaz kiindulási állapot	A C_{2z} művelet hatása	A σ_{xz} művelet hatása	A σ_{yz} művelet hatása

7. ábra

Az E egységelem (mint szimmetriaművelet: *azonosság*). Ha az itt szereplő többi szimmetriaműveletet ismét alkalmazzuk, akkor az azonosságot kapjuk. Ez azonban a vízenél nagyobb szimmetria esetében nincs mindig így. Az olyan csoportelemet (szimmetriaműveletet), amellyel beszorozva az adott csoportelemet (szimmetriaműveletet) az egységelemet (azonosságot) kapjuk, a csoportelem *inverz elemének* nevezzük.

$$R, S \in G \quad \text{és} \quad R \times S = E \quad \leftrightarrow \quad S = R^{-1} \quad (1.4)$$

Az összes lehetséges műveletet a csoport szorzótáblája foglalja össze (1. táblázat).

1. táblázat

2. tényező → 1. tényező ↓	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
C_{2z}	C_{2z}	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_{2z}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_{2z}	E

A fenti, az egyes műveletek hatását bemutató projekciók segítségével ellenőrizhetjük a két művelet egymás utáni elvégzésének hatását is.

Azok a csoportelemek (Q és P), amelyek eleget tesznek az alábbi transzformációnak:

$$P, Q, R \in G \quad \text{és} \quad Q = R \times P \times R^{-1} \quad (1.5)$$

egymással *konjugáltak*, és a csoport ugyanazon *osztályába* tartoznak. Ennek a rezgési spektroszkópia szempontjából jelentősége van. Ha valamennyi R művelettel végrehajtjuk az (1.5) transzformációt adott P műveletre, megkapjuk az osztály összes elemét.

1.4. Koordináta transzformációk

A szimmetriaműveletek az atomok helyzetét változtatják meg. Ezek a műveletek derékszögű koordinátákkal leírhatók. Egy N atomos molekulának 3N derékszögű koordinátája van.

Nézzük meg a helyzetet a vízmolekula példáján, és vegyük figyelembe azt, hogy rezgés közben az atomok elhagyják eredeti helyzetüket, és mindhárom térirányban mozognak. Ezért, noha a vízmolekula sík, helyzete a koordinátákhoz képest rögzített, az atomok mindhárom koordináta irányú változását figyelembe kell venni. A következő **R** mátrixok a szimmetriaműveletek mátrixrepresentánsai. A transzformáció általános alakja:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r} \quad (1.6)$$

ahol **r** a régi, **r'** az új koordináták 3N elemű oszlopvektora, **R** pedig 3N × 3N méretű mátrix.

Az azonosságra:

E	\mathbf{r}'		H1	H2	O		\mathbf{r}					
H1	x'_1	=	1	0	0	0	0	0	0	0	x ₁	
	y'_1		0	1	0	0	0	0	0	0	0	y ₁
	z'_1		0	0	1	0	0	0	0	0	0	z ₁
H2	x'_2		0	0	0	1	0	0	0	0	0	x ₂
	y'_2		0	0	0	0	1	0	0	0	0	y ₂
	z'_2		0	0	0	0	0	1	0	0	0	z ₂
O	x'_3		0	0	0	0	0	0	1	0	0	x ₃
	y'_3		0	0	0	0	0	0	0	1	0	y ₃
	z'_3		0	0	0	0	0	0	0	0	1	z ₃
											×	

A C_{2z} digirre:

C_{2z}	\mathbf{r}'		H1			H2			O			\mathbf{r}		
			x_1'	0	0	0	-1	0	0	0	0		0	x_1
			y_1'	0	0	0	0	-1	0	0	0		0	y_1
	z_1'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	z_1			
H2	\mathbf{r}'	=	x_2'	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	x_2	
			y_2'	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	y_2	
			z_2'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	z_2	
O	\mathbf{r}'		x_3'	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	x_3	
			y_3'	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	y_3	
			z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	z_3	

×

Figyelembe véve, hogy az atomok kimozdulnak a helyükről, a digir x és y irányú elmozdulásaikat -1 -szeresébe (ellenkező irányba) transzformálja, míg a z irányú elmozdulást ez a digir nem befolyásolja, a művelet a H atomokat felcseréli.

A σ_{xz} szimmetriasík csak a rá merőleges, azaz az y irányú elmozdulásokat transzformálja -1 -szeresükbe, mivel ez a molekula síkja, a H atomokat nem cseréli fel:

σ_{xz}	\mathbf{r}'		H1			H2			O			\mathbf{r}		
			x_1'	1	0	0	0	0	0	0	0		0	x_1
			y_1'	0	-1	0	0	0	0	0	0		0	y_1
	z_1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	z_1			
H2	\mathbf{r}'	=	x_2'	0	0	0	1	0	0	0	0	0	x_2	
			y_2'	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	y_2	
			z_2'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	z_2	
O	\mathbf{r}'		x_3'	0	0	0	0	0	0	1	0	0	x_3	
			y_3'	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	y_3	
			z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	z_3	

×

A σ_{yz} szimmetriasík az x irányú elmozdulásokat transzformálja -1 -szeresükbe, de ugyanakkor a hidrogén atomokat is felcseréli:

σ_{yz}	\mathbf{r}'		H1	H2	O		\mathbf{r}						
H1	x_1'	=	0	0	0	-1	0	0	0	0	×	x_1	
	y_1'		0	0	0	0	1	0	0	0		y_1	
	z_1'		0	0	0	0	0	1	0	0		0	z_1
H2	x_2'		-1	0	0	0	0	0	0	0		0	x_2
	y_2'		0	1	0	0	0	0	0	0		0	y_2
	z_2'		0	0	1	0	0	0	0	0		0	z_2
O	x_3'		0	0	0	0	0	0	-1	0		0	x_3
	y_3'		0	0	0	0	0	0	0	1		0	y_3
	z_3'		0	0	0	0	0	0	0	0		1	z_3

Az \mathbf{R} mátrixok halmaza izomorf a G pontcsoporttal (az elemeik oda-vissza megfelelnek egymásnak). Ezt a mátrixhalmazt a csoport egy *reprezentációjának* (ábrázolásának) nevezzük. Ha minden mátrix azonos módon blokkokra bontható a főátló mentén, akkor *redukált reprezentációnak* nevezzük. Léteznek olyan koordináták, amelyeket alkalmazva a transzformációs mátrixok már tovább nem egyszerűsíthetők. Az ezekkel kapott transzformációs mátrixok megfelelő diagonális blokkjai a csoport egy-egy *irreducibilis reprezentációját* képezik. Az irreducibilis reprezentációk a rezgési színeképek értelmezésében játszanak szerepet.

Az irreducibilis reprezentációk és az osztályok száma a csoportokban megegyezik.

A rezgési spektroszkópiai számítások szempontjából jelentős ezeknek a mátrixoknak a *nyoma*, a diagonális elemek összege. Vegyük észre, hogy csak azok az atomok vesznek ebben részt, amelyeket a szimmetriaműveletek változatlanul hagynak.

A vízre a karaktereket úgy kapjuk, hogy a fenti \mathbf{R} mátrixok diagonális elemeit összeadjuk:

$$\chi_E = 9; \chi_{C_{2z}} = -1; \chi_{\sigma_{xz}} = 3; \chi_{\sigma_{yz}} = 1. \quad (1.7)$$

A fenti példából láthatjuk, hogy egyetlen, el nem mozdított atomra a szimmetriaműveletek karakterei (az ilyen atomokhoz tartozó diagonális almátrixok nyomai):

$$\chi_E = 3; \chi_{C_2} = -1; \chi_\sigma = 1 \quad (1.8)$$

Minden egyes művelet alapján véve forgatásnak, vagy forgatásos tükrözésnek tekinthető. Az azonosság nulla vagy 360 fokos forgás, azaz $E \equiv C_1$. A szimmetriasík művelet olyan giroid művelet, amelynél a forgás nulla vagy 360 fok, azaz $\sigma \equiv S_1$. A szimmetriacentrum (inverzió) szintén tükrözve forgatás, a forgatás 180 fok, azaz $i \equiv S_2$.

Valamennyi szimmetriaműveletre a forgatás és tükrözve forgatás transzformációs mátrixa, feltételezve, hogy a forgástengely z irányú, a tükrözés a z tengelyre merőleges, az alábbi:

$$\mathbf{r}_i' = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi i}{p} & -\sin \frac{2\pi i}{p} & 0 \\ \sin \frac{2\pi i}{p} & \cos \frac{2\pi i}{p} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_i \quad (1.9)$$

Ennek karaktere (nyoma) független a forgástengely irányától, és:

$$\chi = \pm 1 + 2 \cos \frac{2\pi i}{p} \quad i=1,2,\dots, p-1 \quad (1.10)$$

ahol a + előjel a gir típusú, a – előjel a giroid típusú műveletekre vonatkozik, i azt jelzi, hogy a p fogású gir vagy giroid hányadik műveletéről van szó. Ilyen mátrixok (1.9) alkotják a fenti teljesen redukált reprezentáció diagonális blokkjait. A fenti összefüggésnek szerepe van a rezgési spektroszkópiában.

A csoport irreducibilis reprezentációi mátrixok vagy egyszerű számok. A molekulák rezgéseit vizsgálva ezek normálkoordinátákkal állíthatók elő (2.2 pont, 18. oldal). A normálkoordináták és a derékszögű koordináták közötti transzformációs mátrixok csak bonyolult számításokkal kaphatók meg. Ezért az egyes szimmetriaműveletek irreducibilis reprezentációinak karaktereit meghatározták, és ezek táblázatosan megtalálhatók kézikönyvekben.

A legegyszerűbb számítási módszer az irreducibilis reprezentációk meghatározására a következő. A csoport szimmetriaelemeinek szorzataiból képezett mátrix segít ebben. A már említett (G) csoportra (a víz ide tartozik) ezt a **2. táblázat** mutatja be.

2. táblázat

G 2. tényező →	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
1. tényező ↓	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
C_{2z}	C_{2z}	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_{2z}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_{2z}	E

Keressünk olyan számokat (mátrixokat), amelyekkel az egyes szimmetriaműveleteket helyettesítve szorzatuk olyan számot (mátrixot) ad, amely megfelel az eredményművelethez választott számnak (mátrixnak).

Ebben az esetben a következő négy számsorozatot kapjuk:

$$1 \ 1 \ 1 \ 1; \ 1 \ 1 \ -1 \ -1; \ 1 \ -1 \ 1 \ -1; \ 1 \ -1 \ -1 \ 1$$

Mivel ezek számok, egyúttal a megfelelő karakterek is. Ennek a csoportnak az irreducibilis reprezentációi az **3. táblázatban** található (ezeket általánosan Γ -val jelölik).

3. táblázat

G	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Az ilyen táblázatok a pontcsoportok *karaktértáblázatai*. Mire használhatók a spektroszkópiai gyakorlatban az irreducibilis reprezentációk? Alkalmasak olyan molekulatulajdonságok leírására, amikor a molekula legtöbb tulajdonságában megőrzi eredeti szimmetriáját, de adott tulajdonságában ettől eltérések mutatkoznak (pl. a molekula rezeg). A rezgési spektroszkópiai gyakorlatban az irreducibilis reprezentációkat *specieszeknek* nevezzük. Ezek alkalmazása lehetővé teszi, hogy a rezgési módokat a hullámfüggvények alkalmazása nélkül is vizsgálhassuk.

1.5. A pontcsoportok jelölése

A molekulának meghatározott szimmetriaelemeik vannak, így szimmetriájuk alapján különféle pontcsoportokhoz tartoznak. Ezeknek a pontcsoportoknak a jelölése az alábbi elveket követi:

- Ha a pontcsoportnak nincsenek egymásra merőleges girjei, és szimmetriaelemei között nincs giroid, akkor betűjelzése C . A C indexei:
 - ha csak egyetlen szimmetriasíkja van a molekulának, akkor a pontcsoportja C_s ,
 - ha csak szimmetriacentruma van, akkor C_i ,
 - ha egyetlen n -fogású girje, akkor C_n ,
 - ha erre merőlegesen szimmetriasíkja is van, akkor C_{nh} ,
 - ha az n -fogású gir n számú szimmetrikusan elhelyezkedő szimmetriasík közös metszéspontjában van, akkor C_{nv} ,
 - ha a molekulának egyáltalán nincs szimmetriaeleme az azonosságon kívül, akkor C_1 .
- Ha a molekulának van egy n -fogású *főgirje* (amelyre a fogások száma a legnagyobb), és erre merőlegesen van n számú kétfogású girje (digirje), akkor betűjelzése D . A D indexei:
 - ha n -fogású a főgir, akkor jelölése D_n (ha $n=2$, akkor a D_2 jelölés helyett a V jelölést is alkalmazzák),
 - ha a főgirre merőlegesen egy szimmetriasík is van, és a főgir n számú szimmetrikusan elhelyezkedő szimmetriasík közös metszéspontjában van, és a digirek ezekbe a síkokba esnek, akkor jele D_{nh} ($V_h \equiv D_{2h}$),
 - ha ezek a síkok a digirek szögfelezőiben helyezkednek el, akkor a pontcsoport jele D_{nd} ($V_d \equiv D_{2d}$).
- Ha a molekulának egyetlen n -fogású giroidja van, a csoport jele S_n , n csak páros lehet (kivéve a $C_s \equiv S_1$ pontcsoportot), és $C_i \equiv S_2$.

4. Ha a molekulának egynél több kettőnél nagyobb fogású girje van, akkor a T (tetraéderes), O (oktaéderes) és F (pentagondodekaéderes) jelöléseket használják. A T helyett sokszor I jelölést használnak.

Példák

1. A szén-monoxidnak egyetlen, a kötéssel egybeeső végtelen fogású girje van, amely egyúttal végtelen számú szimmetriasík metszéspontjában van. Pontcsoportja ezért $C_{\infty v}$. Minden kétatomos heteronukleáris molekula ebbe a pontcsoportba tartozik.
2. Az oxigén molekula kötésével szintén egy végtelen fogású gir esik össze, amely végtelen számú szimmetriasík metszéspontjában van, és a girre merőlegesen az O-O kötés felezőpontjában egy merőleges szimmetriasík is van. Pontcsoportja tehát $D_{\infty h}$. Ide tartozik minden homonukleáris kétatomos molekula.
3. A vízmolekula sík, két hidrogénje ekvivalens helyzetű. Kétfogású szimmetriatengely helyezkedik el a H-O-H szög felezőjében. Erre két sík merőleges, a molekula síkja és az erre a síkra a szögfelezőben merőleges szimmetriasík. Pontcsoportja így C_{2v} . Ugyanehhez a pontcsoportba tartozik a monoklór-benzol, a piridin, a furán, a formaldehid, s.í.t.
4. A H-O-D molekulának egyetlen szimmetriasíkja van, a molekulasík, ezért pontcsoportja C_s .
5. Az 1,1-diklór-etilén pontcsoportja C_{2v} ; a Z (cisz) 1,2-diklór-etiléné ugyanez, de a digir nem ugyanott helyezkedik el; az E (transz) 1,2-diklór-etilén egyetlen kétfogású tengelye a molekula síkjára merőleges, a molekula síkja szimmetriasík, így pontcsoportja C_{2h} . Figyeljük meg, hogy a három izomernél a digirek a három térirányba esnek, azaz különböző, egymásra merőleges irányúak.
6. A benzol molekulának a molekula síkjára merőleges hexagirje van, a molekula síkja szimmetriasík. A molekula síkjában a C-C kötésekre merőlegesen, valamint szemben levő szénatomokon át összesen hat digir helyezkedik el, amelyek egyúttal beleesnek a molekula síkjára merőleges összesen hat szimmetriasíkba, ezért a benzol pontcsoportja D_{6h} .
7. Az 1,4-diklór-benzol molekulásíkja szimmetriasík, a Cl-C kötésekben átmenő egyenessel esik egybe egy digir, itt a molekula síkjára merőleges sík is szimmetriasík, a C₂-C₃ és a C₅-C₆ kötések felező egyenes ugyancsak digirrel esik egybe, és itt is merőleges szimmetriasík állítható. A molekula szimmetriacentrumában (egybeesik a tömegközépponttal) a molekula síkjára merőleges egyenes ugyancsak digirrel esik egybe. Így három-három egymásra kölcsönösen merőleges digir és szimmetriasík van, a digirek a síkok metszéspontjaiban vannak. Ezért a molekula pontcsoportja $D_{2h} \equiv V_h$. Ide tartozik pl. a pirazin (1,4-diazin) és az antracén is.

A *kristályok szimmetriájának* leírásához olyan csoportokra van szükségünk, amelyek szimmetriaelemei között transláció (az atomok elmozdítása) is szerepel. Ezeket a csoportokat *tércsoportoknak* nevezzük (14.2.2. pont).

1.6. A specieszek jelölése

A speciesz betűjele mátrixainak méretétől függ:

- ha a speciesz egydimenziós, és a főgir karaktere 1, a jel A, lineáris molekulánál Σ ;
- ha a speciesz egydimenziós, és a főgir karaktere -1, a jel B;

- ha a főgir karaktere 2, a jel E, lineáris molekulánál Π ;
- ha a főgir karaktere 3, a jel F , s.í.t. (G, H, I), lineáris molekulánál Δ , s.í.t. (Φ, Γ).

Ha több olyan speciesz van, amelyeknek ugyanaz a betűjele lenne, akkor

- ha a következő fontos művelet sík, akkor a jobb felső ' index jelöli, hogy a karakter 1, a " , hogy -1, lineáris molekulánál +, illetve – a jelölés;
- ha a következő fontos művelet(ek) gir(ek), akkor a jobb alsó indexben sorszámozzuk a specieszeket a gir(ek) karakterei szerint (1,2,3, s.í.t.);
- ha a következő fontos művelet szimmetriacentrum, akkor, ha ennek karaktere 1, akkor ezt a jobb alsó indexben (esetleg a szám után) g (németül gerade=páros), ha -1, akkor u (németül ungerade=páratlan).

Ennek alapján pl. B_{1g} azt jelenti, hogy a főgir karaktere ebben a specieszben -1, vannak egyéb girek is, ezek karakterei közül itt van a legtöbb +1-es (vagy a legtöbb +1-es karakter áll elől), van szimmetriacentrum is, és ennek a karaktere +1.

A fenti jelöléseket alkalmazva a C_{2v} pontcsoport karaktertáblázata a **4. táblázat**.

4. táblázat

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

2. A MOLEKULAREZGÉSEK ELMÉLETE

2.1. A molekularezgések kvantummechanikai leírása

Az időtől független Schrödinger egyenletet (2.1) alkalmazzuk a molekulák rezgéseire:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

ahol Ψ hullámfüggvény, E energia sajátérték, \hat{H} a Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

A kinetikus energia operátora:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \quad (2.3)$$

ahol n a molekula szabadsági fokainak száma. A q -val jelölt mennyiség u.n. atomi koordináta, mely a derékszögű koordinátának és az adott atom tömege négyzetgyökének a szorzata, ezért dimenziója

$$[q] = [M]^{1/2} [L] \quad (2.4)$$

n a független koordináták száma.

A potenciális energia operátora:

$$\hat{V} = V. \quad (2.5)$$

azaz a potenciális energia kifejezésével kell szorozni a hullámfüggvényt.

A vizsgálandó esetek jelentős részében a V potenciális energiát Taylor-sorba fejthetjük a molekula rezgési egyensúlyi helyzete körül. Mivel a koordinátákat kitéréskoordinátáknak tekintjük, azaz a rezgési egyensúlyi helyzetben értékük nulla, a dq differenciálokat a q koordinátákkal helyettesíthetjük. Ez a *kisamplitúdójú rezgések* esete:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \quad (2.6)$$

Ha a potenciális energia zérus pontjának a rezgési egyensúlyi helyzetét választjuk, akkor az első tag zérus. Mivel a q koordinátáknak a molekula egyensúlyi geometriájától számított kitéréseket tekintjük, a második tagban szereplő parciális deriváltak az egyensúlyi helyzetben ható belső erők negatív előjellel. Mivel egyensúlyi helyzetben minden belső erő zérus, a második tag is kiesik.

Ha elhanyagoljuk a másodfokú tag utáni tagokat a 2.6 összefüggésben, akkor *harmonikus rezgésekről* beszélünk. Ezek potenciális energiája:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \quad (2.7)$$

Az

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.8)$$

mennyiségeket *harmonikus rezgési erőállandóknak*, röviden *erőállandóknak* nevezzük. Mátrix alakban:

$$2V = \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{f} \mathbf{q} \quad (2.9)$$

ahol \mathbf{f} az erőállandók mátrixa, a felső hullámvonal a \mathbf{q} koordinátavektor jele felett tranzponáltra utal (oszlopvektorból sorvektor).

Ha a magasabbrendű tagokat a Taylor-sorban nem hanyagoljuk el, a rezgéseket *anharmonikusnak* tekintjük. Ez a *molekularezgések mechanikai anharmonicitása*, és általában ezt nevezzük anharmonicitásnak (l. 5.1. pont).

Amennyiben a potenciális energia nem fejthető Taylor-sorba, akkor a mozgás *nagyamplitúdójú* (l. 4.4. pont). Ilyen esetekben a potenciális energia függvénynek egynél több minimuma van (pl. a ciklohexán szék és kád alakja, az etán belső rotációja).

2.2. Kisamplitúdójú harmonikus közelítés

Ebben a közelítésben a Schrödinger-egyenlet (2.1) alakja:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_{ij} q_i q_j \Psi = E \Psi \quad (2.10)$$

Olyan Q koordinátákat keresünk, amelyekkel a potenciális energia alakja tiszta négyzetes tagok összege:

$$2V = \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 = \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (2.11)$$

Az ilyen tulajdonságú koordinátákat *normálkoordinátáknak* nevezzük. Dimenziójuk megegyezik a q koordinátákéival (2.4). A λ mennyiségek, amelyek a $\mathbf{\Lambda}$ diagonális mátrix diagonális elemei, az erőállandók helyébe lépnek. A Schrödinger-egyenlet alakja a Q koordinátákkal

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 \Psi = E \Psi \quad (2.12)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldását

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \psi_i(Q_i) \quad (2.13)$$

alakban kapjuk. Ekkor a Schrödinger-egyenlet szétesik olyan ψ_i hullámfüggvények differenciálegyenleteire, amelyek csak egyetlen normálkoordinátától függenek:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \psi_i = E_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.14)$$

Létezik olyan lineáris transzformáció, amely a q és a Q koordináták egymásba való átvitelét lehetővé teszi. Bár kézenfekvő, hogy ezek szerint célszerű normálkoordinátákban számolni, a probléma az, hogy konkrét esetekben a normál koordináták leírása nem egyszerű, és a $q \rightarrow Q$ transzformáció mátrixát egyszerű módon nem lehet meghatározni (l. a 2.25 és főleg a 3.12 egyenleteket). Ez az egyik oka annak, hogy a rezgési spektroszkópiában a számítások során másfajta koordinátákat használunk.

Az egyes Q_i koordináták a molekula egy-egy rezgési módját, más néven sajátrezgését írják le. A normálkoordináták szigorúan véve csak a kisamplitúdójú rezgések harmonikus közelítésében értelmezettek, mégis használjuk őket anharmonikus közelítésben is.

A 2.14 differenciálegyenlet megoldásának két fontos eredménye van:

1. Az egyes ψ_i hullámfüggvényekhez tartozó energia-sajátértékek:

$$E_{i,v_i} = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\lambda_i} \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.15)$$

ahol v_i a rezgési kvantumszám, és

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \quad (2.16)$$

ν_i az adott rezgési mód sajátfrekvenciája. A $v_i=0$ értékhez tartozó energiát (2.15) az adott rezgési mód zéruspont energiájának nevezzük (l. termodinamika):

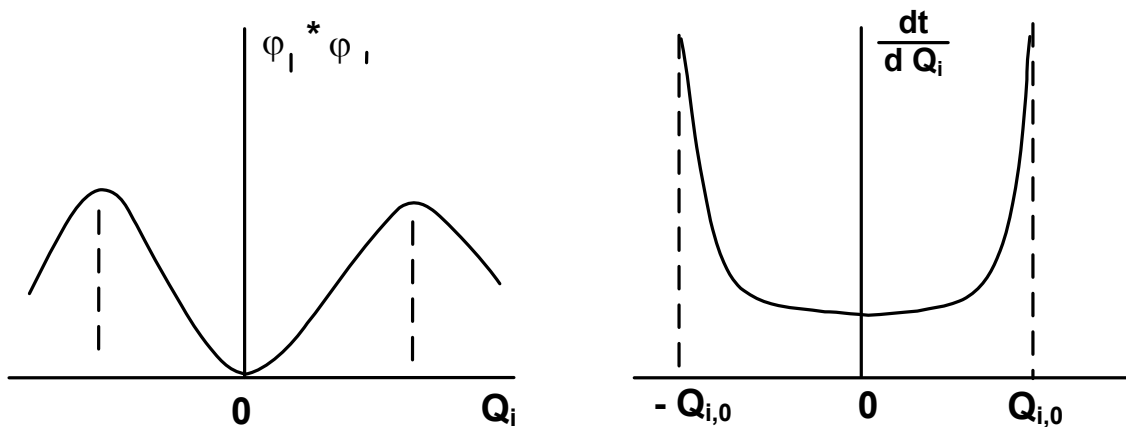
$$E_{i,0} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\lambda_i} = \frac{1}{2} h \nu_i \quad (2.17)$$

2. A 2.14 differenciálegyenlet megoldásának másik fontos eredménye a rezgések amplitúdóját jellemző közepes négyzetes amplitúdó:

$$\langle Q_i^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 \nu_i} \coth\left(\frac{h \nu_i}{2kT}\right) \quad (2.18)$$

Szobahőmérsékleten a molekulák túlnyomó része rezgési alapállapotban van (Boltzmann-eloszlás), azaz bármely rezgési mód rezgési kvantumszáma nulla. Ezért a $v_i=0 \rightarrow v_i=1$ rezgési

átmeneteknek kiemelt jelentőségük van. Ebben az esetben a kvantummechanikai modell jó közelítéssel helyettesíthető klasszikus mechanikai modellel (8. ábra). A $v_i=1$ állapot hullámfüggvényéhez tartozó valószínűsűrűséget hasonlítottuk össze a klasszikus mechanikai sebesség reciprokával (minél kisebb, annál lassabban halad át a rendszer az adott ponton). A kvantummechanika szerinti legvalószínűbb állapot összeesik a klasszikus mechanika szerinti legnagyobb kitéréssel (amplitúdó).



8. ábra

2.3. A molekularezgések klasszikus mechanikai leírása

2.3.1. Koordináták

Az előzőekben láttuk, hogy a leggyakoribb esetben a molekulák rezgő mozgását a klasszikus mechanika segítségével jó közelítéssel lehet leírni. *A molekulák rezgő mozgását a klasszikus mechanika segítségével a molekulához rögzített tömegközépponti rendszerben tárgyaljuk.* Ez a rendszer nem inerciarendszer. Ebből az következik, hogy kizárjuk a haladó és a forgó mozgást, azaz tehetetlenségi erők lépnek fel.

A feltételek matematikai megfogalmazását az *Eckart-feltételek* adják. A haladó mozgást a

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i = 0 \quad (2.19)$$

tömegközéppontra vonatkozó feltétellel zárjuk ki. Itt N az atomok száma a molekulában, m az atomok tömege, \mathbf{r} a helyvektoruk. Az összefüggést idő szerint egyszer differenciálva kiderül, hogy a tömegközéppontra vonatkoztatva az impulzusok összege nulla. A (2.19) egyenlet alapján a koordináta-rendszer középpontja a tömegközéppont. A forgó mozgást a

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i = 0 \quad (2.20)$$

feltétellel zárjuk ki. Azaz, a tömegközéppontra vonatkoztatott forgatónyomatékok összege nulla.

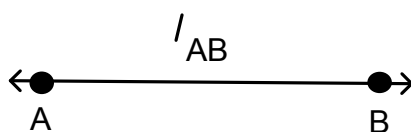
A 2.19 összefüggés minden molekula mozgására 3, a 2.20 összefüggés lineáris molekulára 2, nem-lineáris molekula mozgására 3 megkötést jelent. Tehát N atomos lineáris molekulának $w=3N-5$, egyéb molekulának $w=3N-6$ rezgési szabadsági foka van.

A molekulák rezgő mozgását háromféle koordináta fajta segítségével szokás tárgyalni:

1. *Derékszögű kitérés koordináták*, amelyeknél az egyensúlyi helyzetben a koordináták értéke nulla. Jelölésüknél elhagyjuk a különbséget jelölő Δ jelet, azaz az x, y és z jelölést, illetve az \mathbf{r} helyvektor jelölést használjuk.
2. *Normálkoordináták* (l. a 2.2. pontot).
3. *Kémiai belső koordináták*, röviden *belső koordináták*, illetve ezek lineárkombinációi. Jelölésük S.

A független (kémiai) belső koordináták száma $3N-6$, illetve $3N-5$. Ezek a másik két típusnál jobban illeszkednek a kémiai szemlélethez. Négy alaptípusuk van:

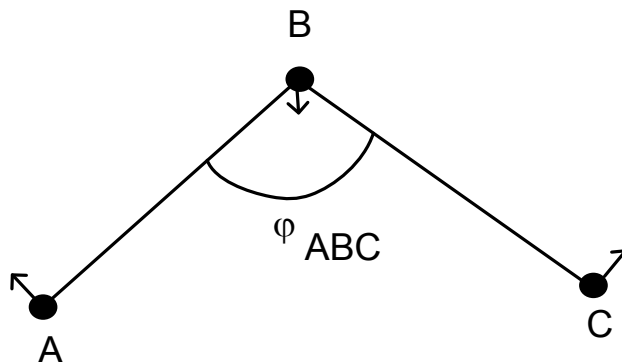
- a. *Kötéshossz változás (9. ábra)*, a kötés nyújtása, *nyújtási koordináta* (angolul: stretching vagy stretch).



9. ábra

$$S_l = \Delta l_{AB} \quad (2.21)$$

- b. *Kötésszög változás (10. ábra)*, a vegyértékszög változása, síkbeli hajlítás, *síkbeli deformáció* (angolul: in-plane bending, in-plane deformation).

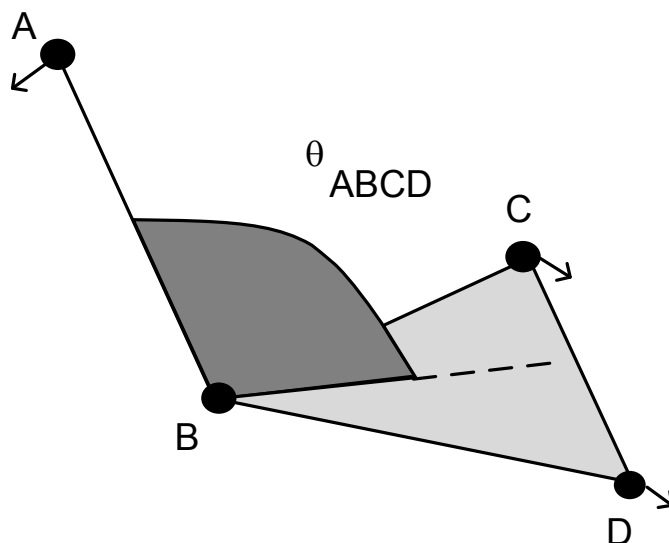


10. ábra

$$S_\varphi = \Delta \varphi_{ABC} \quad (2.22)$$

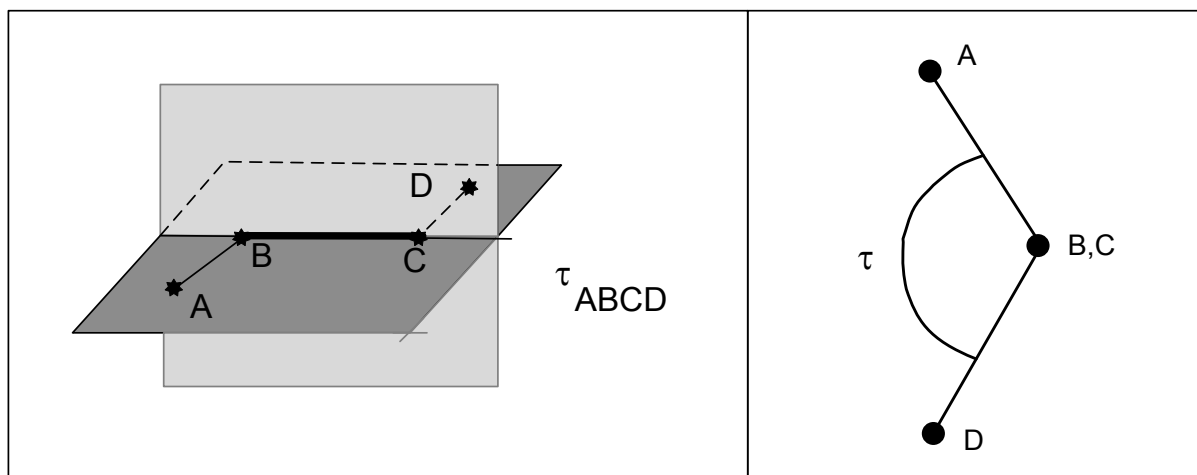
- c. *Azimuttszög változás (11. ábra)*, merőleges hajlítás, *merőleges deformáció* (out-of-plane bending, out-of-plane deformation, out-of-plane rövidítve o.o.p.). Az azimuttszög az AB egyenes (kötés) és a BCD sík által bezárt szög.

$$S_\theta = \Delta \theta_{ABCD} \quad (2.23)$$



11. ábra

d. *Torzió (12. ábra)*, csavarodás adott kötés körül (angolul: torsion). Az ABC és BCD síkok bezárta szög a torziós szög.



12. ábra

$$S_{\tau} = \Delta \tau_{ABCD} \quad (2.24)$$

Az N-atomos molekula atomjainak $3N$ számú derékszögű kitéréskoordinátája van, azonban a belső koordináták száma $3N-6$ ($3N-5$). Ezért, ha a kétféle koordinátát egymásba akarjuk transzformálni, a transzformációs mátrixok nem négyzetes, hanem általános mátrixok. A transzformációk:

$$\mathbf{S} = \mathbf{B}\mathbf{r} \quad (2.25)$$

A \mathbf{B} mátrixnak $3N$ oszlopa és $w=3N-6$ ($3N-5$) sora van. Az inverz transzformáció:

$$\mathbf{r} = \mathbf{AS} \quad (2.26)$$

Az \mathbf{A} mátrixnak $w=3N-6$ ($3N-5$) oszlopa és $3N$ sora van. A két transzformációs mátrix közötti összefüggések:

$$\mathbf{A} = (\tilde{\mathbf{B}}\mathbf{B})^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \quad (2.27)$$

és

$$\mathbf{B} = (\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A})^{-1} \tilde{\mathbf{A}} \quad (2.28)$$

2.3.2. Mozgásegyenlet a belső koordináták terében

A molekularezgések *kinetikus energiája* (T)

$$2T = \tilde{\mathbf{r}}\mathbf{M}\mathbf{r} \quad (2.29)$$

ahol \mathbf{M} az atomtömegek diagonális mátrixa:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & . & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & . & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_N & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_N \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

A 2.26 összefüggés alapján a kinetikus energia

$$2T = \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{M}\mathbf{A}\mathbf{S} = \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{S} = \sum_{i=1}^w \sum_{j=1}^w G_{ij}^{-1} \dot{S}_i \dot{S}_j \quad (2.31)$$

A \mathbf{G}^{-1} négyzetes mátrix neve *kinetikus energia mátrix*, mérete $w \times w$,

$$\mathbf{G}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{M}\mathbf{A} \quad (2.32)$$

A gyakorlati számításoknál ennek inverze, a \mathbf{G} mátrix fordul elő.

A molekularezgések *potenciális energiája* kisamplitudójú harmonikus közelítésben:

$$2V = \tilde{\mathbf{r}}\mathbf{f}\mathbf{r} = \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{f}\mathbf{A}\mathbf{S} = \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{F}\mathbf{S} = \sum_{i=1}^w \sum_{j=1}^w F_{ij} S_i S_j \quad (2.33)$$

ahol \mathbf{F} az erőállandó mátrix a belső koordináták terében (2.8 és a 2.9 egyenletek).
A rezgőmozgás *mozgásegyenletének* alakja belső koordinátákkal kifejezve

$$\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{S}} = -\mathbf{F}\mathbf{S} \quad (2.34)$$

ami egyrészt mátrix alakú, mert w számú rezgési módról van szó, másrészt a tömeg helyébe a kinetikus energia mátrixa lép. A differenciálegyenlet megoldását

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 \exp(j\sqrt{\lambda}t) \quad (2.35)$$

alakban keressük, $\sqrt{\lambda} = 2\pi\nu$. Behelyettesítve a 2.35 egyenletbe, homogén lineáris egyenletrendszert kapunk:

$$(\mathbf{G}^{-1}\lambda - \mathbf{F})\mathbf{S}_0 = 0 \quad (2.36)$$

Balról szorozva \mathbf{G} -vel

$$(\mathbf{G}\mathbf{F} - \lambda\mathbf{E})\mathbf{S}_0 = 0 \quad (2.37)$$

(\mathbf{E} egységmátrix, \mathbf{G} neve *inverz kinetikus energia mátrix*). Ennek az egyenletnek akkor van triviálistól eltérő megoldása, ha

$$\boxed{|\mathbf{G}\mathbf{F} - \lambda\mathbf{E}| = 0} \quad (2.38)$$

azaz sajátérték egyenletet kapunk. A $\mathbf{G}\mathbf{F}$ mátrix λ_i ($i=1,2,\dots,w$) sajátértékeiből

$$\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2 = 4\pi^2c^2\tilde{\nu}_i^2 \quad (2.39)$$

ahol ν a rezgési mód frekvenciája, $\tilde{\nu}$ a rezgési mód *hullámszáma*. Utóbbi a rezgési spektroszkópiában szokásos, az energiával arányos mennyiség. Az $\mathbf{S}_{0,i}$ vektorok a megfelelő sajátvektorok.

A 2.38 egyenlet mátrix alakja:

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad (2.40)$$

ahol \mathbf{L} az 1-re normált $\mathbf{S}_{0,i}$ sajátvektorokból (oszlopvektorokból) előállított mátrix, $\mathbf{\Lambda}$ a λ_i sajátértékek diagonális mátrixa. Az \mathbf{L} mátrix a rezgési spektroszkópiai számításokban előforduló mennyiség (l. 3.2. pont).

A \mathbf{G} mátrix geometriai és atomtömeg adatokból számítható. A 2.32 egyenletből, azt tudva, hogy $\mathbf{A}\mathbf{B}$ és $\mathbf{B}\mathbf{A}$ egységmátrixok

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}} \quad (2.41)$$

A \mathbf{B} transzformációs mátrix elemei a molekula geometriai paramétereinek ismeretében számíthatók. Ebből az összefüggésből a 2.32 egyenletet figyelembe véve az \mathbf{A} mátrix is számítható:

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}\mathbf{G}^{-1} \quad (2.42)$$

Különösen a \mathbf{G} mátrixnak, de az \mathbf{A} és a \mathbf{B} mátrixnak is jelentős szerepe van a rezgési spektroszkópiai számításokban. Mint láttuk, a \mathbf{B} mátrix \mathbf{G} számításában játszik szerepet. Az \mathbf{A} mátrix az \mathbf{f} derékszögű koordináták terében kapott erőállandó mátrixnak a belső koordináták terében értelmezett \mathbf{F} mátrixba való transzformációjához szükséges. A 2.33 egyenletből

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{f}\mathbf{A} \quad (2.43)$$

Az \mathbf{f} illetve az \mathbf{F} erőállandó mátrixok számítása a rezgési spektroszkópiai számítások központi kérdése, hiszen a 2.38 sajátérték egyenlet megoldása nélkülük nem lehetséges.

3. A NORMÁLKOORDINÁTA ANALÍZIS ALAPJAI

A *normálkoordináta analízis* a molekula teljes rezgésének rezgési módok szerinti felosztásával és a rezgési módok jellegének meghatározásával foglalkozik. Ehhez mindenképp előtte megfelelő koordinátákat kell kiválasztani, ezekkel a molekularezgések mozgásegyenleteit megoldani, majd a rezgési módok jellegét a bennük szereplő koordináták súlya alapján meghatározni.

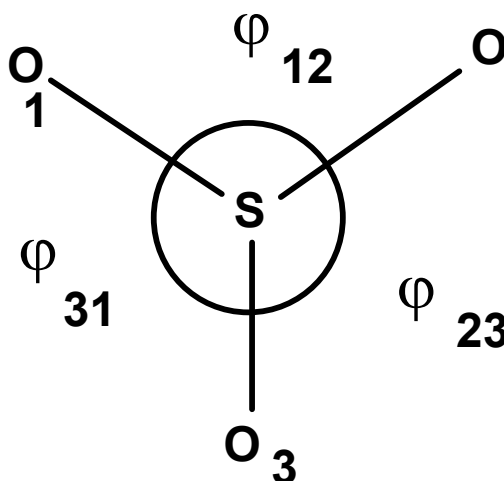
3.1. A belső koordináták kiválasztása

A 2. fejezetben tárgyaltuk a belső koordináták típusait. Ezek kiválasztása lényeges a molekula rezgési módjainak leírásához. A probléma az, hogy a szükséges $w=3N-6$ ($3N-5$) számúnál a molekulának lényegesen több geometriai paramétere van. Az ezek változásaiból származtatott lehetséges belső koordináták közül ki kell választani a w számú függetlent. A fölösleges koordinátákat *redundáns koordinátáknak* nevezzük.

A felvett koordináták függetlenségének az a feltétele, hogy a molekula G mátrixának (2.41) determinánsa ne legyen nulla.

A független koordináták kiválasztása részben már ránézésre is lehetséges. Kiválasztásukban az alábbi, u.n. *redundancia feltételek* segítenek.

1. Ha egy atom *centrumnak* tekinthető, azaz kettő vagy több (k számú) atom csatlakozik hozzá, akkor a centrális atom körül felvehető független kötésszögek és azimuttszögek együttes száma $2k-3$. Például: a metán esetében $k=4$, azaz 5 független deformációs koordináta definiálható. Ezek kiválasztása nem lehet tetszőleges. Figyelembe kell venni azt, hogy ha több kötés egy síkba esik, akkor a köztük levő szögek összege 360° (2π). Mivel ez változatlan, a belőlük származtatott belső koordináták összege nulla. A kén-trioxid (sík molekula, **13. ábra**):



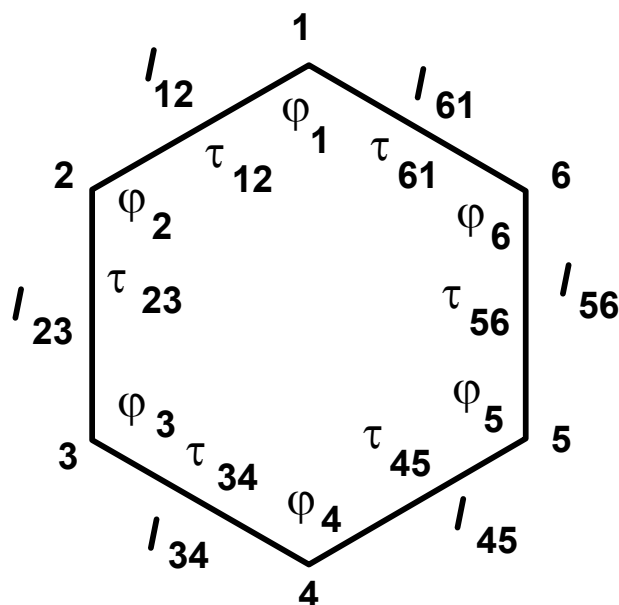
13. ábra

A belső koordináták jelölése a gyakorlatban megegyezik a megfelelő geometriai paraméter jelölésével, így példánkban

$$\varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{31} = 0 \quad (3.1)$$

2. A láncoknál is gyakori eset, hogy a láncatomokhoz egynél több atom csatlakozik. Ha az l_{AB} kötés A atomjához u számú, B atomjához v számú atom csatlakozik, akkor $u \cdot v / 2$ számú torziós koordinátát vehetünk fel, de ezek egymástól nem függetlenek, azaz csak egyet vehetünk fel. Kivétel lehet, ha centrum körüli deformációs koordináta helyett veszünk fel torziós koordinátát. Kivételesen az ellenkező eset is előfordulhat.
3. Az n -atomos gyűrű esetében a független koordináták száma $3n-6$. Ez hat redundancia feltételt jelent. Célszerű az n nyújtási koordinátát felvenni és $n-3$ síkbeli és $n-3$ torziós koordinátát. Síkgyűrű belső szögeinek összege állandó, ezért $n-1$ független síkbeli deformációs koordináta vehető fel maximálisan. Hattagú gyűrűre az optimális deformációs koordináták az alábbiak (ezt mutatja a **14. ábra** is).

l_{12}	$\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 - \varphi_1$
l_{23}	$2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + 2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_1$
l_{34}	$\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6 - \varphi_1$
l_{45}	$\tau_{12} - \tau_{23} + \tau_{34} - \tau_{45} + \tau_{56} - \tau_{61}$
l_{56}	$\tau_{61} - \tau_{12} + \tau_{34} - \tau_{45}$
l_{61}	$\tau_{12} - 2\tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} - 2\tau_{56} + \tau_{61}$

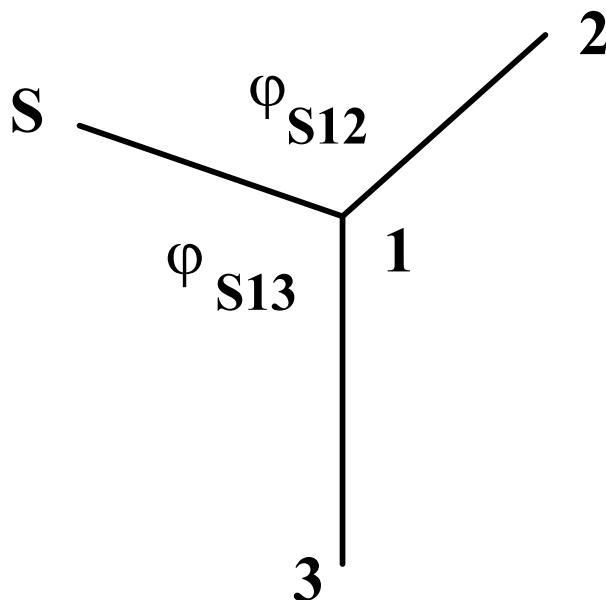


14. ábra

Ahogy a fenti példában láttuk, szokásos a belső koordináták lineárkombinációjával új, bizonyos céloknak jobban megfelelő koordinátákat előállítani. Az egyik ilyen szokásos koordináta kombináció a gyűrűk szubsztituensei első atomjának síkbeli deformációs koordinátája. A **15. ábra** egy gyűrű egy része látható a szubsztituens (S) első atomjával. A deformációs koordináta bármelyik megjelölt lehet (használják ezeket is), de ezt a deformációt a szubsztituens relatív elmozdulása jobban jellemzi, mint a két φ koordináta közül bármelyik. Alakja:

$$S_{\varphi} = \varphi_{S12} - \varphi_{S13}$$

Elvileg, amennyiben belső koordinátaként az egyszerű koordináták lineárokombinációit használjuk, ezeket 1-re kellene normálni. Elegendő azonban a lineárokombinációt megadni, a számítógépi programok a normálást automatikusan elvégzik.



15. ábra

A csoportelmélet eredményeinek egyik fontos alkalmazása annak meghatározása, hogy az egyes specieszekhez hány rezgési mód tartozik. A csoportelméletből levezethető az erre a célra használható összefüggés:

$$m_i = g^{-1} \sum_{j=1}^h g_j \chi_{ij} \chi_j n_j - r_i \quad (3.2)$$

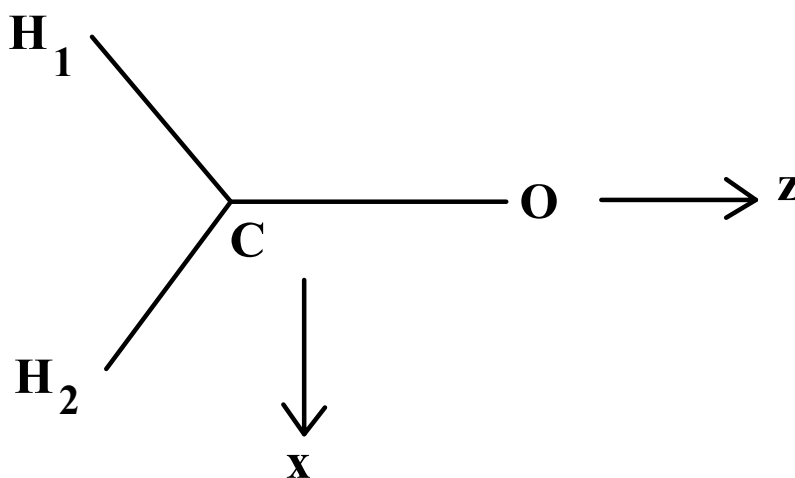
ahol

- m_i az i -edik specieszhez tartozó rezgési módok száma,
- g a pontcsoporthoz tartozó műveletek száma,
- h a pontcsoporthoz tartozó osztályok száma (a pontcsoport karaktertáblázatában az oszlopok száma),
- g_j az osztályhoz tartozó műveletek száma,
- χ_{ij} az adott specieszben az osztályhoz tartozó karakter (a karaktertáblázat i -edik sorának j -edik eleme),
- χ_j a j -edik műveletnek az 1.10 egyenlet szerint számítható karaktere,
- n_j a j -edik művelet által nem mozdított atomok száma,
- r_i az adott specieszhez tartozó nem valódi rezgési módok (transzláció, rotáció, amelyeket a 2.19 és a 2.20 összefüggések kizárnak).

Nézzünk egy példát!

A *formaldehid* a C_{2v} pontcsoportba tartozik. A molekula sík (**16. ábra**), az xz síkban helyeztük el. A pontcsoport karaktertáblázata (R rotáció, T transláció):

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{yz}	Γ_i
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x



16. ábra

Sík molekulának $2N-3$ síkbeli (l, φ típusú) és $N-3$ rá merőleges mozgást leíró (ϑ, τ típusú) rezgési módja van. Mivel $N=4$, 5 síkbeli koordináta lehetséges. Az ábra alapján 3 nyújtási koordinátát vehetünk fel: $l_{CO}, l_{CH_1}, l_{CH_2}$. A további két koordináta csak síkbeli deformáció lehet (a vonatkozó 3.1 redundanciafeltétel miatt amúgy sem vehetnénk fel többet): φ_{H_1CO} és φ_{H_2CO} . Csak egyetlen síkra merőleges mozgást leíró koordináta lehet. Ez célszerűen merőleges deformáció: $\vartheta_{OCH_1H_2}$. Ezzel eleget tettünk a 1. redundanciafeltételnek, hiszen itt $k=3$, azaz a C atom körüli deformációs koordináták száma $2k-3=3$.

A két hidrogénatomhoz tartozó nyújtási, illetve a két síkbeli deformációs koordináta ekvivalens elem, azaz a szimmetriaműveletek egymásba leképezik ezeket.

Számítsuk ki a pontcsoporthoz tartozó szimmetriaműveletek χ_j karaktereit! Az 1.10 összefüggést alkalmazzuk. Az E azonosság úgy tekinthető, mint „monogir”, azaz C_1 művelet, $p=1$, ami 360° -s körülfordulásnak felel meg. Mivel tükrözés nincs, a jobboldali első tagot pozitív előjellel kell alkalmazni:

$$\chi_E = \chi_{C_1} = 1 + 2\cos(2\pi) = 3$$

A kétfogású forgástengely, amely a C-O kötéssel esik össze, a z tengelyben van. Mivel itt sincs tükrözés (a művelet 180° -os elfordítást jelent) a művelet karaktere

$$\chi_{C_2} = 1 + 2\cos(\pi) = -1$$

A szimmetriasíkon való tükrözés úgy tekinthető mint 360°-os fordulat és tükrözés kombinációja, azaz „monogiroid”, S_1 művelet. Ezért az 1.10 összefüggés jobboldali első tagjának előjele negatív. Így

$$\chi_{\sigma} = \chi_{S_1} = -1 + 2\cos(2\pi) = 1$$

Határozzuk most meg, hogy az egyes specieszekhez hány rezgési mód tartozik. Alkalmazzuk a 3.2 összefüggést! A pontcsoport karaktertáblázata alapján $h=4$, $g=4$, $g_{A_1}=g_{A_2}=g_{B_1}=g_{B_2}=1$, $r_{A_1}=r_{A_2}=1$, $r_{B_1}=r_{B_2}=2$. Az azonosság valamennyi atomot helyben hagyja, ezért $n_E=4$, a digir a C és O atomokat hagyja a helyükön, azaz $n_{C_2}=2$, a σ_{zx} szimmetriasík a molekula síkjára, azaz a megfelelő művelet mind a négy atomot helyben hagyja, azaz $n_{\sigma_{zx}}=4$, a másik szimmetriasík a molekulásíkra merőleges a C-O kötést metszi, így ezeket hagyja helyben, vagyis $n_{\sigma_{yz}}=2$.

Alkalmazva a 3.2. összefüggést, a formaldehid rezgési módjainak az egyes specieszek közötti megoszlására az alábbiakat kapjuk:

$$m_{A_1} = \frac{1}{4} [1 \times 4 \times 3 \times 1 + 1 \times 2 \times (-1) \times 1 + 1 \times 4 \times 1 \times 1 + 1 \times 2 \times 1 \times 1] - 1 = 3$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{4} [1 \times 4 \times 3 \times 1 + 1 \times 2 \times (-1) \times 1 + 1 \times 4 \times 1 \times (-1) + 1 \times 2 \times 1 \times (-1)] - 1 = 0$$

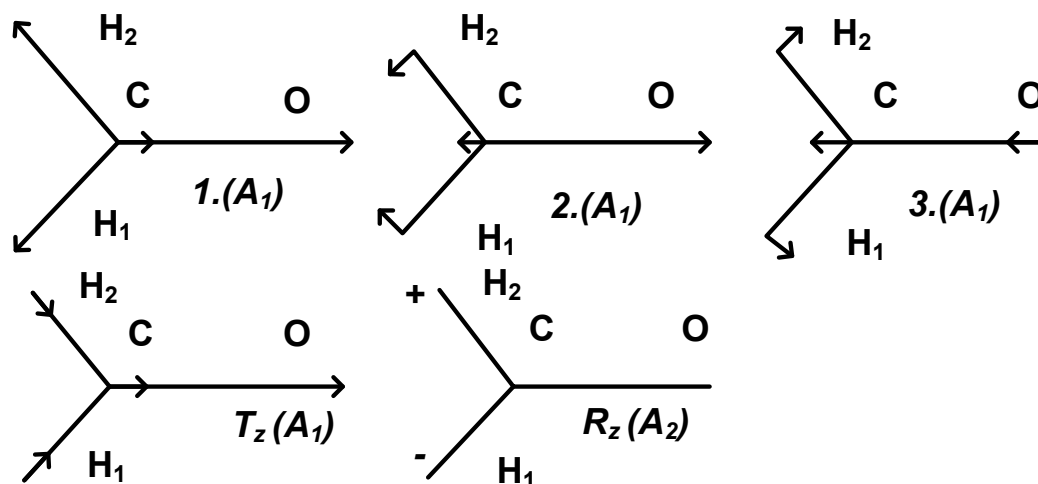
$$m_{B_1} = \frac{1}{4} [1 \times 4 \times 3 \times 1 + 1 \times 2 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 4 \times 1 \times 1 + 1 \times 2 \times 1 \times (-1)] - 2 = 2$$

$$m_{B_2} = \frac{1}{4} [1 \times 4 \times 3 \times 1 + 1 \times 2 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 4 \times 1 \times (-1) + 1 \times 2 \times 1 \times 1] - 2 = 1$$

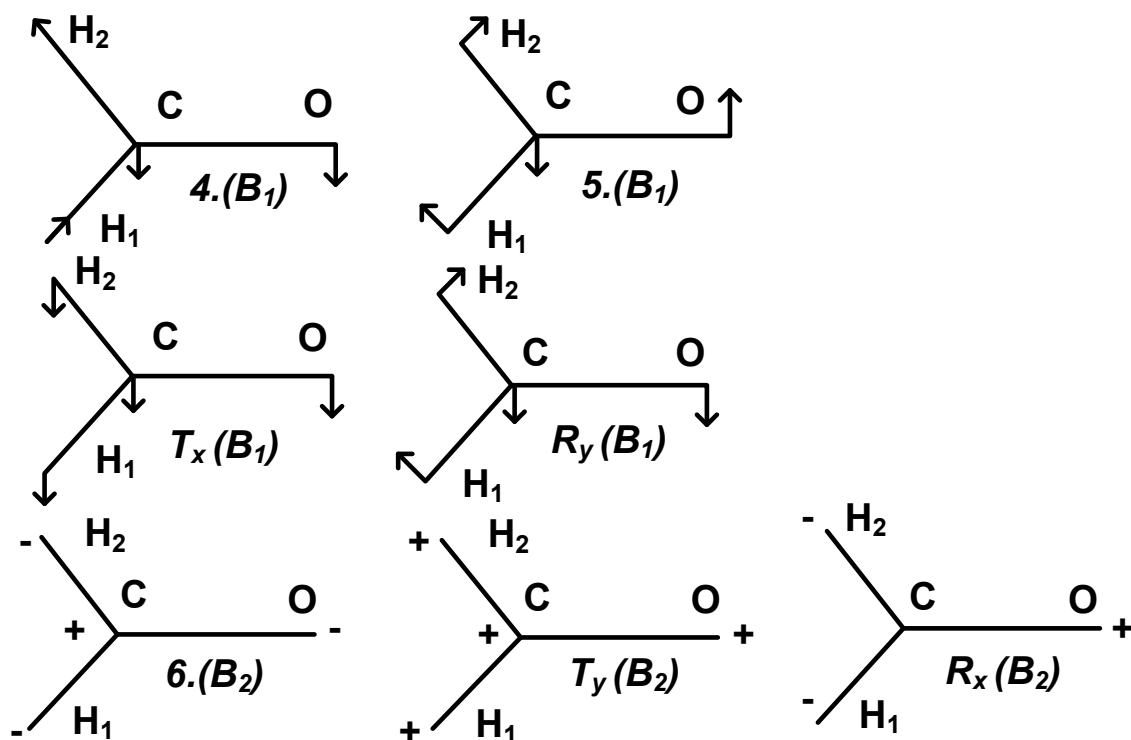
Összefoglalva a formaldehid molekula teljes reprezentációja :

$$\Gamma = 3A_1 + 2B_1 + B_2$$

A pontcsoport karaktertáblázatából látható, hogy az A_1 és a B_1 specieszben a molekula síkjára való tükrözés σ_{zx} műveletének karaktere +1. Ez azt jelenti, hogy az ezekhez tartozó $2N-3=5$ rezgési módban a formaldehid a molekula síkjában rezeg. Az A_2 és a B_2 specieszekben a molekula síkjára való tükrözés σ_{zx} műveletének karaktere -1. Ez azt jelenti, hogy az ezekhez a specieszekhez tartozó rezgési módokban a molekula síkjára merőleges a rezgés. Ebben az esetben csak $N-3=1$ ilyen rezgési mód van, a B_2 specieszhez tartozik. A **17. ábra** és a **18. ábra** mutatja az egyes rezgési módok közelítő alakját. Feltüntettük a nem-valódi rezgések (transzláció, rotáció) közelítő alakját is. Itt a nyilak a megfelelő atom vízszintes elmozdulását, a + és a - jelek a molekula síkjára merőleges elmozdulás irányát jelölik.



17. ábra



18. ábra

A belső koordinátákat hozzá lehet igazítani az egyes specieszekhez. Ezek az u.n. *szimmetriakoordináták*. Ezek a belső koordináták lineárkombinációi. Specieszenként a következő koordinátákat kapjuk:

$$\begin{array}{lll}
 A_1 & l_{H_1} + l_{H_2} & l_{CO} \quad \varphi_{H_1CO} + \varphi_{H_2CO} \\
 B_1 & l_{H_1} - l_{H_2} & \varphi_{H_1CO} - \varphi_{H_2CO} \\
 B_2 & \mathcal{G}_{OCH_1H_2} &
 \end{array}$$

Egy másik példa az *ammónia* (**19. ábra**), a C_{3v} pontcsoportba tartozik, azaz három szimmetriasíkja a trigirben metszi egymást. Ennek a pontcsoportnak a karaktertáblázata:

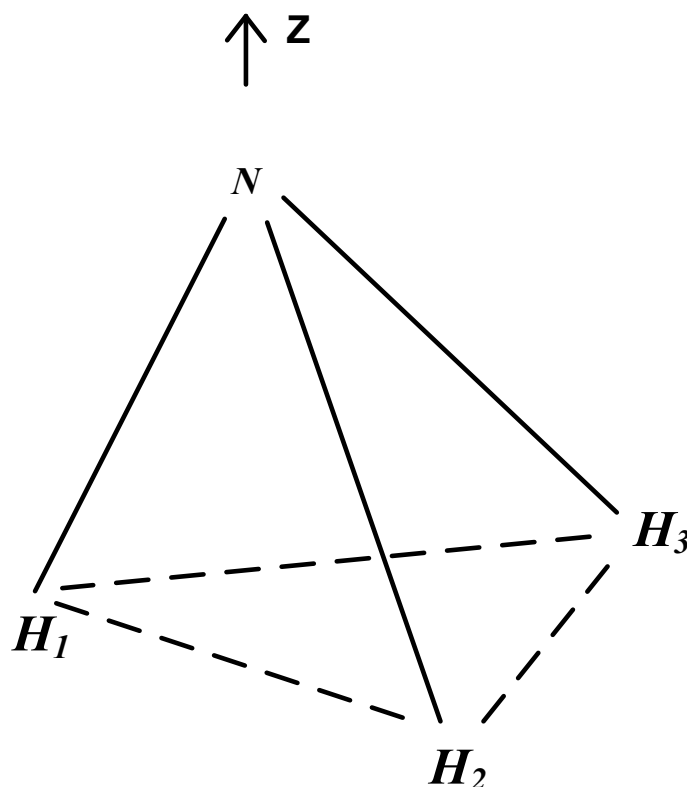
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	r_i
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	T_x, T_y, R_x, R_y

Ezen a táblázaton többféle érdekességet találunk. Az egyes osztályokba egynél több művelet is tartozhat. A trigirhez tartozó két művelet, a 120° -os és a 240° -os elfordítás, amelyek egyúttal egymás inverz műveletei. A három szimmetriasík rendre a nitrogénatomot és az egyik hidrogénatomot valamint a megfelelő NH kötést tartalmazza, és felezi a piramis szemben levő oldalát. A pontcsoport tartalmaz kétdimenziós specieszt is. A kétdimenziós speciesz arra mutat, hogy a hozzá tartozó *rezgési módok* kétszeresen *degeneráltak*, azaz két-két rezgési mód energiája és így rezgési módok rezgési frekvenciái is azonosak. Eltérnek viszont a rezgés irányában és sajátfüggvényében.

Degenerált rezgési módokat tartalmazó specieszek esetében a a 3.2 összefüggés módosul:

$$m_i = d_i \cdot g^{-1} \sum_{j=1}^h g_j \chi_{ij} \chi_j n_j - r_i \quad (3.3)$$

ahol d a degeneráció foka (itt az E művelet adott specieszbeli karaktere adja meg).



19. ábra

A felvehető független belső koordináták száma $3N-6=6$. A három nyújtási koordináta. l_{NH1} , l_{NH2} , l_{NH3} . A centrumokra vonatkozó redundancia feltételek alapján $2k-3=3$ deformációs koordináta vehető fel a nitrogénatom körül. Legyenek ezek a $\vartheta_{H1NH2H3}$, a $\vartheta_{H2NH3H1}$ és a $\vartheta_{H3NH1H2}$ koordináták, azaz az NH kötéseknek a piramis velük szemben levő lapjával bezárt szögének változásai. A rezgési módoknak az egyes specieszek közötti megoszlásának számítására használjuk a 3.3.összefüggést! A formaldehid pontcsoportjához képest új a C_3 művelet. Az 1.9 egyenlet alapján

$$\chi_{C_3} = 1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = 1 + 2 \times (-0,5) = 0$$

A mozdulatlanul hagyott atomok száma: $n_E=4$, $n_{C_3}=1$, $n_\sigma=2$. Az egyes osztályok elemeinek száma: $g_E=1$, $g_{C_3}=2$, $g_\sigma=3$, összesen $g=6$ szimmetriaművelet van a csoportban. A nem valódi rezgések száma $r_{A1}=1$, $r_{A2}=1$, $r_E=4$. A műveletek karakterei: $\chi_E=3$, $\chi_{C_3}=0$, $\chi_\sigma=1$. A degeneráció foka az E specieszben $d=2$, a többi specieszben 1. Ezek alapján

$$m_{A1} = 1 \times \frac{1}{6} [1 \times 1 \times 3 \times 4 + 2 \times 1 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 \times 2] - 1 = 2$$

$$m_{A2} = 1 \times \frac{1}{6} [1 \times 1 \times 3 \times 4 + 2 \times 1 \times 0 \times 1 + 3 \times (-1) \times 1 \times 2] - 1 = 0$$

$$m_E = 2 \times \frac{1}{6} [1 \times 2 \times 3 \times 4 + 2 \times (-1) \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 0 \times 2] - 4 = 4$$

Az ammónia molekula teljes prezentációja:

$$\Gamma = 2A_1 + 2E$$

Itt azért írtunk $2E$ -t $4E$ helyett, mert az E speciesz jelölés már eleve jelöli a duplázást (kétszer degenerált).

A *molekulaszimmetria alkalmazásával* kikerültük a hullámfüggvények használatát, ami a számításokat rendkívül bonyolultakká tette volna.

A megfelelő független koordináták meghatározásával eljutottunk oda, hogy a molekula **G** (inverz kinetikus energia) mátrixát számíthassuk a 2.41 összefüggés alapján megfelelő számítógépi programmal.

Ahhoz, hogy a 2.38 összefüggés alapján a rezgési frekvenciákat ténylegesen számítani tudjuk, szükségünk van az **F** mátrixra is. Ez okozza a nehézségeket. Régebben, és igen nagy molekulák esetében ma is, kisebb molekulák erőállandó mátrixainak elemeit vitték át nagyobb molekulák **F** mátrixába, illetve bizonyos közelítéseket alkalmaztak. Kétségtelen, hogy bizonyos határok között ezt meg lehetett tenni. Ez azonban csak meglehetősen közelítő eredményeket adott, és számos kölcsönhatási erőállandó értéke hiányzott. Ezek értékének becslésére több módszert is kidolgoztak. A probléma az, hogy így sokféle **F** mátrix vehető fel, azaz **F** nem egyértelmű.

Fokozatosan kialakult egy másik módszer is, a *kvantumkémia alkalmazása rezgési erőállandók és frekvenciák számítására*. Az erőállandók a 2.8 egyenlet szerint a molekula potenciális energiájának a koordináták szerinti második differenciálhányadosai. Itt a nehézséget a második differenciálhányados analitikus alakban való előállítás jelentette.

Kompromisszumként az első derivált analitikus előállítás, és ebből a második derivált numerikus előállításának módszerét, az u.n. *gradiens módszert* dolgozták ki. A kvantumkémiai alkalmazásokkal egy további fejezetben fogunk foglalkozni (4.2. pont).

Ha a 2.38 összefüggést belső koordinátákkal adjuk meg, akkor, mivel a belső koordináták mértékegysége hosszúság (nyújtás), illetve dimenziómentes (deformációs koordináták) a **G** és az **F** mátrix elemek mértékegysége sem lesz egységes (**5. táblázat**)

5. táblázat

a koordináták típusa	G mátrix elem mértékegysége	F mátrix elem mértékegysége
nyújtás-nyújtás	mól/tömeg	erő/hosszúság
nyújtás-deformáció	mól/tömeg/hosszúság	erő
deformáció-deformáció	mól/tömeg/hosszúság ²	erő × hosszúság

Ezeknek a mértékegységeknek megfelelően a **GF** mátrix sajátértékeinek alakja a következő

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 N_A^{-1} \bar{\nu}^2 \quad (3.4)$$

alakban kapjuk, ahol N_A az Avogadro állandó.

A **6. táblázat** néhány diagonális nyújtási erőállandó (F_{ii}) érték intervallumát adjuk meg. Figyeljük meg, hogy a nyújtási diagonális erőállandók monoton nőnek a kötésrenddel!

6. táblázat

A kötés típusa	$F_{ii} / 10^2 \text{ N m}^{-1}$	a kötés típusa	$F_{ii} / 10^2 \text{ N m}^{-1}$
C–H	4,5-6,0	N–N	3,5-5,5
N–H	6,5-6,9	N=N	13,0-18,5
O–H	6,0-7,5	N–N heteroaromás	5,0-7,5
C–Cl	3,3-3,6	C–N	4,8-5,6
C–C	4,8-5,6	C=N	10,0-11,0
C=C	9,5-10,8	C≡N	16,2-18,2
C≡C	14,6-17,0	C–N heteroaromás	5,8-7,2
C–C aromás	6,5-7,2	C–O	5,2-6,2
		C=O	11,8-13,6

3.2. A sajátvektor mátrix. A rezgési módok jellege.

A 2.40 egyenletben szereplő **L** sajátérték mátrix összefüggést teremt a belső koordináták és a normálkoordináták között. Feltételezzük, hogy a transzformáció lineáris, és mátrixa **D**. Akkor

$$\mathbf{Q} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.5)$$

Normálkoordinátákkal kifejezve a kinetikus energia

$$2T = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \dot{\mathbf{Q}} \quad (3.6)$$

a potenciális energia pedig a 2.11 egyenlet szerint kisamplitúdójú harmonikus közelítésben

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{Q} \quad (2.11)$$

Behelyettesítve ezekben az összefüggésekbe a 3.5 egyenletet:

$$2T = \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.7)$$

Ezt összevetve a 2.31. összefüggéssel,

$$\mathbf{G}^{-1} = \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{D} \quad (3.8)$$

A potenciális energia

$$2V = \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.9)$$

Innen, figyelembe véve a 2.33. összefüggést,

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{D} \quad (3.10)$$

A 2.40 egyenletbe behelyettesítve a 3.8 és 3.10 összefüggéseket

$$(\tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{D})^{-1} \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{\Lambda}$$

Ezt átalakítva

$$\mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{L}^{-1}$$

Innen

$$\mathbf{D} = \mathbf{L}^{-1} \quad (3.11)$$

A 3.11 egyenletet 3.5-be behelyettesítve

$$\boxed{\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{S}} \quad (3.12)$$

és

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \quad (3.13)$$

Ilyen módon sikerült megtalálni a belső koordináták és a normálkoordináták közötti, a 2. fejezetben szükségesnek ítélt összefüggést. Ehhez azonban ismernünk kell a rezgési erőállandókat. Hasonló módon a \mathbf{G} és az \mathbf{F} mátrix is kifejezhető az \mathbf{L} mátrixszal. A 3.8 egyenletből

$$\mathbf{G} = \mathbf{L} \cdot \tilde{\mathbf{L}} \quad (3.14)$$

a 3.10. egyenletből

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{L}}^{-1} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{L}^{-1} \quad (3.15)$$

A *normálkoordináta analízis* a molekula teljes rezgésének rezgési módok szerinti felbontása. Mivel vagy belső vagy derékszögű kitérés koordinátákkal végezzük a számításokat, a normálkoordinátákat ezek lineáris kombinációjaként kell előállítanunk. Erre szolgálnak a 2.25 és a 3.12 összefüggések. A cél tehát az, hogy megállapítsuk, hogy az egyes rezgési módokban a molekula egyes alkotórészeinek mozgása, azaz a belső koordináták, milyen súllyal vesznek részt.

Ennek egyik egyszerű lehetősége megnézni az adott rezgési módhoz tartozó sajátvektorban (az \mathbf{L} mátrix megfelelő oszlopában) az egyes belső koordinátákhoz tartozó komponenseket. A gyakorlat azonban azt mutatta, hogy a belső koordináták valódi súlyát az rezgési energiában való súlyuk adja meg.

Az i -edik rezgési módban a j -edik belső koordináta a potenciális energiában V_{ij}/V_i súllyal, a kinetikus energiában T_{ij}/T_i súllyal vesz részt. A kinetikus energia 3.7 kifejezésébe behelyettesítve a 3.11 összefüggést:

$$2T = \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{L}}^{-1} \mathbf{L}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}} \quad (3.16)$$

Innen

$$2T_i = \dot{S}_i \cdot \dot{S}_i \cdot \sum_{j=1}^w L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}$$

és

$$2T_{ij} = \dot{S}_i \cdot \dot{S}_i \cdot L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}$$

Az utóbbi két egyenletből a j -edik belső koordináta súlya az i -edik rezgési mód kientilus energiájában

$$T_i^j = \frac{T_{ij}}{T_i} = \frac{L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}}{\sum_{j=1}^w L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}} \quad (3.17)$$

A potenciális energia 3.9 kifejezésébe behelyettesítve a 3.11 egyenletet

$$2V = \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{L}}^{-1} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{S} \quad (3.18)$$

Innen

$$2V_i = S_i \cdot S_i \cdot \lambda_i \cdot \sum_{j=1}^w L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}$$

ahonnan

$$2V_{ij} = S_i \cdot S_i \cdot \lambda_i \cdot L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}$$

A két utóbbi egyenletet egymással elosztva a megfelelő súly a potenciális energiában

$$V_i^j = \frac{V_{ij}}{V_i} = \frac{L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}}{\sum_{j=1}^w L_{ji}^{-1} L_{ij}^{-1}} \quad (3.19)$$

Összehasonlítva a 3.17 és 3.19 egyenletek jobb oldalait, látható hogy ezek megegyeznek. Tehát a potenciális energia eloszlás (PED: potential energy distribution), a kinetikus energia eloszlás (KED: kinetic energy distribution) és ennek alapján a teljes energia eloszlás (TED: total energy distribution) mátrixa egymással teljesen megegyezik. A gyakorlatban elsősorban a PED, kevésbé a TED rövidítést használják.

Ha vizsgáljuk az egyes rezgési módok potenciálisenergia-eloszlását, egyes belső koordináta típusok dominálnak. Ilyen esetekben *csoportrezgésekről* beszélünk.

Ha adott típusú nyújtások dominálnak, *vegyértékrezgésekről* van szó. Ahol a C-H vagy az O-H nyújtásokhoz tartozó energia dominál, akkor a megfelelő rezgési módokat C-H illetve O-H vegyértékrezgéseknek nevezzük, szokásos jelölésük: ν_{CH} , ν_{OH} , s.í.t.

Ha a síkbeli deformáció dominál, jele általában β , merőleges deformáció dominálása esetén γ , általános deformációs dominancia esetében δ , a torziós rezgési módé τ .

Példaként megadjuk a formaldehid (**17. ábra** és **18. ábra**) rezgési módjainak empirikusan meghatározott jellegét (**7. táblázat**). A „s” index szimmetrikus rezgésre utal, azaz a CH kötések nyújtásai vagy a HCO szögek változásai fázisban vannak, míg az „as” index arra utal, hogy ezek ellentétes fázisban változnak.

7. táblázat

Rezgési mód	A rezgési mód jellege
1 (A ₁)	ν_{sCH}
2 (A ₁)	ν_{CO}
3 (A ₁)	β_{sCH}
4 (B ₁)	ν_{asCH}
5 (B ₁)	β_{asCH}
6 (B ₂)	γ_{CH}

4. A REZGÉSI ERŐÁLLANDÓK SZÁMÍTÁSA

A rezgési erőállandók megadása a rezgési frekvenciák számításának központi kérdése. Két alapvető módszer lehetséges:

- kísérleti adatokból
- kvantumkémiaili módszerekkel.

Minden rezgési erőállandó mátrix esetében feltételezzük, hogy elemeinek értéke nem függ attól, hogy a molekulában lévő atomoknak mely izotópjai vesznek részt. Azt is feltételezzük, hogy a molekula geometriai paramétereinek értéke sem függ attól, hogy a atomok milyen izotópjai vannak a molekulában. Az izotópok minősége csak az inverz kinetikus energia (\mathbf{G}) mátrixban jelenik meg, mint az atomok tömege.

A fejezetben ismertetendő módszerekkel mindig az izolált molekula rezgési erőállandóit számítjuk, azaz a molekula kémiai környezetét nem vesszük figyelembe.

4.1. Rezgési erőállandók számítása kísérleti adatokból

Az erőállandó mátrix (\mathbf{F}) szimmetrikus. Egy $n \times n$ méretű szimmetrikus mátrixnak $n(n+1)/2$ számú független eleme van. Ezért, ha csak a színeképekben megjelenő n számú normálfrekvenciára szorítkozunk, a probléma ebben az esetben túlhatározott (kivéve, ha $n=1$). A 2.38 sajátértékegyenletet több, kisebb méretű hasonló egyenletre bonthatjuk, ha a molekulának vannak szimmetriaelemei, és a belső koordináták lineárkombinációjával szimmetriakoordinátákat (l. a 3.1. pontban a formaldehid példát) állítunk elő, amelyek egy-egy specieszhez tartoznak. Ekkor minden egyes specieszhez külön sajátértékegyenlet tartozik.

Ha a belső koordináták száma kisebb, mint a független F_{ij} mátrixelemek száma, azaz $w < n(n+1)/2$, akkor az erőállandók között valamilyen összefüggést kell feltételeznünk, hogy fizikailag reális értékeket kapjunk.

Általános hibája a kísérleti adatokból történő számításnak, hogy az eredmény nem egyértelmű, a megoldandó magas fokszámú egyenletnek több megoldása lehet, amelyek közül néhány reálisnak tűnhet.

A lehetőségek az erőállandó mátrix előállítására:

- iterációs módszer,
- speciális előállítás,
- egyéb összefüggések alkalmazása,
- a molekulamechanikai módszer.

4.1.1. Az iterációs módszer

A módszer lényege az, hogy sokféle kísérleti adatból (l. az 5. fejezetet), valamint erőállandóknak más, hasonló szerkezetű molekulákból való átvételével egy közelítő adatsort (\mathbf{D} oszlopvektor) állítunk elő. Ezek az adatok valamilyen ismert összefüggés szerint függenek a meghatározandó erőállandóktól. A \mathbf{D} vektor méretének nagyobbnak kell lennie a meghatározandó erőállandók számánál. Utóbbiakból egy \mathbf{f} oszlopvektort képezünk, amelynek kezdeti \mathbf{f}_0 értékét meg kell adni. Ezzel lerögzítettük azt, hogy az \mathbf{f} oszlopvektor $n(n+1)/2$ méretének megfelelő hiperfelület milyen körzetében keressük a megoldást.

Nézzük az iterációt!

Tartson az iteráció a i -edik lépésnél, akkor

$$\mathbf{f}_{i+1} = \mathbf{f}_i + \delta\mathbf{f}_i$$

Az új erőállandókat behelyettesítve a \mathbf{D} vektorral reprezentált összefüggésekbe,

$$\mathbf{D}_{i+1} = \mathbf{D}_i + \delta\mathbf{D}_i = \mathbf{D}_i + \mathbf{e}_i$$

A \mathbf{D}_i vektor differenciálja a változás Jacobi mátrixával (\mathbf{J}) írható le:

$$d\mathbf{D}_i = \left\| \frac{\partial D_k}{\partial f_l} \right\|_i d\mathbf{f}_i = \mathbf{J}_i d\mathbf{f}_i$$

ahol k és l a megfelelő vektorok adott elemeit jelölik. A még korrigálandó maradék

$$\mathbf{r}_i = \delta\mathbf{D}_i - \mathbf{J}_i \cdot \delta\mathbf{f}_i = \mathbf{e}_i - \mathbf{J}_i \cdot \delta\mathbf{f}_i$$

Bevezetjük a \mathbf{W} diagonális súlymátrixot \mathbf{r}_i elemeinek súlyozására. Az egyes kísérleti adatokat megbízhatóságuk szerint súlyozzuk:

$$\tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{r}_i = (\tilde{\mathbf{e}}_i - \delta\tilde{\mathbf{f}}_i \tilde{\mathbf{J}}_i) \mathbf{W} (\mathbf{e}_i - \mathbf{J}_i \cdot \delta\mathbf{f}_i)$$

Az eltérés minimumát keressük a legkisebb négyzetek módszerével:

$$\frac{\partial(\tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{r}_i)}{\partial(\delta\mathbf{f}_i)} = 2\tilde{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{J}_i \delta\mathbf{f}_i - 2\tilde{\mathbf{J}}_i \mathbf{W} \mathbf{e}_i = 0$$

ahonnan:

$$\delta\mathbf{f}_i = (\tilde{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{J}_i)^{-1} \tilde{\mathbf{J}}_i \mathbf{W} \mathbf{e}_i \quad (4.1)$$

Problémák lehetnek az iteráció során: az eredmények lassan konvergálnak vagy oszcillálnak. Ezért vagy egyes erőállandók értékeit állandónak tartjuk, vagy – ami jóval egzaktabb – csillapítási mátrixot vagy állandót építünk be 4.1 első tényezőjébe. Ez a *csillapított legkisebb négyzetek módszere*.

$$\delta\mathbf{f}_i = (\tilde{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{b})^{-1} \tilde{\mathbf{J}}_i \mathbf{W} \mathbf{e}_i$$

vagy inkább

$$\delta \mathbf{f}_i = \left(\tilde{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{J}_i + \beta \mathbf{E} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{J}}_i \mathbf{W} \mathbf{e}_i \quad (4.2)$$

ahol \mathbf{E} egységmátrix. A β csillapítási tényező biztosítja, hogy az első tényező ne lehessen szinguláris mátrix. A súlymátrix diagonális elemeit rezgési frekvenciákra támaszkodva azok reciprokával vagy annak négyzetével célszerű arányosak választani, mivel a rezgési frekvenciák meghatározásának abszolút hibája állandó, azaz a kisebb frekvenciák relatív hibája nagyobb.

4.1.2. Az erőállandó mátrix speciális előállítás

Diagonalizáljuk az inverz kinetikus energia (\mathbf{G}) mátrixot! Legyen Γ a sajátértékek diagonális mátrixa, \mathbf{a} a sajátvektor mátrix. Így

$$\mathbf{G} = \tilde{\mathbf{a}} \cdot \Gamma \cdot \mathbf{a} = \Gamma^{1/2} \cdot \tilde{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{a} \cdot \Gamma^{1/2} \quad (4.3)$$

A 2.38 sajátértékegyenlet ennek alapján:

$$\left| \Gamma^{1/2} \cdot \tilde{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{a} \cdot \Gamma^{1/2} - \lambda \mathbf{E} \right| = 0 \quad (4.4)$$

ahol $\Gamma^{1/2}$ diagonáliselemei a Γ megfelelő elemeinek négyzetgyökei. Innen

$$\tilde{\mathbf{Y}} \cdot \Gamma^{1/2} \cdot \tilde{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{a} \cdot \Gamma^{1/2} \mathbf{Y} = \Lambda$$

ahol \mathbf{Y} a sajátérték mátrix, amely ortogonális mátrix, azaz inverze megegyezik transzponáltjával. Ebből az erőállandó mátrixot kifejezhetjük. Legyen $\mathbf{X} = \mathbf{a} \cdot \Gamma^{1/2} \mathbf{Y}$,

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{X}}^{-1} \cdot \Lambda \cdot \mathbf{X}^{-1} \quad (4.5)$$

Az \mathbf{X} mátrixok $n(n+1)/2$ számú rotációs mátrix (1.9) szorzataként állíthatók elő. Minden ilyen mátrixban egyetlen független változó van. Ez megkönnyíti az \mathbf{F} mátrix számítását, mert ezek a paraméterek matematikailag könnyebben kezelhetők, mint a mátrixelemek.

4.1.3. Egyéb összefüggések alkalmazása az erőállandó mátrix előállítására

Valamennyi ilyen módszer azon alapul, hogy burkolt formában hozzárendeli a belső koordinátákhoz vagy a szimmetria koordinátákhoz a rezgési módok sajátfrekvenciáit. Ezek a módszerek akkor alkalmasak a rezgési erőállandóknak a kísérleti rezgési frekvenciák alapján történő meghatározására, ha a belső vagy a szimmetria koordináták közel vannak a normálkoordinátákhoz.

4.1.4. A molekulamechanikai módszer

Ez a módszer azon alapul, hogy a különféle rezgési erőállandó típusok számítására összefüggéseket adnak meg. Az ezekben szereplő állandókat úgy választják meg, hogy velük

a rezgési frekvenciákat számítva lehetőleg a kísérleti értékekhez közelálló értékeket kapjunk. Ezeket az állandókat számos kísérleti frekvenciaérték ismeretében választják ki, esetleg kvantumkémiai számításokon (4.2. pont) alapulnak.

A nyújtási és a deformációs koordinátákhoz tartozó erőállandók számításánál feltételezik a kisamplitúdójú harmonikus közelítést: a potenciális energia függvény a kitérés koordináta négyzetével arányos, illetve a kölcsönhatásoknál (az erőállandó mátrix nem-diagonális elemeinél) a potenciális energia kifejezésének megfelelő tagjaiban a két koordináta szorzata szerepel. Figyelembe veszik a molekula kémiai kötással egymáshoz nem kapcsolódó atomjai közötti kölcsönhatásokat: a diszperziós, a dipól-dipól és az effektív töltések közötti Coulomb kölcsönhatásokat is.

Kisamplitúdójú harmonikus rezgésekre a potenciális energia tagok (az erőállandókat „k” jelöli)

$$\text{Nyújtásra} \quad V_r = \frac{1}{2} k_r \cdot r^2 \quad (4.6)$$

$$\text{Hajlításra} \quad V_\delta = \frac{1}{2} k_\delta \cdot \delta^2 \quad (4.7)$$

(δ bármilyen deformációs belső koordinátát jelöl). A nyújtás-hajlítás kölcsönhatás potenciális energiája

$$V = \frac{1}{2} k_{r\delta} r \cdot \delta \quad (4.8)$$

A van der Waals kölcsönhatások közül a diszperziós kölcsönhatásokra („c” állandókat jelöl)

$$V_{\text{disp}} = -c_6 r^{-6} - c_8 r^{-8} - c_{10} r^{-10} - c_{12} r^{-12} \quad (4.9)$$

ahol „r” a két indukált dipólus távolsága, a dipól-dipól kölcsönhatásokra

$$V = \frac{p_A p_B}{\epsilon_r r^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_A \cos \alpha_B) \quad (4.10)$$

Itt A és B a két dipólusra utal, ϵ_r a relatív permittivitás (dielektromos állandó), χ a két dipólus iránya által bezárt szög, α dipólusmomentum és a két dipólust összekötő \vec{r} által bezárt szög.

A teljes potenciál kifejezése nagyon bonyolult. Ezen a problémán úgy segítenek, hogy az állandók számítására a feladattól függő kifejezéseket adnak meg.

Nagy, főleg a biokémiai vizsgálatok tárgyait képező molekulák esetében a leginkább használatos, nagykapacitású és gyors számítógépekkel történő számítások során is manapság ez az egyetlen módszer az ilyen méretű molekulák rezgési színeinek szimulálására.

4.2. A kvantumkémia alkalmazása rezgési erőállandók számítására

A 4.1 pontban az erőállandó számítás klasszikus módszereivel foglalkoztunk. Ezeknek a módszereknek, mint szó volt róla, az a közös hibájuk, hogy a számítások mindig valamilyen adott, többé-kevésbé önkényesen választott erőállandó mátrixból indulnak ki, ezért nem

egyértelmű az eredmény: más erőállandó mátrixból kiindulva más végeredményt kapunk, amellyel ugyancsak megkapjuk a 2.40 egyenlet megoldásával a kísérleti frekvenciákat.

A kvantumkémiai módszerek azon alapulnak, hogy a rezgési erőállandók a potenciális energia koordináták szerinti második differenciálhányadosai (2.8). Mivel a kvantumkémiai számításokhoz a rezgési frekvenciák (és más, az 5. fejezetben tárgyalandó egyéb segédmenyiségek) ismerete nem szükséges, így ez a kísérleti spektroszkópai adatoktól független erőállandó számítási módszer.

A kvantumkémiai programok az atomok derékszögű koordinátáit alkalmazzák koordinátákként, bár úgy vannak felépítve, hogy kiindulási adatokként a belső koordinátákat is elfogadják. Szükséges bemenő adat még az atomok tömege.

A számítások során a programok a $V=V(\mathbf{r})$, pontosabban a $E=E(\mathbf{r})$ 3N dimenziós potenciálfelületen először megkeresik a legmélyebb (minimális energiájú) pontot, ezzel megkapjuk az optimalizált (optimált), azaz egyensúlyi (r_e) molekula geometriát. A programok ebben a pontban deriválják kétszer az energiafüggvényt. Az első deriválást minden esetben analitikusan hajtja végre a program. A második deriváltak előállítására két módszert alkalmazunk:

- *gradiens módszer*: az első analitikus deriválás után a minimum pont környezetében az adott koordináta több, egymástól egyenletes távolságban levő értékénél kiszámítjuk a második deriváltat (rácsot állítunk elő), az adott értékekre görbékét illesztve számítjuk ki a második deriváltat a minimumpontban;
- *analitikus módszer*: az első analitikus deriváltat még egyszer analitikusan deriváljuk.

Az első módszer komplikáltabbnak tűnik, és nyilvánvalóan pontatlanabb, mint a második. A gradiens módszernek azért van jelentősége, mert a már az első deriváltak is rendkívül bonyolult kifejezések, ezért a második analitikus derivált előállítása nem egyszerű feladat.

Legyen a molekula Ψ hullámfüggvénye normált. A 2.1. Schrödinger-egyenletből

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.11)$$

ahol

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) \quad (4.12)$$

Innen az energia koordináták szerinti első deriváltjai

$$\frac{\partial E}{\partial r_i} = -f_i = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} | \hat{H} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right\rangle \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (4.13)$$

Itt r_i az i-edik derékszögű koordináta, f_i az i-edik erőkomponens. Mivel a \hat{H} Hamilton-operátor hermitikus, azaz komplex konjugáltjával azonos,

$$\left\langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial}{\partial r_i} \Psi \right\rangle = \left\langle \hat{H} \Psi | \frac{\partial}{\partial r_i} \Psi \right\rangle, \quad (4.14)$$

és a 2.1 Schrödinger-egyenlet szerint az E energia a Hamilton-operátor helyébe léphet,

$$-f_i = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} | \Psi \rangle + E \cdot \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \cdot \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right\rangle \quad (4.15)$$

A deriválás operátora a 2. és 3. tagban összevonható:

$$-f_i = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} | \Psi \rangle + E \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (4.16)$$

Mivel Ψ 1-re normált, a második tag nulla. Az eredmény:

$$f_i = f_i^{HF} = -\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} | \Psi \rangle \quad (4.17)$$

a Hellmann-Feynman erő. Az f_i erők és a Hellmann-Feynman erők szigorúan véve csak akkor azonosak, ha egzakt hullámfüggvényekkel dolgozunk.

Mivel a Hamilton-operátornak csak a potenciálisenergia-operátor része függ a koordinátáktól,

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial r_i} = \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (4.18)$$

A 4.15 egyenletből kell előállítani a koordináták szerinti második deriváltat. Ez azért nem egyszerű feladat, mert a hullámfüggvények nem egyszerűen függenek a koordinátáktól. A hullámfüggvények a Φ konfigurációs függvények lineárkombinációi. A konfigurációs függvények determináns hullámfüggvények (Slater). A determináns hullámfüggvényekben ortogonális φ hullámfüggvények vesznek részt, amelyek a χ bázisfüggvények lineárkombinációi. Ez az oka annak, hogy nem egyszerű a második deriváltak analitikus előállítása.

A kvantumkémiai módszerek egyértelműen szolgáltatják a rezgési erőállandókat, azonban számértékük jelentősen függ attól, hogy milyen kvantummechanikai közelítéssel, milyen módszerrel, milyen báziskészlettel számítottuk ezeket.

Valamennyi, a rezgési erőállandók számításához alkalmazott valamennyi módszer két kvantummechanikai közelítést mindenképpen figyelembe:

1. Nem-relativisztikus közelítés: a spinpálya-hullámfüggvény a pályafüggvény és a spinfüggvény szorzata, a spintől nem függ a molekula energiája, nincs spinpálya csatolás.
2. A magmozgás és az elektronmozgás teljes szétválasztása (Born-Oppenheimer tétel).

A rezgési spektroszkópiai számításokban alkalmazott legfontosabb kvantumkémiai módszer típusok az alábbiak.

Valamennyi *bemenő adata* a molekula geometriai paraméterei, a molekula töltése, multiplicitása, az alkalmazott módszer, és a szemiempirikusak kivételével az alkalmazott báziskészlet.

A számítások általában két lépésből állnak:

Az első lépésben a molekula egyensúlyi geometriáját kapjuk (r_e), és fontos egyéb adatként a nettó atomi töltéseket és a dipólusmomentumot. *Vigyázat! Ez a molekulageometria elvileg különbözik bármely kísérleti geometriától, tehát ezek összehasonlítása során nagy óvatossággal kell eljárni!*

A második lépésben kapjuk a számított optimalizált geometriához tartozó rezgési erőállandókat, a rezgési módokhoz tartozó frekvenciákat, atomi kitéréseket, sávintenzitásokat, normál koordinátákat és más adatokat.

3. További közelítés: minden egyes elektronhoz külön hullámfüggvényt rendelünk, azaz *egyelektron hullámfüggvényekkel* végezzük a számításokat.

A./ A harmadik közelítést figyelembe vevő módszerek

Szemempirikus módszerek. A Schrödinger-egyenlet (2.1.) fenti három közelítést figyelembevevő megoldása során fellépő integrálok egy részét nullának vesszük (ZDO: zero differential overlap), másokat kísérleti értékekkel helyettesítünk. Ezeket a módszereket akkor alkalmazzuk, amikor jobb közelítéseket a számítógépek memóriakapacitása és sebessége nem tesz lehetővé. Az ezekkel a módszerekkel számítható legnagyobb szerves molekulák mérete néhány száz atom körül van, feltételezve, hogy a fluornál nagyobb rendszámú elemet a molekula nem tartalmaz. Ez a határ csökken, ha nagyobb rendszámú elemet is tartalmaz a molekula.

Az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer az AM1 (Austin Model 1), amelynek a paramétereit atomspektroszkópiai adatok alapján határozták meg. A másik, szintén használatos módszer a PM3 (parametric method No. 3), ennek paramétereit ab initio kvantumkémiai számítások alapján, számos molekula adatait figyelembe véve optimalizálták.

Noha a molekula energia számítások eredményei inkább a PM3 módszernek kedveznek, a molekulaszpektroszkópiai számítások eredményei azt mutatják, hogy a két módszerrel kapott erőállandók értékei között lényeges eltérés nincs.

Ab initio módszerek. Ezek a fent felsorolt bemenő adatok kivételével semmiféle kísérleti értékre sem támaszkodnak. A Hartree-Fock módszerekkel való számításoknál a határ a kb. 200 atomos molekula. A határ az atomok minőségétől és az alkalmazott báziskészlettől függ. Célszerű legalább 6-31G* báziskészletet alkalmazni ahhoz, hogy a számított frekvenciák elfogadhatóan közelítsék a kísérleti értékeket. Itt a 6-os szám arra utal, hogy az atomtörzs elektronjait hat együtt kezelt Gauss-típusú függvény lineárkombinációjával írjuk le, a vegyértékelektronokat pedig két ilyen sorozattal, amelyeket külön kezelünk. Ezáltal a vegyértékhéj leírása flexibilisebb (a vegyértékhéjat „felhasítjuk”). A * u.n. *polarizációs függvényre* utal, amelyek az atom körüli hullámfüggvény alakját a reális töltéeloszláshoz igazítják. Általában eggyel nagyobb kvantumszámúak, mint az atomhoz tartozó legnagyobb kvantumszámú pályafüggvények. Egy csillag: nem-H atomokra (ha p a maximális kvantumszám) d-pályákat teszünk, két csillag: emellett a H atomokra p-pályákat teszünk. Szokásos még a 6-311G** és a 4-31G* báziskészlet használata. A legjobb eredményeket a 6-31G* és a 6-311G** báziskészletekkel kaphatjuk. Ha a molekulapályák kiterjedtek (pl. anionok estében), akkor célszerű diffúz függvényeket használni (jelölés: + jel, pl. 6-311+G*).

B./ Csak az első két közelítést figyelembe vevő módszerek

Post-HF módszerek. Ezek figyelembe veszik az elektron-elektron kölcsönhatásokat (konfigurációs kölcsönhatás, az elektronkorreláció számítása). Közül a Moeller-Plessett (MP) módszer a leginkább figyelemreméltó rezgési spektroszkópiai

szempontból. Ugyanolyan báziskészletet alkalmazva az eredmények jobbak, mint a HF módszerrel. A módszer hátránya a HF módszernél lényegesen nagyobb gépi idő igény. Ezért viszonylag ritkábban, és inkább kisebb molekulák rezgési tulajdonságainak számítására használják.

C./ Töltéssűrűség. A sűrűségfunkcionál elmélet (density functional theory, DFT)

A sűrűségfunkcionál elmélet ismertetése azért fontos, mert a rezgési spektroszkópai számításokhoz a hullámfüggvényekre alapozott ab initio számításokkal egyenértékű, de pontosabb eredményeket szolgáltat nem nagyobb számítógépi idő igény mellett. Ezért alkalmazása ilyen célokra egyre inkább terjed, különösen a kisebb és közepes méretű molekulák tulajdonságainak számítására alkalmazzák.

A sűrűségfunkcionál elmélet alapja az *első Hohenberg-Kohn tétel*, amely kimondja, egy adott elektronsűrűség (elektronsűrűségeloszlás) egyértelműen megadja az elektronrendszerre ható $V(\mathbf{r})$ külsőpotenciált. Következmény: egy kvantummechanikai rendszerben az alapállapot elektronsűrűsége (elektronsűrűség-eloszlása) minden megfigyelhető mennyiséget egyértelműen meghatároz.

Egy n elektrontól álló felhőt képzelünk el, amelybe „belemártjuk” az atommagokat. Ezek a rendszert megzavarják, az elektronfelhőre nézve V külső potenciált hoznak létre. A rendszer teljes energiájának várható értéke felírható az elektronsűrűség (ρ) funkcionáljaként.

A *funkcionál* olyan függvény, amely függvényeken van értelmezve. Ilyen funkcionál például az, amely azoknak a függvényeknek a sokaságán van értelmezve, amelyek leírják az A és B pontok közötti utat. Feladat lehet annak a függvénynek a kiválasztása adott erőter esetén, amelyik leírja az A pontból a B pontba a legrövidebb idő alatt megtehető utat.

Az *energiafunkcionál*:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.19)$$

ahol $V(\mathbf{r})=n.v(\mathbf{r})$, $F[\rho]$ a *Hohenberg-Kohn funkcionál*:

$$F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.20)$$

Itt $T[\rho]$ a kinetikus energia funkcionál, $V_{ee}[\rho]$ pedig elektron-elektron taszítási funkcionál. Utóbbi a klasszikus elektrontaszítási tagból (Coulomb taszítás) és az u.n. nem-klasszikus kicserélődési tagból áll.

A sűrűség(eloszlás) meghatározását a *második Hohenberg-Kohn tétel* mutatja meg. Ha létezik egy $E_{HK}[\rho]$ funkcionál, amelyre fennáll, hogy ha a rendszer alapállapotának sűrűsége, $\rho_o(\mathbf{r})$, mellett E_o az alapállapot energiája, akkor ha $E[\rho] > E_o$, bármely $\rho \neq \rho_o$ esetében $E[\rho_o] = E_o$.

A Hohenberg-Kohn funkcionál végülis felírható

$$F(\rho) = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.21)$$

alakban. Az s index egy virtuális rendszerre utal, amelyben nem lennének az elektronok közötti kölcsönhatások, $J[\rho]$ a klasszikus Coulomb taszítási tag, $E_{xc}[\rho]$ az u.n. kicserélődési-korrelációs funkcionál. Ez a nem-klasszikus kölcsönhatásokat fejezi ki.

Végülis a probléma számításokra alkalmas egyenlete formailag megegyezik a HF módszerek megfelelő egyenleteivel. Ennek következtében a megoldás módszerei is hasonlóak.

Az $E_{xc}[\rho]$ funkcionál egzakt formában nem fejezhető ki, ezért számos közelítés létezik. A *lokális sűrűség közelítést* (local density approximation, LDA) alkalmazó módszerek szerényebb közelítést jelentenek. A nemlokális vagy *gradiens korrigált* funkcionálok lényegesen jobb közelítések. Gyakori eljárás az, hogy különféle funkcionálok lineár-kombinációit alkalmazzák: *hibrid módszerek*. Ezek közül ma a B3LYP funkcionál a legelterjedtebb. A lineárkombinációs paramétereket Becke határozta meg atomspektroszkópiai mérések eredményeiből, a LYP funkcionál Lee, Yang és Parr szerzőktől származik.

A sűrűségfunkcionál módszerekhez éppen úgy kell megadni a báziskészletet, mint a HF módszereknél, pl. B3LYP/6-31G*.

Nagyobb méretű molekulák esetében a kvantummechanikai és a molekulamechanikai módszer kombinálása segíthet. A *QM/MM* módszer lényege: a kevésbé lényeges részt MM-mel, a lényeges, kisebb részt QM-mel számítjuk. A módszer gondoskodik a két módszer eredményeinek összekapcsolásáról. Ez úgy történik, hogy az MM rész parciális töltéseit beépítik a QM rész Hamilton operátorába („elektron beágyazás”). Ez biztosítja a jó elektrosztatikus kölcsönhatást a két rész között.

Skálázás. Mint szó volt róla, a kvantumkémiai módszerrel számított rezgési erőállandók és hullámszám (frekvencia) értékek közelítések, mert

- kvantumkémiai közelítésekkel számították őket,
- izolált molekulákra vonatkoznak.

A *kísérleti értékekhez való illesztés* leggyakrabban alkalmazott módja a rezgési erőállandók skálázása. A skálázás azt jelenti, hogy az erőállandókat a kísérleti frekvenciákhoz illesztjük, azaz u.n. *skálafaktorokkal* szorozzuk be. Minden egyes belső koordinátához hozzárendelünk egy skála faktort, azaz

$$\mathbf{F}^{(sk)} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}^{(sz)} \mathbf{S}^{1/2} \quad (4.22)$$

ahol \mathbf{s} a skála faktorok oszlopvektora, az sk felső index a skálázott, az sz felső index kvantumkémiai módszerrel számított erőállandó mátrixot jelöli. A 4.22 egyenlet azt jelenti, hogy az $F_{ij}^{(sz)}$ mátrixelemeket $\sqrt{s_i s_j}$ -vel szorozzuk be. Természetesen az \mathbf{s} vektornak w számú eleme van, azonban a kémia ilag hasonló molekularészekhez tartozó belső koordináták skála faktorai azonosnak vehetők fel. Így a független \mathbf{s} vektor elemek száma jóval kisebb, mint w . A skála faktorok egyik nagyon jellegzetes tulajdonsága, hogy a kémia ilag hasonló vegyületek hasonló kémiai elemeihez tartozó skála faktorok azonosnak vehetők, azaz értékeik egyik vegyületről a másikba átvihetők.

A skála faktorok illesztését a súlyozott legkisebb négyzetek módszerével lehet elvégezni. Súlyokként a hullámszám értékek négyzetének reciprokát célszerű alkalmazni, amivel a kisebb hullámszámok (frekvenciák) viszonylag kisebb súlyát kompenzáljuk.

A skálázott erőállandókat tudjuk felhasználni a PED számításokra, azaz a rezgési módok karakterének számítására (3.2. pont). Ha megfelelő az alkalmazott kvantumkémiai módszer, a skála faktorok értéke 0,9 és 1,0 között van. Kivételnek számítanak a torziós koordináták erőállandói, mivel ezek jelentős része nem lineáris mozgás. Azáltal, hogy nem-lineáris mozgást lineáris modellel írunk le, skála faktoraink értéke (lényegesen) nagyobb lehet 1-nél.

4.3. Rezgési erőter modellek

Ezeket a modelleket alkalmazzák a gyakorlatban. A kvantumkémiai számítások elterjedésével az általános harmonikus erőter alkalmazása egyre általánosabbá vált. A többi típus, bár előfordul a szakmai gyakorlatban, de kisebb jelentőségű.

Az általános harmonikus erőter (GHFF: general harmonic force field) valamennyi független erőállandót tartalmazza. Ha nem kvantumkémiai számítások eredménye az erőter, akkor csak kisméretű, vagy nagyszimmetriájú molekulákra szokták alkalmazni.

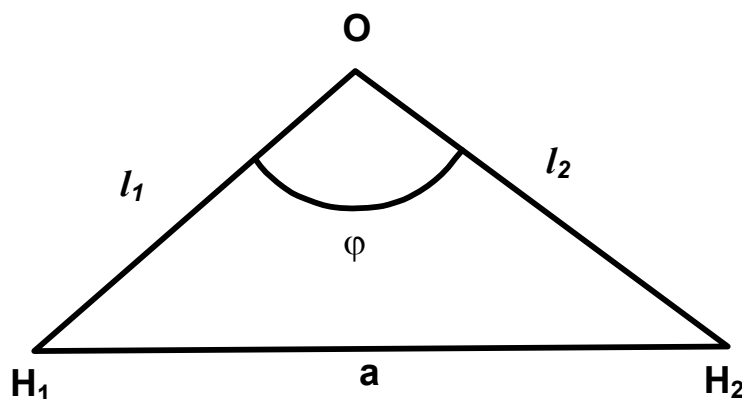
Kényszer erőterek. Ezekben az esetekben valamilyen összefüggést keresnek az erőállandók között vagy egyes, nagyon kicsinek becsült mátrixelemek rögzített nullának, másoknak adott értéken való rögzítése az iteráció során. Ezekkel a feltételekkel csökkentik a független F_{ij} mátrixelemek számát, ha nincs elég kísérleti adat a 4.1. pontban ismertetett módszerek alkalmazására. Ekkor azonban a hasonló molekulák rezgési erőterei nem összehasonlíthatók.

Urey-Bradley erőter (UBFF: Urey-Bradley force field). Ennek az erőternek a leírása alapvetően eltér a többi, a GHFF erőtéren alapuló többi modelltől. Valamennyi atom közötti kölcsönhatás szerepel benne.

$$2V = \sum_i K'_i l_i \Delta l_i + \sum_i K_i (\Delta l_i)^2 + \sum_i H'_i l_{i,1} l_{i,2} \Delta \alpha_i + \sum_i H_i l_{i,1} l_{i,2} (\Delta \alpha_i)^2 + \sum_i F'_i b_i \Delta b_i + \sum_i F_i (\Delta b_i)^2 \quad (4.23)$$

Itt l a kémiai kötést, b kötésben nem levő atomok közötti távolságot jelöli, α két kötés közötti szöveget jelöl, K , H és F állandók. Az összegezés l és b esetében távolságokra, kötésszög esetében a szögekre és annak két szárára vonatkozik. Figyeljük meg, hogy a 4.23 egyenlet jobb oldalán a négyzetes tagok mellett a belső koordinátákban lineáris tagok is szerepelnek.

A vízmolekula UBFF erőtere a 4.23 összefüggés alapján (**20. ábra**)



20. ábra

$$2V = K'_1 l \Delta l_1 + K'_2 l \Delta l_2 + K_1 (\Delta l_1)^2 + K_2 (\Delta l_2)^2 + H'_1 l^2 \Delta \varphi + H l^2 (\Delta \varphi)^2 + F' a \Delta a + F (\Delta a)^2 \quad (4.24)$$

Feszültség léphet fel, ha $\Delta \varphi > 0$ és $\Delta a < 0$. Ekkor a két l meghajlana. Redundanciafeltételként a koszinusz tétel alkalmazható:

$$a^2 = l_1^2 + l_2^2 + 2l_1 l_2 \cos(\varphi) \quad (4.25)$$

ennek differenciálját képezve

$$a \cdot \Delta a = l[1 - \cos(\varphi)](\Delta l_1 + \Delta l_2) + l^2 \sin(\varphi) \Delta \varphi \quad (4.26)$$

Ílymódon Δa kiküszöbölhető. Ezzel a két összefüggéssel F' és F a többi állandóval, l -lel és φ -vel kifejezhető.

A közelítő erők közelítő számítási módszereket alkalmaznak, és fizikailag nem teljesen megalapozottak.

4.4. Nagyamplitúdójú molekulamozgások

Amint azt a 2.1. pontban említettük, ha a potenciális energia nem fejthető Taylor-sorba az egyensúlyi helyzet körül, akkor nagyamplitúdójúak a mozgások (rezgések). Ilyenkor a molekularezgések egy része kisamplitúdójú lehet, de van(nak) olyan rezgési mód(ok), amelyek nagyamplitúdójú(ak).

Az egynél több potenciális energia minimumot energiagátak választják el. A nagyamplitúdójú mozgás a két minimum közötti átmenet. Mivel az ilyen mozgások frekvenciája általában jóval kisebb a többi, kisamplitúdójú rezgési módénál, a két mozgásfajta elég jól szeparálható. A szeparálás feltétele:

$$(\mathbf{GF})_{ij} \ll (\mathbf{GF})_{ii}, (\mathbf{GF})_{jj} \quad (4.27)$$

azaz a \mathbf{GF} mátrixban a megfelelő kölcsönhatási (nem-diagonális) mátrixelemnek a diagonális elemekhez képest elhanyagolhatónak kell lennie.

A szeparálható nagyamplitúdójú mozgásoknak két alaptípusa van: a belső forgás és az inverzió.

4.4.1. A belső forgás

A forgás tengelye leginkább valamelyik kémiai kötés. A forgás folyamán az α forgásszög függvényében a potenciális energiának maximumai és minimumai vannak. Ilyen mozgás az etán C-C tengely körüli forgása, maximális a potenciális energia fedő helyzetben, minimális köztes helyzetben.

A potenciális energia forgásszög függését szögfüggvényekkel írják le. Két függvény típust használnak:

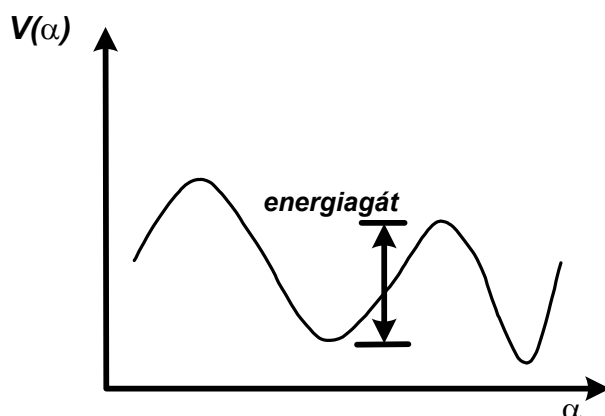
$$V(\alpha) = \sum_{k=0}^{\infty} V'_k \cdot \cos(k \cdot \alpha) \quad (4.28)$$

vagy

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k}{2} [1 - \cos(k \cdot \alpha)] \quad (4.29)$$

ahol V'_k és V_k állandók. A gyakorlatban általában a végtelen sor első, vagy első két tagjával fejezik ki a potenciális energiát.

A potenciális energia maximumának és minimumának különbsége az energiagát (**21. ábra**), amit be kell fektetni ahhoz, hogy az egyik minimumból a másikba jusson a rendszer. Pontosabban: a minimális energia, mint láttuk (2.17), nem a minimumban van, hanem ez a rezgési mód zérusponti energiája.

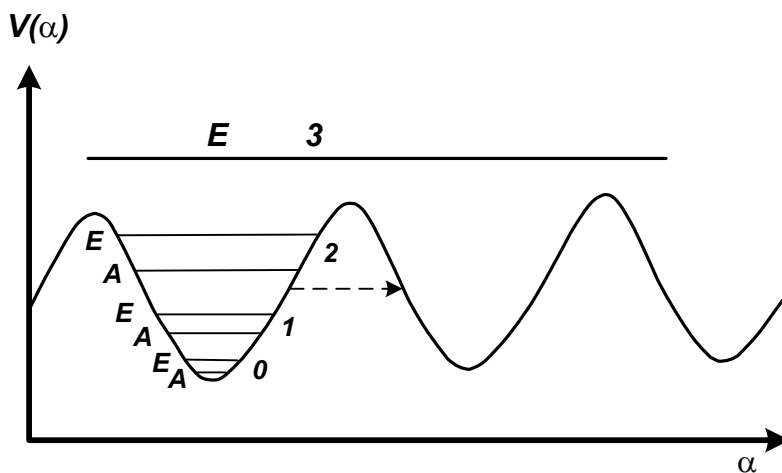


21. ábra

Ha a forgástengely n fogású gir, akkor periodikus a függvény, azaz

$$V\left(\alpha + \frac{2\pi}{n}l\right) = V(\alpha) \quad l = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.30)$$

Az etán egyik példája a belső forgásos molekulának. A belső forgás potenciális energiafüggvényének alakját a **22. ábra** mutatja ($n=3$).



22. ábra

Az etán köztes állásában, az energia minimumban a szimmetria a C_{3v} pontcsoportnak felel meg (l. 3.1. pont, ammónia), maximális energiánál, fedő állásban D_{3h} , míg egyéb, nem extrém helyzetben C_3 . Ennek két speciesze az A és az E. Az ábrán az egyik minimum környezetében vázlatosan feltüntettük az energiaszinteket. Az egyik minimum környezetéből a másikéba átjutni két lehetőség van, vagy gerjesztődik valamelyik olyan energiaszintre, amely az energiamaximumok felett van, vagy kvantummechanikai alagúteffektussal jut át. Az alagúteffektusnál (**22. ábra**, szaggatott nyíl) a gátba való behatolás b mélysége a gátmaximum V_{\max} és a tényleges potenciális energia függvénye:

$$b = \frac{\hbar}{\sqrt{8m(V_{\max} - V)}} \quad (4.31)$$

ahol m a tömeget jelöli.

Néhány gátmagasság:

molekula	gátmagasság (kJ/mol)
etán	12,25
etanol	13,93
acetaldehid	4,89
1,1,1-triklór-etán	20,92

4.4.2. Az inverzió

Az inverzió olyan rezgési mód, amely két energetikailag egyenértékű konfiguráció közötti csere síkbeli közbülső állapoton keresztül. Az átmenet kvantummechanikai alagúteffektussal megy végbe (4.31). Inverziós mozgások fordulnak elő gyűrűk átfordulásakor, de XYH_2 típusú molekulákban, csoportokban is, ahol az Y atom a mozgás során helyben marad.

Ezek a mozgások két típusú potenciális energia függvénnyel írhatók le. Mindkettő független változója valamilyen távolság koordináta (x):

$$V(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_{2k} \cdot x^{2k} \quad (4.32)$$

vagy

$$V(x) = \sum_{k=2}^{\infty} a_k \cdot x^k \quad (4.33)$$

Szokásos még a Gauss típusú függvény használata is:

$$V(x) = a \cdot \exp(-b \cdot x^2) \quad (4.34)$$

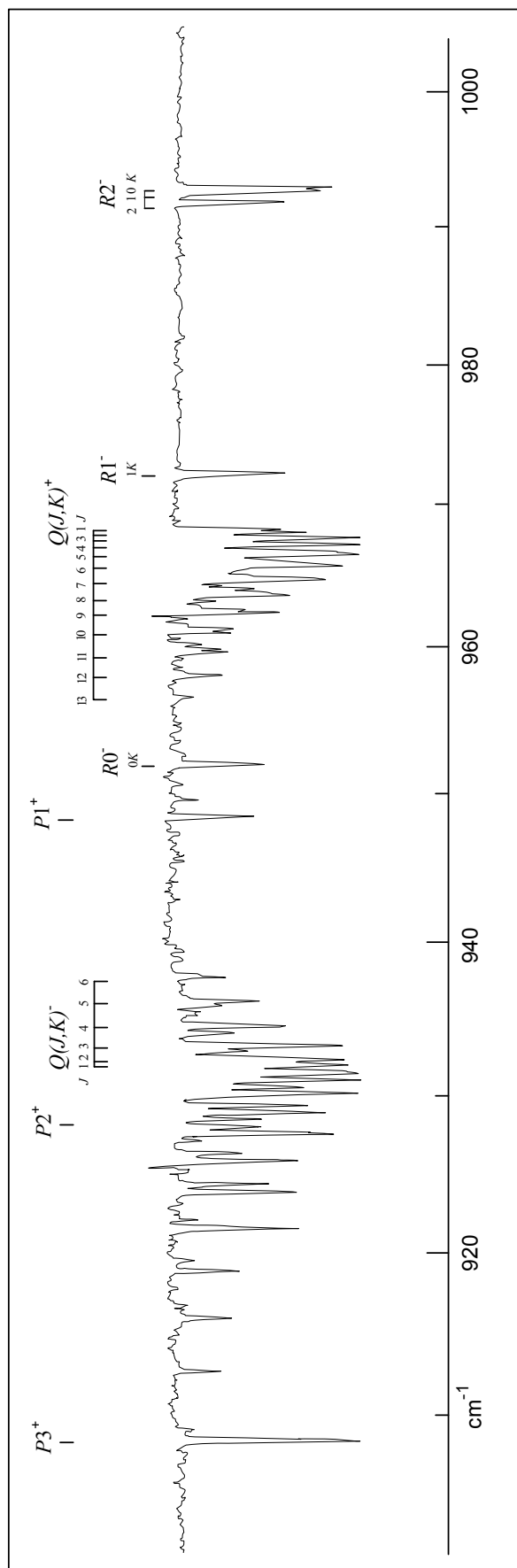
Itt a és b állandók.

Az ammónia molekula tipikus példa az inverziós átfordulásra. A jelenséget kétminimumú potenciálisenergia-függvény írja le. Legyen q az inverziós koordináta. A Hamilton-operátorban a potenciális energia tag négyzetes és Gauss függvény összege:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} f \cdot q^2 + a \cdot \exp(-bq^2) \quad (4.35)$$

f állandó, μ a redukált tömeg:

$$\mu = \frac{3m_H \cdot m_N}{3m_H + m_N} \quad (4.36)$$



23. ábra

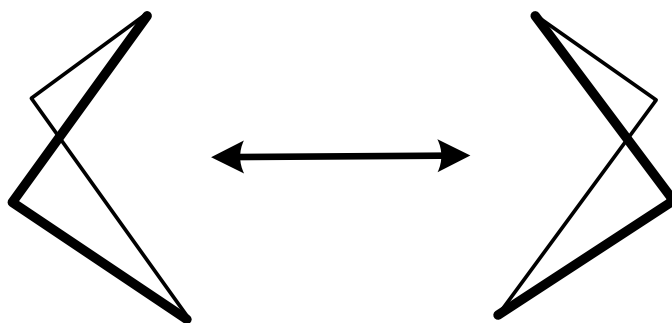
Az inverziós potenciális energiá függvénynek két minimuma van. A helyzet hasonló a **22. ábra** által mutatotthoz.

A gátmagasság: 24,30 kJ/mol, ami 2031 cm^{-1} hullámszámnak felel meg. A két ekvivalens konfiguráció miatt az energiaszintek felhasadnak. Ennek következménye a **23. ábra**, az ammónia nagyfelbontású infravörös szinképének részletén látható. A szinképvonalak a rezgő mozgás közben bekövetkező forgási átmenetek következményei (l. az 6. és 7. fejezetet, a jelölések értelmével ott fogunk foglalkozni). A 932,5 cm^{-1} -nél és 968,3 cm^{-1} -nél induló sávcsoportok jelzik a szintek felhasadását. Kisebb felbontás esetén dublettet (sávkettőzést) látnánk. A közel 36 cm^{-1} nagyságú *sávfelhasadás* igen jelentős (431 J/mol).

Az inverzió és a belső forgás ugyanabban a molekulában egyszerre is felléphet. Ezek kölcsönhatása rendkívül bonyolult energiaszinteket eredményezhet. A szintek számítása ennek következtében nem egyszerű feladat, és manapság is kutatások tárgya.

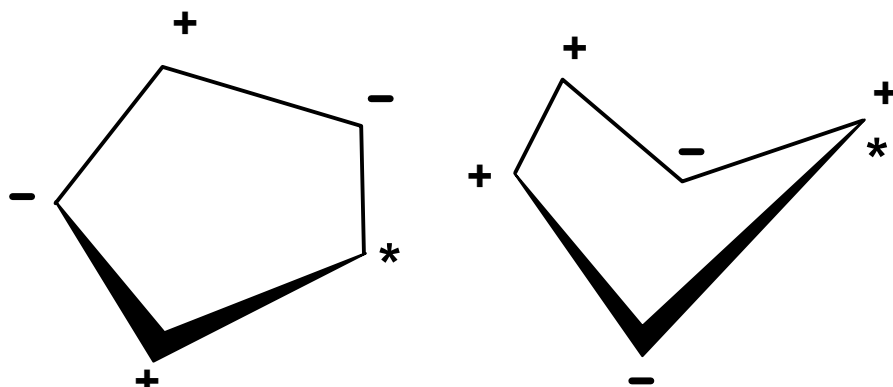
A *gyűrűk nagyamplitúdójú mozgásai* is inverziós gyűrűátalakulások.

A *négytagú gyűrűk* jellegzetes átalakulása a „ring puckering” (gyűrű összegyűrés, magyar elnevezése nem használatos), **24. ábra**.



24. ábra

Az *öttagú gyűrűknek* a síkra merőleges rezgéseiben kitüntetett atom van: egy atom az öt közül „másképpen” viselkedik, mint a többi négy. A rezgések folyamán a kitüntetett atom cserélődik, és úgy tűnik, mintha a gyűrűn körbeforgna, amivel együtt természetesen a teljes gyűrű körbe forogni látszik. Ez a jelenség a *pseudorotáció*. A **25. ábra** két ilyen „körbeforgó” szerkezetet mutat be. A kitüntetett atomokat csillag jelzi.

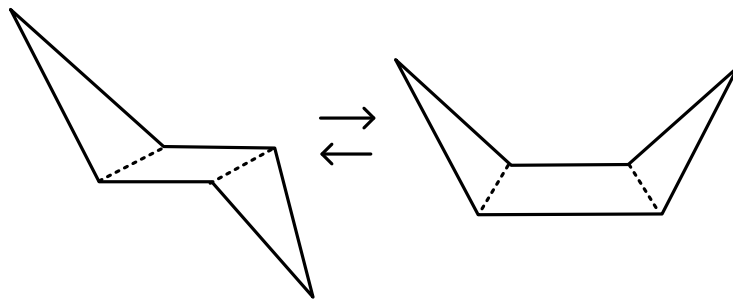


25. ábra

A **25. ábra** szerkezeti rajzain + jel a felfelé, a – jel a lefelé mozgást jelzi. A bal oldali gyűrűn a *-gal jelölt atom nem mozdul el, ez a helyzet forog körbe. A jobb oldali gyűrűn a *-gal

jelölt atom a vele szemben levő két atommal azonos fázisban mozog, ezek a szerepek forognak körbe-körbe.

A *hatatomos gyűrűk* jellegzetes átalakulása a szék – kád átfordulás. **(26. ábra)**.



26. ábra

5. A REZGÉSI SZÍNKÉPET BEFOLYÁSOLÓ HATÁSOK

Ebben a fejezetben olyan mennyiségekről esik szó, amelyek a rezgési frekvenciákat befolyásolják. Megemlítjük azokat a mennyiségeket is, amelyek a rezgés és forgás kölcsönhatásaiból származnak, de részletesen a következő fejezet tárgyalja ezeket. Itt nem foglalkozunk a rezgési színeképek forgási szerkezetével (l. 7. és 8. fejezet).

A rezgési színeképet befolyásoló fontosabb hatások a következők:

- anharmonicitás
- Fermi rezonancia
- halmazállapot
- felhangok, kombinációk
- izotopomerek színeképe
- Coriolis kölcsönhatás
- centrifugális torzulás
- közepes négyzetes amplitúdó
- tehetetlenségi hiány
- intenzitás értékek
- *l*-típusú kettőzés
- zsugorodási hatás

5.1. Anharmonicitás

A kísérleti frekvenciákat (hullámszám értékeket) kritikusan kell kezelni, mivel a molekularezgések többé-kevésbé anharmonikusak, az általánosan használt közelítés pedig harmonikus. Ezért a kísérleti frekvenciákat célszerű korrigálni.

A legegyszerűbb, és sokszor használt közelítés:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(1 - 2x_a) \quad (5.1)$$

$\tilde{\nu}$ az anharmonikus, $\tilde{\nu}_0$ a harmonikus hullámszám (frekvencia), x_a neve anharmonicitási együttható, értéke század nagyságrendű a nem nagyon anharmonikus rezgési módokra. Értékét az alapfrekvencia első felhangja segítségével lehet kísérletileg közelítőleg meghatározni. Az első felhang frekvenciája elméletileg kétszerese az alapfrekvenciának, ha ennél kisebb, ez az anharmonicitás következménye.

Bonyolultabb összefüggésekkel is közelítik a harmonikus frekvenciát (Dennison egyenlet):

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu} + \sum_{k=1}^w X_k \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k=1}^w \sum_{l=1}^w X_{kl} \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_l + \frac{1}{2} \right) \quad (5.2)$$

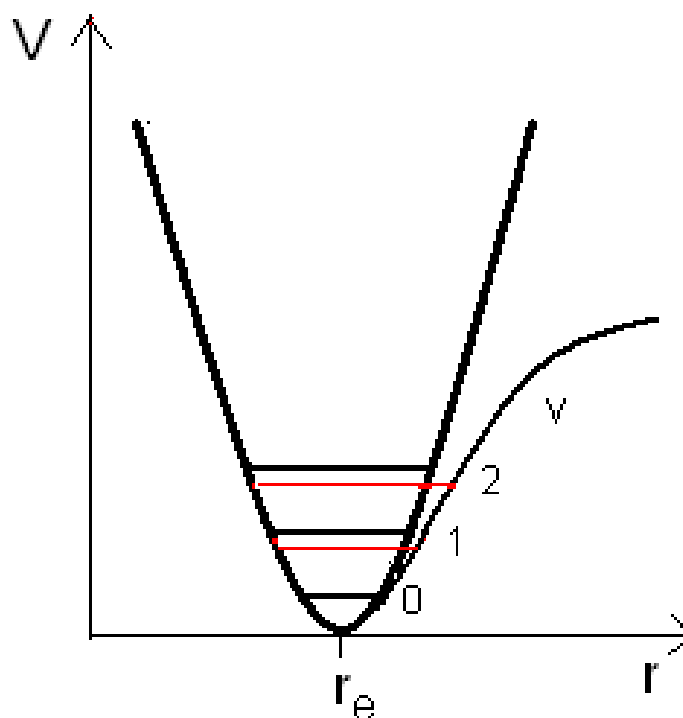
Az X együtthatók a rezgések felhangjainak és kombinációinak (l. 5.4 pont) frekvenciáiból kaphatók meg. Az utolsó tagban két rezgési mód együttes hatása jelentkezik (kombináció). Gyakran elhagyják a $\frac{1}{2}$ tagot a rezgési kvantumszám mellől, ekkor azonban az együtthatók értéke módosul.

További lehetőség empirikus korrekciók alkalmazása.

Egyes szerzők az anharmonicitást a számításokban úgy korrigálják, hogy a H atomok daltonban adott tömegét 1,08-cal osztják a **G** mátrixban. Ez az u.n. „spektroszkópiai tömeg”. Alapja az, hogy azok a rezgési módok a leganharmonikusabbak, amelyekben XH jellegű nyújtási belső koordináták dominálnak, amelyekben H atom mozog: XH vegyértékrezgések (ν_{XH}).

Az anharmonicitás miatt olyan sávok is megjelenhetnek a színeképben, kisebb intenzitással, amelyeket a szigorú, a harmonikus rezgésekre vonatkozó kiválasztási szabályok nem engednek meg (7. és 8. fejezet).

A **27. ábra** kétatomos molekula harmonikus (vastag vonal) és anharmonikus (vékony vonal) potenciális energia görbéit mutatja, néhány energiaszint megjelölésével. A feketével jelzett színtvonalak a harmonikus modellhez, a pirosak az anharmonikus modellhez tartoznak.



27. ábra

5.2. A Fermi rezonancia

A kísérleti színeképben különösen szénhidrogéneknél fordul elő a Fermi rezonancia, amely kvantummechanikai rezonancia jelenség. Ha két energiaszint véletlenül egybeesik, és a rezgési módok (kombinációk, felhangok, l. 5.4) ugyanahhoz a specieszhez tartoznak, akkor ezek perturbálják egymást. A k és l módokhoz tartozó Hamilton-mátrix elem

$$H_{kl} = \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_l \rangle$$

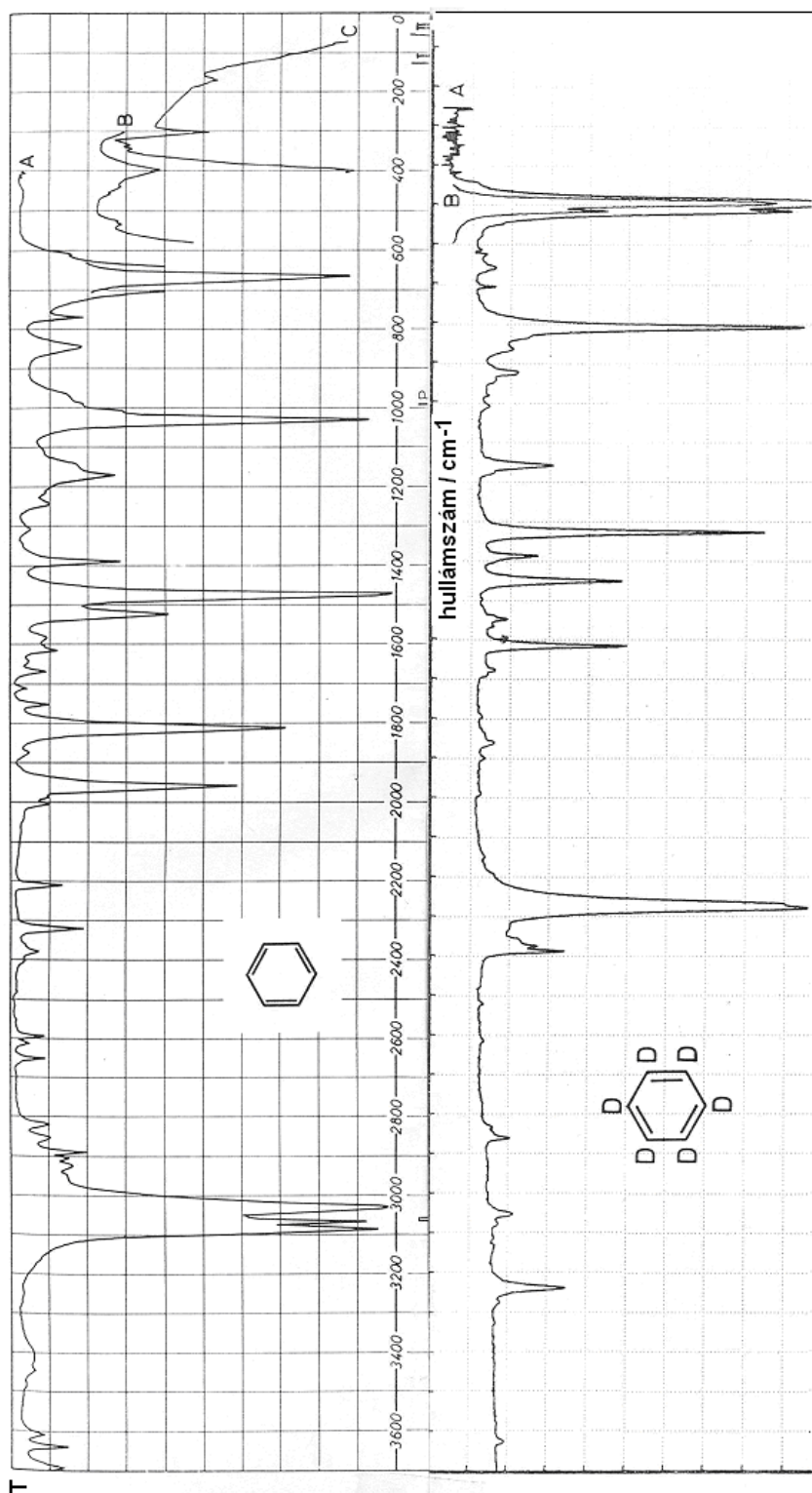
Ez a mátrixelem akkor tér el nullától, ha a két hullámfüggvény azonos szimmetriájú. Ha E_k^0 és E_l^0 a perturbálatlan energiaszintek, akkor a

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & H_{kl} \\ H_{lk} & E_l^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

determináns sajátértékei

$$\left. \begin{matrix} E_k \\ E_l \end{matrix} \right\} = \frac{E_k^0 + E_l^0}{2} \pm \left[|H_{kl}|^2 + \left(\frac{E_k^0 - E_l^0}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

Ez a felhasadás a rezgési kvantumszámok függvényében két energiaszint sorozatot jelent, azaz a színeképsávok is felhasadnak. A Fermi rezonancia következtében ezeknek a sávoknak az intenzitásai közelítőleg kiegyenlítődnek.



28. ábra

A szénhidrogéneknél gyakori eset, hogy a CH_2 vagy a CH_3 csoportok νCH rezgési módjai rezonanciába lépnek a βHCH deformációs módjuk első felhangjának megfelelő rezgési módjaival. Ez néha komoly problémákat okozhat a színképsávok értelmezésében.

A Fermi rezonancia nagyon szép példája a benzol infravörös színképén látható (28. ábra). A benzol a D_{6h} pontcsoportba tartozik. Emiatt egyetlen, E_{1u} specieshez tartozó CH

vegyértékrezgése (vCH) infraaktív. Mégis, az aromás CH vegyértékrezgések területén ($3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) három sávot találunk. Azt, hogy ezt tényleg Fermi rezonancia, azaz a rezgési frekvenciák véletlen egybeesése okozza, az bizonyítja, hogy a hexadeuterobenzol infravörös színeképében (**28. ábra**) az aromás vCD sávok területén csak egyetlen sáv található (kb. $2350\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$). A Fermi rezonancia oka: az 1479 cm^{-1} -es (infraaktív) és az 1599 cm^{-1} -es frekvenciájú nem infraaktív rezgési módok kombinációja 3078 cm^{-1} és infraaktív (E_{1u}), valamint az, hogy a 606 cm^{-1} -es és a 993 cm^{-1} -es frekvenciájú nem infraaktív rezgési módok kombinációja éppen 1599 cm^{-1} -es, nem infraaktív, E_{1u} specieszhez tartozó kombinációt ad az 1479 cm^{-1} -es frekvenciával: $1606+993+1479=3078$. A három sáv megjelenése miatt jogosan feltételezhetjük, hogy az eredeti vCH sáv frekvenciája is 3078 cm^{-1} .

5.3. A halmazállapot hatása

A rezgési színeképeket különböző halmazállapotban mérjük („vesszük fel”). Ha összehasonlítjuk ugyanannak az anyagnak különböző halmazállapotban mért színeképeit, jelentős eltéréseket tapasztalunk.

Gázhalmazállapotban a nagyobb felbontású ($0,01\text{--}0,02\text{ cm}^{-1}$) színeképekben megfigyelhető, hogy a rezgési átmenetekhez forgási átmenetek is társulnak (**23. ábra**). Közepes ($0,5\text{--}1,0\text{ cm}^{-1}$) felbontásnál speciális sávkontúrok jelennek meg (6.10. pont). Emiatt a sávok viszonylag szélesek.

Kondenzált halmazállapotokban a molekulák szabad mozgása gátolt. A molekulák közelebb kerülnek egymáshoz, az intermolekuláris kölcsönhatások megerősödnek. Ennek hatása van:

- a molekulák szabad forgása megszűnik,
- sáveltolódások jelentkeznek mind pozitív, mind negatív irányban, a csökkenő frekvencia a gyakoribb. A sávalak is megváltozik (**38. ábra**). A dipól-dipól kölcsönhatásoknál lényegesen erősebb a hidrogénkötés hatása, ez néha több száz hullámszámmal is csökkentheti a rezgés frekvenciáját. Hidrogénkötés a gázfázisban is felléphet, de ez viszonylag ritka eset.
- szilárd, kristályos fázisban a molekuláknak az egységcellában való különböző elhelyezkedése miatt bekövetkezik a sávok felhasadása. Az ilyen molekulák környezete kissé más, ezért a rájuk ható kissé eltérő külső erőtér másképp változtatja meg rezgési erőállandóikat, és így rezgési frekvenciáikat (14. fejezet).

5.4. Felhangok, kombinációk, forró sávok

Adott rezgési mód gerjesztése során nemcsak a $0\rightarrow 1$ átmenet következhet be, hanem az alapszintről indulva egynél többel is nőhet a rezgési kvantumszám kisebb valószínűséggel az anharmonicitás miatt: $0\rightarrow 2$, $0\rightarrow 3$, s.i.t. átmenetek. Az ezekhez tartozó sávokat nevezzük felhangoknak.

Az is előfordulhat, hogy úgy következik be kvantumszám változás, hogy az egyetlen lépésben két különböző rezgési mód gerjesztődik, azaz olyan sáv jelenik meg a színeképben, amely a két rezgési mód frekvenciájának (az anharmonicitás miatt) közelítő összege. Ezek a kombinációs sávok, röviden kombinációk.

Ha emeljük a minta hőmérsékletét, akkor a Boltzmann-eloszlás miatt nő a magasabb rezgési állapotban levő molekulák hányada. Ha ezeket a rendszereket gerjesztjük, akkor a $0\rightarrow 1$ átmenetek mellett megjelennek az $1\rightarrow 2$ átmenetek is. Az induló szint anharmonicitása miatt ennek a sávnak a helye kissé eltolódik a $0\rightarrow 1$ átmenetéhez képest. Ezek a *forró sávok*

könnyen felismerhetők, közel a 0→1 átmenet helyéhez, mert a mintát melegítve intenzitásuk egyre nő.

5.5. Izotopomerek frekvenciái

Az izotóphelyettesítés kísérleti végrehajtásának két lehetséges módja van:

- ha a molekula mozgékony hidrogénatomjait kívánjuk deutériummal helyettesíteni, akkor a legegyszerűbb módszer nehézvízzel alaposan, esetleg hosszabb ideig, melegítve, összerázni a mintát. Ennek az eljárásnak hátránya, hogy egyensúlyra vezet.
- egyéb esetben az izotopomert szintetizálni kell, ami hosszadalmas és drága, vagy megvásárolni, ami szintén drága.

Az izotopomerek rezgési színeképei jól alkalmazhatók a rezgési erőállandók ellenőrzésére, mivel az izotopomerek erőállandói igen jó közelítéssel azonosaknak tekinthetők (l. 4. fejezet bevezetése).

Az izotopomerek rezgési frekvenciái nem függetlenek. Két összefüggéstípus létezik: a szorzatszabály és az összegszabály.

A *szorzatszabály* azon alapul, hogy az izotopomerek **GF** mátrixai csak az atomok tömegeiben különböznek. A 2.40 egyenlet két oldalán az együtthatók determinánsai egyenlők:

$$|\mathbf{G}\mathbf{F}| = |\mathbf{g}\mathbf{f}| = |\mathbf{\Lambda}|$$

ahol a kis betűk a derékszögű kitérés koordinátákra utalnak. Így **g** az **M** mátrix inverze, azaz diagonális elemei az atomtömegek reciprokai. Így

$$|\mathbf{g}\mathbf{f}| = |\mathbf{f}| \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} = \prod_{i=1}^{3N} \lambda_i \quad (5.4)$$

Két izotopomerre felírva az 5.4 összefüggést, és egymással elosztva (az egyikre vonatkozó mennyiségeket vessző különbözteti meg a másiktól):

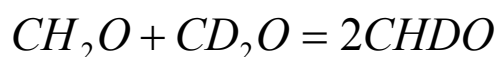
$$\prod_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{m_i'} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{\lambda_i'}{\lambda_i} = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{\nu_i'}{\nu_i} \right)^2 \quad (5.5)$$

Ez az összefüggés formálisan igaz, de 3N helyett csak w számú normálfrekvenciánk van molekulánként. A 3N-w nem-valódi rezgési módhoz tartozó λ értékek nullák, azaz 5.5 bal oldala definiálatlan. Ezeket figyelembe véve 5.5. így módosul:

$$\prod_{i=1}^w \left(\frac{\nu_i'}{\nu_i} \right)^2 = \left(\frac{M'}{M} \right)^3 \frac{\Theta_x' \cdot \Theta_y' \cdot \Theta_z'}{\Theta_x \cdot \Theta_y \cdot \Theta_z} \prod_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{m_i'} \quad (5.6)$$

Itt M a molekula tömege (a translációk miatt kerül az egyenletbe), Θ -val az adott irányú főtételenségi nyomatékokat jelöltük (a rotációk miatt kerül az egyenletbe). Az 5.6 egyenlet külön-külön specieszekre is felírható. Az adott specieszhez tartozó translációk számának megfelelő hatványra kell a molekulatömegeket emelni, az ide tartozó rotációnak megfelelő főtételenségi nyomatéko(ka)t kell csak alkalmazni.

Az *összegszabály* akkor alkalmazható, ha formálisan valamilyen kémiai reakcióegyenlet írható fel az izotopomerek között. Ilyen lehet a



izodezmikus reakció. Jelöljük a j -edik reakciókomponensre

$$\sigma_j = \sum_{i=1}^w \lambda_{ji}$$

és jelöljük z -vel a sztöchiometriai együtthatókat, amelyeknél a jobboldaliakat + előjellel, a baloldaliakat – előjellel vesszük figyelembe. Az ilyen esetekre vonatkozó összegszabály:

$$\sum_j z_j \sigma_j = 0 \quad (5.7)$$

5.6. A centrifugális megnyúlás

Azáltal, hogy a molekulák rezgő mozgását nem inerciarendszerben tárgyaljuk (2.19 és 2.20) a molekula mozgása során tehetetlenségi erők lépnek fel. A centrifugális erő ezek egyike. A molekulák forgó mozgása során a molekula szerkezetét első közelítésben merevnek tekintik. Mivel azonban a valóságban a kémiai kötések a nem-inercia rendszerben fellépő centrifugális erő hatására többé-kevésbé rugalmasak, a molekula forgási energiájának növelésével (a forgás gerjesztésével) a molekulák kötése meggyűlnak. A centrifugális megnyúlás hatása elsősorban gázfázisú színeképek esetén észlelhető. Ennek a színeképre gyakorolt hatásáról részletesebben a 7. fejezetben lesz szó.

5.7. A Coriolis csatolás

A Coriolis erő az a tehetetlenségi erő, amely akkor lép fel, ha a forgó nem-inercia rendszerben valamely test a rendszerhez képest adott sebességgel mozog. A forgó molekula atomjai egyúttal rezegnek is, azaz ilyen kölcsönhatás is létezik. A Coriolis csatolás, amely a Coriolis erőnek a rezgési színeképre gyakorolt hatásában nyilvánul meg, szintén elsősorban gázfázisban, kis molekulák színeképében észlelhető. Ennek a színeképre gyakorolt hatásáról részletesebben szintén a 6.2. és a 6.3. pontban lesz szó.

5.8. A közepes négyzetes amplitúdó

A közepes négyzetes amplitúdót mint a harmonikus rezgőmozgás Schrödinger egyenletének egyik megoldását ismertük meg (2.18). Az atomok mozgásának közepes négyzetes

amplitúdóját kísérletileg mérni lehet (gázfázisú elektrondiffrakcióval). Ezek az adatok segíthetnek a kísérleti adatokból származó rezgési erőállandók számításánál.

A belső koordinátákkal kifejezett közepes négyzetes amplitúdó 2.18 mintájára (a < > zárójelpár időátlagot jelöl):

$$\Sigma_i = \langle S_i^2 \rangle$$

Mátrix alakban:

$$\Sigma = \langle \mathbf{S} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \rangle \quad (5.8)$$

Σ diagonális mátrix. Hasonló mátrixegyenlet a normálkoordináták közepes négyzetes amplitúdóira is felírható:

$$\Delta = \langle \mathbf{Q} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \rangle \quad (5.9)$$

A Δ mátrix is diagonális. Egyetlen normálkoordinátával

$$\delta_i = \langle Q_i^2 \rangle$$

Az 5.8 egyenlet a 3.13 felhasználásával

$$\Sigma = \mathbf{L} \langle \mathbf{Q} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \rangle \tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{L} \cdot \Delta \cdot \tilde{\mathbf{L}} \quad (5.10)$$

A 3.15 egyenletet felhasználva

$$\Sigma \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \Phi \quad (5.11)$$

ahol

$$\Phi = \Delta \cdot \Lambda$$

és a következő sajátértékegyenletet kapjuk:

$$|\Sigma \cdot \mathbf{F} - \varphi \cdot \mathbf{E}| = 0 \quad (5.12)$$

amelyet megoldva a φ_i sajátértékeket kapjuk. A sajátértékek kapcsolatban vannak a rezgési frekvenciákkal:

$$\varphi_i = \lambda_i \cdot \delta_i \quad (5.13)$$

5.9. A tehetetlenségi hiány

Síkmolekulák legnagyobb főtehetlenségi nyomatéka (Θ_C) elvileg megegyezik a másik két főtehetlenségi nyomaték (Θ_A és Θ_B) összegével. A színeképekből számított tényleges főtehetlenségi nyomatékokat vizsgálva ettől kisebb eltérés mutatkozik. A tehetlenségi hiány definíciója

$$\Delta = \Theta_C^{eff} - \Theta_A^{eff} - \Theta_B^{eff} \quad (5.14)$$

Ez a hiány három részből áll:

$$\Delta = \Delta_{rezg} + \Delta_{centrif} + \Delta_{elektron} \quad (5.15)$$

A legnagyobb a *rezgési tag*. Ez részben a Coriolis csatolással van kapcsolatban, részben síkra merőleges rezgési módokban abból, hogy a síkból való kilengés megváltoztatja a főtehetlenségi nyomatékot azáltal, hogy az atomoknak a siktól számított közepes négyzetes távolsága nem nulla. Az effektus függ az alap- és a gerjesztett állapot rezgési kvantumszámától is.

A *centrifugális tag* függ a merev molekula főtehetlenségi nyomatékaitól és a centrifugális torzulási állandóktól. Kisebb a rezgési tagnál.

Az *elektron tag* az elektronoknak az atomtörzshöz képesti eltolódásától függ. Szintén kisebb a rezgési tagnál, főleg olyan molekuláknál jelentős, ahol a vegyértékelektronok könnyen eltolódhatnak (szabad elektronpár, π -kötés). Arányos az elektron-proton tömegarányal, és lineárisan függ a főtehetlenségi nyomatékoktól.

5.10. Intenzitás értékek

A rezgési színeképek sávokból állnak. E színeképsávok jellemzői a sáv

- helye,
- magassága (intenzitása) a sáv maximuma helyén
- integrált intenzitása (a teljes sávterület)
- félértékszélessége (szélessége a magasság felénél, angolul FWHH= full width at half height)
- alakja (sávkontúr).

A kvantumkémiai módszerekkel számított sávintenzitások (7. és 8. fejezet) általában nem eléggé megbízhatóak, mert a sávintenzitások elmélete csak közelítése az izolált molekula rezgési sávintenzitásainak. Emellett a gyakorlatban a molekula színeképét adott kémiai környezetben tudjuk mérni, az így mért intenzitásértékek jelentősen eltérhetnek az elméletitől. A gázfázisú molekula színeképsávjainak *sávkontúrjai* információt adnak arról, hogy valamely rezgési mód melyik specieszhez tartoznak (7. fejezet).

5.11. Az *l*-típusú kettőzés

Ez a jelenség lineáris molekulák molekulatengelyre merőleges jelenségeinél fordul elő. A Coriolis csatolás miatt az eredetileg degenerált rezgések felhasadnak. A felhasadás függ a molekula tengelyre merőleges főtehetlenségi nyomatékától (vele fordítva arányos). Részletesen *l.* a 6.3.1. pontot.

5.12. A zsugorodási effektus

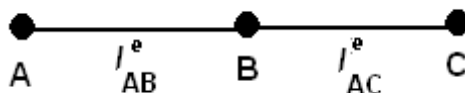
Valamely molekula lineáris részén (29. ábra) egyensúlyban a kötések hosszának összege megegyezik a lineáris rész két szélső atomjának távolságával (e az egyensúlyi helyzetre utal):

$$l_{AB}^e + l_{BC}^e - l_{AC}^e = 0 \quad (5.16)$$

A zsugorodási effektus (shrinkage effect) abban jelentkezik, hogy a gázfázisú elektrondiffrakciós mérésekből számított közepes (k) atomtávolságokkal viszont

$$\delta = l_{AB}^k + l_{BC}^k - l_{AC}^k > 0 \quad (5.17)$$

a zsugorodási együtthatónak nevezett δ mennyiség nem lesz nulla.



29. ábra

A zsugorodási effektus elvileg nem-lineáris molekuláknál is fellép, de jóval kisebb, mint lineáris esetben, gyakran a mérési hiba nagyságrendjében vannak. Ez a jelenség kis mértékben befolyásolja a rezgési frekvenciát.

6. A MOLEKULÁK REZGÉSÉNEK ÉS FORGÁSÁNAK KÖLCSÖNHATÁSA

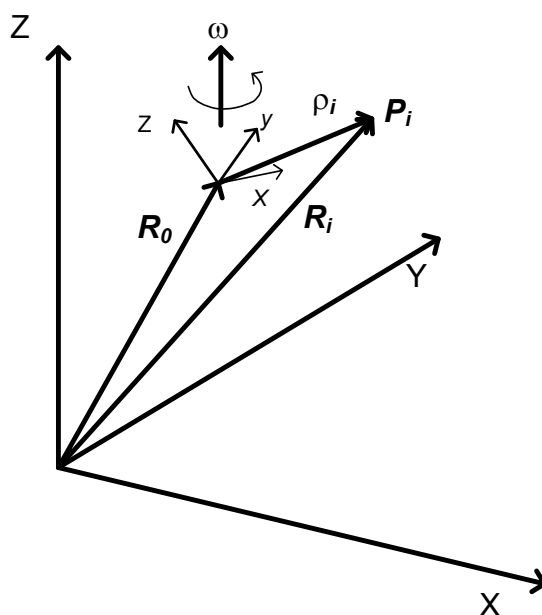
Ha megváltozik a molekula rezgési állapota (kvantumszáma), egyúttal megváltozhat a forgási állapota is. Kondenzált fázisokban a kölcsönhatások miatt a forgás korlátozott (libráció a forgás helyett), gőz- vagy gázállapotban a forgás többé-kevésbé szabad. A továbbiakban szabad forgást, azaz egyedülálló (izolált) molekulát tételezünk fel.

Első közelítésben feltételezzük, hogy a rezgés és a forgás tökéletesen szeparált, azaz a rovibrációs energiaszintek a rezgési és a forgási szintek egyszerű összegei. A kísérleti szinképek azt mutatják, hogy ez csak közelítés. A kétféle mozgás között jelentős kölcsönhatás van.

6.1. Klasszikus mechanikai tárgyalás

A molekulát térben rögzített inerciarendszerben helyezük el, a molekulához az Eckart-feltételekkel (2.19 és 2.20) rögzített derékszögű (nem-inercia) koordinátarendszert rendeljük, amely ω szögsebességgel forog.

Legyen \mathbf{R}_i a P_i pont helyvektora az inerciarendszerben, ρ_i a molekulához rögzített rendszerben, \mathbf{R}_0 a molekula rendszerének helyvektora az inerciarendszerben (az origó legyen a tömegközéppont, **30. ábra**).



30. ábra

A P_i pont helyvektorai közötti összefüggés:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_0 + \rho_i \quad (6.1)$$

Ennek az idő szerinti első deriváltja, a pont inerciarendszerbeli sebessége

$$\frac{d' \mathbf{R}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \frac{d\mathbf{\rho}_i}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i \quad (6.2)$$

A jobb oldali első tag az xyz rendszernek a XYZ rendszerhez viszonyított (transzlációs) sebessége, a második tag a pont haladó mozgásból (itt: rezgés) származó sebessége az xyz rendszerben, a harmadik a pont forgó mozgásból származó sebessége. Azaz

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{V}_0 + \mathbf{v}_i + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i$$

tr vibr rot

(6.3)

A teljes molekula kinetikus energiája

$$2T = \sum_i m_i \mathbf{V}_0^2 + \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i)^2 + 2\mathbf{V}_0 \sum_i m_i \mathbf{v}_i + 2\mathbf{V}_0 \sum_i m_i \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i + 2 \sum_i m_i \mathbf{v}_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i) \quad (6.4)$$

A jobb oldal első tagja a transzláció, a második a rezgés, a harmadik a forgás kinetikus energiája, a negyedik a transzláció-vibráció, az ötödik a transzláció-rotáció kölcsönhatásából származó kinetikus energia, a hatodik a rovibrációs tag. A rovibrációs tag nulla lenne a vegyes vektorszorzat átalakíthatósága miatt. Figyelembe kell azonban venni, hogy az Eckart-feltételek szigorúan csak a molekula egyensúlyi helyzetére vonatkoznak. Ezért a $\boldsymbol{\rho}$ helyvektorok felbonthatók az egyensúlyi $\boldsymbol{\rho}_{i,0}$ és az \mathbf{r}_i kitéréskoordináta összegére. Így a módosított rovibrációs taggal

$$2T = \sum_i m_i \mathbf{V}_0^2 + \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i)^2 + 2\mathbf{V}_0 \sum_i m_i \mathbf{v}_i + 2\mathbf{V}_0 \sum_i m_i \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_{i,0} + 2 \sum_i m_i \mathbf{v}_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \quad (6.5)$$

A 6.2 egyenlet idő szerinti deriváltja a gyorsulás:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_0 + \mathbf{a}_i + \dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{\rho}_i + 2\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{\rho}}_i + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i \quad (6.6)$$

A ható erő:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \mathbf{A}_0 m_i + m_i \mathbf{a}_i + \boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{\rho}_i m_i + 2\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{\rho}}_i m_i + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{\rho}_i m_i = \\ &= -\mathbf{F}_{i,transzlációs} + \mathbf{F}_{i,belső} - \mathbf{F}_{i,Euler} - \mathbf{F}_{i,Coriolis} - \mathbf{F}_{i,centrifugális} \quad i = 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (6.7)$$

A belső erők összege nulla. A centrifugális erő két tagra osztható, a forgás síkjában ható és a rá merőleges komponensre. Utóbbi a mi esetünkben nem hat. A síkban ható centrifugális erő

$$\mathbf{F}_{i,centrifugális} = -\omega^2 m_i \mathbf{\rho}_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.8)$$

A forgó mozgásoknál jelentős szerepet játszik a *tehetetlenségi nyomaték*. Ez a tömegpontok m_i tömegeinek és a forgástengelytől mért l_i távolságaik négyzeteivel való szorzatainak összege:

$$\Theta = \sum_{i=1}^N m_i l_i^2 \quad (6.9)$$

Általában a tömegközépponton átmenő tengelyekre adjuk meg a tehetetlenségi nyomatékot. Ennek értéke a legkisebb a párhuzamos tengelyek közül. Átszámítás a tömegközépponti tengelyre a Steiner tétel szerint történik (s a két párhuzamos tengely távolsága):

$$\Theta_s = \Theta_0 + s^2 \sum_{i=1}^N m_i \quad (6.10)$$

A tehetetlenségi nyomaték tenzor mennyiség. A tenzor mátrixának elemei

$$\Theta_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i \alpha_i \beta_i \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (6.11)$$

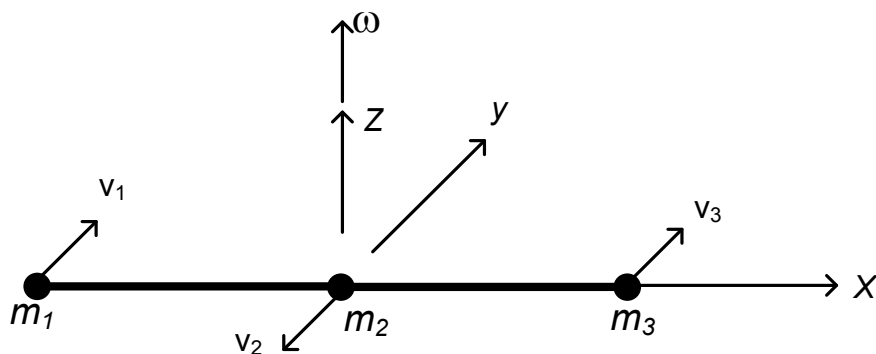
Kiemelt jelentőségű a maximális és a minimális (tömegközépponti) tehetetlenségi nyomaték. Ezek iránya meghatároz egy derékszögű koordinátarendszert, mivel egymásra merőlegesek, a harmadik tengely mindkettőre merőleges. A maximális tehetetlenségi nyomatékú tengelyt választjuk általában z tengelynek és mindig C -vel jelöljük, a minimális tehetetlenségi nyomatékú tengelyt (merőleges C -re) általában x tengelynek választjuk, és mindig A -val jelöljük, a harmadik tengely mindkettőre merőleges, ennek megfelelően y , és jele B . Ha ezt a koordinátarendszert választjuk, akkor a tehetetlenségi tenzor nem-diagonális elemei nullák.

A centrifugális erő hatása a centrifugális megnyúlásban jelentkezik, amely a molekula geometriai paramétereinek megváltozása miatt befolyásolja a rezgési frekvenciákat is. A nem-merev rotátor Hamilton operátora kifejezésének (6.12) első tagja a merev rotátor operátora, a második a centrifugális torzulási tag:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} B_{\alpha\alpha}^e (\hat{J}_\alpha)^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=x,y,z} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta \quad (6.12)$$

ahol B a rotációs állandó, mely a főtehetetlenségi nyomaték reciprokával arányos (l . e pont végén), e az egyensúlyi helyzetre (merev rotátor) utal, \hat{J} az impulzusmomentum operátora, τ a centrifugális torzulási együttható, amely szintén függ a főtehetetlenségi nyomatékoktól, valamint azok koordináták szerinti deriváltjaitól. Az A , B , C tengelyekhez tartozó rotációs állandók jelölése is A , B , illetve C .

A *Coriolis erő* egyszerű hatása a *Coriolis rezonancia* jelensége. Lineáris molekula vagy molekula lineáris szakasza esetében lehet jelentős. Vizsgáljuk egy lineáris szakaszon a merőleges rezgési módot (**31. ábra**)!

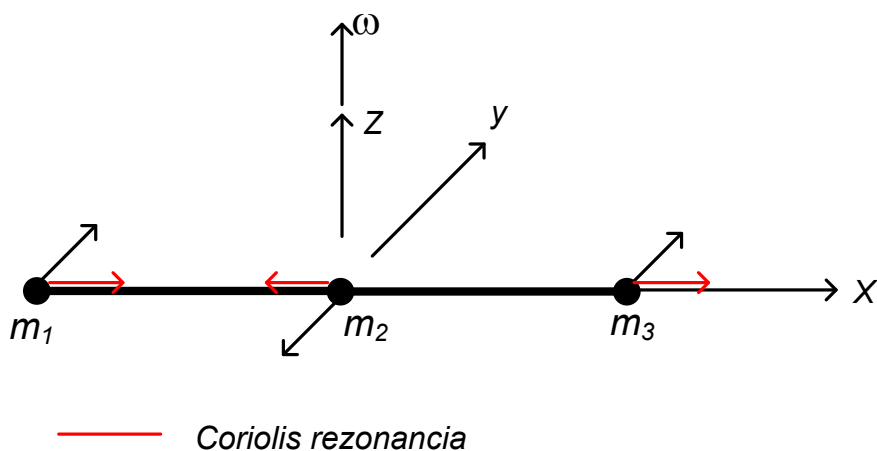


31. ábra

Az egyes atomokra ható Coriolis erők:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{C,1} &= -2m_1\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_1 = 2m_1\omega v_1 \mathbf{i} \\ \mathbf{F}_{C,2} &= -2m_2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_2 = -2m_2\omega v_2 \mathbf{i} \\ \mathbf{F}_{C,3} &= -2m_3\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_3 = 2m_3\omega v_3 \mathbf{i} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Ennek az a következménye, hogy az atomok az \mathbf{i} egységvektor, azaz az x tengely mentén elmozdulnak ugyanazzal a frekvenciával, mint amivel a z irányú rezgési mód rezeg. Ez a Coriolis rezonancia (32. ábra).



32. ábra

A Coriolis rezonancia mindenütt felléphet, ha az alap és a rezonáns rezgési mód specieszének szorzata megengedi a rotációt. Ez nem degenerált rezgési módok esetében az megfelelő osztályok karaktertáblabeli karaktereinek összeszorzását jelenti.

A *Coriolis mozgás* teljes kinetikus energiája (itt rezgésről lévén szó, a helyvektorokat a kitéréskoordinátákkal helyettesíthetjük)

$$T_C = \boldsymbol{\omega} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i = \boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (6.14)$$

ahol az Ω $3N$ dimenziós mátrix elemei a 6.14-ben a szumma mögött álló N számú 3 dimenziós vektor. A szögsebesség vektor itt szintén $3N$ dimenzióssá válik (elemei N -szer ismétlődnek). Az Ω vektort koordináták szerint rendezve Ω^α vektorokat kapunk ($\alpha=x,y,z$). A vektori szorzatokat úgy alakítjuk át, hogy előállítunk egy lépcsős mátrixot, amelynek elemei csak az atomok tömegétől függnnek:

$$(\mathbf{I}_m^x)_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_i \\ 0 & -m_i & 0 \end{bmatrix} \quad (\mathbf{I}_m^y)_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -m_i \\ 0 & 0 & 0 \\ m_i & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\mathbf{I}_m^z)_i = \begin{bmatrix} 0 & m_i & 0 \\ -m_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6.15)$$

Innen

$$\Omega^\alpha = \tilde{\mathbf{r}} \mathbf{I}_m^\alpha \mathbf{v} \quad \alpha = x, y, z \quad (6.16)$$

Alkalmazva a derékszögű kitéréskoordináták normálkoordinátákba való transzformációjára vonatkozó 2.26 és 3.13 egyenleteket

$$\Omega^\alpha = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \tilde{\mathbf{L}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I}_m^\alpha \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} \cdot \dot{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \zeta^\alpha \cdot \dot{\mathbf{Q}} \quad \alpha = x, y, z \quad (6.17)$$

A ζ^α Coriolis csatolási mátrix elemei a rovibrációs színeképekből meghatározhatók.

A merev rotátor kinetikus energiáját a spektroszkópiában a rotációs állandókkal írják le. A merev rotátor kvantummechanikai modellje alapján teljes (=kinetikus) energiája

$$E = \frac{h^2}{8\pi\Theta} J(J+1) = B' J(J+1) \quad (6.18)$$

ahol B a rotációs állandó, J a forgási (rotációs) kvantumszám. A rotációs állandó változik a forgás gerjesztésével, mert a magtávolságok nőnek, a rezgő mozgásnak is befolyása van rá. Ha a tehetetlenségi nyomaték a rezgési egyensúlyi helyzetre vonatkozik, akkor ő és a rotációs állandó is e felső indexet kap. A forgástengely irányát is jelöljük, alsó α indexszel, vagy főtehetetlenségi tengelyek esetén egy α -val (mindig a tömegközéppontot tekintjük a koordinátarendszer origójának). Így $B_{\alpha\alpha}^e$ általános helyzetű tengelyre vonatkozik a rezgési egyensúly helyzetében. A rotációs állandó dimenziója reciprok idő (általában Hz, s^{-1}), a rezgési spektroszkópiában azonban a reciprok távolságot, a hullámszámot használják (cm^{-1}). Ezért a rezgési spektroszkópiában az így definiált rotációs állandót a vákuumbeli fénysebességgel osztva alkalmazzák:

$$B[cm^{-1}] = 100 \cdot B'[s^{-1}] / c[ms^{-1}] \quad (6.19)$$

A gyakorlatban mindig ugyanazt a jelölést alkalmazzák, függetlenül a mértékegységtől. A rezgőmozgás hatása a rotációs állandóra:

$$B_v = B^e - \sum_{i=1}^w a_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (6.20)$$

itt az a_i -k állandók, v_i a rezgési kvantumszám, d a degeneráció foka. Az A és C tengelyekre is hasonló összefüggéseket kapunk. A rezgőmozgás hatása az a_i „állandókban” is megjelenik. Ugyanis a magtávolságok négyzetösszegeinek átlaga még harmonikus esetben sem azonos ennek egyensúlyi értékével (l. a tehetetlenségi nyomaték 6.10 definícióját). Anharmonikus esetben ez még jobban eltér. Jelentkezik a Coriolis erő okozta alakváltozás is.

6.2. Kvantummechanikai tárgyalás

A forgó mozgás kinetikus energiája, figyelembe véve a Coriolis kölcsönhatáson keresztül a rezgőmozgás hatását is (6.17):

$$T_{r,v} = \frac{1}{2} \tilde{\omega} \cdot \Theta \cdot \omega + \Omega \cdot \omega \quad (6.21)$$

impulzusmomentuma a kinetikus energia ω szerinti deriváltja

$$\mathbf{J}_{r,v} = \Theta \cdot \omega + \Omega \quad (6.22)$$

Komponensei:

$$J_\alpha = \sum_{\beta} \Theta_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_{i,j=1}^w Q_i \zeta_{ij}^\alpha \dot{Q}_j \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (6.23)$$

Az első rotációs tagot L -lel, a második, rovibrációs (Coriolis) tagot P -vel fogjuk jelölni. A tiszta vibrációs impulzusmomentum a 3.6 összfüggésből

$$K_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i \quad i = 1, 2, \dots, w \quad (6.24)$$

A tiszta rotációs kinetikus energia

$$2T_r = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \frac{L_\alpha L_\beta}{\Theta_{\alpha\beta}} = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \frac{(J_\alpha - P_\alpha)(J_\beta - P_\beta)}{\Theta_{\alpha\beta}} \quad (6.25)$$

A molekula teljes Hamilton-operátora a 2.2, 6.24 és 6.25 összefüggések felhasználásával, a főtehetetlenségi nyomatékokhoz rögzített derékszögű koordináták rendszerében

$$\hat{H} = \frac{(\hat{J}_x - \hat{P}_x)^2}{2\Theta_x^e} + \frac{(\hat{J}_y - \hat{P}_y)^2}{2\Theta_y^e} + \frac{(\hat{J}_z - \hat{P}_z)^2}{2\Theta_z^e} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w K_i^2 + \hat{V}(\mathbf{Q}) \quad (6.26)$$

Ezt az operátort kissé átalakítva a vibráció, a rotáció és kölcsönhatásaik különválaszthatók:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{J}_\alpha^2}{\Theta_\alpha^e} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{P}_\alpha^2}{\Theta_\alpha^e} - \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{J}_\alpha \hat{P}_\alpha}{\Theta_\alpha^e} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w \hat{K}_i^2 + V(\mathbf{Q}) \quad (6.27)$$

Az első tag a teljes rotációs kinetikus energia operátora (a Coriolis kölcsönhatással együtt), a második tag a tiszta Coriolis kölcsönhatás megfelelő operátora, a harmadik a rovibrációs kinetikus energiáé, a negyedik a vibrációs kinetikus energia operátora, az ötödik a potenciális energia.

A megfelelő Schrödinger-egyenlet megoldásai érdekesek a rezgési spektroszkópia szempontjából.

6.3. A rovibrációs Schrödinger-egyenlet megoldásai

6.3.1. Lineáris molekulák

Általános esetben a 6.27 egyenlettel felírt Schrödinger-egyenlet megoldása lineáris molekulákra

$$E = E(v) + \sum_{i=1}^{3N-5} \left\{ g_{ii} l_i + B[J(J+1) - l_i^2] + D[J(J+1) - l_i^2]^2 \right\} \quad (6.28)$$

v a rezgési kvantumszám, l_i a rovibrációs impulzusmomentum kvantumszám (a \hat{P} , Coriolis operátor sajátértéke), J a forgási kvantumszám (a \hat{J} operátor sajátértéke), g_{ii} a rezgési állapottól függ, nem-degenerált esetben értéke nulla. D a sorbafejtés négyzetes tagjának együttthatója, általában jóval kisebb a rotációs állandónál. Az energiaszintek l kvantumszám szerinti felhasadása az l típusú felhasadás (l. az 5.11. pontot is).

6.3.2. Pörgettyű molekulák

A nem-lineáris molekulák a forgások szempontjából pörgettyűk.

Ha a molekula mindhárom főtehetlenségi nyomatéka egyenlő, akkor az

$$\text{gömbi pörgettyű:} \quad \Theta_A = \Theta_B = \Theta_C \quad (6.29)$$

ilyen molekula pl. a metán, a kén-hexafluorid. Ekkor természetesen az A, B és C rotációs állandók is megegyeznek.

Ha a molekula középső főtehetlenségi nyomatéka megegyezik a legnagyobb, vagy a legkisebb főtehetlenségi nyomatékkal, akkor szimmetrikus pörgettyűvel van dolgunk. Ha a legkisebb főtehetlenségi nyomatékkal egyezik meg, akkor

$$\text{lapított szimmetrikus pörgettyű: } \Theta_A = \Theta_B < \Theta_C \quad (6.30)$$

ami azt jelenti, hogy az A és B rotációs állandók egyenlők, és nagyobbak C-nél. Lapos molekulák: ilyen molekula pl. a benzol, a kloroform, a kén-trioxid.

Ha a közepes főtehetetlenségi nyomaték a legnagyobb főtehetetlenségi nyomatékkal egyezik meg, akkor ez

$$\text{nyújtott szimmetrikus pörgettyű: } \Theta_A < \Theta_B = \Theta_C \quad (6.31)$$

Ekkor természetesen a rotációs állandóknál a reláció fordított: az A nagyobb, mint az egymással egyenlő B és C. Nyújtott molekulák: ilyen molekula pl. az ammónia, a monoklór-metán.

Ha a három főtehetetlenségi nyomaték, és ennek megfelelően a rotációs állandók egymással nem egyeznek meg, akkor ez

$$\text{aszimmetrikus pörgettyű: } \Theta_A < \Theta_B < \Theta_C \quad (6.32)$$

A molekulák túlnyomó többsége aszimmetrikus pörgettyű, pl. a víz, a monoklór-benzol, az etanol.

A gömbi pörgettyűk

A Coriolis kölcsönhatási Hamilton-operátor

$$\hat{H}_C = -\frac{\hat{J}_x \hat{P}_x + \hat{J}_y \hat{P}_y + \hat{J}_z \hat{P}_z}{\Theta_C^e} \quad (6.33)$$

Az rovibrációs energiaszintek a Coriolis kölcsönhatás következtében felhasadnak:

$$E = E_v + B' J(J+1) + \begin{cases} +2B' \zeta_{ii} (J+1) \\ 0 \\ -2B' \zeta_{ii} J \end{cases} \quad i=1,2,\dots,w \quad (6.34)$$

Az egyes rezgési kvantumszámokhoz tartozó energiaszintek a J rotációs kvantumszám szerint felhasadnak, majd ezek is felhasadnak a Coriolis csatolási állandók szerint. A színeképekben gázállapotban mérve a J szerinti felhasadások hatása jól észlelhető megfelelő felbontás mellett, a Coriolis felhasadás csak nagyobb felbontással mutatható ki.

A szimmetrikus pörgettyűk

Mivel a szimmetrikus pörgettyű molekuláknak csak két főtehetetlenségi nyomatéka egyenlő, a 6.30 egyenlet így módosul:

$$\text{lapított pörgettyű: } \hat{H}_C = -\frac{\hat{J}_x \hat{P}_x + \hat{J}_y \hat{P}_y}{\Theta_A^e} - \frac{\hat{J}_z \hat{P}_z}{\Theta_C^e} \quad (6.35a)$$

nyújtott pörgettyű:

$$\hat{H}_C = -\frac{\hat{J}_x \hat{P}_x}{\Theta_A^e} - \frac{\hat{J}_y \hat{P}_y + \hat{J}_z \hat{P}_z}{\Theta_C^e} \quad (6.35b)$$

Nézzük meg, mit tudhatunk meg a nyújtott pörgettyűre vonatkozó 6.35b egyenletből, ha segítségével az energiaszinteket szeretnénk megkapni! A 6.27 egyenletet alkalmazva

$$E_C = \langle v | \langle R | \hat{H}_C | R \rangle | v \rangle = -\frac{1}{\Theta_A^e} \langle R | \hat{J}_x | R \rangle \langle v | \hat{P}_x | v \rangle - \frac{1}{\Theta_C^e} [\langle R | \hat{J}_y | R \rangle \langle v | \hat{P}_y | v \rangle + \langle R | \hat{J}_z | R \rangle \langle v | \hat{P}_z | v \rangle] \quad (6.36)$$

ahol R a rotációs, v a vibrációs hullámfüggvény.

Kimutatható, hogy a jobb oldalon a \hat{J}_y és a \hat{J}_z operátorokat tartalmazó integrálok nullák. Emiatt a teljes második tag nulla. Az első tagban szereplő két integrál viszont különbözik nullától:

$$\langle R | \hat{J}_x | R \rangle = K\hbar \quad (6.37)$$

ahol K a *nutációs kvantumszám*. K a J impulzusmomentum vektor x irányú vetületét kvantálja. A másik integrál:

$$\langle v | \hat{P}_x | v \rangle = \pm \zeta_i^x \hbar \quad i = 1, 2, \dots, w \quad (6.38)$$

ζ_i az i-edik normálkoordináta irányú Coriolis csatolási állandó (x, y, és z komponensei vannak).

Így a nyújtott pörgettyű rovibrációs energiatagja:

$$E_C = \mp \frac{\hbar^2}{\Theta_A^e} K \zeta_i^x = \mp 2A' K \zeta_i^x \quad (6.39a)$$

Teljesen hasonló módon lapított pörgettyűre

$$E_C = \mp \frac{\hbar^2}{\Theta_C^e} K \zeta_i^z = \mp 2C' K \zeta_i^z \quad (6.39b)$$

A teljes energia merev rotátor közelítésben:

$$E = E_v + B' J(J+1) + \begin{cases} (A'-B')K^2 \mp 2A' K \zeta_i^x \\ (C'-B')K^2 \mp 2C' K \zeta_i^z \end{cases} \quad (6.40)$$

a 6.40 egyenlet jobb oldalán a felső kifejezés a nyújtott, az alsó a lapított pörgettyűre vonatkozik.

A ν rezgési szintek tehát a J kvantumszám mellett a K kvantumszám szerint is felhasadnak, ennek nagyságát a rotációs állandók befolyásolják. A K szerinti felhasadást a ζ Coriolis csatolási állandó is befolyásolja.

Az aszimmetrikus pörgettyű

Ezeknek az energiaszintjeire analitikus kifejezés nincs.

Az aszimmetrikus pörgettyűk energiaszintjeit első közelítésben a lapított és a nyújtott pörgettyűk energiaszintjeinek lineárkombinációjaként állítják elő. Az aszimmetriát az *aszimmetria paraméter* jellemzi, amely a főtehetetlenségi nyomatékokból számítható:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (6.41)$$

Lapított pörgettyűre ($B=A$) értéke 1, nyújtott pörgettyűre ($B=C$) -1 . Amikor az aszimmetria paraméter értéke közel 1, vagy közel -1 , akkor kváziszimmetrikus pörgettyűnk van. Ilyenkor a lapított vagy a nyújtott pörgettyű energiaszintjei jó közelítéssel alkalmazhatók. Ha a legnagyobb és a legkisebb főtehetetlenségi nyomaték különbsége nagyon nagy, akkor a szintek teljesen megváltoznak, a közelítések nem nagyon alkalmazhatók.

7. INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

Az infravörös spektroszkópia a leginkább használatos módszer rezgési szinképek mérésére. A másik, szintén sűrűn használatos módszer a Raman spektroszkópia. Kevésbé ismert, és bonyolultabb mérési módszereik miatt kevésbé elterjedt három másik rezgési spektroszkópiai módszer, az alagút elektron spektroszkópia, a neutron spektroszkópia és az elektronszórás spektroszkópia (9. fejezet).

7.1. Az infravörös aktivitás

Legyen \mathbf{p} a molekula dipólusmomentumának magkoordinátáktól függő része. Adott rezgési mód hullámfüggvénye alapállapotban v'' , gerjesztett állapotban v' . A dipólusmomentum változásához ($\Delta\mathbf{p}=\mathbf{p}-\mathbf{p}_0$) tartozó mátrixelem a rezgési mód gerjesztéséhez tartozó átmeneti momentum vektor a kvantummechanikában szokásos jelöléssel:

$$\mathbf{P} = \langle v' | \Delta\hat{\mathbf{p}} | v'' \rangle \quad (7.1)$$

Ha feltételezzük, hogy a molekularezgésünk kisamplitúdójú és harmonikus, akkor a dipólusmomentum sorba fejthető a normálkoordináták szerint:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \quad (7.2)$$

A normálkoordináta változása helyett azért írhattuk magát a koordinátát, mert nullapontja az egyensúlyi helyzet. A 7.2. egyenlet jobb oldali második tagja éppen a dipólusmomentum változása. A 7.1. összefüggésbe behelyettesítve

$$\mathbf{P} = \langle v' | \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i | v'' \rangle \quad (7.3)$$

A 7.3 egyenlet jobb oldalát kifejtve

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v' | Q_i | v'' \rangle \prod_{j=1, j \neq i}^w \langle v' | v_j'' \rangle \quad (7.4)$$

A rezgési hullámfüggvények szorzatának integráljára (mivel ortonormáltak)

$$\langle v_j' | v_i'' \rangle = \begin{cases} 1 & j = i \\ 0 & j \neq i \end{cases} \quad (7.5)$$

amiből, ha $j = i$

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v' | Q_i | v_i'' \rangle \quad (7.6)$$

A 7.6. egyenlet jobb oldalán a második tényező akkor nem nulla, ha a megfelelő rezgési kvantumszámokra a *kiválasztási szabály*:

$$v_i' = v_i'' \pm 1 \quad (7.7)$$

A felső előjel a molekula gerjesztését jelöli, ez az abszorpció, az alsó a molekula lecsengését, ami emisszió.

Mint említettük, a molekulák túlnyomó része szobahőmérsékleten rezgési alapállapotban van. Ezért a 0→1 átmenet, az abszorpció a legvalószínűbb. Kis frekvenciáknál, ahol a két energiaszint között kicsi a különbség, a Boltzmann eloszlás szerint a v=1 szinten is jelentősebb lehet a betöltöttség, így az 1→2 átmenet is megvalósulhat. Hasonló módon, növelve a hőmérsékletet, minden rezgési módban növekszik az utóbbi átmenet valószínűsége (forró sávok, l. 5.4. pont).

Mivel a kisamplitúdójú rezgések többé-kevésbé anharmonikusak, így a kiválasztási szabály nem szigorúan érvényes, és megjelenhetnek felhangok és kombinációk is (5.4. pont).

Az átmeneti momentum 7.6. kifejezésében a dipólusmomentum deriváltaknak is szerepe van az infravörös színképsávok megjelenésében. A szükséges feltételt mindenképpen a kiválasztási szabály (7.7) jelenti. A dipólusmomentum deriváltak három komponense közül legalább egynek nullától különböznie kell. Ha a rezgési mód olyan specieszhez tartozik, amely megengedi valamelyik dipólusmomentum komponens változását, akkor a rezgési mód *infravörös aktív* (általánosan használt kifejezéssel: *infraaktív*) lesz.

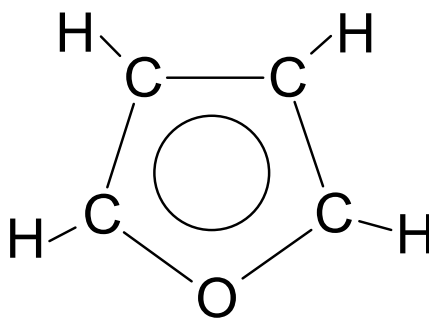
Azokhoz a specieszekhez tartozó rezgési módok infravörös aktívak, amelyek a dipólusmomentum valamelyik komponensének változását megengedik. Ez a karaktertáblázatban úgy jelentkezik, hogy vagy a koordináta, vagy az adott irányú transláció (T) szerepel a speciesz karaktertáblázati sora utolsó elemeként.

A C_{2v} pontcsoportoz tartozó molekulák azon rezgési módjainak 0→1 átmenetei lesznek infraaktívak, amelyek az A_1 , B_1 és B_2 pontcsoportoz tartoznak:

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}	r_i
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

A formaldehidnek (**17. ábra** és **18. ábra**) mind a 6 rezgési módja infraaktív.

A furán szerkezetét mutatja a **33. ábra**.



33. ábra

Alkalmazva a 3.3. összefüggést, a furán teljes reprezentációja

$$\Gamma = 8A_1 + 3A_2 + 7B_1 + 3B_2$$

vagyis 21 rezgési módja közül 18 infraaktív.

A felhangokhoz és kombinációkhoz tartozó átmeneti momentumokhoz úgy jutunk, hogy a dipólusmomentum 7.2 sorbafejtésénél nem állunk meg a lineáris tagnál, hanem folytatjuk:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w \sum_{j=1}^w \left(\frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j \quad (7.8)$$

Az átmeneti momentum 7.6 kifejezése ennek megfelelően bővül:

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v'_i | Q_i | v''_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w \sum_{j=1}^w \left(\frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \langle v'_i | Q_i | v''_i \rangle \langle v'_j | Q_j | v''_j \rangle \quad (7.9)$$

Az új tag a felhangokról és a kombinációkról szól. A felhangok és kombinációk is valamilyen specieszbe tartoznak. A felhang vagy a kombináció specieszét nem degenerált specieszek esetében úgy kaphatjuk meg, hogy a résztvevő specieszek megfelelő karaktereit összeszorozzuk.

A C_{2v} pontcsoportban ez azt jelenti, hogy minden első felhang az A_1 specieszbe tartozik (mert a karaktereket önmagukkal szorozzuk), ezért infraaktív, így az A_2 specieszbe tartozó rezgési módok felhangjai is infraaktívak. A kombinációknál is van arra lehetőség, hogy a nem infraaktív rezgési módok megjelenhessenek. Ez történik például akkor, ha az A_2 speciesz kombinálódik a B_1 speciesszel (l. a karaktertáblázatot):

$$A_2 \times B_1 = B_2$$

7.2. Az infravörös színek sávjainak intenzitása

A mintára eső infravörös fény egy része visszaverődik a mintáról: *reflexió*, másik része elnyelődik a mintában: *abszorpció*, a megmaradó rész áthalad a mintán: *transzmisszió*.

Az egységnyi idő alatt bekövetkező emisszió és abszorpció valószínűségére Einstein adott meg összefüggéseket:

$$\text{emisszióra} \quad P_{\nu',\nu''} = A_{\nu',\nu''} + \rho(\nu)B_{\nu',\nu''} \quad (7.10)$$

az A állandó a spontán emissziót jellemzi, ez a gerjesztett állapot közepes élettartamának reciproka, a B állandó az indukált emissziót jellemzi, ρ a *spektrális energiasűrűség*, az egységnyi térfogatba egységnyi frekvenciasávban besugárzott energia. Az összefüggés

$$\text{abszorpcióra} \quad P_{\nu'',\nu'} = \rho(\nu)B_{\nu'',\nu'} \quad (7.11)$$

A 7.10 és a 7.11 egyenletekben szereplő B állandók egyenlők,

$$B_{\nu',\nu''} = B_{\nu'',\nu'} = \frac{8\pi^3}{3\varepsilon_0 h^2} |\langle \nu' | \Delta \mathbf{p} | \nu'' \rangle|^2 \quad (7.12)$$

ahol ε_0 a vákuum elektromos permittivitása.

Az átmeneti momentum kifejezésében (7.6) burkoltan benne van az átmenet valószínűsége is. Az *átmenet valószínűsége* az egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban gerjedő molekulák száma. A 7.10 egyenletet egységnyi térfogatra kellett vonatkoztatni, azaz be kellett szorozni a folyamat hajtóerejével, a két szint populációjának különbségével. Abszorpcióra

$$W_{\nu'',\nu'} = B_{\nu'',\nu'} \rho(\nu) (N'' - N') \quad (7.13)$$

N' a felső, N'' az alsó szint populációja (db/térfogat). A dl vastagságú rétegen, annak q keresztmetszetére merőlegesen érkező $h\nu$ energiájú fotonok áthaladásakor az abszorpció következtében előálló intenzitáscsökkenés (az intenzitás teljesítményt jelent)

$$-dI = W_{\nu'',\nu'} h\nu \cdot q \cdot dl$$

Behelyettesítve a 7.13 kifejezést

$$-dI = B_{\nu'',\nu'} h\nu \cdot \rho(\nu) \cdot (N'' - N') \cdot q \cdot dl \quad (7.14)$$

A pillanatnyi intenzitás viszont arányos a spektrális energiasűrűséggel és a besugárzott felülettel, az arányossági tényező a vákuumban mért fénysebesség

$$I = c \cdot \rho(\nu) \cdot q \quad (7.15)$$

Ezzel osztva a 7.14 egyenletet:

$$-\frac{dI}{I} = B_{\nu'',\nu'} \frac{h\nu}{c} (N'' - N') dl$$

Integrálva adott frekvenciánál

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = B_{\nu''\nu'} \frac{h\nu}{c} (N'' - N') l \quad (7.16)$$

Behelyettesítve a B Einstein koefficiens 7.12 kifejezését

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \frac{8\pi^3\nu}{3\varepsilon_0 hc} |\langle \nu'' | \Delta \hat{\mathbf{p}} | \nu' \rangle|^2 (N'' - N') l \quad (7.17)$$

A 7.17 egyenlet bal oldalán álló mennyiség az *abszorbanca*. A 7.17 egyenletben, mint már korábban is, a B koefficiens definíciója folytán az átmeneti momentum (7.1) négyzete szerepel, és az intenzitás nagyságában a két állapot relatív betöltöttsége mellett jelentős szerepet játszik. A kísérleti abszorbanca

$$A_\nu = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \alpha \cdot l \cdot \zeta \quad (7.18)$$

ahol α a moláris abszorpciós koefficiens, ζ a kémiai koncentráció. Összevetve a 7.17 és 7.18 egyenleteket a moláris abszorpciós koefficiens

$$\alpha = \frac{8\pi^3\nu}{3\varepsilon_0 h.c.\zeta} |\langle \nu'' | \Delta \hat{\mathbf{p}} | \nu' \rangle|^2 (N'' - N') \quad (7.19)$$

Feltételezve, hogy kezdetben a felső szint betöltöttsége elhanyagolható az alsóé mellett

$$N'' - N' \approx \zeta \cdot N_A$$

és így

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3\varepsilon_0 \cdot h.c} |\langle \nu'' | \Delta \hat{\mathbf{p}} | \nu' \rangle|^2 N_A \cdot \nu \quad (7.20)$$

A mért abszorpciós koefficiens a teljes sávra integrálva az integrált sávintenzitást kapjuk:

$$A_i = \frac{1}{\zeta \cdot l} \int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu \quad (7.21)$$

Az elméletileg számított Γ_i integrált sávintenzitás és a kísérletileg mért A_i integrált sávintenzitás között közelítő összefüggés áll fenn:

$$\nu_{\max} \cdot \Gamma_i \approx A_i \quad (7.22)$$

ahol ν_{\max} a maximális intenzitáshoz tartozó frekvencia. Az elméleti számított integrált intenzitás jó közelítése, harmonikus rezgéseket feltételezve:

$$\Gamma_i = \frac{q \cdot N_A \cdot \pi}{3c \cdot \epsilon_0 \cdot v_i^*} \left| \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 \right|^2 \quad (7.23)$$

Itt v_i^* az i -edik sáv oszcillátor frekvenciája (harmonikus oszcillátor).

A dipólusmomentum deriváltak a rezgés alatti töltéeloszlás változást képviselik, ezért ezekre a normálrezgésekből következtetni lehet. Ezek kvantumkémiai számításából az elnyelési intenzitásokat lehet megbecsülni. A normálkoordináták szerinti deriváltakat a belső koordináták olyan rendszerébe transzformáljuk, amelyekben minden kötéshez tartozik egy koordináta, és ezek már kapcsolatban vannak a töltéeloszlás változásával. Ez az alapja a *kötésmomentum hipotézisnek*, amely az egyes kötésekhez u.n. kötésmomentum-vektort rendel hozzá, és a teljes momentumot (dipólusmomentum deriváltak) ezek összegeként fogja fel.

7.3. Az infravörös sávok forgási szerkezete

Gázfázisban a rezgési átmenet frekvenciájának környezetében rovibrációs sáv szerkezet jelenik meg.

Kis tehetetlenségi nyomaték és kis gőznyomás esetén a rezgési sáv forgási finomszerkezete is megjelenik. Ilyenkor a viszonylag nagy rotációs állandó miatt a rovibrációs vonalak viszonylag távol vannak. Kis molekuláknál ehhez elegendő az általánosan használt infravörös spektrométerek kb. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ -es felbontása. Ebben a felbontásban nagyobb molekuláknál csak a vonal intenzitások átlaga, egy burkológörbe, a *sávkontúr* jelenik meg. Megfelelő felbontású műszerekkel ezek a sávkontúrok felbonthatók. Ma már elég gyakoriak azok a műszerek, amelyekkel néhány század centiméter felbontást is el lehet érni. A **34. ábra** pirazin (1,4-diazin) infravörös gőzszinképének egy részletét mutatja: egy sáv rovibrációs szerkezete, kb. $0,05 \text{ cm}^{-1}$ felbontásban.

Kondenzált fázisban az intermolekuláris kölcsönhatások a forgó mozgást lefékezik, és lengés, más néven *libráció* alakul ki.

Kiválasztási szabályok

Az átmeneti momentum kifejezésében megjelennek a rotációs hullámfüggvények:

$$\mathbf{P} = \langle v' | \langle R' | \Delta \mathbf{p} | R'' \rangle | v'' \rangle \quad (7.24)$$

Az átmenet feltétele, hogy az átmeneti momentum ne legyen nulla. A dipólusmomentum változás külső koordinátarendszerbeli komponensei (Δp_x , Δp_y és Δp_z) kifejezhetők a belső (forgó) koordinátarendszerbeli komponensekkel (Δp_ξ , Δp_η és Δp_ζ). Általában:

$$\Delta p_\beta = \sum_{\alpha=\xi,\eta,\zeta} \Phi_{\beta\alpha} \Delta p_\alpha \quad \beta = x, y, z \quad (7.25)$$

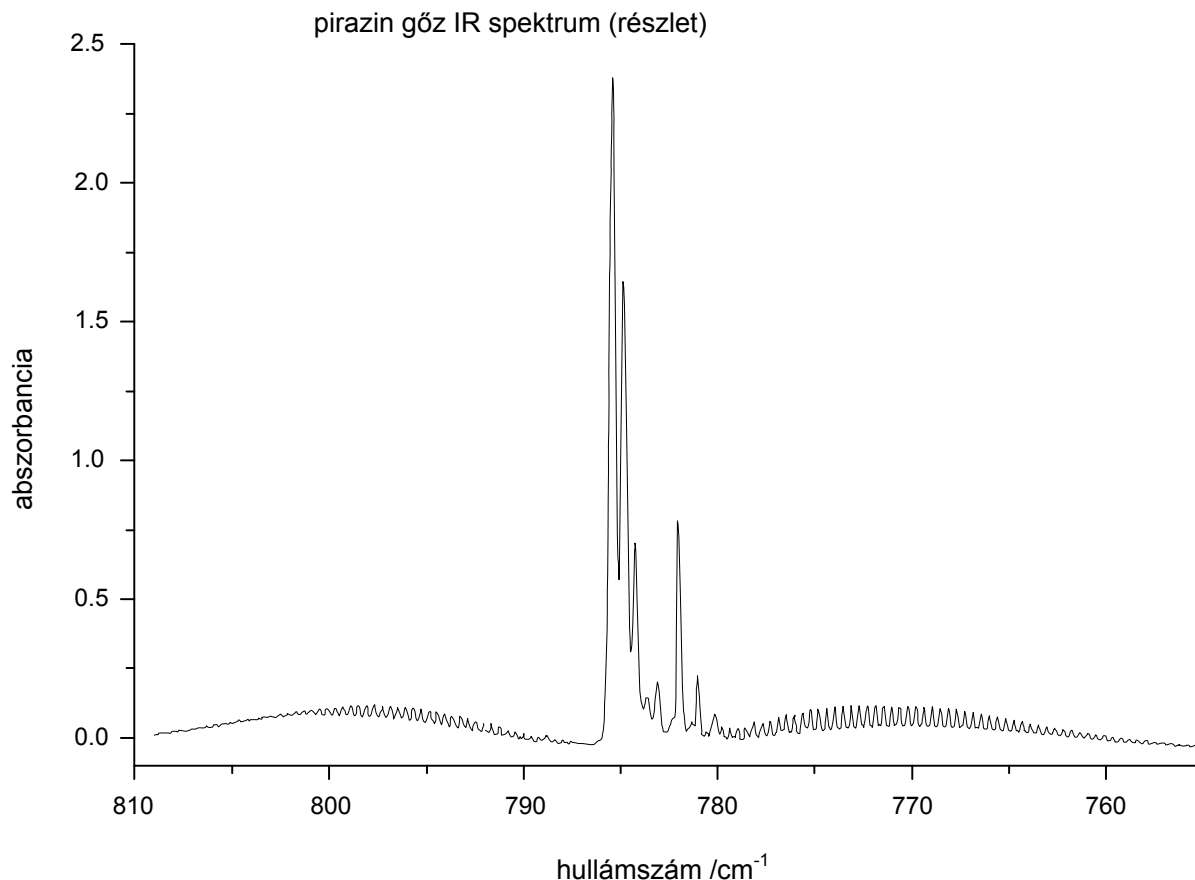
ahol

$$\Phi_{\beta\alpha} = \cos(\alpha, \beta)$$

azaz iránykoszinusz. Így

$$P_\beta = \sum_{\alpha} \langle v' | \Delta p_\alpha | v'' \rangle \langle R' | \Phi_{\beta\alpha} | R'' \rangle \quad (7.26)$$

Tehát a rezgési átmenet megengedettsége, valamint egy iránykoszinusz mátrixelem nullától eltérő értéke a feltétele a rovibrációs infravörös aktivitásnak.



34. ábra

Általános kiválasztási szabály pörgettyű molekulákra

A molekula hullámfüggvénye, $|Rv\rangle$, a molekula tömegközéppontjára tükrözve vagy változatlan marad vagy előjelet vált. Így állnak elő a + és – (vagy e és o) jelekkel jelzett energiaszintek. *Átmenet csak a különböző előjelű szintek között lehetséges.*

A szimmetrikus pörgettyű

A maximális fogású forgástengely kitüntetett. Ez a ζ tengely. Ha az átmeneti momentum ezzel párhuzamos, akkor *párhuzamos sávnak* nevezzük, ha erre merőleges, *merőleges sávnak*.

A párhuzamos sáv

$$\begin{aligned} \langle v' | \hat{p}_\zeta | v'' \rangle &\neq 0 & \langle R' | \Phi_{\beta\zeta} | R'' \rangle &\neq 0 \\ \langle v' | \hat{p}_\xi | v'' \rangle = \langle v' | \hat{p}_\eta | v'' \rangle &= 0 & \text{a } \beta\xi \text{ és } \beta\eta \text{ komponensekre} & \\ & & \text{bármilyen érték} & \end{aligned} \quad (7.27)$$

Az energiaszintekben két kvantumszám szerepel: a J rotációs és a K nutációs (6.3. pont). K az impulzusmomentumnak a forgástengelyre való vetületét kvantálja. A kiválasztási szabályok:

$$\begin{aligned} \Delta K = 0 & & \Delta J = 0, \pm 1 & & K \neq 0 \\ |K| \leq J & & \Delta J = 0, \pm 1 & & K = 0 \\ & & \Delta J = 0, +1 & & J = \pm K \quad (*) \end{aligned} \quad (7.28)$$

*Sík molekulánál két külön szint van, nem-sík molekulánál a szintek degeneráltak.

Az alábbi mátrixelemekben a hullámfüggvényeket a kvantumszámok szokásos jeleivel jelöltük:

$$\begin{aligned} \Delta J = +1 \quad \langle J+1, K | \Phi_{\beta\zeta} | J, K \rangle &= \frac{1}{3} [(J+K+1)(J-K+1)]^{\frac{1}{2}} (J+1)^{-1} \\ \Delta J = 0 \quad \langle J, K | \Phi_{\beta\zeta} | J, K \rangle &= \frac{1}{3} K(2J+1)[J(J+1)]^{-1} \\ \Delta J = -1 \quad \langle J, K | \Phi_{\beta\zeta} | J-1, K \rangle &= -\frac{1}{3} (J^2 - K^2)^{\frac{1}{2}} J^{-1} \end{aligned} \quad (7.29)$$

A sávok szerkezete első közelítésben a centrifugális megnyúlás és más kisebb effektusok elhanyagolásával három sávrendszerből áll, a P, a Q és az R ágból, rendre a $\Delta J = -1$, $\Delta J = 0$, $\Delta J = +1$. A tiszta rezgési frekvencia ν_0 . Ha B=C, akkor nyújtott a pörgettyű, ha B=A, akkor lapított. Nyújtott pörgettyűre:

$$\begin{aligned} \nu^P &= \nu_0^m - (B'+B'')J + (B'-B'')J^2 \\ \nu^Q &= \nu_0^m + (B'-B'')J(J+1) \\ \nu^R &= \nu_0^m + (B'+B'')(J+1) + (B'-B'')(J+1)^2 \\ \nu_0^m &= \nu_0 + [(A'-B') - (A''-B'')]K^2 \end{aligned} \quad (7.30)$$

A képletek nem-merev pörgettyűre vonatkoznak. Ha feltételezzük, hogy a rotációs állandók nem változnak, a merev rotátor rovibrációs vonalainak helyét kapjuk meg.

Noha a pirazin molekula csak kvázi-szimmetrikus pörgettyű, a 7.2 ábrán a P, Q és R ágak jól megfigyelhetők. A színekben megfigyelhető, hogy a Q ág nem egyetlen vonal, hanem a K kvantumszám szerint felhasadt. Nagyon jó felbontásnál még a ν_0^m mellékágak K szerinti felhasadása is megfigyelhető lenne. Ha a K kvantumszámok együtthatója nagy (azaz a rotációs állandók a gerjesztéssel erősen változnak), akkor a felhasadás olyan nagy lehet, hogy az egyes ágak keverednek.

A merőleges sáv

$$\begin{aligned} \langle \nu' | \hat{p}_\zeta | \nu'' \rangle &= 0 & \text{a } \beta\zeta \text{ komponensre bármilyen} \\ & & \text{érték} \\ \langle \nu' | \hat{p}_\xi | \nu'' \rangle = \langle \nu' | \hat{p}_\eta | \nu'' \rangle &\neq 0 & \langle R' | \Phi_{\beta\xi} | R'' \rangle = \langle R' | \Phi_{\beta\eta} | R'' \rangle \neq 0 \end{aligned} \quad (7.31)$$

A kiválasztási szabályok:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = \pm 1 \quad (7.32)$$

A rotációs mátrixelemek az alábbiak:

$$\begin{aligned} \Delta J = +1 \quad \langle J+1, K \pm 1 | \Phi_{\beta\zeta} | J, K \rangle &= \mp \frac{1}{6} [(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)]^{\frac{1}{2}} (J+1)^{-1} \\ \Delta J = 0 \quad \langle J, K | \Phi_{\beta\zeta} | J, K \pm 1 \rangle &= \mp \frac{1}{6} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} (2J+1) [J(J+1)]^{-1} \\ \Delta J = -1 \quad \langle J, K | \Phi_{\beta\zeta} | J-1, K \pm 1 \rangle &= \pm \frac{1}{6} [(J \mp K)(J \mp K - 1)]^{\frac{1}{2}} J^{-1} \end{aligned} \quad (7.33)$$

Ennek megfelelően itt is P , Q és R ágak alakulnak ki. Ezek teljesen megfelelnek a 7.30 első három sorában levő, a centrifugális megnyúlást is figyelembe vevő kifejezéseknek. A mellékágak kezdetére vonatkozó kifejezés viszont eltérő:

$$v_m^0 = v_0 + (A' - B') \pm 2(A' - B') \cdot K + [(A' - B') - (A'' - B'')] K^2 \quad (7.34)$$

A merőleges sáv jellegzetessége, hogy a Q ág kiszélesedik, a többféle Q ág nem esik egy helyre. A Q ág nagyon intenzív, kiemelkedik a szélesen elnyúló P és R ágak közül (7.2. ábra). Ha figyelembe vesszük a Coriolis csatolást, akkor a 7.34 egyenlet K -ban lineáris tagjában az A' rotációs állandók egy Coriolis csatolási állandót is tartalmazó tényezővel szorozódnak.

Az aszimmetrikus pörgettyű

Mint arról már a 6.3.2 pontban szó esett, az aszimmetrikus pörgettyű molekulák forgási energiaszintjeit a 6.38 egyenletben definiált aszimmetria paraméter segítségével kombináljuk lapított és nyújtott pörgettyű szintekből. Ennek megfelelően kétféle K kvantumszámot definiálunk: a K_{-1} a nyújtott, a K_1 a lapított pörgettyű részt írja le.

Kváziszimmetrikusak azok a pörgettyűk, amelyek aszimmetria paramétereit vagy 1-hez vagy -1-hez közeliek.

Ebben az esetben a infravörös gőzszínkép sávjainak alakja attól függ, hogy milyen irányú a rezgési mód átmeneti momentuma.

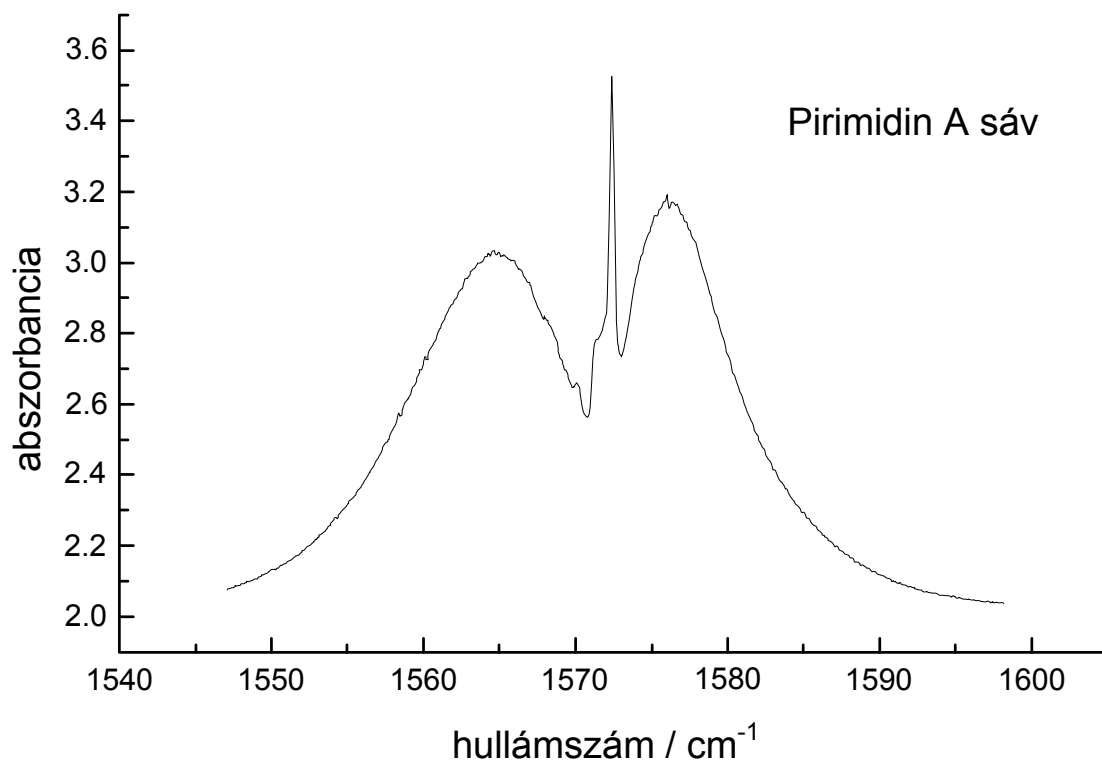
Ha az átmeneti momentum

- a legkisebb főtételenségi nyomatékú tengely irányába esik, akkor *A sáv*,
- a közepes főtételenségi nyomatékú tengely irányába esik, akkor *B sáv*,
- a legnagyobb főtételenségi nyomatékú tengely irányába esik, akkor *C sáv*.

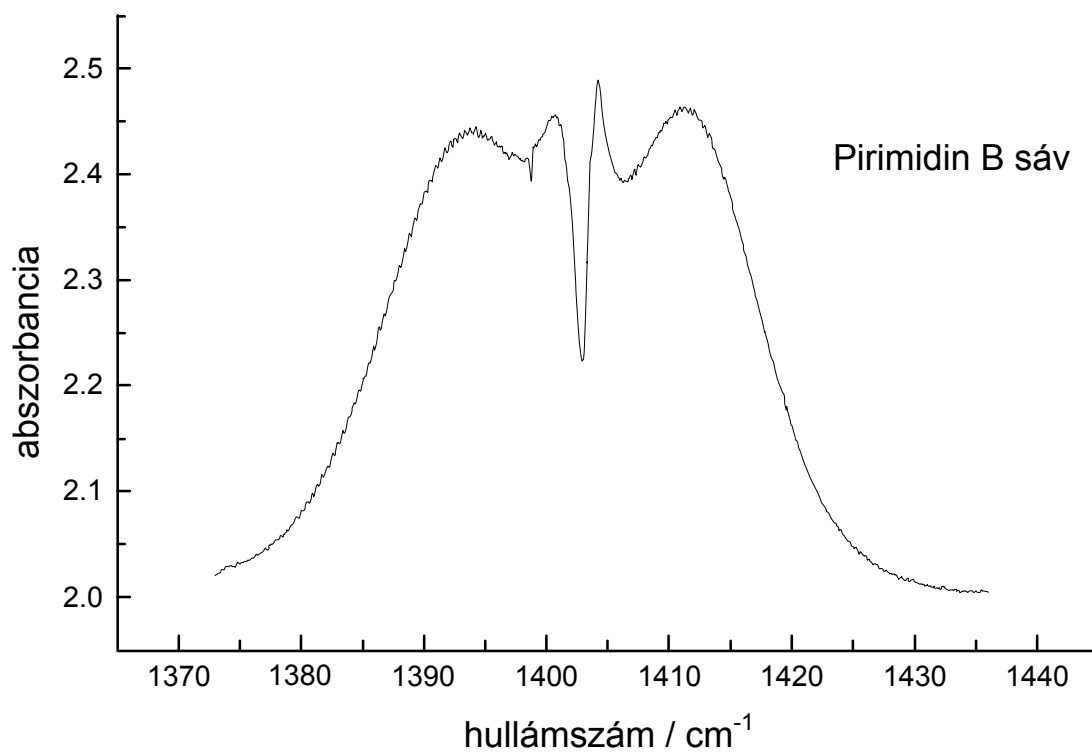
A C_{2v} pontcsoportba tartozó sík gyűrűs molekulák példái a kváziszimmetrikus molekuláknak. A *C sávot* a kiemelkedő Q ág jellemzi. Ez mindig a molekula síkjára merőleges rezgési módra utal. Jellemzője a P és R ágak közül erősen kiemelkedő Q ág, a P és R ágak szélesek és laposak (37. ábra)

Az *A sáv* Q ágának maximuma (abszorbanciában mérve) a P és R ágéval összemérhető intenzitású (35. ábra)

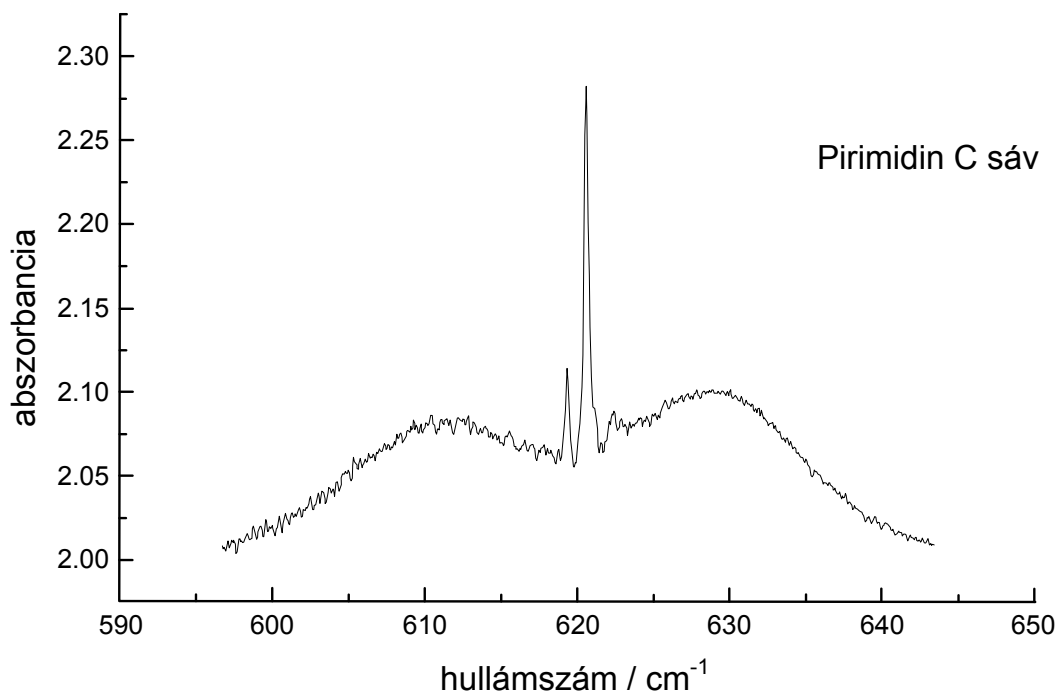
A *B sáv* hiányzik a Q ág.



35. ábra



36. ábra



37. ábra

A 35. ábra, a 36. ábra és a 37. ábra a sávok közepes felbontással felvett jellegzetes sávkontúrjait mutatja. Ezeknek a sávoknak közös jellegzetessége, hogy az R ágbeli maximumok nagyobbak, de ugyanakkor ezek keskenyebbek, mint a P ágbeliek. Ennek oka az, hogy a rotátorok nem merevek. Emiatt a nagyobb J kvantumszámokhoz tartozó főtehetetlenségi nyomatékok nagyobbak lesznek, mint a kisebbekhez tartozók. Ezért a megfelelő rotációs állandók kisebbek lesznek. Ha a rotációs állandók kisebbek, akkor az energiaszintek távolsága csökken, és a sávok tömörödnek a J növekedtével az R ágban. A P ágban a helyzet éppen fordított. Az R ágban az induló szint betöltöttsége nagyobb, mint a gerjesztetté, ezért a sávok intenzívebbek, mint az P ágban, ahol a végső állapot betöltöttsége a nagyobb. A sávintenzitásban az induló szint betöltöttsége a meghatározó a végső állapottal szemben (7.16).

A pirimidin C tengelye a molekula síkjára merőleges. Ezért a C sáv arra mutat, hogy a megfelelő rezgési mód megállapodásunk szerint a B_2 specieszhez tartozik. A legkisebb főtehetetlenségi nyomatékú tengely irányú átmenetek az A_1 specieszhez tartoznak, ezért az A sávhoz tartozó rezgési mód is ide tartozik. A B sávnak megfelelő rezgési módok a B_1 specieszhez tartoznak. (A nemzetközileg elfogadott besorolás szerint a pirimidin esetében a B_1 specieszhez tartoznak a legnagyobb, a B_2 specieszhez pedig a közepes főtehetetlenségi nyomaték irányú átmenetek).

Amennyiben a kváziszimmetrikus pörgettyű főtehetetlenségi tengelyeinek irányába eső átmeneti momentumok nem tartoznak külön specieszhez, akkor u. n. *hibridsávok* jelennek meg az infravörös gőzsínképben. Ezek a fenti sávkontúrok valamilyen kombinációi.

Lineáris molekulák

A kiválasztási szabályok:

$$l = 0 \quad \Delta l = 0 \quad \Delta J = \pm 1 \quad (7.35)$$

A 7.35 kifejezésekből következik, hogy lineáris molekulák gőzsínekeiben a rovibrációs sávoknak nincs Q ága.

Az egyes sávok felépítése a következő:

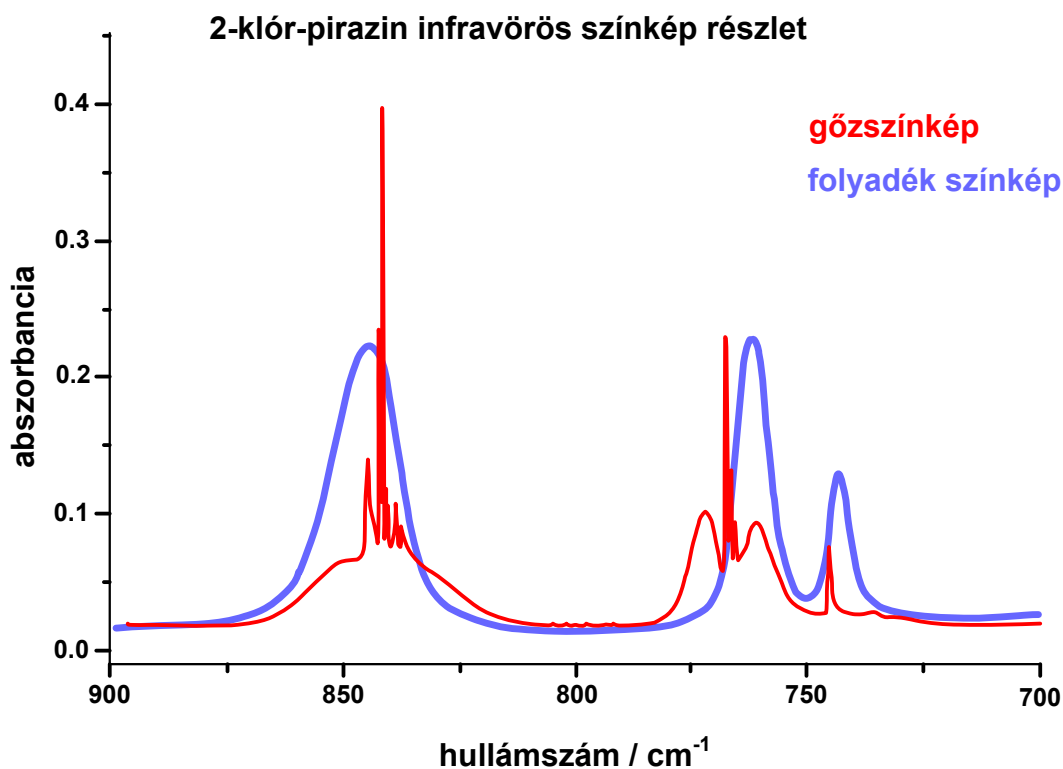
$$\nu^P = \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (7.36a)$$

$$\nu^R = \nu_0 + (B' + B'')(J + 1) + (B' - B'')(J + 1)^2 \quad (7.36b)$$

A 7.36 összefüggésekből egyúttal az is látható, hogy nincsenek mellékágak, a J kvantumszám szerinti sávok közvetlenül a vibrációs frekvenciához adódnak hozzá.

A kémiai környezet hatása az infravörös színekre

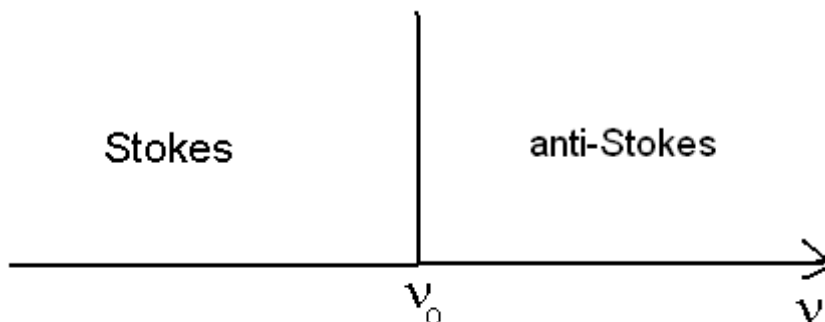
A **38. ábra** a 2-klór-pirazin infravörös gőz és folyadék színekét hasonlítja össze. Jól látható a fázisváltással járó sáveltolódás és sávalak változás. A sáveltolódás mindkét irányban lehetséges. A gőzfázisú színekben a forgási szerkezet eltűnik, a sávok kiszélesednek.



38. ábra

8. RAMAN SPEKTROSKÓPIA

Intenzív monokromatikus fényel besugározva a mintát, a szórt fényt felbontva, a gerjesztő fény frekvenciája mellett annál kisebb és nagyobb frekvenciáknál a gerjesztő frekvenciáénál jóval kisebb intenzitású vonalakat vagy sávokat találunk. Ez a *Raman effektus*. Az előbbieket intenzívebbek, mint az utóbbiak. Az eredeti frekvenciájú szórt fény a Rayleigh szórás, míg az ahhoz képest eltolt sávok a Raman szórást alkotják. A Rayleigh frekvenciánál (ν_0) kisebb frekvenciájú sávokat Stokes sávoknak, a nagyobb frekvenciájúakat anti-Stokes sávoknak nevezzük (39. ábra).



39. ábra

A ν_0 frekvenciához képest való *Raman eltolódások* ($|\nu_0 - \nu|$) a molekula rezgési módjait jellemző frekvenciák. A gyakorlatban itt is hullámszámokat mérünk.

8.1. A Raman effektus klasszikus tárgyalása

Az elektromágneses térben levő molekulában dipólusmomentum indukálódhat (eltolási polarizáció)

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{E} \circ \mathbf{E} + \frac{1}{6} \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{E} \circ \mathbf{E} \circ \mathbf{E} + \dots \quad (8.1)$$

A dipólusmomentumot ezzel sorbafejtettük az \mathbf{E} elektromos térerősség hatványai szerint. Itt $\boldsymbol{\alpha}$ polarizálhatósági tenzor, $\boldsymbol{\beta}$ és $\boldsymbol{\gamma}$ magasabbrendű polarizálhatósági tenzorok. A közepén levő karika direktszorzást jelöl, azaz itt a normál mátrixszorzással ellentétben a bal oldali tényező oszlopait szorozzuk a jobb oldali tényező soraival.

Az $\boldsymbol{\alpha}$ polarizálhatósági tenzor valós és szimmetrikus, derékszögű koordinátákkal alkalmazzuk.

Legyen ν_0 a beeső gerjesztő fény frekvenciája. Akkor az indukált dipólusmomentum, z irányú elektromos erőteret feltételezve, harmonikus közelítésben:

$$\mathbf{p} - \mathbf{p}_0 = \Delta \mathbf{p} = \varepsilon_0 \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (8.2)$$

Mivel a molekula rezeg, kisamplitúdójú harmonikus közelítésben

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i,0} \cos(2\pi \nu_i t) \quad (8.3)$$

A 8.3 összefüggésben szereplő normálkoordináta szerinti deriváltak egyszerűsített jelölése:

$$\alpha'_i = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \quad (8.4)$$

Az indukált dipólusmomentum ebben a *kettős harmonikus közelítésében*:

$$\Delta p = \varepsilon_0 \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \varepsilon_0 \sum_{i=1}^w \alpha'_i \cdot \mathbf{E}_0 Q_{0,i} \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_i t) \quad (8.5)$$

A koszinuszok szorzata ismert trigonometriai tétel alapján koszinuszok összegére alakítható át:

$$\Delta p = \varepsilon_0 \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{i=1}^w \alpha'_i \cdot \mathbf{E}_0 Q_{i,0} \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t] \} \quad (8.6)$$

A 8.6 összefüggés első tagja a Rayleigh szórás, a második tag a Raman szórás. A szumma jel mögötti kapcsos zárójelben első tag a Stokes vonalakat adja, a második tag pedig az anti-Stokes vonalakat.

8.2. Kvantummechanikai tárgyalás

Annak a feltétele, hogy Raman effektust észleljünk az, hogy

$$\langle \nu' | \alpha | \nu'' \rangle \neq 0 \quad (8.7)$$

mivel a polarizálhatóság operátora megegyezik a polarizálhatósággal. Harmonikus közelítésben

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{i=1}^w \alpha'_i Q_i \quad (8.8)$$

Ezt a 8.7 egyenletbe behelyettesítve

$$\langle \nu' | \alpha | \nu'' \rangle = \alpha_0 \langle \nu' | \nu'' \rangle + \sum_{i=1}^w \langle \nu' | \alpha'_i | \nu'' \rangle \langle \nu' | Q_i | \nu'' \rangle \quad (8.9)$$

Az első tag a Rayleigh szórásra, a második a Raman szórásra vonatkozik.

A második tagban szereplő integrál előfordul a 7.6 egyenletben is. Így az infravörös színek kiválasztási szabályához hasonlóan harmonikus közelítésben itt is ugyanaz a kiválasztási szabály:

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad (8.10)$$

Az α_i deriváltaknak is szerepe van abban, hogy *ramanaktív*-e egy rezgési mód. Ahhoz, hogy a rezgési mód ramanaktív legyen, a $\langle v' | \alpha_{i,kl} | v'' \rangle$ ($k, l = x, y, z$) deriváltak közül legalább egynek nem lehet nulla. Mivel a mátrixelemek úgy transzformálódnak, mint a koordináták szorzatai, nem degenerált esetben a translációt megengedő specieszek megfelelő karaktereinek összeszorzásával kaphatjuk meg azt, hogy melyik specieszhez melyik polarizálhatósági tenzor elem és ennek megfelelő derivált tenzor elem tartozik. Ez a pontcsoportok közkézen forgó karaktertáblázataiban is megtalálható.

A C_{2v} pontcsoport ennek megfelelően kiegészített karaktertáblázata:

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} \alpha_{yy} \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	T_y	α_{yz}

8.3. Raman intenzitások

Az egységnyi felületen időegység alatt áthaladó sugárzó energiát (azaz a teljesítményt) a Poynting vektor (\mathbf{S}) adja meg:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (8.11)$$

\mathbf{E} az elektromos, \mathbf{H} a mágneses térerősség.

Sugárzó dipólus esetében egységnyi felületen időegység alatt kisugárzott energia (azaz teljesítmény), a fényintenzitás:

$$I_A = \frac{1}{6\pi\epsilon_0 c^3} \langle |\dot{\mathbf{p}}|^2 \rangle \quad (8.12)$$

vagyis az intenzitás a dipólusmomentum idő szerinti második deriváltja abszolút értéke négyzetének időátlagával arányos.

A dipólus kisugározta intenzitás (teljesítmény) adott térirányban

$$I_\Omega = \frac{\pi^2 v^4}{2\epsilon_0 c^3} p_o^2 \quad (8.13)$$

p_o a dipólus rezgési amplitúdójának a megfigyelés irányára való vetülete, v a rezgési frekvencia.

Használjunk a továbbiakban rezgési frekvencia helyett hullámszámot ($\tilde{\nu}$)! Mivel

$$v = c\tilde{\nu}$$

$$I_{\Omega} = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}^4}{2c\epsilon_0} p_o^2 \quad (8.14)$$

Adott r koordinátáirányú sugárzás és s koordináta irányban rezgő **E** elektromos térerősség esetén (r,s=x,y,z), figyelembe véve, hogy lineáris esetben

$$\mathbf{p} = \Delta\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E} \quad (8.2)$$

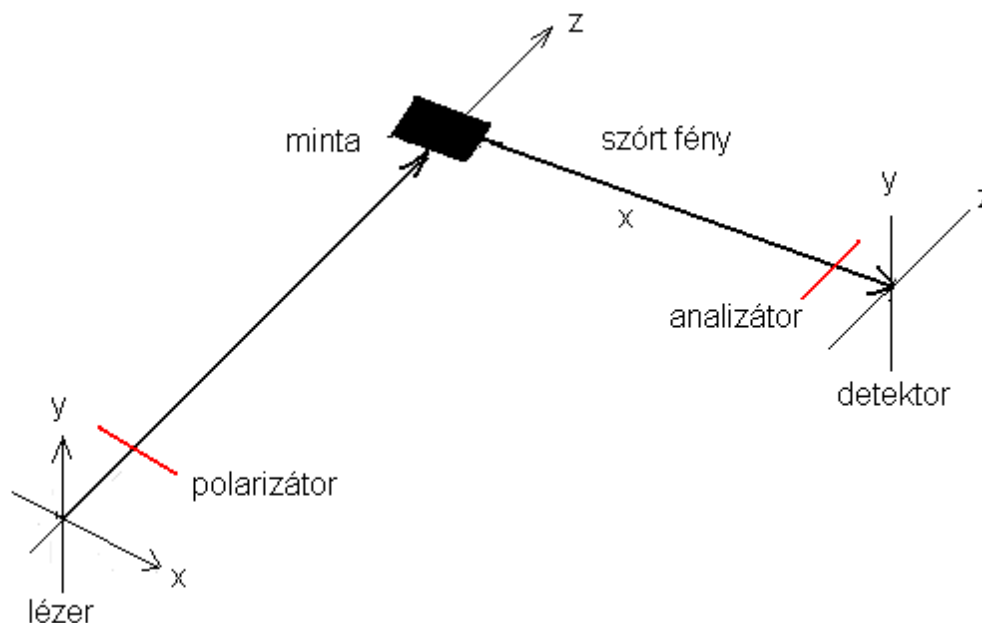
$$I_r = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}^4}{2\epsilon_0 c} \epsilon_0^2 (\alpha_{rs})_o^2 E_{s,o}^2 \quad (8.15)$$

Az állandókat összevonva:

$$I_r = I(\alpha_{rs})_o^2 \tilde{\nu}^4 \quad (8.16)$$

az I állandó neve *irradiáció*.

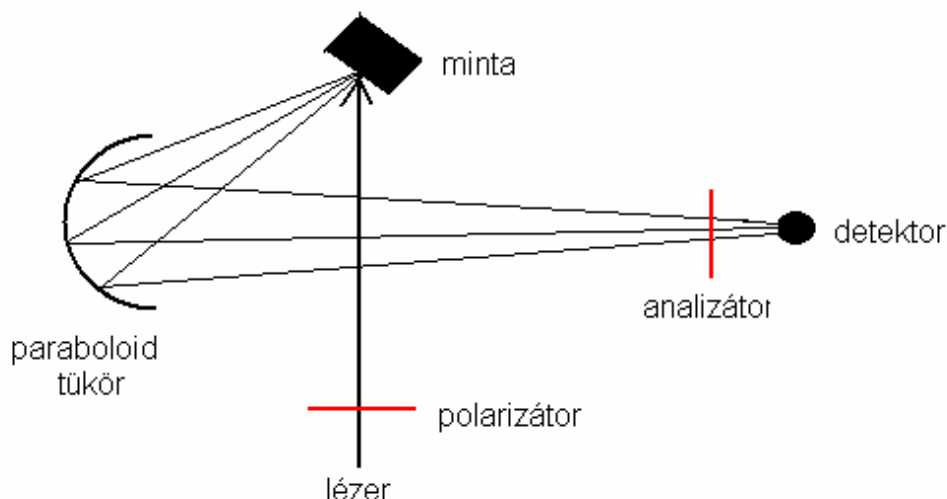
A kísérleti elrendezés szerint a megfigyelés kétféle lehet: a merőleges (90°-os) szórás vagy a visszaszórás (180°-os) mérése. A **40. ábra** a 90°-os, a **41. ábra** a 180°-os elrendezést mutatja be.



40. ábra

A lézerefényt polarizálhatjuk úgy (**40. ábra**), hogy **E** a megfigyelés síkjában (xz), azaz az x irányban rezgjen (\parallel), azaz $E_x \neq 0$, $E_y = E_z = 0$. Polarizálhatjuk a megfigyelés síkjára merőlegesen (\perp), azaz $E_y \neq 0$, $E_x = E_z = 0$.

A detektor előtti polarizátor (az analizátor) a szórt fény y vagy z koordináta irányú komponensét vizsgálhatja.



41. ábra

A 40. ábra ábra szerinti elrendezésben

$$\begin{aligned}
 {}^{\parallel}I_y &= I\tilde{\nu}^4(\alpha_{yx})^2 \\
 {}^{\parallel}I_z &= I\tilde{\nu}^4(\alpha_{zx})^2 \\
 {}^{\perp}I_y &= I\tilde{\nu}^4(\alpha_{yy})^2 \\
 {}^{\perp}I_z &= I\tilde{\nu}^4(\alpha_{zy})^2
 \end{aligned} \tag{8.17}$$

Ezek az összefüggések a Rayleigh szórás intenzitását írják le. Hasonló összefüggések írhatók fel a Raman szórásra is. A dipólusmomentumnak az i -edik normálkoordináta rezgése okozta változása:

$$\Delta(\alpha_{rs})_{o,i} = \left(\frac{\partial \alpha_{rs}}{\partial Q_i} \right)_o Q_{i,o} = \alpha'_{rs,i} Q_{i,o} \tag{8.18}$$

és $\tilde{\nu}$ helyébe - a Raman szórásnak megfelelő - hullámszámokat: $\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_i$ -t írunk, akkor a Raman szórásra (+: anti-Stokes, -: Stokes szórás), $\tilde{\nu}_i$ az i -edik rezgési mód sajátfrekvenciájának megfelelő hullámszám,

$$\begin{aligned}
 {}^{\parallel}I_{y,i} &= I(\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_i)^4 (\alpha'_{yx,i})^2 Q_{i,o}^2 \\
 {}^{\parallel}I_{z,i} &= I(\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_i)^4 (\alpha'_{zx,i})^2 Q_{i,o}^2 \\
 {}^{\perp}I_{y,i} &= I(\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_i)^4 (\alpha'_{yy,i})^2 Q_{i,o}^2 \\
 {}^{\perp}I_{z,i} &= I(\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_i)^4 (\alpha'_{zy,i})^2 Q_{i,o}^2
 \end{aligned} \tag{8.19}$$

A fenti összefüggésekben szereplő egyes polarizálhatósági tenzor elem deriváltakat fáradságos kísérleti munkával kimérni. Gáz és folyadékfázisban a molekulák helyzete nem rögzített. Ezekben az esetekben (ilyen a gyakorlatban szinte minden mérés) csak a tenzor invariánsok határozhatók meg. A polarizálhatósági tenzor két fontos invariánsa az átlagos polarizálhatóság:

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (8.20a)$$

és az anizotrópia négyzete

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad (8.20b)$$

A polarizálhatósági tenzor elemei négyzeteinek időátlagára az alábbi összefüggések érvényesek:

$$\langle \alpha_{xx}^2 \rangle = \langle \alpha_{yy}^2 \rangle = \langle \alpha_{zz}^2 \rangle = \frac{45a^2 + 4\gamma^2}{45} \quad (8.21a)$$

és

$$\langle \alpha_{xy}^2 \rangle = \langle \alpha_{xz}^2 \rangle = \langle \alpha_{yz}^2 \rangle = \frac{\gamma^2}{15} \quad (8.21b)$$

Hasonló összefüggések érvényesek a polarizálhatósági tenzorelemek deriváltjaira is:

$$\langle (\alpha'_{xx,i})^2 \rangle = \langle (\alpha'_{yy,i})^2 \rangle = \langle (\alpha'_{zz,i})^2 \rangle = \frac{45(a'_i)^2 + 4(\gamma'_i)^2}{45} \quad (8.22a)$$

és

$$\langle (\alpha'_{xy,i})^2 \rangle = \langle (\alpha'_{xz,i})^2 \rangle = \langle (\alpha'_{yz,i})^2 \rangle = \frac{(\gamma'_i)^2}{15} \quad (8.22b)$$

A 39. ábra szerinti elrendezésben a 8.19 összefüggésekből behelyettesítve

$$\rho = \frac{I_{z,i}^\perp}{I_{y,i}^\perp} = \frac{\langle (\alpha'_{zy,i})^2 \rangle}{\langle (\alpha'_{yy,i})^2 \rangle} = \frac{3(\gamma'_i)^2}{45(a'_i)^2 + 4(\gamma'_i)^2} \quad (8.23)$$

A polarizálhatósági tenzorelem a számlálóban azzal az intenzitással arányos, amit merőleges polarizátorok esetében mérünk, a nevezőben ugyanez a párhuzamos polarizátorokra vonatkozik.

A ρ mennyiség neve *depolarizációs arány*. A legszimmetrikusabb specieszhez tartozó rezgési módok sávjaira ez kisebb, mint 3/4, az összes többi specieszhez tartozó rezgési módokra a teljes sávokra integrált intenzitások aránya 3/4. Így beszélünk polarizált (p , $\rho < 3/4$) és depolarizált (dp , $\rho = 3/4$) sávokról.

Régebbi közleményekben, az akkori készülékek felépítése miatt a gerjesztő fényt nem polarizálták, így akkor a depolarizációs arány a

$$\rho_0 = \frac{{}^0I_{z,i}}{{}^0I_{y,i}} = \frac{(\alpha'_{zx,i})^2 + (\alpha'_{zy,i})^2}{(\alpha'_{yy,i})^2 + (\alpha'_{yx,i})^2} = \frac{6(\gamma'_i)^2}{45(a'_i)^2 + 7(\gamma'_i)^2}$$

összefüggés szerint adódott. Ennek a depolarizációs hányadnak a maximuma 6/7. Ha ennél kisebb értéket látunk a közleményben, akkor a sáv polarizált. A 0 index a polarizálatlan fényre utal.

Ezen a módon segítséget kapunk a sávok hozzárendeléséhez. Hasonló jellegű segítséget kaphatunk, mint láttuk, a gázfázisú infravörös színeképsávok sávkontúrjainak alakja alapján (7.3. pont).

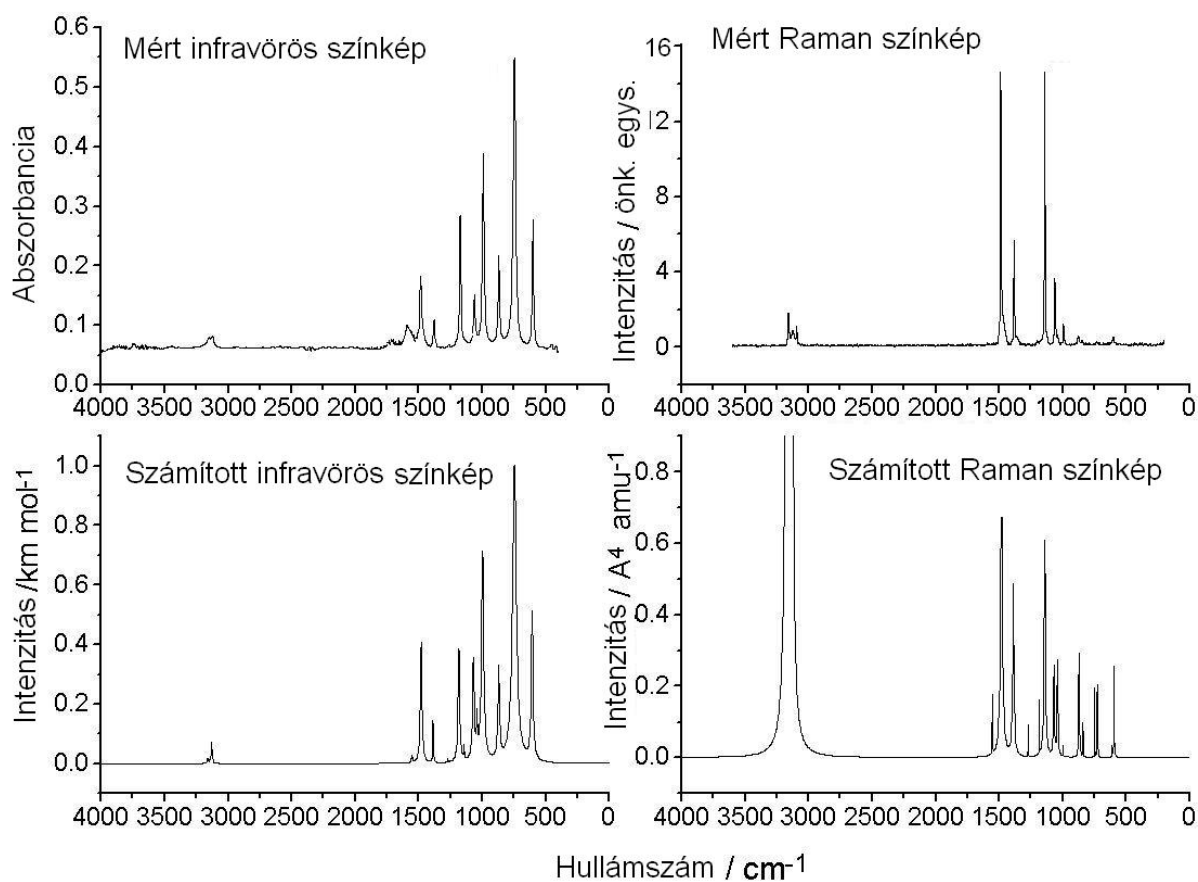
A *formaldehid* rezgési módjai közül (**17. ábra** és **18. ábra**) 3 tartozik a legszimmetrikusabb A_1 specieszhez, az 1., 2. és 3. Ezek Raman sávjai polarizáltak, míg a másik 3 Raman sávjai depolarizáltak. A *furán* (**33. ábra** és utána) A_1 specieszéhez 8 rezgési mód tartozik. Ezek polarizáltak. A rezgési módok frekvenciája és jellege a **8. táblázatban** található, a Raman színeképeket a **42. ábra** mutatja.

8. táblázat

speciesz	Frekvencia(cm^{-1})		Potenciális energia eloszlás			Depolarizációs arány
	mért	számított	(koordináta típus, %)			
			Becke3P86/6-311G*			
A_1	3169	3168	νCH	98		0,148
	3161	3162	νCH	99		0,255
	1490	1481	νCC	50	βCH 38	0,191
	1384	1388	νCC	43	βCH 42	0,393
	1140	1141	νCC	46	βCH 46	0,235
	1043	1041	νCC	21	νCO 26 βCH 47	0,170
	995	997	νCC	23	νCO 28 βCH 47	0,180
	864	868	βrg	82	βCH 10	0,723
A_2	838	840	γCH	92		0,750
	745	747	γCH	95		0,750
	603	608	γrg	95		0,750
B_1	3140	3140	νCH	99		0,750
	3130	3130	νCH	99		0,750
	1555	1553	νCC	72	βCH 25	0,750
	1267	1272	βCH	98		0,750
	1181	1183	νCO	68	βCH 25	0,750
	1067	1069	νCC	28	νCO 53 βCH 14	0,750
	871	870	βrg	91		0,750
B_2	879	873	γCH	87		0,750
	725	726	γCH	98		0,750
	600	595	γrg	88		0,750

rg: gyűrű, ν : nyújtás, β : síkbeli deformáció, γ : merőleges deformáció.

A furán rezgési színeképei



42. ábra

A **42. ábra** jól látható, hogy a számított sávhelyek (hullámszám értékek) aránylag jól követik a kísérleti értékeket, míg a számított intenzitás értékekre ezt nem lehet mondani. Különösen feltűnő a furán együtt megjelenő (összeolvadt) νCH rezgési sávjainak rendkívül nagy intenzitása a számított Raman színeképben egyrészt a többi sávhoz, másrészt a mért sávhoz képest.

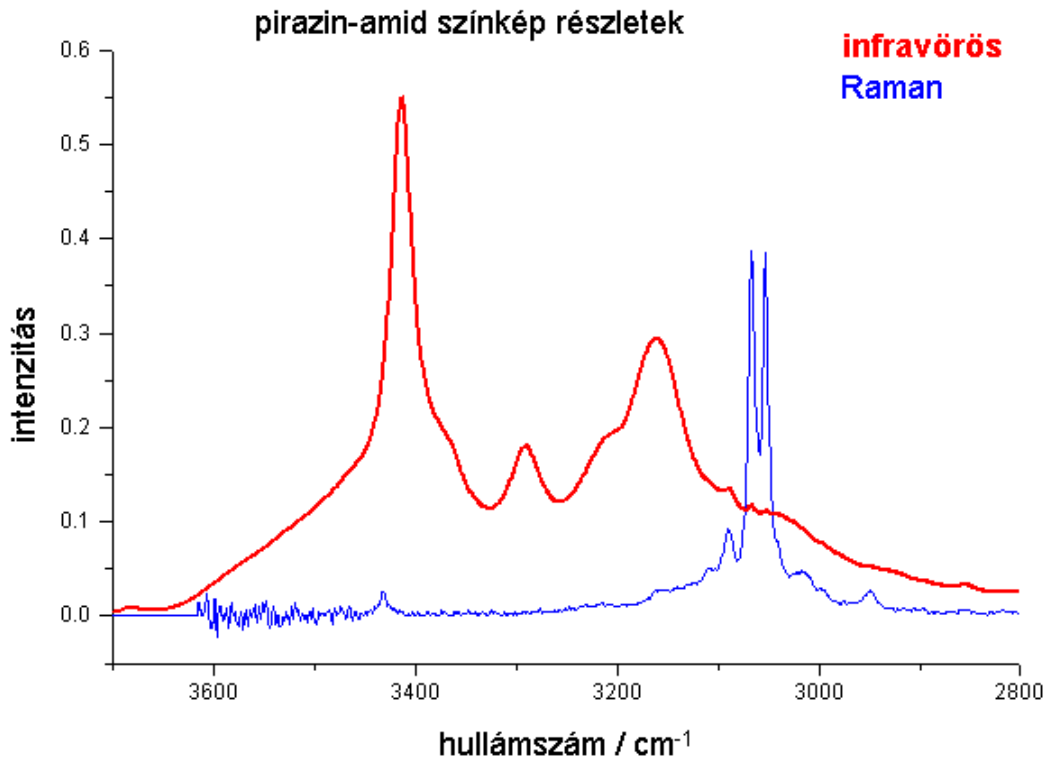
Itt jegyezzük meg, hogy amíg a kétatomos elemi gázoknak nincs infravörös színeképük, mert $\Delta p=0$, Raman színeképük viszont van, mert $\Delta \alpha \neq 0$.

A **43. ábra** a pirazinamid (2-pirazinkarbonsav-amid) Raman és infravörös színeképének részletét mutatja. A savamid csoport nagyon erősen asszociál, ezt mutatja a 3450 cm^{-1} -nél megjelenő intenzív νNH vegyértékrezgési sáv, valamint a kisebb hullámszám értékeknél megjelenő két széles, erős sáv. Ezek a sávok a CH vegyértékrezgések sávjait teljesen elfedik. A Raman színeképben viszont éppen a CH vegyértékrezgések sávjai, 3000 és 3100 cm^{-1} között, intenzívek. Ez a példa jól mutatja, hogy milyen különbség van aközött, hogy a dipólusmomentum változás (infravörös) vagy a polarizálhatóság változás (Raman) mértéke határozza-e meg a sávintenzitást.

A Raman színeképeket, amint azt a Raman intenzitások tárgyalásánál említettük, különféle polarizátor állásokkal (polarizációs sík állásokkal) lehet mérni A két legszokásosabb elrendezés az, hogy

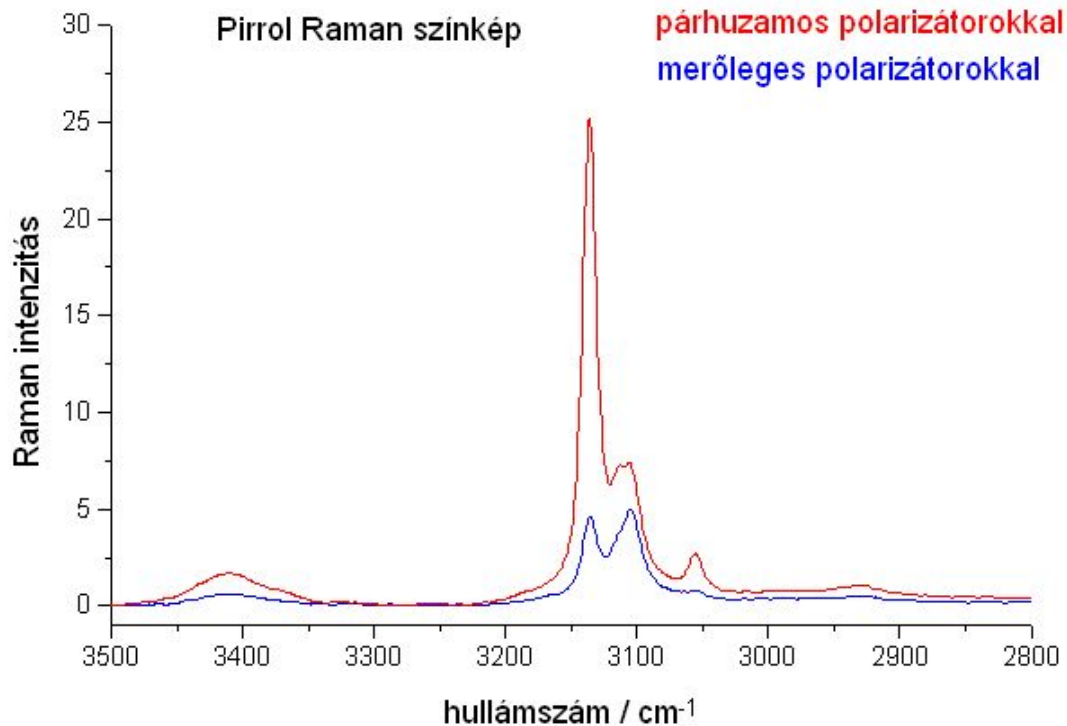
- a *polarizátor* (a gerjesztő fényt polarizáló) polarizációs síkja megegyezik az *analizátor* (a Raman szórást polarizáló) polarizációs síkjával: *párhuzamos polarizáció*;
- a két polarizátor síkja egymásra merőleges: *merőleges polarizáció*.

A merőleges és a párhuzamos polarizációval mért, a sávokra integrált sávintenzitások hányadosa adja a depolarizációs hányadot (8.23 egyenlet).



43. ábra

A **44. ábra** a pirrol (C_{2v}) mindkét polarizált színekének részlete látható. Jól megfigyelhető a két színek sávintenzitásainak különbsége.



44. ábra

8.4. Rovibrációs Raman átmenetek

Hasonlóan a rovibrációs infravörös átmenetekhez (7.3. pont) a rovibrációs Raman átmenetek mátrixelemei

$$\mathbf{A} = \langle v' R' | \mathbf{a} | R'' v'' \rangle \quad (8.24)$$

Az \mathbf{A} mátrix xy eleme:

$$A_{xy} = \langle v' R' | \alpha_{xy} | R'' v'' \rangle = \sum_{\alpha=\xi,\eta,\zeta} \sum_{\beta=\xi,\eta,\zeta} \langle v' | \alpha_{\alpha\beta} | v'' \rangle \langle R' | \Phi_{x\alpha} \Phi_{y\beta} | R'' \rangle \quad (8.25)$$

Tiszta rotáció esetén $v'=v''$, ezért A_{xy} csak a Φ iránykoszinuszoktól függ.

A kiválasztási szabályok az infravörösénél ismertettekhez hasonlóan kaphatók meg.

A szimmetrikus pörgettyű

A teljesen szimmetrikus pörgettyűre

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \Delta K = 0 \quad (8.26)$$

A $J=-2$ -höz tartozó ág az O ág, a $J=+2$ -höz tartozó ág az S ág. Az O és S ág jelenléte a legtöbb Raman gözszíneképre jellemző.

A kváziszimmetrikus pörgettyű nem degenerált specieszeire

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \Delta K = \pm 2 \quad (8.27)$$

Degenerált specieszekre ha $J'+J'' \geq 2$,

ha $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ és/vagy $\alpha_{xy} = 0$, akkor $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ és $\Delta K = \pm 2$

ha $\alpha_{xz} \neq 0$ és/vagy $\alpha_{yz} \neq 0$, akkor $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ és $\Delta K = \pm 1$

A lineáris pörgettyű

A teljesen szimmetrikus speciesz rezgéseire

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Itt csak O, Q és S ág van.

A degenerált specieszek rezgéseire $J'+J'' \geq 0$ és

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

Ebben az esetben O, P, Q, R és S ág is van.

A gömbi pörgettyű

$$\Delta J = 0 \quad (8.28)$$

Tehát a gömbi pörgettyű szimmetrikus rezgési módjaihoz tartozó Raman sávokban nincs rotációs kvantumszám szerinti felhasadás, azaz csak Q ág van.

A degenerált rezgési módok esetében $J'+J'' \geq 2$ és

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (8.29)$$

Ekkor tehát O, P, Q, R és S ág is van a sávrendszerben.

Az aszimmetrikus pörgettyű

Ennek a kiválasztási szabályai bonyolultak. Minden rezgési sáv rendszerében előfordul az O, a P, a Q, az R és az S ág is.

Rovibrációs Raman színeképeket nem nagyon szoktak mérni, mert mérésük a kis szórású intenzitás miatt nehezebb, mint a megfelelő infravörös gözszíneképeké. A rovibrációs Raman sávrendszerek sávalakjának vizsgálata a hasonló infravörös sávokkal egyezően hozzájárul a rezgési módok frekvenciáinak hozzárendeléséhez.

9. EGYÉB REZGÉSI SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK

A két legelterjedtebb rezgési spektroszkópiai mérési módszer, az infravörös és a Raman spektroszkópia mellett még három mérési módszer használatos: a neutron molekulaszpektroszkópia, az alagútelektron spektroszkópia és a rezgési spektroszkópia elektronszórással. Közülük a neutron molekulaszpektroszkópia a leggyakrabban alkalmazott, de az alagút elektron spektroszkópia alkalmazása is terjed, az elektronszórásos rezgési spektroszkópia módszer, bár még alárendelt szerepet játszik, de jelentősége nő.

Az infravörös és a Raman spektroszkópia esetében nem nagyon volt szó a mérési módszerekről, ezekkel külön fejezet foglalkozik majd. Mivel azonban ezekről a módszerekről a továbbiakban nem lesz szó, a mérési módszereket is ebben a fejezetben ismertetjük.

9.1. A neutron molekulaszpektroszkópia

A neutronszerzési vizsgálatok az 1920-as években kezdődtek, azóta az eljárások nagyon sokat fejlődtek, és ez tette lehetővé a neutronszerzéssel készített rezgési szinkép méréseket.

9.1.1. A neutron molekulaszpektroszkópia elmélete

Termikus neutronok maghasadási neutronok lassításával állíthatók elő. A molekularezgések vizsgálatára azért alkalmasak, mert elektromosan semlegesek, és energiájuk (E) a molekularezgési átmenetek energiatarományába esik, T hőmérsékleten termikus egyensúlyban vannak.

A termikus neutronok energiája

$$E = h.c.\bar{\nu} = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2} = kT = \frac{m_n v^2}{2} \quad (9.1)$$

ahol m_n a neutron tömege ($1,675 \cdot 10^{-27}$ kg), v a sebessége, λ a hullámhossza, p a neutron impulzusa. A neutron hullámszáma:

$$\bar{\nu} = \frac{h}{2m_n c \lambda^2} = \frac{m_n v^2}{2hc} \quad (9.2)$$

Mivel a termikus neutronok hullámhossza 8-1150 pm, a megfelelő hullámszám 5-4500 cm^{-1} . A neutronok eltérő sajátosságaik miatt kiegészítő adatokat adhatnak a foton szinképekhez. A szóródás mellett mellékhatásuk mágneses momentumuk, valamint az elektron és az atommag mágneses momentumának kölcsönhatása miatt van, de ez a hatások a rezgési spektroszkópia szempontjából elhanyagolhatók.

A neutronok hatáskeresztmetszete mozgó m tömegű atomokra

$$\sigma = \frac{4\pi b^2}{\left(1 + \frac{m}{m_n}\right)^2} \quad (9.3)$$

A b adott kötött atom magjának szórástávolsága, a részecske szóródás előtti és szóródás utáni impulzusa változásának abszolút értéke. A részecske impulzus abszolút értéke $h\vec{v}$.

Ha N számú lövedékrészecske útjába ρ felületi részecskesűrűségű céltárgy kerül, akkor a létrehozott reakciók (pl. ütközés, abszorpció, stb.) száma

$$s = \sigma \cdot \rho \cdot N \quad (9.4a)$$

Ez úgy értelmezhető, hogy 1 lövedékrészecske egységnyi céltárgy sűrűség esetén σ számú reakciót hoz létre. Ha Φ lövedékrészecske árammal (részecske/keresztmetszet) számolunk és n céltárgy részecskével a felületen, akkor

$$s = \sigma \cdot n \cdot \Phi \quad (9.4b)$$

Ezzel $\sigma \cdot n$ az egységnyi részecskeáram részére rendelkezésre álló hasznos felület. A σ arányossági tényezőt, amelynek mértékegysége felület, a reakció *hatáskeresztmetszetének* nevezzük.

A σ hatáskeresztmetszet komplex mennyiség. Reális része a neutron szóródását, imaginárius része abszorpcióját jellemzi. Merev molekula esetében a nevező értéke (9.3) 1 lesz.

A b szórástávolság a neutronspin és az atommagspin relatív orientációjától függően véletlenszerűen változik, és két részre osztható:

- a./ az átlagos szórási hosszából származó (\tilde{b}) koherens és interferencia képes,
- b./ a négyzetes eltérésből származó $\sqrt{[\tilde{b}^2 - (\tilde{b})^2]}$ (a négyzet átlagának és az átlag négyzetének különbségéből vont négyzetgyök) inkoherens.

Ha a szórás a neutron energiáját nem változtatja, akkor a szórás rugalmas, egyébként *rugalmatlan*.

Az *inkoherens rugalmatlan neutron szórás* (incoherent inelastic neutron scattering: INS vagy IINS) a rezgési színekpre ad felvilágosítást. A rugalmatlan szórás energiaveszteséget, azaz a molekula oldaláról abszorpciót jelent.

Az egységnyi térszögben (Ω) egységnyi energiasávba eső neutronok hatáskeresztmetszete

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_0 = \gamma \sigma_{INS} S(\mathbf{r}, \vec{\nu}) \quad (9.5)$$

ahol γ állandó, σ_{INS} az inkoherens hatáskeresztmetszet, $S(\mathbf{r}, \vec{\nu})$ egy $R(\mathbf{r}, t)$ függvény Fourier transzformáltja, és álló részecskékre

$$\sigma_{INS} = \tilde{b}^2 - (\tilde{b})^2 \quad (9.6)$$

Az $R(\mathbf{r}, t)$ függvény annak a valószínűségét adja, hogy a $t=0$ időben és az $\mathbf{r}=0$ helyen levő részecske t időben a \mathbf{b} helyen lesz (\mathbf{b} a szórásvektor).

A **9. táblázat** a legfontosabb elemek inkohérens inelasztikus neutronszórási hatáskeresztmetszetét tartalmazza.

9. táblázat: Néhány elem INS hatáskeresztmetszete

elem	σ_{INS} /barn*	elem	σ_{INS} /barn	elem	σ_{INS} /barn
^1H	79,7	P	0,3	Si	0,0
^2H	2,0	F	0,0	Fe	0,4
^{12}C	0,0	Cl	3,5	Co	5,2
^{13}C	1,0	Br	0,3	Ni	4,7
N	0,3	I	0,4	As	2,7
O	0,0	S	0,2		

*1 barn= 10^{-28} m²

A táblázat alapján a hidrogén szórási keresztmetszete kiugróan nagy. Nagyobb hatáskeresztmetszet intenzívebb színeképet jelent. Ezért azok a rezgési módok, amelyekben hidrogén mozog, kiemelkedően intenzívek lesznek az INS színeképben.

A teljes $S(\mathbf{r}, \vec{\nu})$ függvény felbontható translációs, rotációs és vibrációs részre:

$$S(\mathbf{r}, \vec{\nu}) = S_{tr} \times S_{rot} \times S_{vib} \quad (9.7)$$

A rotáció és a vibráció itt sem választható el teljesen egymástól, csak első közelítésben. Az i -edik rezgési módra $S_{vib,i}$ -re bonyolult kifejezés adódik, amely függ az atomok tömegétől, a rezgési mód frekvenciájától és az atomok rezgési amplitúdójától.

9.1.2. Az INS színeképek mérése

Mindenek előtt *neutronforrásra* van szükség. Ez lehet:

- atomreaktorból (ez a gyakori), ez folyamatos neutronsugárzást ad,
- nagy tömegszámú atommagok hasítása nagyenergiájú protonokkal, ez pulzáló sugárzást ad.

A neutronokat *fékezni* kell, a fékezés kis tömegszámú moderátorokkal történhet, például:

- folyékony H₂ (20 K-en),
- folyékony CH₄ (108 K-en),
- D₂O (300 K-en),
- grafit (2250 K-en)

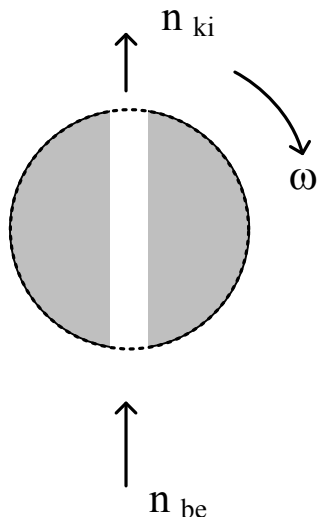
A folytonos neutronsugárral dolgozva színekép méréséhez *monokromátorra* van szükség. Ez lehet neutronadszorbeáló anyagból készült vékony réssel ellátott forgó henger (rotor), **45. ábra**. A rotor fordulatszámától függően az adott sebességű neutron vagy át tud haladni, vagy elnyelődik a rés falában. A 9.2. összefüggés szerint a hullámszám a sebesség négyzetével arányos.

Kristályokon a neutronok elhajlanak:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \quad (9.8)$$

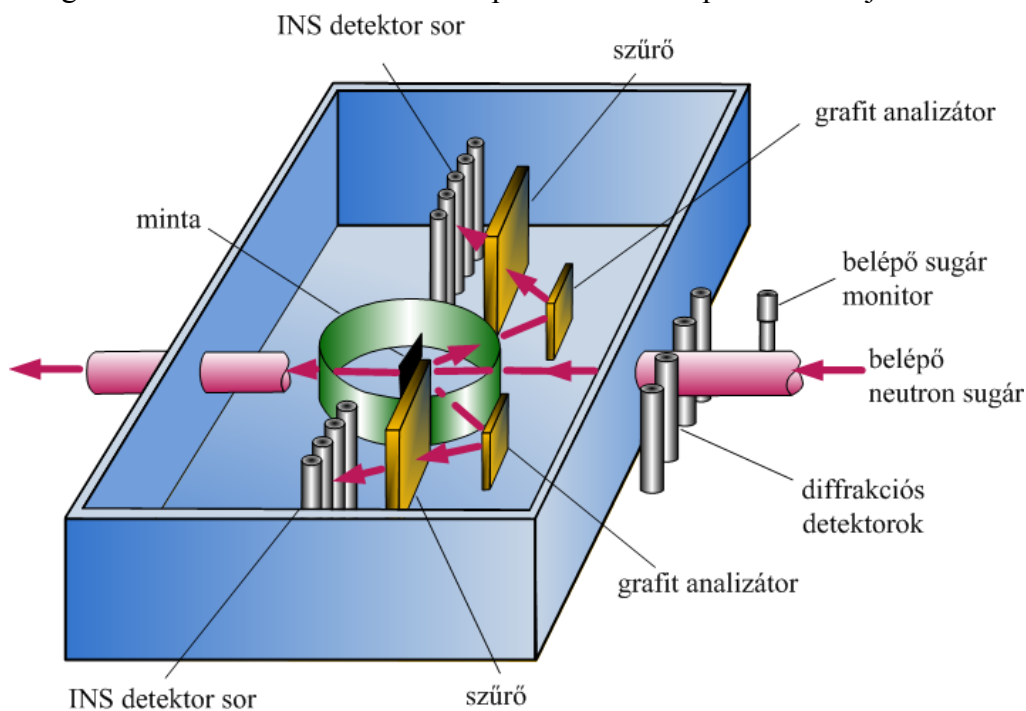
n az elhajlás rendje, d a rácsállandó, ϑ a szórási szög. Az egyes elhajlási rendeket rotátorral lehet elválasztani. A monokromátor egyúttal meg is szaggatja a neutron nyalábot, azaz a jelet modulálja.

Polikristályos filmek szűrőként szolgálnak. Ezek szabják meg a maximális átengedett hullámszámot (pl. Be 32 cm^{-1} -ig).



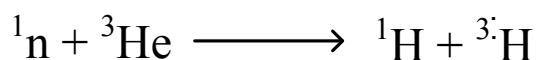
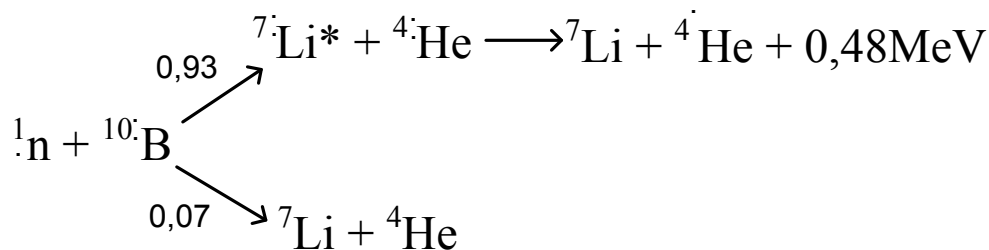
45. ábra

A pulzáló neutronsugárzás *detektálására* gyakran alkalmazzák a repülési idő (time-of-flight) módszert, azaz a detektort leghamarabb a legkevesebb energiát veszített, azaz leggyorsabb neutronok érik el. Nem minden azonos hullámszámú neutron lép kölcsönhatásba. Az adatokat 6 – 20 μs -onként sokcsatornás analízátorban gyűjtik, és ismétléses akkumulációt alkalmaznak. A 46. ábra grafit analízátorral működő INS spektrométer felépítését mutatja be.



46. ábra

A detektálás nukleáris reakciókkal történik. A legfontosabb reakciók:



A sugárzást ionizációs vagy szcintillációs számlálással detektálják.

9.1.3. Alkalmazások

Mivel megfelelő neutronforrás nem mindenütt áll rendelkezésre, ezért alkalmazása korlátozott. Ennek ellenére kb. 1990 óta jelentősen megnőtt az INS színeképek (is) közlő publikációk száma.

A kiválasztási szabályok mások, mint akár az infravörös, akár a Raman spektroszkópiában. Így a kis dipólusmomentum- vagy polarizálhatóság-változással járó, vagy sem infra-, sem ramanaktív rezgési módokhoz tartozó sávok is megjelennek. A színeképek értékelése a többi módszeréhez hasonló.

A méréseket alacsony hőmérsékleten, szilárd állapotban készítik. Így érhető el elfogadható felbontás.

A módszer, mint láttuk, nagyon alkalmas ${}^1\text{H}$ tartalmú minták vizsgálatára (**9. táblázat**).

Jól alkalmazható fluoreszkáló vagy lézerefény hatására bomló anyagok vizsgálatára.

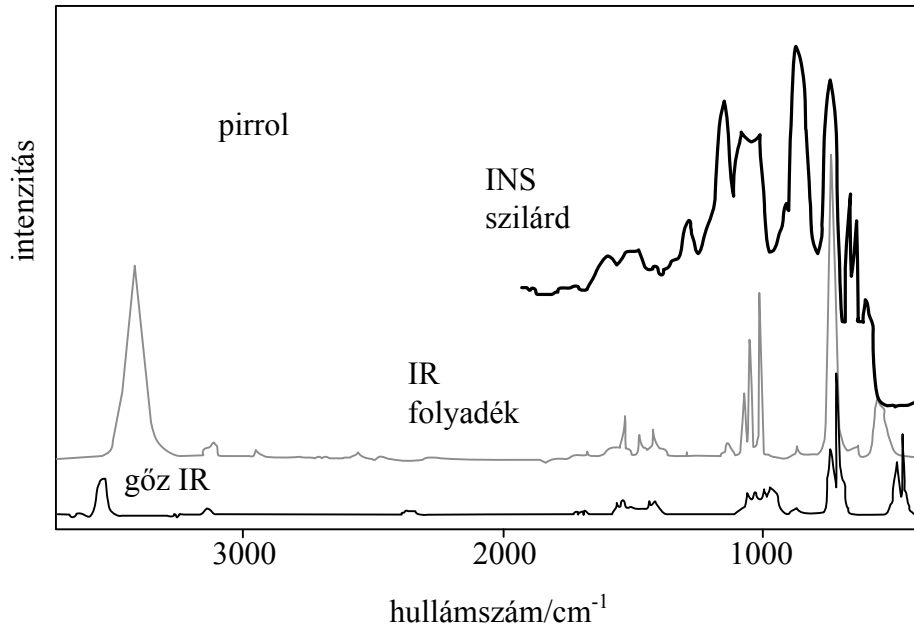
Technikai okokból elsősorban néhány cm^{-1} hullámszámtól 2000 cm^{-1} -ig kaphatunk jó minőségű INS színeképet.

A továbbiakban néhány érdekes színeképet mutatunk be.

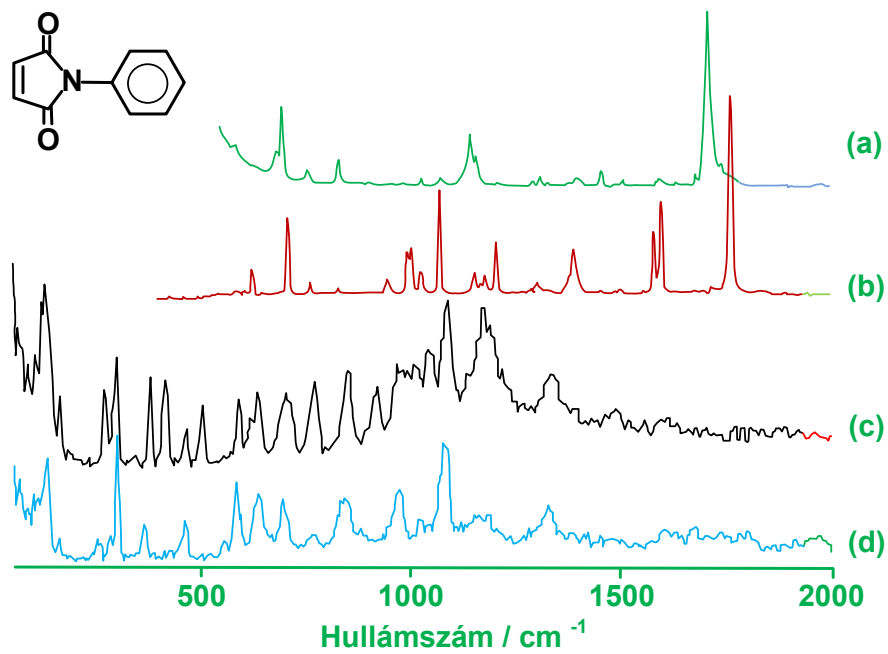
A **47. ábra** a pirrol gőz- és folyadékfázisú infravörös, valamint szilárd halmazállapotú INS színeképet mutatja.

A **48. ábra** a N-fenil-maleimid infravörös, Raman és INS színeképet, valamint a perdeutero-fenil izotopomer INS színeképet mutatja. Figyeljük meg az intenzitásbeli jelentős különbségeket!

A **49. ábra** a NaY zeoliton adszorbeált benzol INS színeképet mutatja a számított színeképpel együtt. A benzolnak az ábrázolt tartományba eső a 24 rezgési módjához tartozó 16 alapfrekvenciájából csak 3 infraaktív és 7 ramanaktív. Az INS színeképben 13 alapfrekvenciája jelent meg.

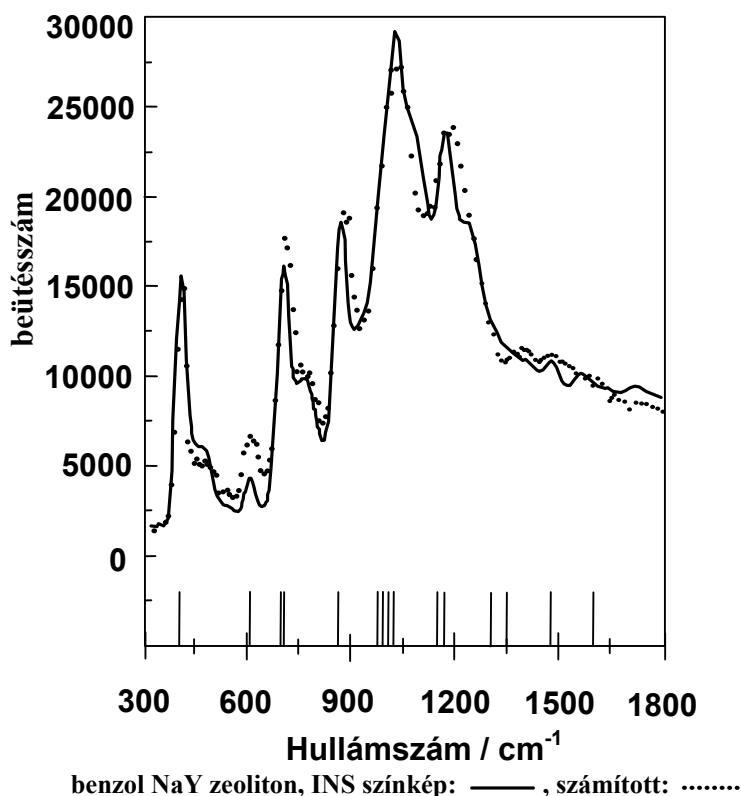


47. ábra



N-fenil-maleimid (a) infravörös, (b) Raman, © INS, (d) N-perdueterofenil-maleimid INS színeképe

48. ábra



49. ábra

9.2. Alagútelektron spektroszkópia

A módszer mérsékelten elterjedt, bár az utóbbi években az ilyen tárgyú közlemények száma nőtt. Angol neve alapján az IETS (inelastic electron tunnelling spectroscopy) betűszóval jelölik.

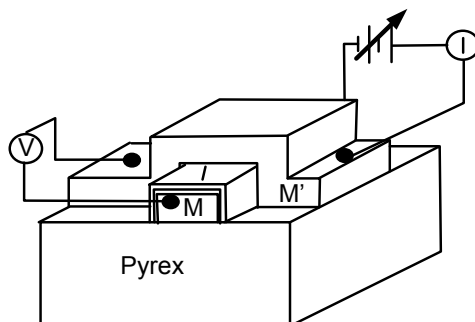
Lehetővé teszi nagyon kis mennyiségű, felületen adszorbeált minta rezgési színekének mérését.

9.2.1. A mérési módszer és az elmélet

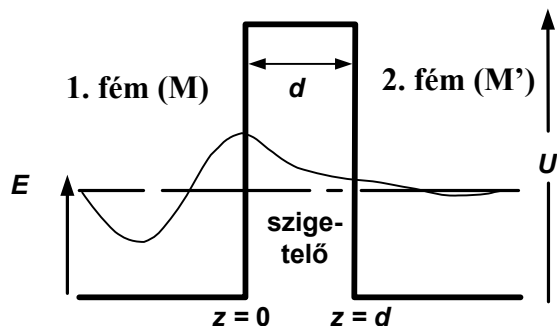
A mérés a kvantummechanikai alagúteffektuson alapul (4.3.1. pont). Ez az *alagútdióda* működésének ezen alapja. Az M fémről az I szigetelőn át a ráadott V feszültség hatására az alagúteffektussal elektronok jutnak át az M' fémbe, és I áramot hoznak létre (**50. ábra**). Az elektron alagúteffektussal való átjutásának valószínűsége (**51. ábra**):

$$P \cong \exp(-A.d.\sqrt{U-E}) \quad (9.9)$$

A állandó, U a szigetelő energiagátja, E az elektron klasszikus energiája, d a szigetelőréteg vastagsága, néhány nm.



50. ábra



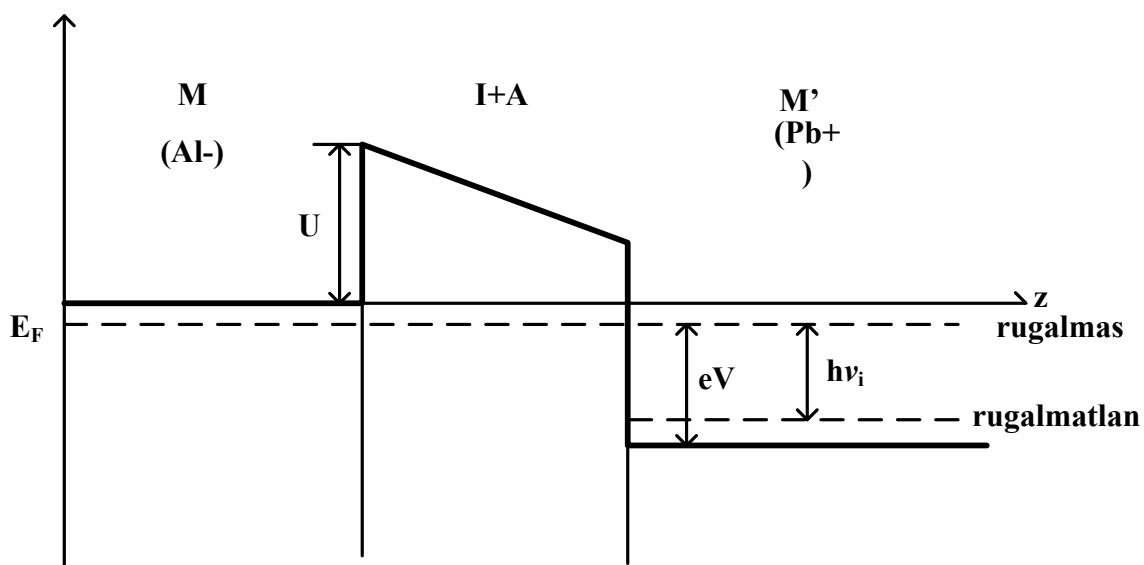
51. ábra

Az elektron hullámfüggvénye a szigetelő rétegben

$$\psi(z) = 2 \cdot \psi_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} A \cdot z \sqrt{U - E}\right) \quad (9.10)$$

ψ_0 állandó.

Az M fémnek az alumínium, az M' fémnek az ólom felel meg a legjobban. Az alagútelektron átmenetét a szigetelőn (I) és az adszorbátumon (A) vázlatosan az **52. ábra** mutatja.



52. ábra

A szigetelő (I) valamilyen fénoxid. Ez az adszorbens. Erre viszik fel az adszorbátumot (A). A mérést nagyon alacsony hőmérsékleten végzik (cseppfolyós nitrogént, esetleg héliumot használnak).

A Fermi nívón (E_F) lévő elektron alagúteffektussal áthatol az I és az A rétegen és eközben két lehetősége van:

- megtartja az eredeti energiáját, és ezzel eV energiája lesz az M' -beli elektron energiaszinthez képest, amely az alagútdiódára adott V feszültség miatt eV -vel csökken, ez a *rugalmas* elektronátmenet;
- kölcsönhatásba lép az A molekuláival, és ennek folytán $h\nu_i$ energiát veszít ($i=1,2,\dots,w$), ez a *rugalmatlan* elektronátmenet.

Fermi-Dirac eloszlás. A feles spinű részecskék statisztikus eloszlása az energiaszintek között:

$$N = N_F \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (9.11)$$

A Fermi szint (E_F) a 0 K-en betöltött legmagasabb energiaszint, ekkor betöltöttsége N_F . A méréseket igen alacsony hőmérsékleten végzik.

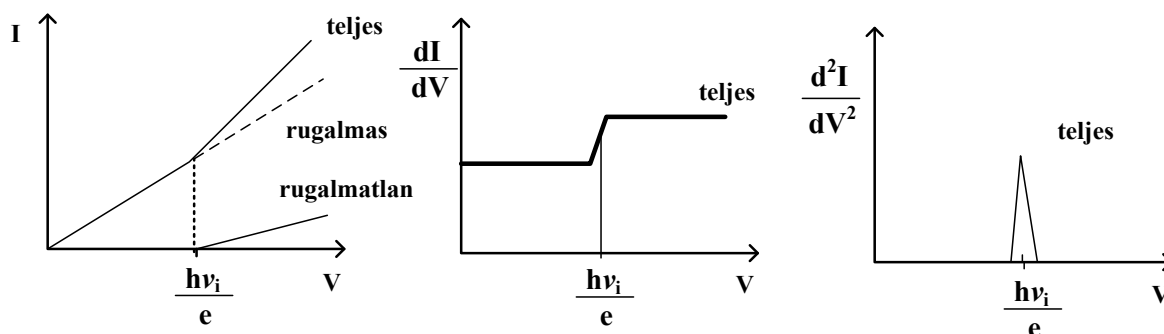
9.2.2. A színekép

Elméletileg a d^2I/dV^2 derivált a színekép intenzitását jellemző mennyiség, mert ezt könnyebb számítani. A gyakorlatban azonban ennek inkább reciprokát használják:

$$\frac{d^2V}{dI^2} = -\left(\frac{dV}{dI}\right)^3 \frac{d^2I}{dV^2} \quad (9.12)$$

A legtöbb fénoxid esetében biztosan igaz, hogy a jobb oldali első tényező a szóba jövő feszültségtartományban (néhány volt) állandó.

Rugalmatlan elektronátmenet hatással van az I-V jelleggörbére és V szerinti deriváltjaira (**53. ábra**). A teljes görbe második V szerinti deriváltja színeképszerű maximumot ad.

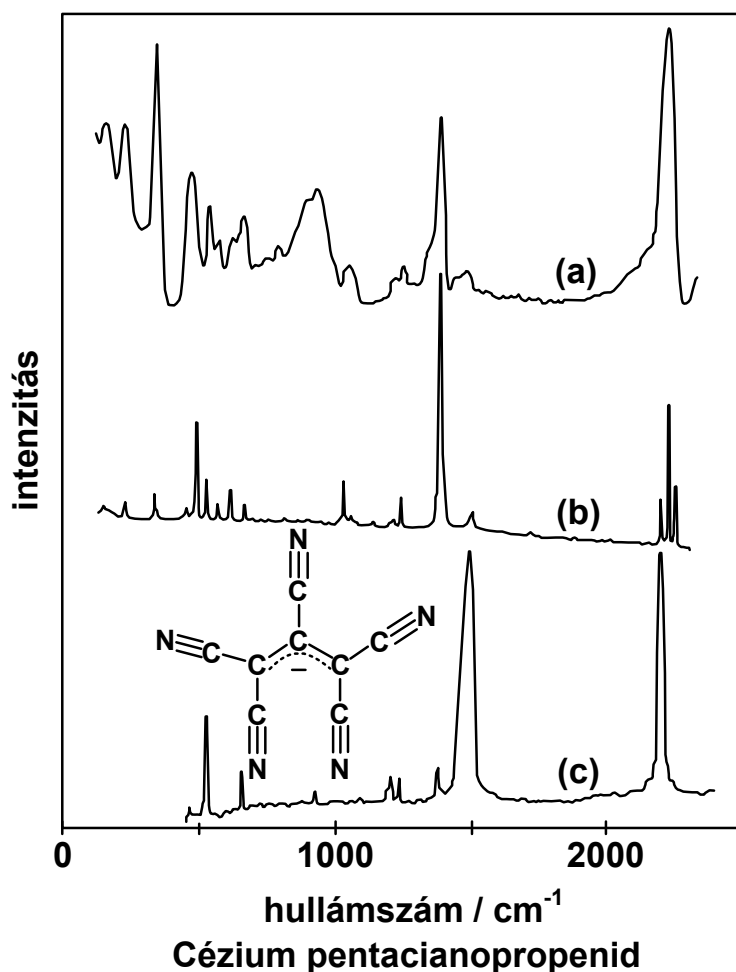


53. ábra

9.2.3. Alkalmazások

A módszer előnyei:

- nagyon nagy érzékenység, 10^{-10} mól nagyságrendű minta elegendő a méréshez,
- a felhangok és kombinációk sávjai rendkívül gyengék, ezért szemben az infravörös és a Raman spektroszkópiával itt az rezgési módok alapfrekvenciái könnyen megtalálhatók,
- az optikailag tiltott átmenetek sávjai itt, hasonlóan az INS módszerhez, megjelennek,
- az oxidok (az adszorbens szigetelő) sávjai jóval kevésbé intenzívek, mint az adszorbátum sávjai, ezért az infravörös színeképben az oxid sávok által elfedett sávok itt jól megfigyelhetők.



IETS (a), Raman (por, b) és infravörös (KBr -ban, c) színeképe

54. ábra

Az **54. ábra** a cézium pentacianopropenid IETS, Raman és infravörös színeképét mutatja. Az IETS sávok általában intenzívebbek, mint akár a Raman, akár az infravörös sávok. A felbontásuk azonban gyengébb, ez jól látszik a 2300 cm^{-1} hullámszám körül megjelenő cianid vegyértékrezgési sávokon. Az IETS sávok szélesebbek, mint akár az infravörös, akár a Raman sávok.

9.3. Rezgési spektroszkópia elektronszórással

Az energiavesztési rezgési spektroszkópia lehet normál felbontású (valence electron energy loss spectroscopy, VEELS), ez az egyre kevésbé alkalmazott, vagy nagyfelbontású (high resolution EELS, HREELS), ez a fontosabb. Ehhez termikus (izzó katód által emittált) elektronokat használnak. A feldolgozás mágneses térrel történik.

A módszer lényege ezután a következő. Egy szűk energiasávú (közel monoenergetikus) elektronnaláb esik a szilárd minta felszínére. Ez a felszín lehet egy homogén minta felszíne vagy egy a szubsztráton adszorbeált adszorbátum. A minta vékony fólia. Az elektron vagy energiavesztés nélkül halad át a mintán (rugalmas ütközés), vagy kölcsönhatásba lép a mintával, és energiát veszít (rugalmatlan ütközés).

A *rugalmatlan ütközés* oka lehet:

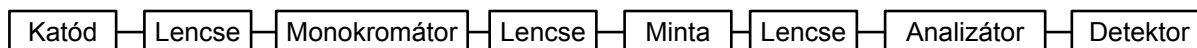
- *dipólus szórás*, azaz az elektron Coulomb kölcsönhatásba lép a rezgő molekuláris dipólussal, és azt gerjesztve energiát ad át, miközben energiát veszít. Csak azokkal a dipólusokkal lép kölcsönhatásba, amelyek merőlegesek a felületre. Ez spekuláris reflexió (szórás), követi a geometriai optika törvényeit.
- *ütközési szórás*, az elektron kölcsönhatásba lép az atomtörzssel. Ez közel izotróp szórás. Szintén a rezgési módokat gerjesztve csökken az elektron energiája.

A szórás szögeloszlása alapján a kétféle szórás megkülönböztethető. A domináns a dipólus szórás.

Az *átmeneti momentum* kifejezése az infravörös színképéhez hasonló, de a dipólusmomentum kifejezésében egy az elektronszórással kapcsolatos mennyiség is szerepel. A nulla V (illetve eV) veszteséghez a rugalmas szórás tartozik. Ez csak elvileg van így, egyébként néhány mV szélességű. Mivel a molekula gerjesztett állapotban is lehet (bár kis valószínűséggel), ezért az elektronok energiája nőhet is a szórás folyamán („negatív veszteség”). Az egész jelenség, az elasztikus szórással együtt hasonlít a Raman szóráshoz (a negatív veszteség az anti-Stokes szórásnak, a rugalmas szórás a Rayleigh szórásnak felel meg).

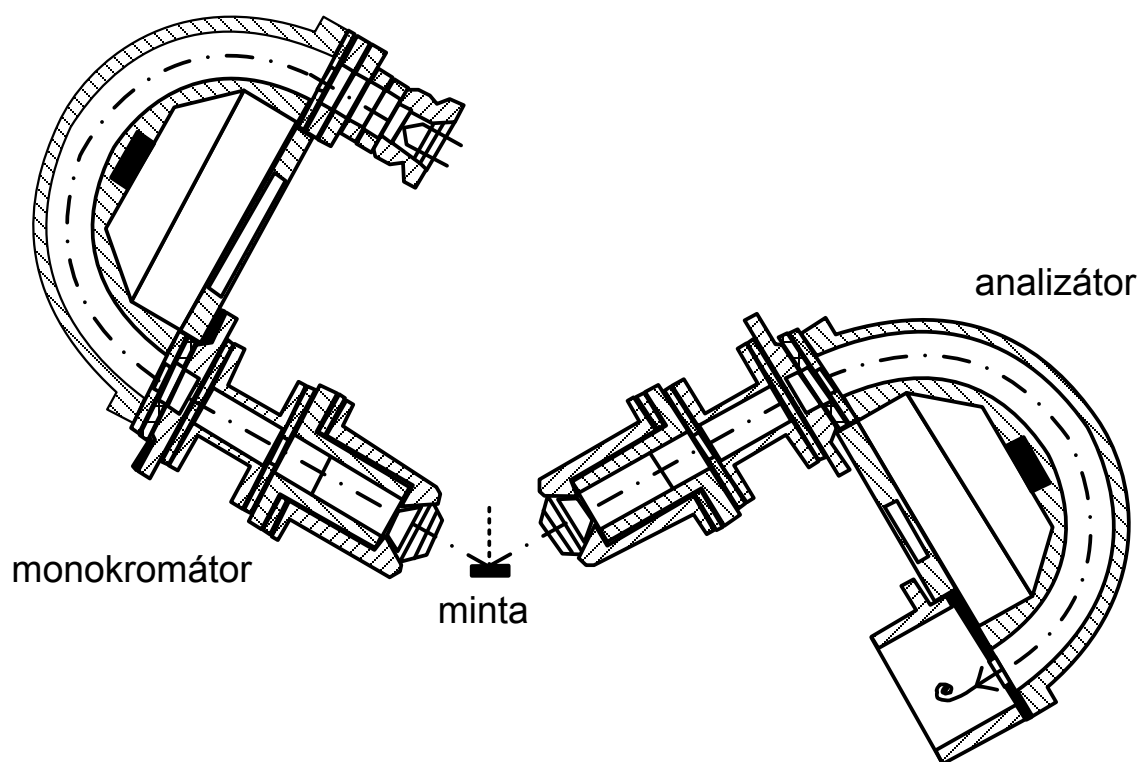
A mérés lehet reflexiós vagy abszorpciós.

A *mérőrendszer* blokk vázlatát az **55. ábra** mutatja. Az elektronforrás általában vákuumban működő izzókatód (elektronágyú). A lencsék, a monokromátor és az analizátor mágnesekkel működik. Az elektronokat a mágneses tér téríti el. Az egész rendszer nagymértékben hasonlít a szintén töltött részecskékkel működő tömegspektrométerekéhez. Az **56. ábra** a mérőrendszert mutatja be.



VEELS spektrométer blokkdiagramja

55. ábra



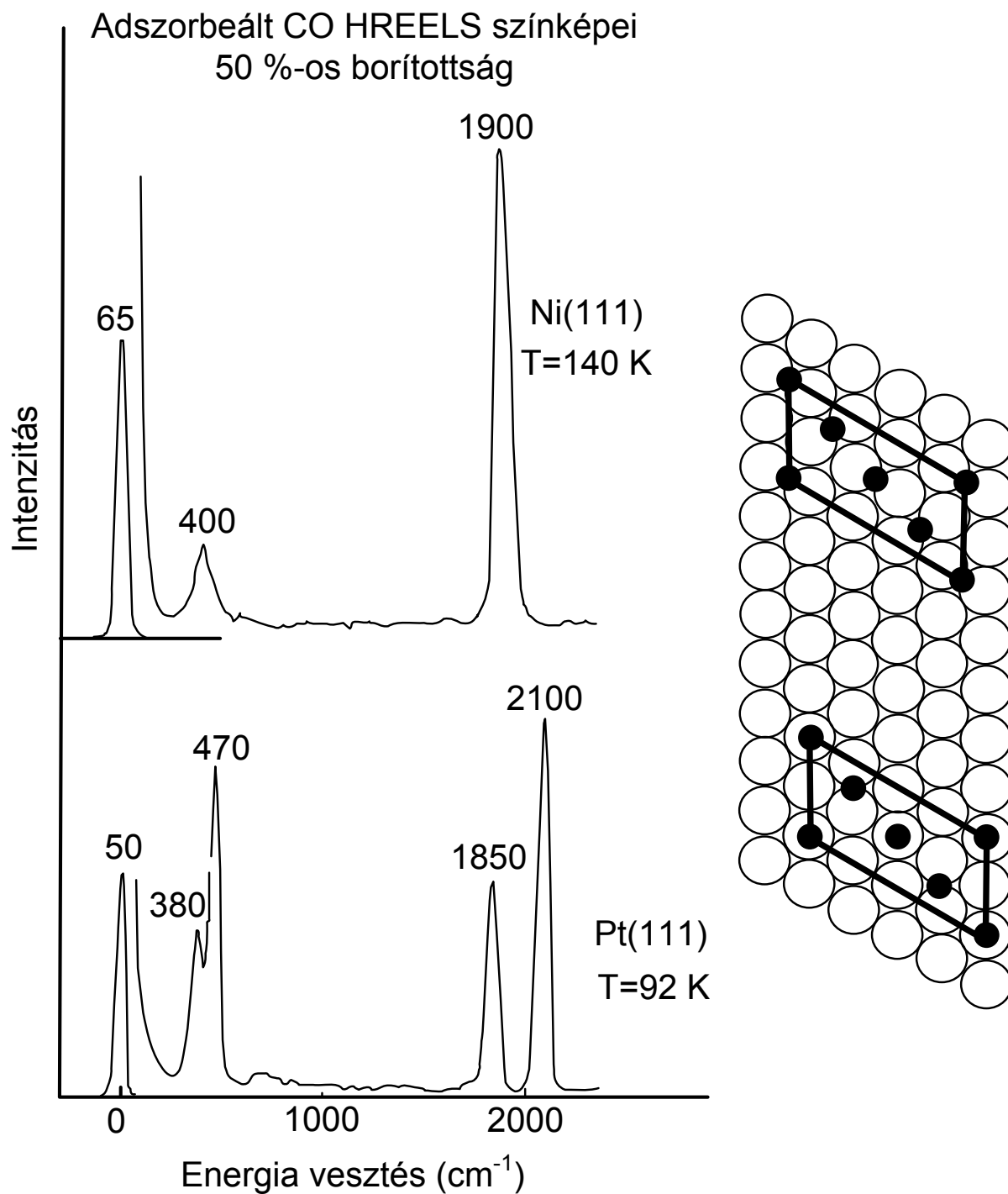
56. ábra

A monokromátor mágneses térrel monoenergetikus elektronokat állít elő. Analizátor szintén mágneses monokromátor, amely a szórt elektronokat energia szerint szétválasztja, és a detektorra irányítja. A rendszer működéséhez ultranagy vákuum szükséges.

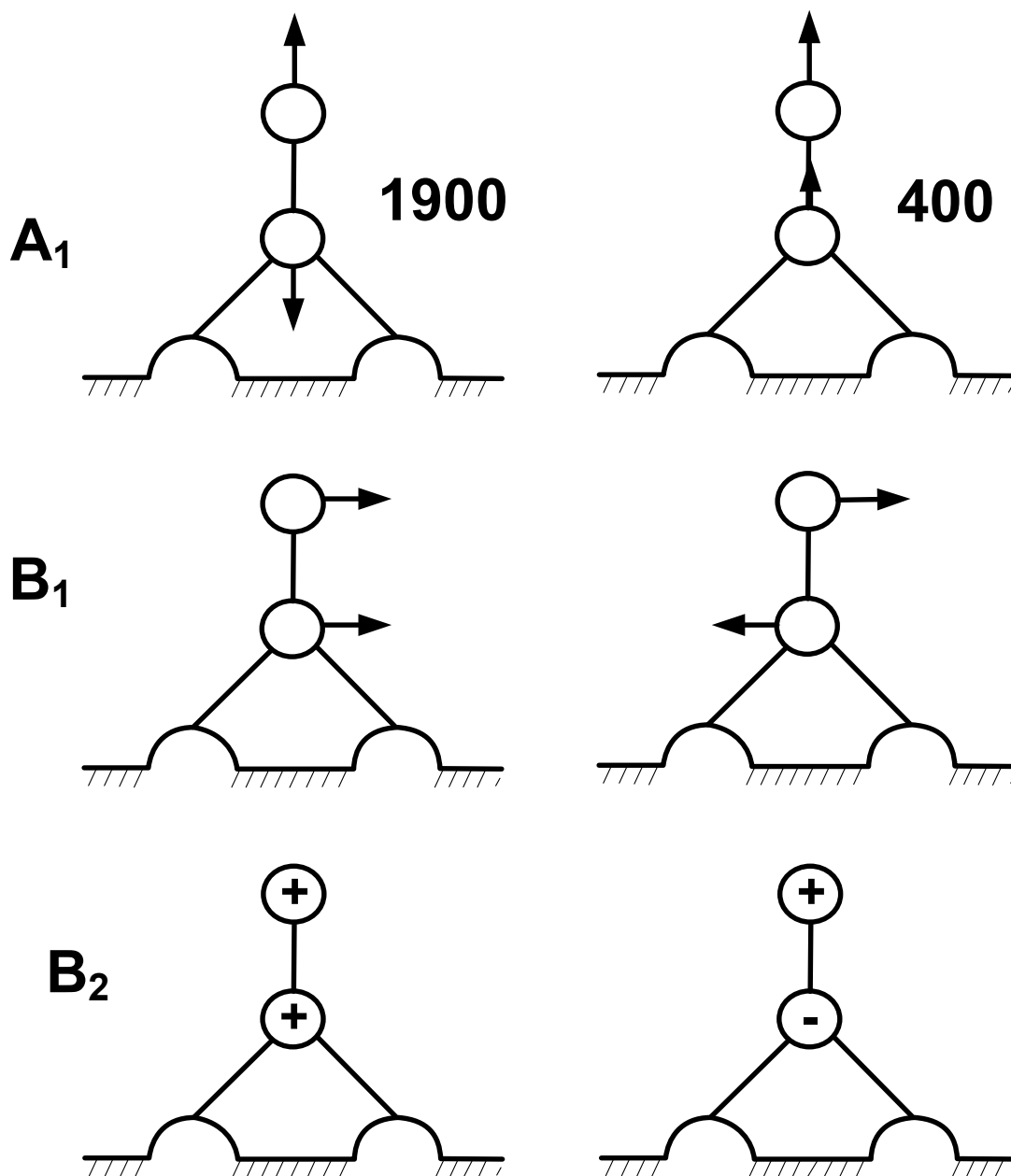
A spektrométer felbontása néhány meV (1 meV $8,065 \text{ cm}^{-1}$ -nek felel meg.), azaz $15 - 20 \text{ cm}^{-1}$.

A mérés előnye, hogy a szubsztrátum (adszorbens) színe lényegesen gyengébb, mint az adszorbátumé. Az **57. ábra** egy példát mutat, a nikkell és a platina felületén adszorbált szénmonoxid színe látható. A CO a Ni felületén bidentát komplexet képez, aminek a szimmetriája C_{2v} (**58. ábra**). A Pt felületén a CO molekulák elhelyezkedése bonyolultabb, ezért a sávok felhasadnak.

A felülethez való kötődés miatt a nem valódi rezgési módok is valódi rezgési módokká váltak. Az **58. ábra** rajzain az A_1 , a B_1 és a B_2 specieszben is láthatók ilyen rezgési módok.



57. ábra



58. ábra

10. AZ OPTIKAI REZGÉSI SPEKTROSKÓPIA: MÉRŐMŰSZEREK ÉS MÉRÉS

Ebben a fejezetben az infravörös és a Raman spektrométerekről, tartozékaikról, valamint a mintakészítésről lesz szó. A speciális mérési módszerek alkatrészeiről és mintakészítéséről azok ismertetése során lesz szó.

10.1. Infravörös spektroszkópia

10.1.1. Mérési alapfogalmak

A mintára érkező I_0 intenzitású fény arról részben visszaverődik (I_r), részben a mintában elnyelődik (I_a), a maradék az, amit a minta átéreszt (I). Ennek megfelelően

$$I_r + I_a + I = I_0 \quad (10.1)$$

Végigosztva mindkét oldalt I_0 -val

$$r + a + t = 1 \quad (10.2)$$

ahol r neve *reflektancia*, a neve *abszorptancia*, míg t a *transzmittancia*. Utóbbit T -vel is szokták jelölni.

Leggyakrabban *elnyelési színeképeket* mérünk. Külön fényútban vagy más alkalommal mérjük a minta által átéresztett (I_t) és a referencia (összehasonlító) által átéresztett (I_{t0}) fényintenzitást. A referencia mindenben hasonló a mintához (ugyanolyan tartó, ugyanolyan az oldószer rétegvastagsága, stb.), csak a mérendő anyagot nem tartalmazza. Ebben az esetben a mintáról visszavert I_r fényintenzitás azonosnak vehető a referenciáról visszaverttel. Ilyenkor az I_0 - I_r fényintenzitások tekinthetők a mintákba belépő fény intenzitásának, és

$$T = \frac{I_t}{I_{t0}} = \frac{I_t}{I_0 - I_r} \approx \frac{I_t}{I_0} \quad (10.3)$$

Az átéresztést általában %-ban adják meg. Igyekeznek olyan optikai körülményeket teremteni, hogy a reflektált fény intenzitása elhanyagolható legyen.

Átéresztésben a színekép jellegzetes sávjainak helyei minimumként jelentkeznek. Az abszorbeált fény mértékét *abszorbanciaként* adjuk meg:

$$A = \lg\left(\frac{I_{t0}}{I_t}\right) = -\lg T \quad (10.4)$$

Az abszorpciós spektrumban az elnyelési sávoknak maximumuk van. Oldatok abszorbanciája arányos az oldott anyag aktivitásával (a):

$$A = \alpha \cdot l \cdot a \quad (10.5)$$

ahol α a moláris abszorpciós koefficiens. Az aktivitást mol/dm³-ben, az l rétegvastagságot cm-ben adjuk meg. A 10.5. összefüggés neve Lambert-Beer törvény.

Az abszorbanciát, illetve a transzmittanciát az energiával arányos hullámszám függvényében ábrázolják, a hullámszámot cm⁻¹ egységekben mérik (régebbi IR színeképeken hullámhossz volt a független változó, ezt μm -ekben adták meg).

Sok esetben a minta olyan, hogy nem lehetséges áteresztésben mérni. Ekkor *reflexiós színeképeket* mérünk (pl. a tiszta szilárd vizsgálandó anyag nem engedi át a fényt; a minta felületi rétegét akarjuk vizsgálni, stb.). Az intenzitást ebben az esetben vagy a *reflektanciával*, vagy annak a negatív logaritmusával adják meg (így kapunk az abszorbanciához hasonló mennyiséget):

$$R = -\lg r \quad (10.6)$$

Ritkábban előfordul az az eset, hogy reflexiós színeképeket sem sikerül készíteni (pl. katalizátorokon abszorbeált minták). Ilyenkor segíthet az *emissziós színekép* mérése. A mintát felmelegítve fényt emittál az IR tartományban. Az emittált színekép elvileg az abszorpciós spektrum tükörképe, mérése azonban lényegesen nehezebb, mint akár az abszorpciós, akár a reflexiós színeképé.

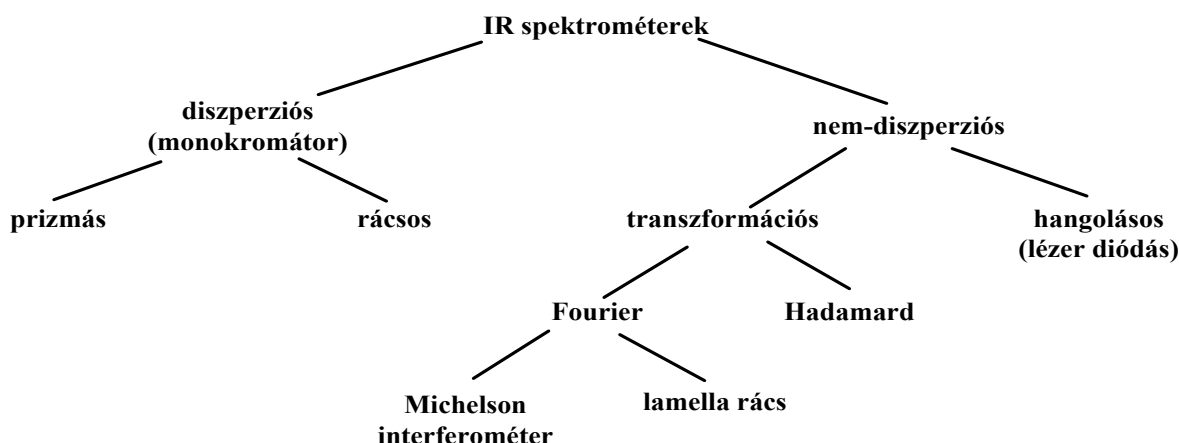
A fény abszorpciójával gerjesztett molekulák energiájukat általában hőszugárzással adják le, de ez - ellentétben a gerjesztő fénnel - nem orientált, azaz a tér minden irányában szétsugárzik. Ha ez csak a detektor irányában sugározna ki, akkor gyakorlatilag lehetetlen lenne transzmissziós vagy abszorpciós spektrumot mérni.

10.1.2. Az infravörös spektrométerek típusai

Az infravörös spektrométerek működési elv szerinti felosztását az **59. ábra** mutatja.

Bármilyen is legyen az IR spektrométer, számos eszköz szükséges működéséhez: feltétlenül szükségesek alapvető eszközök, valamint kiegészítő egységek speciális mérésekhez.

Az IR spektrométerek energia - intenzitás függvényeket mérnek. Az energiát *hullámszám*ban, cm⁻¹ egységekben adják meg, az intenzitást transzmisszióban (T, áteresztés) %-ban, vagy abszorbanciában (10.4 definíció) kapjuk.



59. ábra: Az infravörös spektrométerek típusai

A gyakorlatban ma a diszperziós műszerek közül még elvétve használatos a rácsos monokromátoros, a legelterjedtebben használtak a nem-diszperziós Michelson interferométeres Fourier transzformációs IR spektrométerek. A többi inkább csak érdekesség vagy kevésbé elterjedt, esetleg saját építésű műszer.

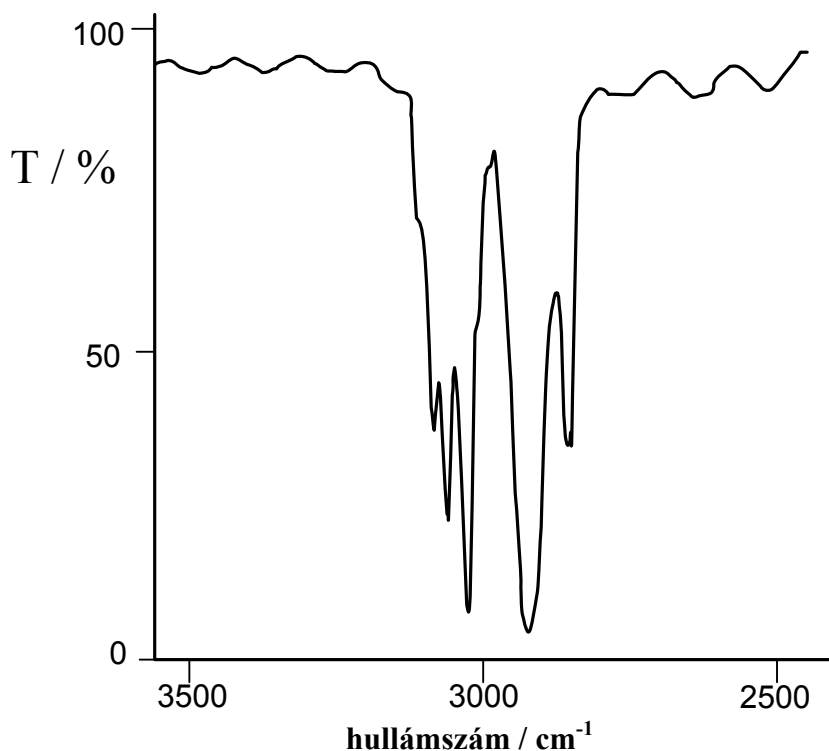
10.1.3. Az infravörös spektrométerek jellemzői

A jellemzők lehetnek üzemeltetéssel kapcsolatosak és mérés technikai jellegűek.

Fontosabb *üzemeltetési jellemzők*: méret, tömeg, üzemi feszültség és teljesítményfelvétel a hálózatról.

Itt elsősorban a *mérés technikai jellemzőkkel* foglalkozunk.

1. *A mérési tartomány*. Az IR spektrométerek 10 és 12500 cm^{-1} tartományban működnek. Általában: 10-400 cm^{-1} a távoli IR (far IR: FIR), 400-4000 cm^{-1} a közép (klasszikus) IR (medium IR: MIR), 4000-12500 cm^{-1} a közeli IR (near IR: NIR) tartomány.
2. *Felbontás*. Az a legkisebb hullámszám különbség, amit a műszer meg tud különböztetni. A gyakorlatban a MIR tartományban ezt polisztirol fólia segítségével határozzák meg. A **60. ábra** a polisztirol fólia ebből a szempontból érdekes tartományát mutatja be transzmisszióban. Az intenzív áteresztési minimumok oldalán látható gyenge sávok, vállak elkülönülésével jól jellemezhető a felbontás. A spektrumban szépen elkülönülnek a 3000 cm^{-1} felett megjelenő aromás CH vegyértékrezgések, és az az alatt megjelenő alifás CH vegyértékrezgések.



60. ábra

3. A felbontás nem tévesztendő össze a *mintavételezési sűrűséggel*, azaz a mért függvényből vett minták hullámszámban mért távolságával. Ez általában kisebb, mint a felbontás. Legalább kétszeres túlmintavételezést alkalmaznak.
4. *Jel-zaj viszony*
5. *Átviteli függvény*
6. *Linearitás*. Az intenzitásjel és a kijelzett intenzitás érték közötti összefüggés.
7. *Mintavételi (regisztrálási) sebesség*. A rendszer időállandóján át befolyásolja a sávalakot. Ha a kettő nincs összhangban, a jel torzul.
8. *Fényerő*. *Szögapertura*: az a szög (2θ), amely alatt adott pontból a fényt áteresztő nyílás (diafragma) látszik. *Numerikus apertura*: $n \cdot \sin\theta$ (n a közeg törésmutatója). *Numerikus fókális viszony*: $F = f/d$ (f a leképző lencse fókusz távolsága, d a diafragma átmérője); ha pl. $f=10$ cm, $d=2$ cm, akkor a $F=5$, amit így adnak meg, hogy "apertura= $f/5$ ". Minél kisebb F , annál nagyobb a fényerő.

10.1.4. A fontosabb infravörös spektrométerek elvi felépítése

Diszperziós spektrométerek

Ezek a műszerek kétsugarasak. Ez azt jelenti, hogy párhuzamosan, azonos időben vesszük fel a minta és a referencia spektrumát.

A **61. ábra** mutatja a rácsos diszperziós spektrométer optikai vázlatát. A fényforrás fénye kettéosztva áthalad a mintán, illetve a referencián. Mindkét fénysugarat tükrök fókuszálják egy u.n. forgó szektorra. Ez 4 db. 90° -os szektorra van osztva. Ezek közül kettő a szektoron egymással szemben levő tükröfelület, ezek verik vissza a mintáról jövő fényt a belépő résre, a másik kettő üres, ezeken át juthat a referenciáról jövő fény a belépő résre. Ílymódon a belépő optikai résre a szektor forgási frekvenciájának kétszeresével modulált fény jut a spektrométer tükrőről a fényt felbontó reflexiós optikai rácsra. A rácsot motor forgatja. A kilépő résen és a felbontás során keletkező magasabbrendű elhajlásokhoz tartozó frekvenciatartományt kiszűrő optikai szűrőn át jut a fény a detektorra. A belépő réstől a kilépő résig terjedő egység (a réseket is beleértve) a *monokromátor*. A monokromátornak ezt a szimmetrikus elrendezését Czerny-Turner elrendezésnek hívják. Az *elektronika* a detektor jelét erősíti, és a kétféle (referencia és minta) jel különbségét használja fel az intenzitásjel előállítására. A két jel kompenzálása vagy elektronikus, vagy az intenzitáskülönbséggel változtatható keresztmetszetű optikai rést mozgatnak, amellyel a referencia fény intenzitását a mintáéig csökkentik. Ez adja az intenzitásjelet. A hullámszámjel az optikai rács pillanatnyi állásából származik.

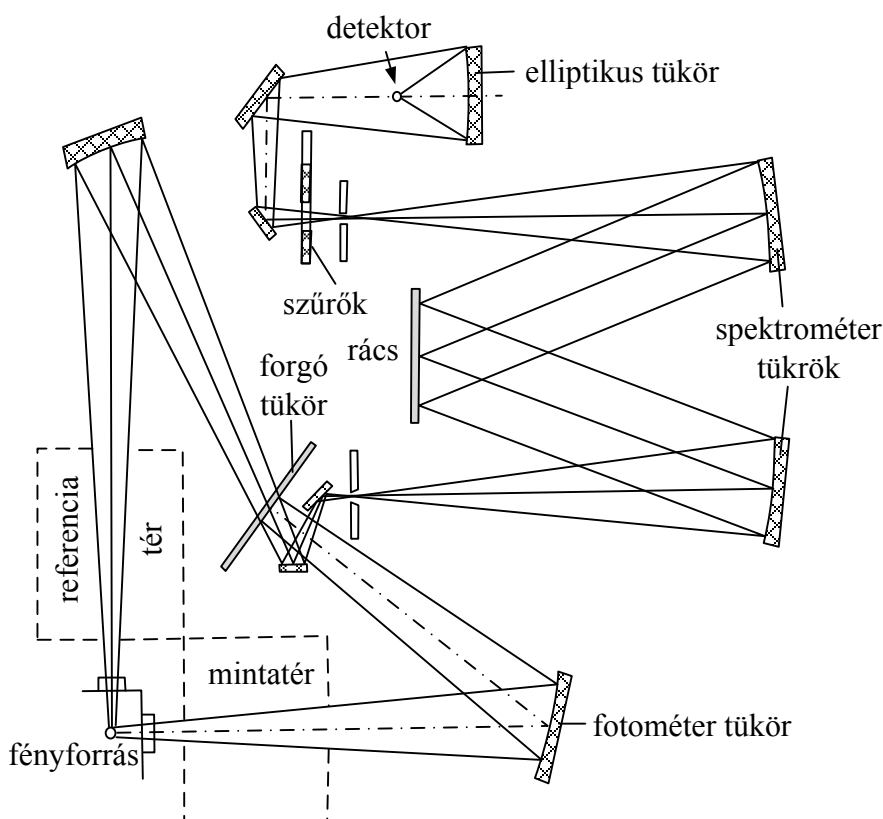
A *fényforrás* az infravörös tartományban folytonos spektrumot bocsát ki. A közeli és a közép IR-ben ez ferroszilit (globar) vagy valamilyen kerámia, amelyet előzőleg fel kell hevíteni. A távoli infravörös tartományban higanylámpát (kisülési cső), a közeli infravörös tartományban wolframlámpát vagy halogénizzót alkalmaznak.

Az *optikai rés* szélessége vezérelhető: a fényforrás szinképének megfelelően, vagy állandó lehet az átengedett frekvencia-tartomány, vagy állandó lehet az átengedett teljesítmény.

A *tükrök* nagy reflexiójú (>99%) alumíniumtükrök. Megérinteni nem szabad őket, mert az ujjlenyomat nem távolítható el. Az *optikai anyagok*, amelyeken a fény áthalad, jól áteresztenek a műszerek működési tartományában. Anyaguk a távoli IR-ben polietilén, a MIR-hez közel CsI, a MIR-ben KBr, esetleg NaCl, a NIR-ben speciális üvegfajták.

A *detektor* a FIR-ben Golay cella vagy triglicil-szulfát (TGS), illetve deuterio-triglicil-szulfát (DTGS). A MIR-ben a detektor vákuum-termoelem KBr ablakkal, a NIR-ben szintén

termoelem vagy félvezető, pl. InGaAs, CdHgTe. Nagyon fontos, hogy a detektor zajszintje a jel zajszintjénél kisebb legyen.



61. ábra

A kijelzés: a számítógép képernyőjén jelenik meg a színek, valamint fájlban eltehető és nyomtatható.

Fourier transzformációs spektrométerek

A gyakorlatban a Fourier transzformációs (FT) Michelson interferométeres IR spektrométerek terjedtek el. Ezek egysugarasak, azaz a mintát és a referenciát egymás után veszik fel. Monokromátor helyett Michelson interferométer van bennük a fényforrás és a detektor között. A **62. ábra** FT-IR spektrométer optikai vázlatát mutatja.

A *Michelson interferométerben* a fényforrásból fényszaggatón (modulálás) át a mintán átmenő fény egy fényszóra (beam splitter) kerül. Ez a fénysugarat két részre osztja: az egyik felét átereszt, a másikat erre merőlegesen visszaveri. Mind a két fénysugár egy-egy tükrökre kerül. Az áteresztett fény egy mozgó tükrökre kerül, amelyet egyenletes sebességgel mozgatnak. A maximális elmozdulási távolság néhány cm. A másik rész álló tükrökre kerül. A két tükrőről a fénysugarak visszaverődnek, és a fényszórón interferálnak. A fényszóró a FIR tartományban vékony polietilén-tereftalát fólia („Mylar”), a MIR és NIR tartományban KBr-ra vagy BaF₂-re párolgatott Au vagy Ge réteg. A mozgó tükröt motor tolja kis menetemelkedésű finom csavarmenettel (**62. ábra**). A fényerő növelhető a fényszóró átmérőjének növelésével. Ennek reális határa kb. 5 cm. Mivel az áteresztett és a visszavert fénysugár intenzitása gyakorlati okokból nem azonos, ezt a fényszóró 45°-tól eltérő

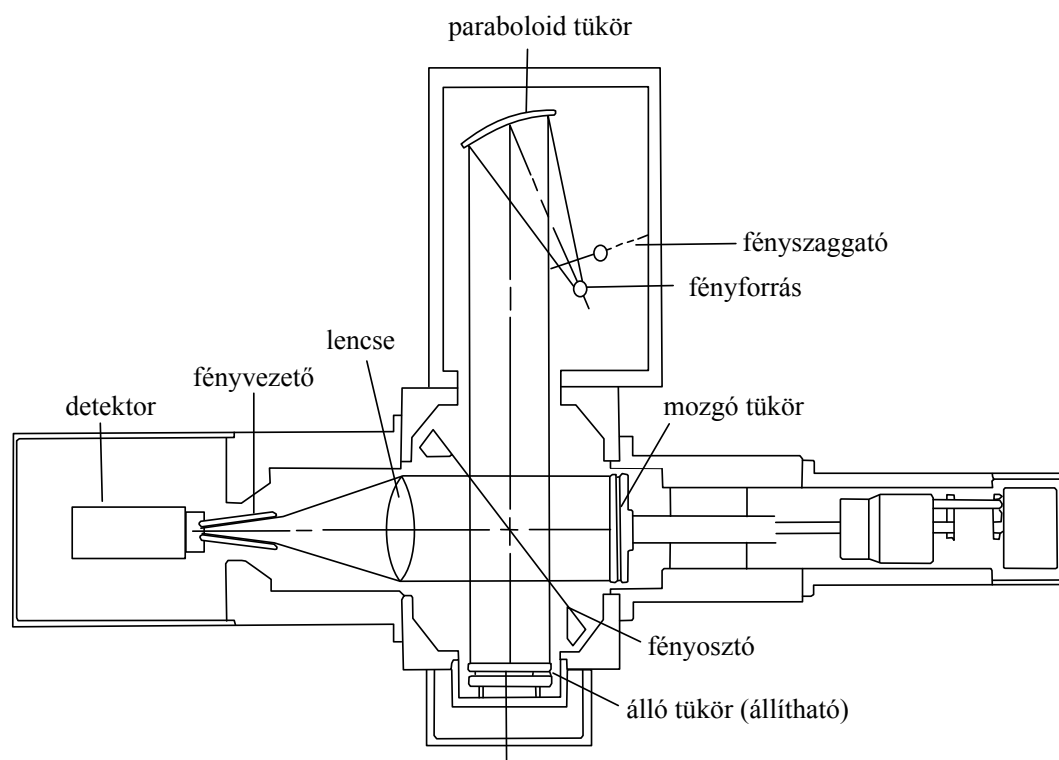
beállításával kompenzálják. A mechanikai sűrűlódás kiküszöbölésére a mintát egyes spektrométereknél levegőágyon mozgatják.

A tükörmozgatás miatt a két fénysugár útkülönbsége, és ennek következtében az eredő fénysugár intenzitása is változik.

Az eredő fénysugár kerül polietilén (FIR) vagy KBr (MIR, NIR)) lencsén és az arany bevonatú fényvezetőn (light pipe) a detektorra. Intenzitását az útkülönbség függvényében ábrázolva interferogramot kapunk. A rendszert számítógép vezérli, az interferogramot mintavételezzük és digitalizáljuk. Az interferogramból numerikus Fourier transzformációval kapjuk az egysugaras infravörös színeképet. A minta és a referencia spektrumából állítható elő a szokásos kétsugaras IR színekép.

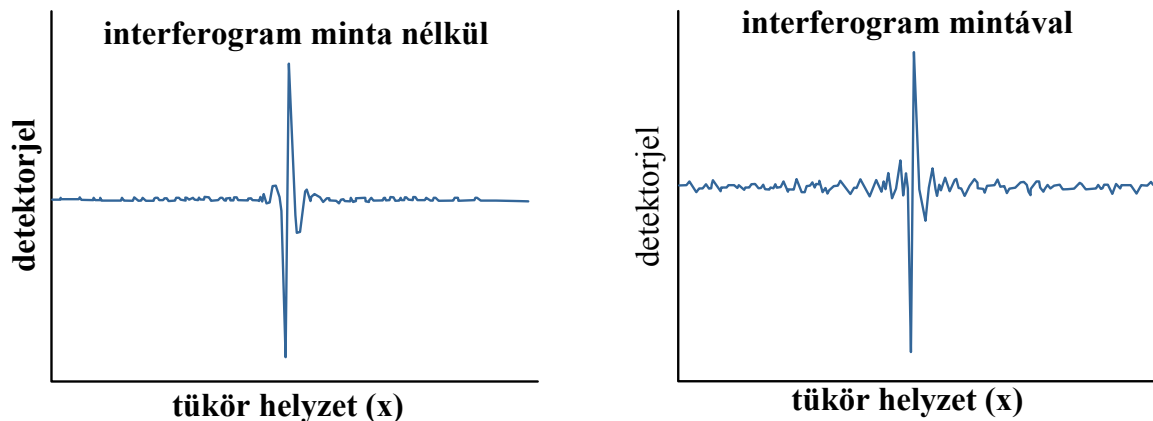
Az FT-IR *előnyei* a diszperziós műszerekkel szemben:

- *multiplex (Felgett) előny*: a teljes frekvenciatartomány egyszerre mérjük, a jel-zaj viszony ezért jelentősen javul; ha a $\Delta\nu$ széles frekvenciatartományt a diszperziós műszer rése $\delta\nu$ széles részekre bontotta, akkor hasonló feltételek mellett a jel-zaj viszony javulása \sqrt{n} -szeres, ahol $n=\Delta\nu/\delta\nu$;
- *Jaquinot előny*: nincs rés, amely korlátozza a rendszerben a fényerőt, ezért a mérés érzékenyebb;
- *Connes előny*: a mozgó tükör helyzetét lézer ellenőrzi; a lézerrel interferenciacsíkokat állítanak elő, amelyek sűrűsége csak a lézersugár hullámhosszától függ, ezért jól reprodukálhatók; ezzel biztosítható az egyenletes mintavételezés és a mérés ismétlése (akkumuláció) során a tükör helyzetének jó reprodukálása;
- *szórt fény előny*: a fénysugarat adott frekvenciával szaggatva (amplitúdó moduláció) szaggatóval (chopper, pl. rezgő tükör) a szórt fény minimálisra csökkenthető (ezzel azonban a fényintenzitás fele elvész), vagy az "álló" tükröt rezgetve fázismodulációt állítva elő érünk el hasonló eredményt.

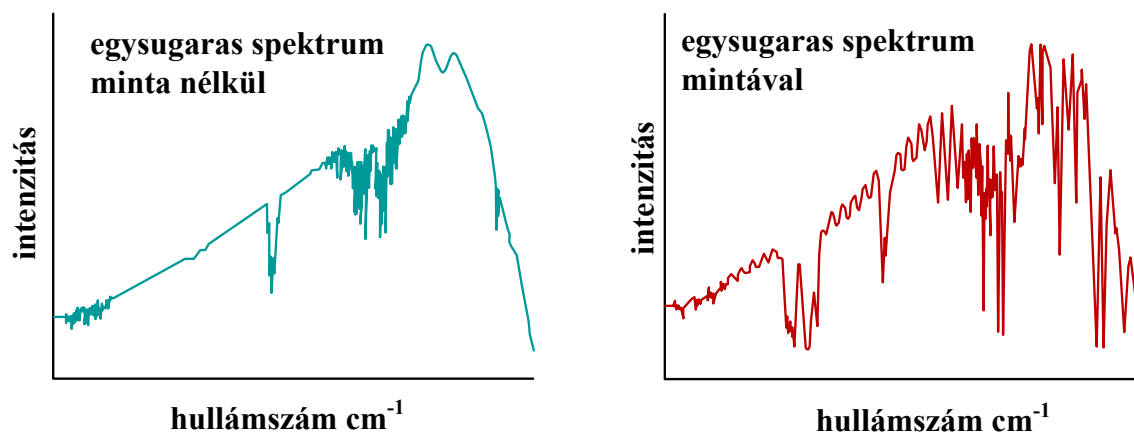


62. ábra

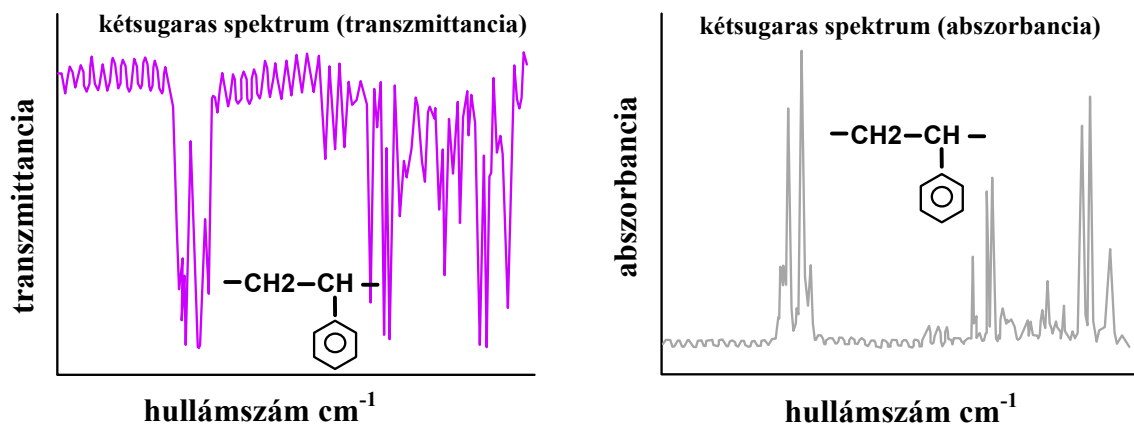
A következő ábrákon a polisztirol példáján mutatjuk be a spektrum kialakulását. A **63. ábra** az interferogramokat, a **64. ábra** a Fourier transzformáció közvetlen eredményeit, az egysugaras színeképeket, míg a megfelelő kétsugaras transzmissziós és abszorpciós spektrumokat a **65. ábra** mutatja.



63. ábra



64. ábra



65. ábra

Az FT-IR spektrométerrel elérhető *felbontás* a mozgó tükör maximális mozgatási távolságától (Δx) függ:

$$\delta\nu = \frac{1}{2\Delta x} \quad (10.7)$$

A nevezőben az elérhető maximális optikai útkülönbség áll. Ezt nemcsak a mozgó tükör mozgatási úthosszának növelésével lehet növelni, hanem úgy is, hogy mind a két tükör mozog. Ekkor a két tükör ugyanannak a mozgó lapnak a két oldalán van. Ezáltal a maximális optikai útkülönbség a maximális úthossz négyszerese.

Az optikai rendszer beállítására fehér fényt vetítenek be az interferométer előtt (**71. ábra**). A mozgó tükör helyzetének pontosabb beállítására helyzetjelző lézerrel (**71. ábra**, lézer) a mérő interferométerhez rögzítve azzal együtt egy másik interferométer is mozog. Ennek a monokromatikus fénysugarai a fényosztón úgy interferálnak, hogy világos és sötét csíkok követik egymást. A csíkok helyzete pontosan meghatározható, intenzitás-maximumukat egy másik detektor méri. Így az a mozgó tükör helyzetének pontos meghatározása céljából nem kell a tükröt mozgató csavarment helyzetére szorítkozni, ami ilyen szinten pontatlan (Connes előny).

A numerikus Fourier transzformáció eredménye az, hogy a spektrum maximumai mellett mellék-maximumok ("lábak") állnak elő. Ezek eltávolítása (*apodizáció*: a lábak eltávolítása) céljából az interferogramot megfelelő apodizációs függvényvel szorozva Fourier transzformálják. Ez az eljárás a lábakat kiküszöböli, de rontja a felbontást.

10.1.5. Infravörös színeképek mérése

Az infravörös színeképek mérését on-line számítógépbe telepített vezérlő programmal vezéreljük. Be kell állítani az ismétlések (scan) számát, a mintavételi sűrűséget. A különböző gyártó cégek más-más, de felépítésében hasonló programokat készítenek. Ezek általában tartalmazzák a színeképek feldolgozási lehetőségeit is: a transzmittanciáról abszorbanciára és viszont transzformációkat, az alapvonal kiegyenesítését, a sávok helyének, területének, magasságának meghatározását, színeképek összehasonlítását, sávfelbontást, színeképekből való kivágást.

A színeképek a műszergyártó cég speciális kódjában állnak elő, azonban mindegyik programja lehetőséget ad az általánosan elfogadott JCAMP-DX formátumra való transzformálásra, és visszatranszformálásra is. Ez a formátum más mérésekre, így pl. Raman, NMR, MS, stb. mérések eredményeinek megjelenítésére is alkalmas. A főbb kémiai mérőműszer gyártó cégek megegyezésén alapul. Lehetővé teszi, hogy bárhol a világon, a bármelyik cég hasonló műszerével mért adatokat bárhol értelmezni lehet.

A *JCAMP-DX formátum* ASCII, azaz olvasható kódú. Fejrésze a mintára és a mérésre vonatkozó adatokat tartalmaz. Középső részben az első oszlopban hullámszám adatok, mellette több oszlopban abszorbancia vagy transzmittancia adatok vannak. Ezek egész számként jelennek meg, az a szám, amivel szorozva a tényleges értékeket kapjuk, a fejrészben található. Az adatsor END utasítással zárul. A fájlok kiterjesztése .dx vagy .jdx.

A **66. ábra** JCAMP-DX formátumú infravörös adatsort mutat be. Figyeljük meg, hogy az utasítássorok és a fej adatsorai ## karakterekkel kezdődnek, hasonlóan az utolsó ##END= utasításhoz! Az YFACTOR adja meg azt a számot, amivel a táblázatbeli intenzitásértékeket szorozni kell, hogy a mért értékeket kapjuk. Az XYDATA adja az adattáblázat formátumát.

```
##TITLE= furan,film,kbr,10scans
##JCAMP-DX= 4.24
##DATA TYPE= INFRARED SPECTRUM
##ORIGIN= Exported GRAMS Data File
##OWNER=
##DATE= 98/02/25
##TIME= 14:15:00
##NPOINTS= 3601
##XUNITS= 1/CM
##YUNITS= TRANSMITTANCE
##RESOLUTION= 4.000000
##FIRSTX= 4000.003
##LASTX= 400
##XFACTOR= 1.0
##YFACTOR= 5.9604E-8
##FIRSTY= 85.142
##MAXY= 88.836
##MINY= 26.537
##XYDATA= (X++(Y..Y))
4000 1428459904 1428990208 1429415808 1429774592 1430208640 1430855424
3994 1431712640 1432683904 1433731072 1434918656 1436289024 1437735424
3988 1439047424 1440072576 1440828672 1441471872 1442170240 1443006208
3982 1443950592 1444877440 1445610240 1446034560 1446166528 1446160256
3976 1446194688 1446391424 1446756992 1447211008 1447650944 144805260
.
.
.
424 1250538112 1241956096 1233478912 1222488960 1208210176 1196493440
418 1193674112 1196888960 1197559296 1192768128 1186226560 1179899776
412 1172273024 1163199872 1154145792 1145405056 1137652224 1132890240
406 1129873408 1123575424 1112898304 1102232320 1092219904 1078103552
400 1060361216
##END=
```

66. ábra

Az fenti adatok szerint a felbontás 4 cm^{-1} , de a mintavételezés sűrűsége 1 cm^{-1} (túlmintavételezés, l. Méréstechnika).

Az IR színeképeket abszorpcióban vagy ami technikailag ugyanaz, transzmisszióban, valamint reflexióban (l. 13. fejezetet) mérnek. A méréseket gáz, illetve gőz, folyadék, vagy szilárd fázisban végzik.

Ebben a részben a továbbiakban az IR spektrométerek abszorpciós/transzmissziós mérések során alkalmazott fontosabb kiegészítő berendezéseiről és a mintakészítésről lesz szó.

Ezekben a berendezésekben helyezzük el a mintát. A berendezéseket általában a mintatérben, optikai padon (sín) elhelyezett lovason (tartó) helyezzük el, esetleg maga a berendezés helyezhető a padra.

Gáz- és folyadékminták mérése áteresztésben

A folyadék- és gázfázisú minták mérésére *küvetta*kat használunk. Ezek az IR fényt áteresztő planparallel lapokkal (véglapok, ablakok) határolt edények. A lapok egymással párhuzamosan állnak, a fény útjára merőlegesen. A küvettaestet és a véglapokat a *küvetta*tartó fogja össze.

A *véglapok* (ablakok) anyaga általában KBr esetleg NaCl a MIR tartományban, polietilén a FIR tartományban, kvarc vagy speciális üveg a NIR tartományban.

A legkisebb *gázküvetta* 100 (esetleg 50) mm hosszúak, üvegből készülnek. Ennél rövidebbeket nem érdemes készíteni a kis elnyelés miatt. A hosszabb küvetta általában nem férnek el a mintatérben, ezért nem a geometriai, hanem az optikai úthosszt növelik oly módon, hogy a küvettaiban elhelyezett tükrökön a fény többször oda-vissza verődik, és csak ez után léphet ki a küvettaból. Általában 1 - 10 m optikai hosszúságú küvetta készülnek, de egyedi gyártmányként több száz méter hosszúságúakat is előállítanak igen kis tenziójú anyagok mérésére, vagy a levegőben kis koncentrációban jelen levő gőzök-gázok kimutatására (levegő szennyezések). A küvettaiba a mintát csap furatán át a folyadékot injekciós fecskendővel, a gázokat gumicsövön át töltik be. Jobb minőségű méréseknél vákuumban mérnek (a mintát kifagyasztják, és felőle a levegőt kiszívják, vagy a mintát vákuummal szívatják be).

A *folyadéküvetta* általában néhány századtól mm-től 1 mm rétegvastagságig készülnek. A véglapokat távtartók tartják távol. Ezek ólomból, alumíniumból esetleg műanyagokból készülnek. Ezeket a küvettaikat szintén fecskendővel töltjük, és sapkával lezárjuk. Készülnek gyári kiserelésben páronként összemérve, de összeállítható küvetta is kaphatók távtartó sorozattal. A *változtatható rétegvastagságú küvetta* "vastagsága" mikrométercsavarral állítható, folyadéktartályuk van, amelyből a szükséges folyadék pótolható, illetve amelybe a felesleg visszafolyik; meglehetősen drágák.

Vizes oldatok mérése problematikus, mert az alkáli-halogenidek vízben oldódnak. Vizes oldatok mérésére TlBr.TlI elegykristály (kereskedelmi neve KRS5), AgCl, As₂S₅, Ge vagy CaF₂ ablakokat használnak. Ezek jórészt csak korlátozott tartományban eresztenek át.

A *folyadékminta* lehet tiszta folyadék vagy oldat. Az *oldatok* mérése általában nehezebb, mert az oldószer is elnyel egyes intervallumokban. Ezért egyrészt az oldószerréteget kompenzálni kell, ami nem egyszerű; az oldószer elnyelési helyein a jelszint erősen lecsökken. Ha az oldószer az oldott anyaggal kölcsönhatásba lép, akkor az oldatbeli és a tiszta oldószer sávjai nem teljesen azonos helyeken jelennek meg, és a két spektrum kivonása során *alsávok* jelennek meg. A CS₂ és a CCl₄ olyan oldószerek, amelyek csak kismértékben lépnek kölcsönhatásba az oldott anyaggal.

Ha a folyadéküvetta rétegvastagsága összemérhető az IR fény hullámhosszával, akkor rétegvastagságuk (d) - üresen mérve őket - meghatározható. A spektrumban interferenciát észlelünk. Ha a $\Delta \tilde{\nu}$ hullámszám intervallumban n számú interferencia maximumot mérünk, akkor

$$d = \frac{n}{2\Delta \tilde{\nu}} \quad (10.8.)$$

A **60. ábra** a CH vegyértékrezgési sávoktól jobbra-balra egyenletes hullámokat látunk. Ezek a kis polisztirol rétegvastagság következményei. Mivel kb. 500 cm⁻¹ intervallumban 5 maximum található, az optikai úthossz kb. 50 μm. Ezt osztani kell a törésmutatóval, hogy a

tényleges rétegvastagságot megkapjuk. Ha a törésmutató csak kevéssé tér el 1-től, akkor az optikai úthossza a rétegvastagság jó becslése. Üres küvetta mérésekor a mért adat pontos. Egyes esetekben, ha a rétegvastagság nem fontos és/vagy kevés anyag áll rendelkezésre, a folyadékmintát két véglap közé cseppentjük. A véglapokat összenyomjuk, szélüket megolvasztott paraffinnal körbeöntve a küvetta lezárjuk, majd befogjuk (film minta).

Szilárd minták vizsgálata abszorpcióban/transzmisszióban

A szilárd minták jelentős részének spektrumát a MIR és NIR tartományokban (400 cm^{-1} -nél nagyobb hullámszám értékeknél) *KBr pasztillában* veszik fel. A FIR tartományban általában polietilén vagy PTX (l. **10. táblázat**) pasztillát, a MIR-hez közeli tartományban KI pasztillát használnak (200 cm^{-1} felett). A pasztillázó anyagoknak nagytisztaságúaknak kell lenniük (speciális, spektroszkópiai célra), a vizsgálandó tartományban nem lehet szelektív elnyelésük, és folytonos elnyelésüknek is kismértékűnek kell lennie. A mintakészítésnek ez a klasszikus módja visszaszorulóban van, a gyémántküvetta és a reflexiós technikák (pl. az ATR, 13.4 pont) kezdik kiszorítani.

Klasszikus méréseknél a pasztillakészítéshez a KBr-t és a KI-t szárítószekrényben 105 °C -on kiszárítjuk, exsikkátorban lehűtjük. A vizsgálandó anyagot általában 1-2 mg/g KBr koncentrációban a KBr-rel összemérjük. A mintát golyósmalomban porrá őröljük, esetleg achátmozsárban jól finom porrá dörzsöljük, majd a port *hidraulikus prés*sel $800\text{-}1000\text{ N/cm}^2$ nyomással *présformában* pasztillává préseljük. Célszerű a bezárt levegő kiszívása préselés közben. A KBr megömlik, és szilárd oldat képződik. Hasonló módon készül tiszta KBr-ből az összehasonlító. A jó pasztilla üvegszerűen átlátszó.

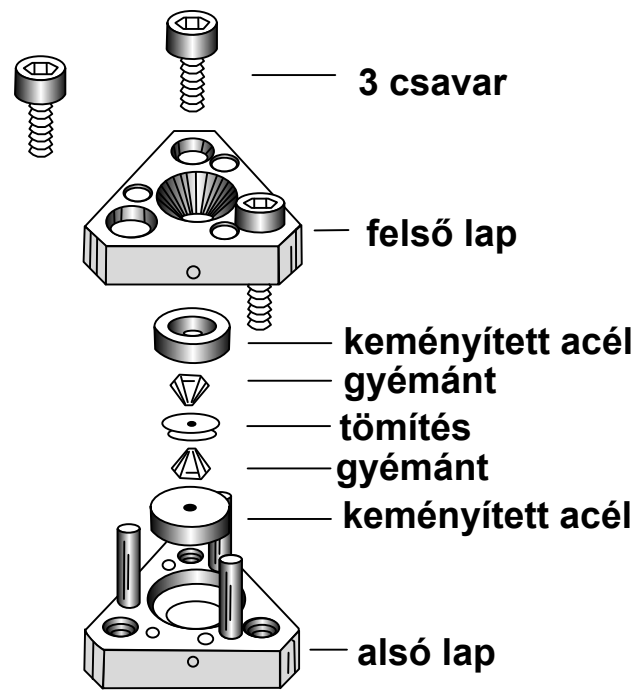
Egyes esetekben nehéz pasztillát készíteni. Ilyenkor speciális módszereket kell alkalmazni. Gyakran segít, ha a mintát speciális paraffinolajban, "*Nujol*"-ban eldörzsöljük, és két frissen nyomott KBr pasztilla vagy véglap közé töltve mérjük. Sajnos, a paraffinolajnak is van elnyelése, így a színek egy helyeken nem lesz mérhető. Rugalmas vagy szívós minták (pl. gumi) esetén a vizsgálandó anyagból mikrotommal vékony szeleteket vágunk, ezeket tesszük két KBr lap közé.

Szilárd mintát úgy is készíthetünk, hogy amennyiben a vizsgálandó anyag valamilyen oldószerben oldódik, feloldjuk, KBr lapra rácseppentjük, és rászárítjuk.

Néha szükség lehet arra, hogy KBr nélküli, "*önhordozó*" pasztillát készítsünk. Ilyenkor a mintát porítjuk. A prészerszám üllő részét gyöngypausz lapocskával lefedjük, majd a mintát finoman elosztjuk (pl. műszálas harisnya darabon szitáljuk a pausz lapocskára), ezután a mintát ismét gyöngypausz lapocskával lezárjuk, és a fent megadott nyomással pasztillázzuk. Kb. $15\text{-}20\text{ mg/cm}^2$ minta a pasztillázhatóság alsó határa. A gyöngypausz a megnyomás után is szétválk mind a prészerszámtól, mind a mintától. Sajnos, egyes szilárd anyagok egyáltalán nem pasztillázhatók, vagy a pasztillák kagylósan törnek.

Nagymértékben egyszerűsíti a mintakészítést a meglehetősen drága *gyémántküvetta*. A gyémánt széles tartományban átereszt az infravörös fényt, és igen nagy nyomásokat is kibír (GPa nagyságrendekig). Ebben a vizsgálandó mintát két néhány mm átmérőjű gyémántlap közé helyezzük, és a küvettatartóra felszerelt kis présel közvetlenül igen vékony, az infravörös fényt a mérésnek megfelelő mértékben áteresztő felületre préseljük. A **67. ábra** a szétszedett, a **68. ábra** az összeállított küvetta mutatja be. A mintavétel tovább egyszerűsíti, ha a gyémántküvetta az ATR módszerrel kombinálva alkalmazzuk (13.4. pont).

Ha a minta erősen elnyel, akkor a mérés *akkumulációs* (FT-IR) vagy *integrációs ismétlés*e (diszperziós műszerek) segíthet. Ezzel a gyenge jelet felerősítjük, a jel-zaj viszony \sqrt{n} -szeresére nő, n az ismétlések száma. A módszer akkor hatásos, ha a jel zaja a zajszint meghatározó, nem a detektorzaj (l. Méréstechnika).



67. ábra



68. ábra

10.2. Raman spektroszkópia

10.2.1. Mérési alapfogalmak

A Raman színeképek (9. fejezet) mérése lényegesen eltér az infravörös színeképektől. Itt a fő szerepet a fényszórás játssza. Mivel a Rayleigh szórás intenzitása jóval nagyobb, mint a Raman szórásé, az előbbit ki kell szűrni. Noha a gerjesztő fény elvileg monokromatikus, a valóságban véges sáv szélessége van. Az, hogy milyen kis hullámszám eltolódást tudunk mérni, a Rayleigh szórás szűrésének minőségétől függ. A rezgési spektroszkópia szempontjából a nagyon kis ($100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb) eltolódásoknak alárendelt szerepük van, ezért a speciális spektrométerek kivételével nem törekednek ennél kisebb eltolódások mérésére. A kis eltolódások területe a kristályok rácsrezgéseié, a hidrogénkötések és az átmeneti fémkomplexek egyes deformációs rezgéseié, valamint itt jelennek meg a tiszta forgási színeképek.

Mint láttuk, a Raman sávok intenzitása a teljes hullámszám, első közelítésben a gerjesztő fény hullámszámának negyedik hatványával arányos (8.19). Ezért célszerű minél kisebb hullámhosszú gerjesztő fényt alkalmazni. Sajnos, a minden vízben akár igen kis koncentrációban jelenlevő tenzidek látható tartománybeli fluoreszcenciája a Raman sávok intenzitásával összemérhető, ez elsősorban a folyadékok mérését erősen zavarja. Ezért az újabb műszerek közeli infravörös fényel gerjesztik a Raman spektrumot. Mivel a gerjesztési hullámszám így kb. a felére csökken, a sávintenzitás kb. 16-ára csökken. Ezt többszöri akkumulációval ellensúlyozzák. További probléma jelentkezik, ha a gerjesztő fény hullámhossza összeesik a vizsgált anyag valamilyen elektrongerjesztési átmenetének hullámhosszával (rezonancia Raman effektus, 12.2.6. pont).

10.2.2. Raman spektrométerek

Mind diszperziós, mind Fourier transzformációs műszereket használnak.

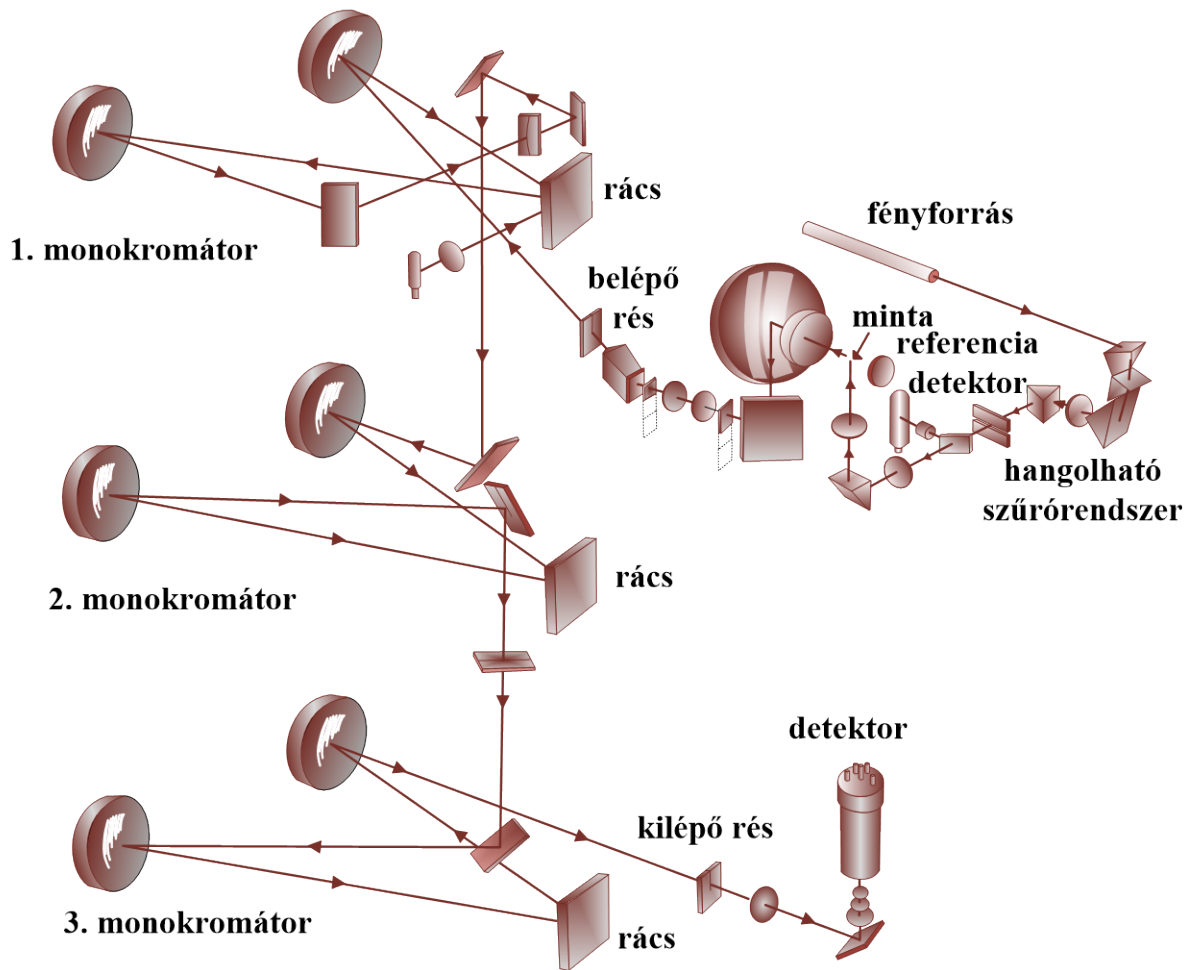
Diszperziós spektrométerek

A **69. ábra** diszperziós Raman spektrométer optikai vázlatát mutatja. A *fényforrás* látható tartományban emittáló lézer. Gyakorlati okokból általában nem egyetlen, hanem több, különböző színű lézer tartozik a műszerhez. Ez azért szükséges, mert színes anyagoknál, ha a minta elektrongerjesztési átmenete a gerjesztő fény hullámhosszánál található, ez a tiszta Raman színekép megjelenését zavarja (rezonancia Raman effektus, 12.2.6. pont). Gyakori az argon-ion lézer zöld vonala, de vörös (HeNe) és kék (Cd^{2+}) lézereket is használnak.

A fényforrás után hangolható szűrőrendszer kerülhet, valamint polarizátor.

A minta a megjelölt helyre kerül. A 90° alatt szórt fény a belépő résen át kerül az *optikai jelfeldolgozó* rendszerbe. Ez két vagy három monokromátorból áll. A monokromátorok száma arról függ, hogy mekkora az a legkisebb Raman sáv eltolódás, amit még mérni szeretnénk. A cél a Rayleigh szórás minél jobb kiszűrése. Két egymás utáni monokromátorral $80-100 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb eltolódásokat már nem lehet mérni (inkább a 150 cm^{-1} a jellemző). Három monokromátorral már $4-5 \text{ cm}^{-1}$ nagyságú Raman eltolódás is észlelhető (pl. gázok tiszta rotációs színeképében). A többszörös monokromátor egyúttal a fényerőt is gyengíti, ezért nagyon fontos az ismétléses akkumulálás.

A fény a kilépő résen és analizátoron át a *detektorra* kerül, ez általában fotoelektronsokszorozó. A referencia detektor (nem minden műszerben van), a jóminőségű vízszintes alapvonal elérését szolgálja.



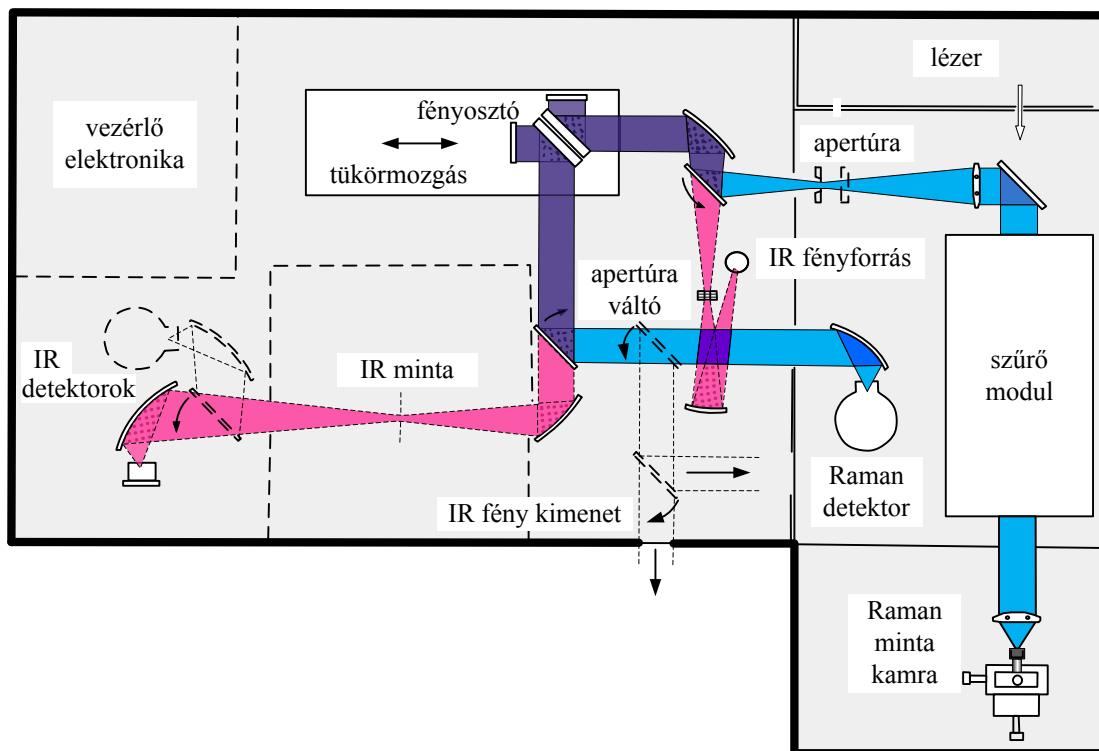
69. ábra

Fourier transzformációs spektrométerek

A Fourier transzformációs mérés alkalmazása a Raman spektroszkópiában azon alapul, hogy a mintáról szórt fényt tekintjük a Michelson interferométer fényforrásának (10.4 ábra). Két alapvető fajtájuk van:

- kiegészítő egység Fourier transzformációs infravörös spektrométerhez.
- önálló Fourier transzformációs Raman spektrométer.

A **70. ábra** által bemutatott elrendezésben az FT-IR készülékhez Raman kiegészítő egység van csatolva. A lézertény a mintakamrában levő mintára esik. A 180° -ban szórt fényt egy lencse széthúzza, majd kiszűri a Rayleigh szórás és a forgatható tükör segítségével a Michelson interferométerbe jut. Az innen kimenő fény egy másik forgatható tükör állításával jut a Raman detektorba (kék szín a Raman, vörös az infravörös és lila a közös fényutat jelöli).

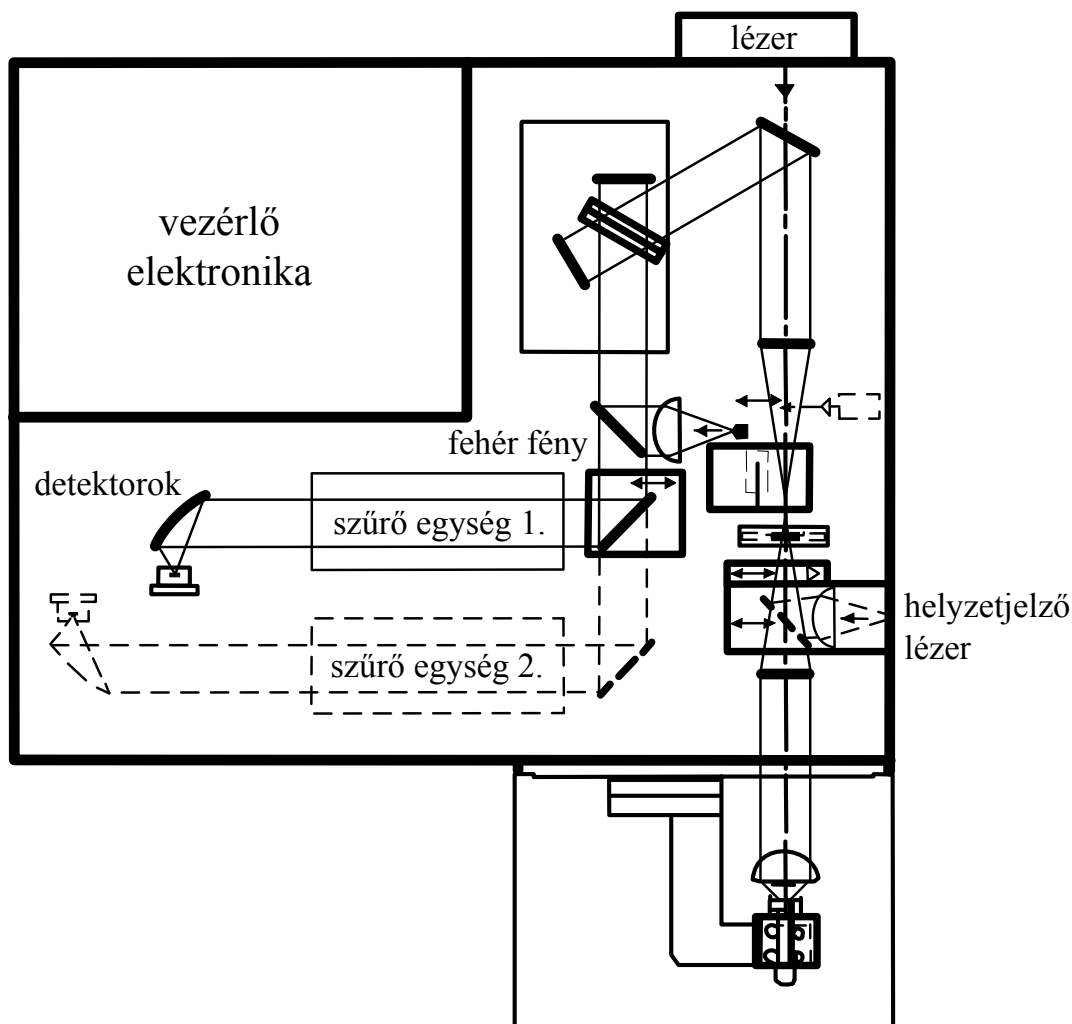


70. ábra

A **71. ábra** önálló FT-Raman spektrométert mutat be. Az FT-Raman spektrométerek, mint szó volt róla, a közeli infravörös tartományban működnek. A fényforrás Nd:YAG lézer, amelynek 1064 nm-es hullámhosszú vonalát használják a Raman színek gerjesztésére. A mintát a mintakamrában a gerjesztő fény útjában helyezik el. Innen a fény a Rayleigh szórás kiszűrésére egy szűrőn át kerül a Michelson interferométerbe. A detektorok előtt további szűrés van, ami által a gerjesztő fénysugár oldalait is kiszűrik, viszont ezáltal a mérhető legkisebb Raman eltolódás $100-150\text{ cm}^{-1}$ lesz. A használatos detektorok: InGaAs, Ge, Si, esetleg fotoelektronsokszorozó. A fotoelektronsokszorozók ebben a tartományban már jóval érzékenyebbek, mint a félvezetők. A félvezetőket a detektorzaj csökkentése érdekében folyékony nitrogénnel hűteni kell. Ez azért is fontos, mert a 8.19 összefüggés alapján az így kapott Raman sávok intenzitása kb. 10-15-öd része a látható tartományban mértnek. Ugyan ezért lényeges az akkumulációs ismétlés, általában több százszor.

Szilárd minták vizsgálatánál a Nd:YAG lézer hullámhosszát megfeleztik, és az előnyösebb 532 nm-es hullámhosszon gerjesztik a Raman spektrumot.

A fehér fény bevetítése (forgatható tükör segítségével) az optikai rendszer beállításához szükséges. A helyzetjelző lézer rubin vagy He-Ne lézer funkciója is az FT-IR spektrométernél elmondottakhoz hasonló (10.1.4.)



71. ábra

10.2.3. Raman színeképek mérése

A Raman színeképek mérését, mint az infravörös színeképekét is, az on-line számítógépbe telepített vezérlő programmal vezéreljük. Be kell állítani a polarizációt (párhuzamos, merőleges, vagy nem kell), az ismétlések (scan) számát, a mintának a gerjesztő fénynyalábra való helyezését (juszválás). Innen történik a mérés indítás is.

A különböző gyártó cégek más-más, de felépítésében hasonló programokat készítenek. Ezek általában tartalmazzák a színeképek feldolgozási lehetőségeit is: az alapvonal kiegyenesítését, a sávok helyének, területének, magasságának meghatározását, színeképek összehasonlítását, sávfelbontást, színeképekből való kivágást.

A színeképek a műszergyártó cég speciális kódjában készülnek, azonban mindegyik programja lehetőséget ad az általánosan elfogadott JCAMP-DX formátumra való transzformálásra (l. 10.1.3).

Jóval a mérés megkezdése előtt a detektort be kell hűteni (folyékony nitrogén).

Raman színeképeket folyadék vagy szilárd fázisban mérünk. Polarizált színeképeket csak folyadék halmazállapotú mintával lehet mérni.

Szilárd minták esetében mintaelőkészítésre nem nagyon van szükség. A lézerefény útjába egy kis tartó kerül, amelyben a tiszta szilárd mintát elhelyezzük. Probléma akkor van, ha a minta érzékeny, hő hatására bomlik. Ilyenkor a gerjesztő lézerefény teljesítményét a lehető

legkisebbre kell választani, és az ismétlések számát kell növelni. Segíthet az is, ha technikailag lehetséges, hogy a gerjesztő fénysugarat térben széthúzzuk.

Folyadék minták mérésére jóminőségű üvegapillárist használunk. Ebbe töltjük a mintát, majd a gerjesztő fénysugár útjába toljuk.

A szilárd mintákat meg kell ömlesztetni ahhoz, hogy polarizált Raman színeképeket készíthessünk róluk. Ehhez a kapillárist üvegtokba (jóminőségű üvegcső) helyezük. Az üvegcsőre fémspirált tekerünk, ezt a csőhöz pl. vízüveggel hozzáragasztjuk. A fémspirált kis, változtatható feszültséggel fűtjük (2-6 V). Ügyeljünk a megfelelő optikai beállításra! Ilyen melegítő egységet jóval drágábban kiegészítőként vásárolni is lehet.

11. REZGÉSI SZÍNKÉPEK ÉRTELMEZÉSE

A rezgési színeképeket többféle szempont szerint értékelhetjük.

- A *kémiai szerkezetvizsgálat* szempontjából az az érdekes, hogy a színekép milyen kémiai szerkezethez tartozik (minőségi értékelés).
- A *kémiai analízis* szempontjából a sávok intenzitásának koncentráció függése lényeges (mennyiségi értékelés).

11.1. Rezgési színeképek értékelése a kémiai szerkezetvizsgálat szempontjából

Ebből a szempontból lényeges, hogy az egyes sávok rezgési frekvenciái milyen rezgési módnak felelnek meg.

Milyen jellegű ez a rezgési mód:

- alapfrekvencia, felhang vagy kombináció;
- milyen belső koordináták milyen súllyal vesznek benne részt.

A cél: mindezekből milyen kémiai szerkezetre lehet következtetni (ehhez általában más szerkezetvizsgálati módszerek eredményei is szükségesek).

A sávok u.n. *hozzárendelése* (asszignációja) kétféle módon történhet:

- empirikus hozzárendelés, korábbi tapasztalatok alapján,
- elméleti hozzárendelés, számításokkal.

11.1.1. A sávok empirikus hozzárendelése

Sok évtizedes kísérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy az egyes atomcsoportokra jellemző sávok nagyjából mindig azonos hullámszám intervallumokban jelennek meg. Ezek alapján születtek meg a színekép-szerkezet korrelációs táblázatok, illetve az ezekhez csatlakozó részletesebb sávleírások és finomabb, az intervallumon belüli felosztás. Itt lehet figyelembe venni a kémiai környezet hatását: más atomcsoportok elektroneffektusát. Használatukhoz valamennyire már ismerni kell a molekula kémiai szerkezetét.

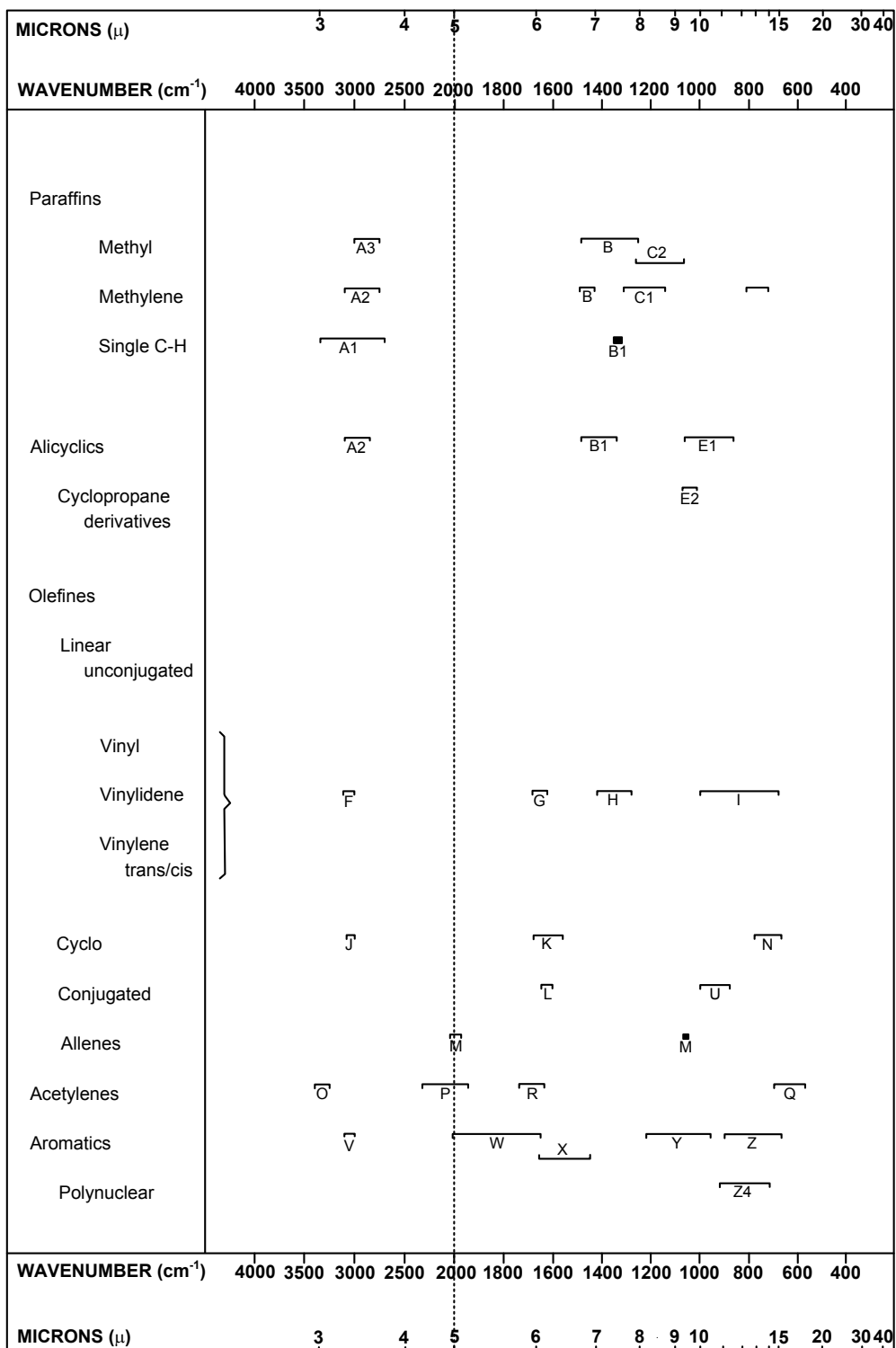
Valamennyi publikált *korrelációs táblázat* felépítése nagyon hasonló. Ezek alkalmazhatóságában van különbség. Ezek nyomtatott vagy fájlban található táblázatok, amelyet az ember összehasonlít a kinyomtatott színeképpel.

Ez az összehasonlítás lehet a kinyomtatott vagy képernyőn levő színekép összehasonlítása nyomtatott táblázattal. A **72. ábra** egy ilyen táblázatot, a C—H csoportok korrelációs táblázatát mutatja be. A táblázatban található betű-szám kombinációk a háttér adatbázisra vonatkoznak, amelyben e korrelációs táblázatnál részletesebb adatok találhatóak a kémiai környezet figyelembe vételére (a teljes táblázatsorozat 11 táblázatból áll).

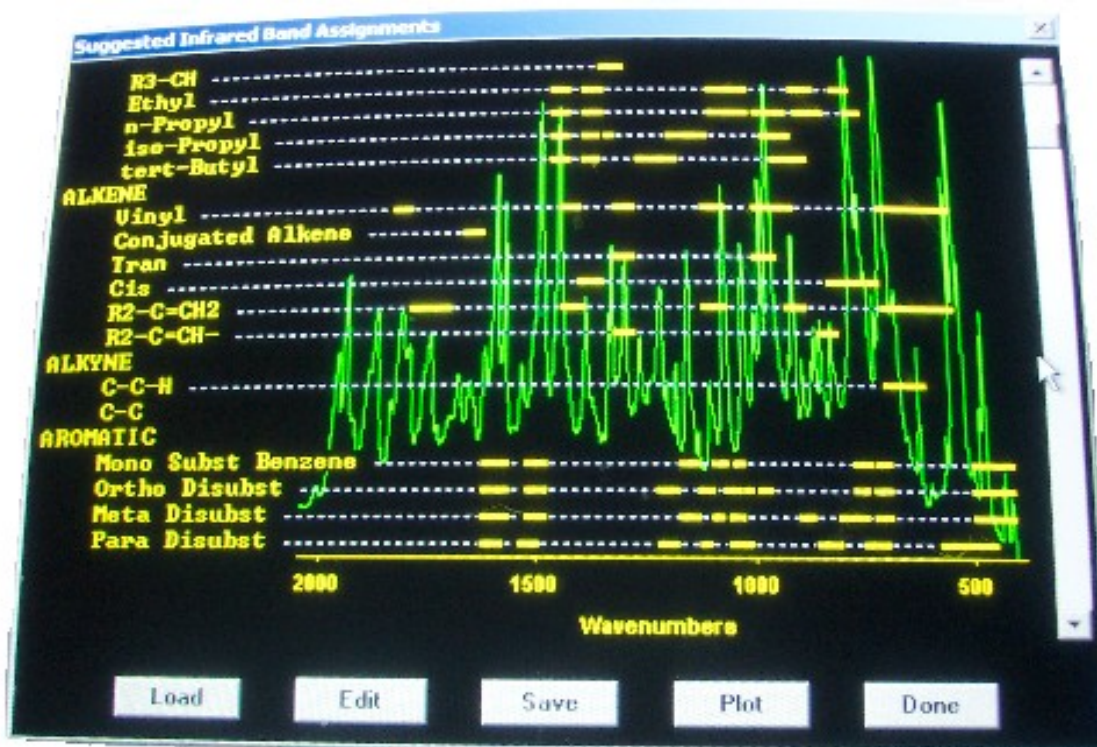
A fejlettebb változat az, ha a képernyőn levő színeképre rá lehet helyezni (a képernyőn) a korrelációs táblázatot. A **73. ábra** erre mutat be példát. Az ábra kissé torz, mert a képernyőről készült fénykép.

IRSCOT TABLE 1

HYDROCARBONS



72. ábra



73. ábra

11.1.2. Adatbázisok használata

Egy másik segítség a színeképek azonosításához az *adatbázis* használata. A legtöbb infravörös és Raman spektrométer szoftvere tartalmaz adatbázist.

Az adatbázisban való kereséshez alkalmazott algoritmusok különbözőek, de valamennyi a spektrumgörbék geometriai hasonlóságán alapul. (Itt nem foglalkozunk a neuronhálózatok ilyen jellegű alkalmazásával).

Legyen \mathbf{u} a mért hullámszámokhoz tartozó intenzitások vektora és \mathbf{v} az adatbankbeli hullámszámokhoz tartozó intenzitások vektora, N pedig az adatpontok száma. A kereső algoritmusok közül az alábbiakat említjük meg (minden esetben a baloldali mennyiség minimumát keresi a program).

1. Az abszolút eltérés értékeink összege:

$$r_{aa} = \sum_{i=1}^N |u_i - v_i| \quad (11.1)$$

2. A négyzetes eltérés értékeinek összege:

$$r_{qa} = \sum_{i=1}^N (u_i - v_i)^2 \quad (11.2)$$

3. Az egymás utáni adatpontok eltérései különbségeinek abszolút értékeinek összege:

$$r_{ad} = \sum_{i=2}^N |(u_i - u_{i-1}) - (v_i - v_{i-1})| \quad (11.3)$$

4. Az egymás utáni adatpontok különbségeinek négyzeteinek összege:

$$r_{qd} = \sum_{i=2}^N [(u_i - u_{i-1}) - (v_i - v_{i-1})]^2 \quad (11.4)$$

5. Az euklideszi vektortávolságok összege:

$$r_{ev} = \sum_{i=1}^N |u_i^2 - v_i^2| \quad (11.5)$$

6. A korrelációs együttható:

$$r_{kk} = \frac{M(uv) - M(u)M(v)}{D(u)D(v)} \quad (11.6)$$

D a variancia, M a várható érték.

Az algoritmusok hatékonysága

A különbséget alkalmazó algoritmusok nagyon érzékenyek a színeképek alapvonalának változásaira. Ezek a számítások gyorsak, és kiemelik a maximumokat. Emellett a négyzetes eltérési algoritmusok elnyomják a mérések zaját.

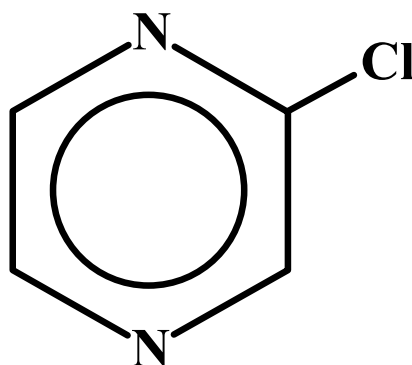
A különbségek eltérésének számítása lassúbb, de néha jobb eredményt ad, mint az egyszerű módszerek.

Az euklideszi vektortávolságok módszere jól alkalmazható elegyek esetében, de érzékeny az alapvonal változásaira.

A matematikai statisztikai módszer nem érzékeny az alapvonal változásaira, de lassú, és nem a legjobb eredményeket adja.

Tapasztalataink szerint a 11.2 egyenlet szerinti keresés adja a legjobb eredményeket.

Példa a 2-klór-pirazin (**74. ábra**). A kísérleti infravörös színeképet egy 500 színeképet tartalmazó USERS nevű adatbázisban kerestük.



74. ábra

Eredmények

Algorithm: *Absolute Difference* (11.1)
 I USERS 149 1.00 6-methylquinoline

2	USERS	112	0.79	<i>methylpyrazine</i>
3	USERS	270	0.67	<i>methoxy pyrazine</i>
4	USERS	15	0.64	<i>2-methylbenzothiazole</i>
5	USERS	267	0.63	<i>trimethylpyrazine</i>

Algorithm: **Squared Difference** (11.2)

1	USERS	149	1.00	<i>6-methylquinoline</i>
2	USERS	112	0.96	<i>methylpyrazine</i>
3	USERS	56	0.70	<i>3-ethoxypropionitrile</i>
4	USERS	267	0.66	<i>trimethylpyrazine</i>
5	USERS	15	0.64	<i>2-methylbenzothiazole</i>

Algorithm: **Absolute Derivative** (11.3)

1	USERS	336	1.00	<i>carbon tetrachloride</i>
2	USERS	338	0.94	<i>chloroform</i>
3	USERS	419	0.80	<i>trans-2-methyl-2-butenal</i>
4	USERS	466	0.56	<i>fluorocarbon fiber Dupont 1350-180-0</i>
5	USERS	59	0.54	<i>nitroethane</i>

Algorithm: **Squared Derivative** (11.4)

1	USERS	226	1.00	<i>1,2-propanediol</i>
2	USERS	118	0.69	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>
3	USERS	440	0.61	<i>amines, tallow alkyl, acetates</i>
4	USERS	443	0.59	<i>pyroligneous acids</i>
5	USERS	446	0.56	<i>oils, nutmeg</i>

Algorithm: **Euclidean Distance** (11.5)

1	USERS	149	1.00	<i>6-methylquinoline</i>
2	USERS	399	0.74	<i>1,2-dichlorobenzene</i>
3	USERS	9	0.67	<i>1,2,4-trichlorobenzene</i>
4	USERS	17	0.49	<i>acetic anhydride</i>
5	USERS	56	0.42	<i>3-ethoxypropionitrile</i>

Algorithm: **Correlation Coefficient** (11.6)

1	USERS	484	0.52	<i>glass fiber Manville 100.42-13 micron</i>
2	USERS	177	0.45	<i>acetic anhydride</i>
3	USERS	267	0.45	<i>trimethylpyrazine</i>
4	USERS	482	0.43	<i>metallic fiber Metlon Corp. 150F</i>
5	USERS	112	0.42	<i>methylpyrazine</i>

Egyes módszerek inkább az N-heterociklus jelleget, mások a klór szubsztituenst emelték ki. Nyilvánvaló, hogy a vegyület színeképe nem szerepelt az adatbázisban.

11.1.3. A színeképek elsődleges adatfeldolgozása

Az ASCII kódú JCAMP-DX fájl vagy a spektrométer merev lemezén ábrázolt más formátumú színekép fájl, megfelelő, a spektrométerrel együtt szállított programokkal görbeként ábrázolható. A *spektrum megváltoztatása nélkül* számos műveletet végezhetünk.

1. Transzmittanciából abszorbanciába (és viszont) konvertálhatjuk a színeképet
2. Integrálhatjuk a sávok alatti területet. Ezzel együtt számos más sávparamétert is megkaphatunk: a sáv pontos helyét (ν_0), félértékszélességét ($\nu_{1/2}$), magasságát (A_{\max}) és a sáv alatti területet. Itt nagyon gondosan kell megválasztani az alapvonalat.
3. Felbonthatjuk az átfedő sávokat oly módon, hogy kiindulásként milyen félértékszélességgel, hány sávot gondolunk, milyen jellegű sávalakkal:

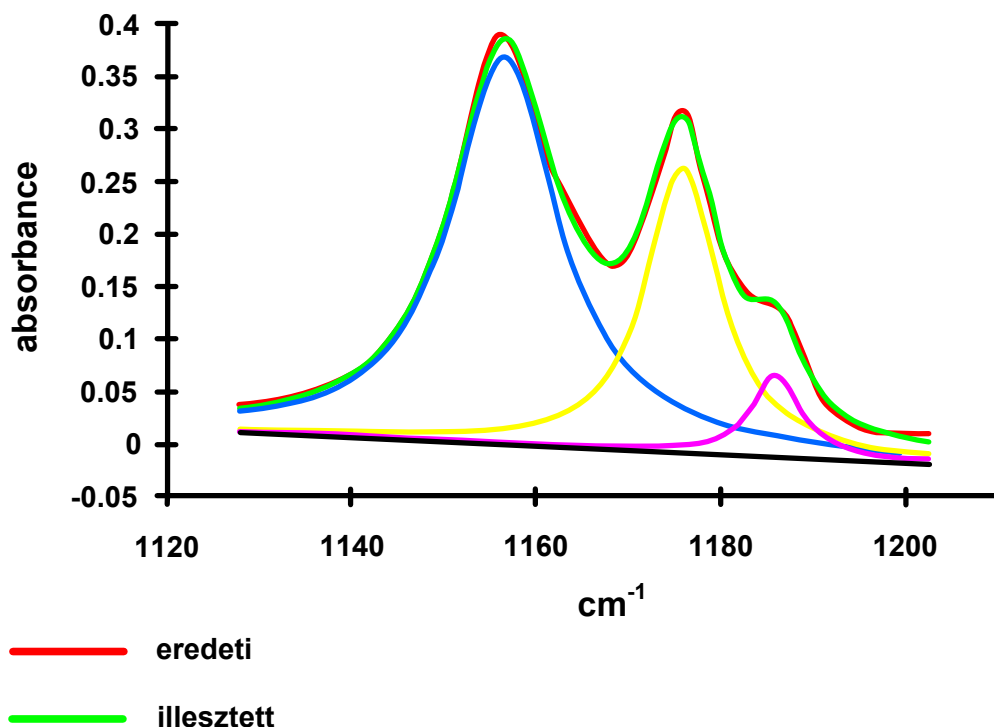
Gauss típusú sáv:

$$A(\nu) = A_{\max} \exp\left[-4 \times \ln 2 \times \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_{1/2}}\right)^2\right] \quad (11.7)$$

Lorentz típusú sáv:

$$A(\nu) = \frac{A_{\max} \nu_{1/2}^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \nu_{1/2}^2} \quad (11.8)$$

Rezgési színeképek sávjait vagy ezekkel, vagy ezek valamilyen lineáris kombinációjával írjuk le. A sávok illesztésének grafikus eredményét mutatja a **75. ábra**.



75. ábra

Az illesztés numerikus eredménye adja mindazokat az adatokat, amiket az egyes sávok integrálásakor kapunk, valamint a sávok Lorentz illetve Gauss tartalmát, ha vegyes sávokat tételeztünk fel. Utóbbi semmit sem korlátoz, mert 0 %-ot illetve 100 %-ot is lehet a számítás eredménye pl. Lorentz sáv tartalomra.. Emellett megkapjuk az illesztés statisztikai értékelését is (korreláció, hiba, stb.)

A kapott felbontást nem szabad kritika nélkül elfogadni: gondosan meg kell nézni, hogy mi a sáv fizikai értelme. Előfordulhat, hogy túl sok vagy túl kevés sávot kapunk eredményül. Ekkor meg kell ismételni a sávfelbontást. Vannak olyan programok is, amelyek elvégzik a teljes színekép sávjainak integrálását és a szükséges sávfelbontásokat is. Itt is óvatosságra van szükség, mert ott is végezhet a program sávfelbontást, ahol fizikailag ez nem értelmezhető, vagy akkor nem, amikor ránézésre erre szükség lenne.

4. A színeképet beilleszthetjük az adatbázisba.
5. Integrálhatjuk vagy deriválhatjuk a színeképet.

A spektrum megváltoztatásával is végezhetünk műveleteket.

1. Ha zajos a színekép, akkor különféle simítási eljárásokkal simíthatjuk (l. Méréstechnika). Ez deriválás előtt mindenképpen célszerű eljárás.
2. Két színeképet kivonhatunk egymásból, vagy tetszés szerint lineárokombinálhatjuk őket. A kivonásnál vigyázni kell a már emlegetett alsávok megjelenésére.
3. Csonkíthatjuk a színeképet, egyes részeket kiemelünk, vagy fölösleges részeket elhagyunk.
4. Az egyenetlen vagy emelkedő alapvonalat korrigálhatjuk.

11.1.4. A színeképek szimulálása

A *molekulák* rezgési módjainak frekvenciáit, normálkoordinátáit, a megfelelő sávok intenzitását ma kvantumkémiai módszerekkel számítjuk. Nagy molekulákét szemiempirikus módszerekkel, a közepes méretűekét ab initio (HF = Hartree-Fock), post-HF (MP = Møller-Plessett, elsősorban MP2) vagy egyre inkább sűrűségfüggő (DFT = density functional theory) módszerekkel számítjuk (l. 4.2 pont). Az alkalmazott báziskészletek főleg 6-31G* vagy 6-311G**. Az első lépésben a molekula geometriai paramétereit optimalizáljuk, majd a második lépésben ennél az optimalizált geometriánál a molekula energiáját a derékszögű koordináták szerint kétszer differenciáljuk, így kapjuk a rezgési erőállandókat. A dipólusmomentum deriváltjai alapján számítja a program az infravörös (7.2. pont), a polarizálhatóság deriváltak alapján a Raman intenzitásokat (8.3.pont).

A számított erőállandókat a kísérleti frekvenciákhoz illesztjük (skalázás, 4.22 egyenlet). ezzel kapjuk a skalázott erőteret, és segítségével a számított frekvenciákat. Egyes kvantumkémiai módszerekre és báziskészletekre sok számítás általánosításával kidolgoztak általánosított skálafaktorokat: ez a skalázott kvantumkémiai módszer (SQM = scaled quantum mechanical method). A számított frekvenciákkal és a számított integrált intenzitásokkal, megfelelő sávalako(ka)t feltételezve számítjuk a szimulált színeképet. A skalázott erőállandókkal számítjuk a potenciális energia eloszlás (PED) mátrixot, amely megadja a rezgési módok jellegét. Ez a *normálkoordináta analízis*.

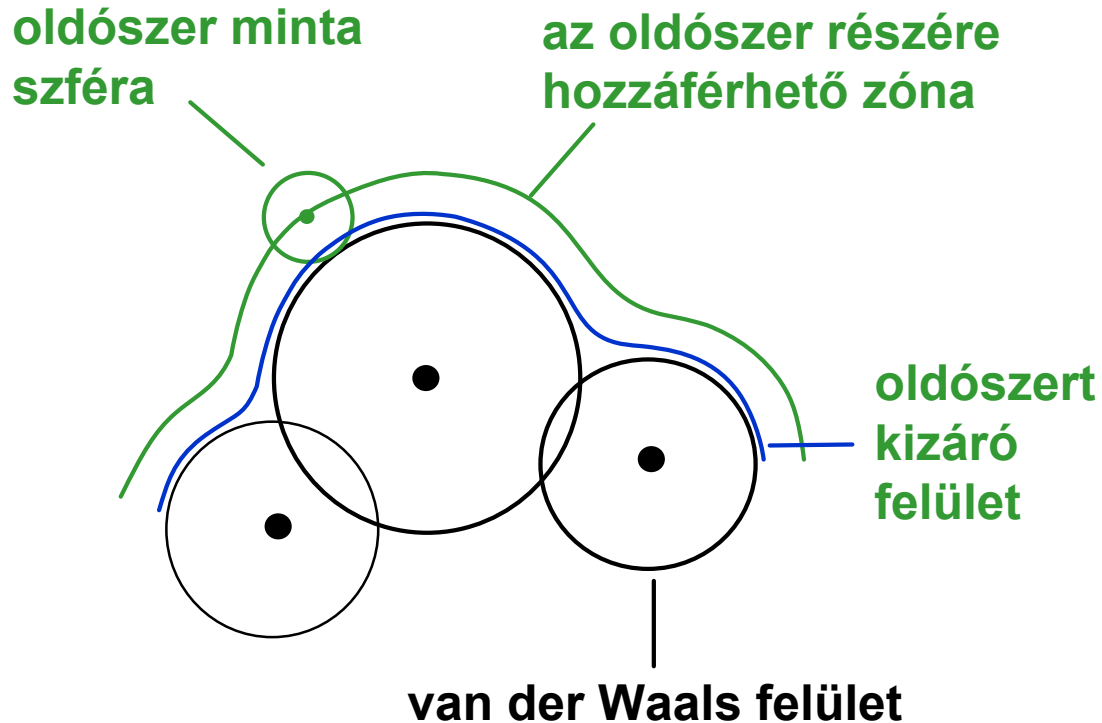
Ha a molekulák *kémiai környezetét* is figyelembe akarjuk venni, ez lényegesen bonyolultabb, mint az izolált molekula számítása. Ezen elsősorban az oldószer hatását értjük az oldott anyagra. A *supermolekula módszer* az izolált molekula környezetében oldószer molekulákat helyez el, ezzel együtt optimalizálja a geometriát és számítja a rezgési tulajdonságokat. A *kontinuum módszerek* az oldott anyagot végtelennek tekintett oldószerfázisban helyezik el, amelyet annak permittivitásával jellemeznek. Ennek megfelelően módosulnak a megfelelő kvantumkémiai összefüggések. A két módszer kombinálható.

Oldatok tulajdonságainak számítására a kvantumkémia több módszert is kidolgozott. Ezek az oldószert mint kontinuumot veszik figyelembe, és dipólusmomentumával jellemzik. Ezek a kölcsönhatás szintjében különböznek egymástól. A PCM (polarized continuum model) (**76. ábra**) figyelembe veszi az elektrosztatikus, a diszperziós taszítási kölcsönhatásokat, és üreg (kavitációs) energiát. A reakcióteret az üreg felületén elhelyezett ponttöltésekkel veszik figyelembe. A megfelelő számítógépi program az oldószer (pl. víz, metanol, etanol) mint kontinuum polarizáló hatása által módosítja a molekula tulajdonságait, így rezgési frekvenciáit is.

Kristályok rezgési tulajdonságainak kvantumkémiai módszerekkel való számítására speciális potenciális-energia függvényeket, u.n. pszeudopotenciálokat és speciális, u.n. „síkhullám” (plane wave) báziskészleteket alkalmaznak. Utóbbiak figyelembe veszik a kristályok periódikus felépítését.

Molekulahalmazok rezgési spektroszkópiai tulajdonságainak számítására (számítógépes szimulálással) gyakran alkalmazzák a *molekuladinamika* (MD) módszerét. Ez statisztikus módszer folyadékok és szilárd anyagok tulajdonságainak számítására. Folyadékok esetén valamilyen induló szerkezetből, adott erőket feltételezve adott sebességeloszlással elindítják a számításokat. A molekulák helyzetét rövid szimulációs időnként meghatározzák, számítják a vizsgált tulajdonságokat. A tulajdonságok (esetünkben ezek a dipólusmomentum és a

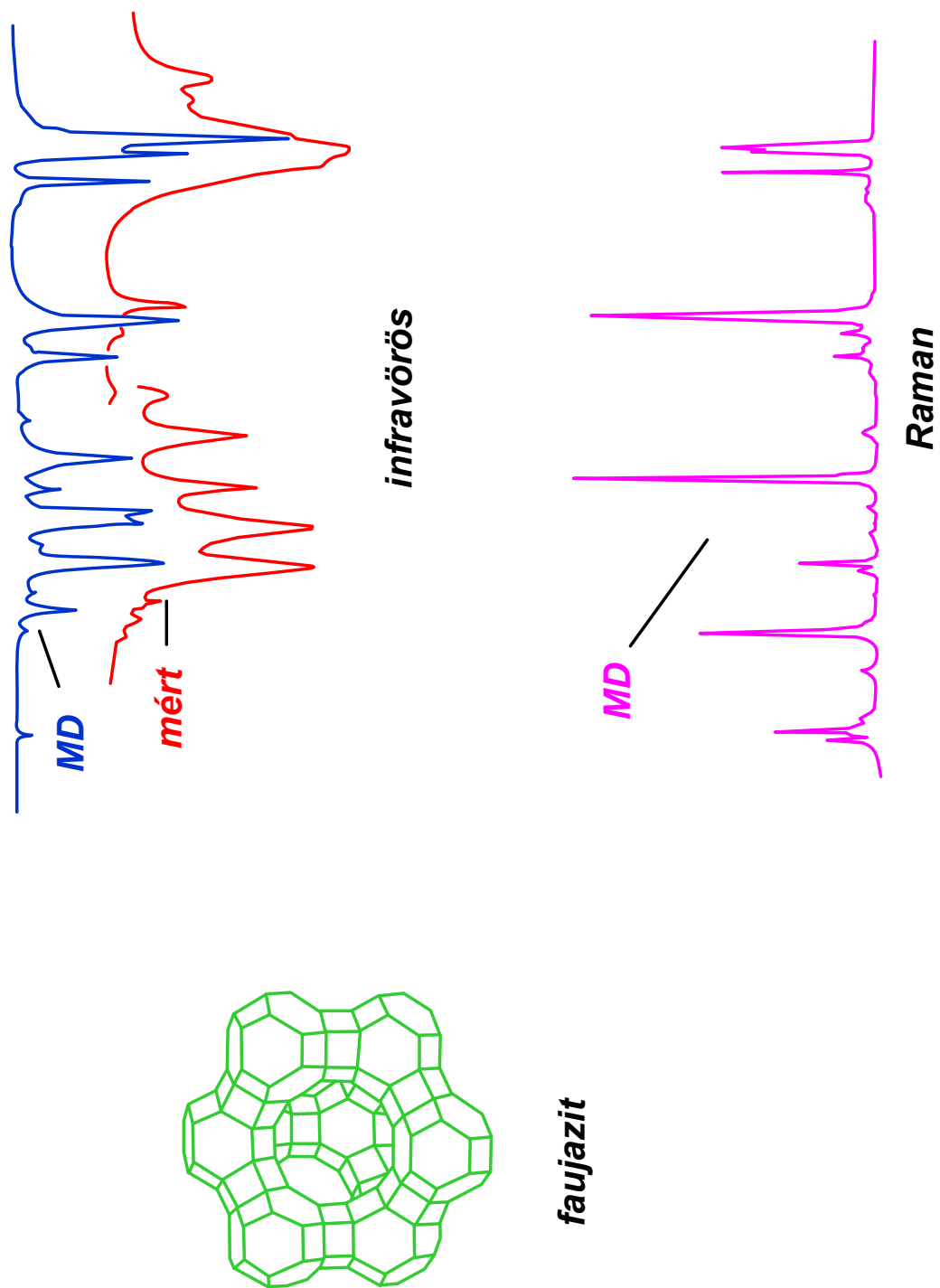
polarizálhatóság) időbeli változásából kapott függvényből autokorrelációs függvényt számítunk. Ennek Fourier transzformáltja a színekép. Természetesen a színeképeket a hőmérséklet függvényében is tudjuk számítani.



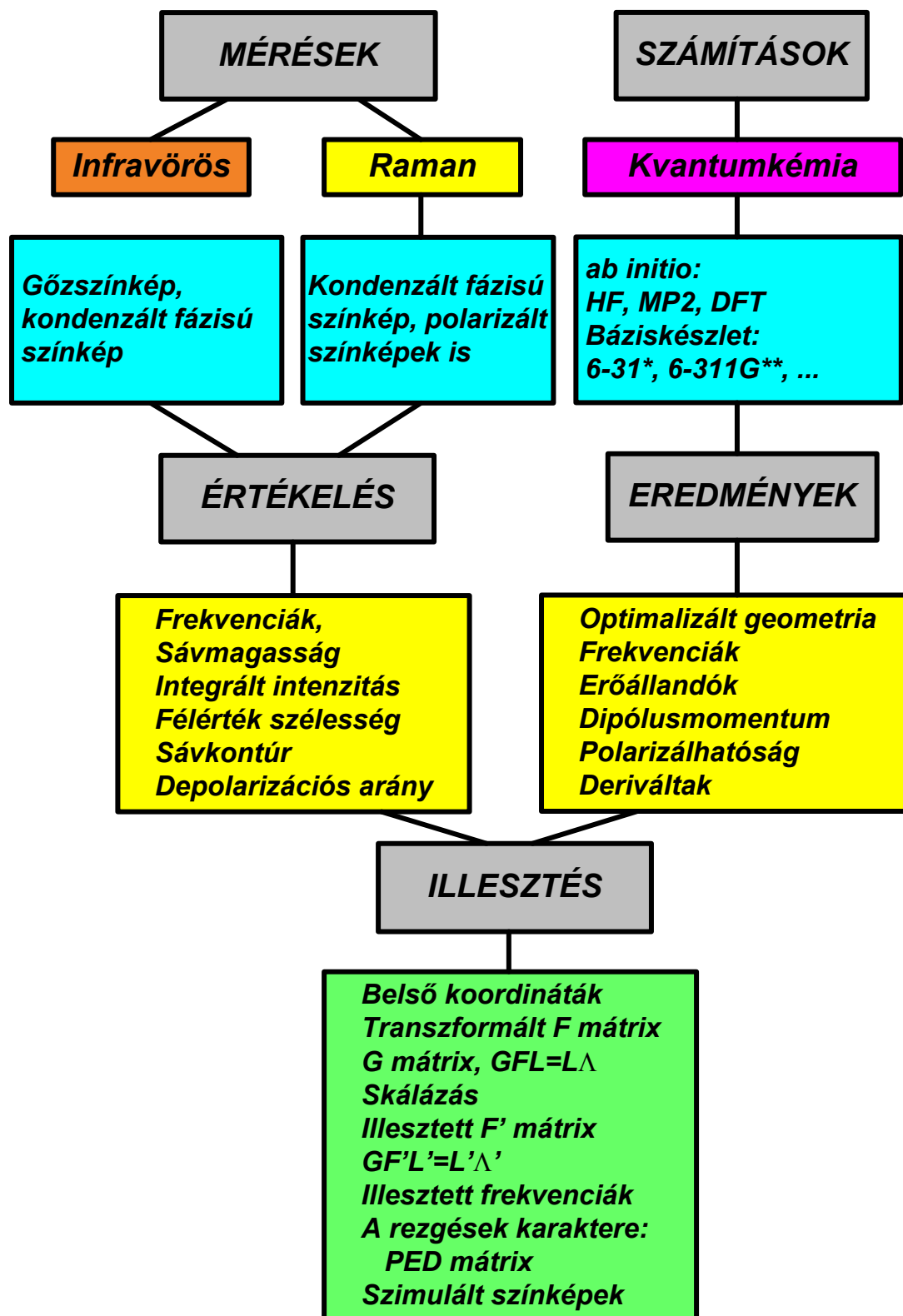
76. ábra

A **77. ábra** a faujazit nevű alumínium tartamú szilikát (Al-O-Si-O- kötések fordulnak elő benne) MD infravörös szimulált és mért, valamint Raman színeképét mutatja be.

A kísérleti és a számított mennyiségek együttes értékelésének módját mutatja a **78. ábra**. Ezen foglaljuk össze az adatfeldolgozás menetét.



77. ábra



78. ábra

11.2. A rezgési színek értékelése a kémiai analízis szempontjából

A kémiai analízis részben minőségi, részben mennyiségi jellegű. A minőségi analízis szempontjai sok tekintetben egybeesnek a kémiai szerkezetvizsgálat szempontjaival (11.1. pont).

A mennyiségi kémiai analízis lehetséges az infravörös tartományban. Mindenképpen abszorbanciában kell dolgozni, mivel ez arányos a koncentrációval. (7.18 összefüggés). Számos nehézség lép fel. Ezek:

- az alapvonal nem mindig vízszintes. Ezért nagyon vigyázni kell arra, hogy a sávok integrálásánál hogyan választjuk meg az alapvonalat.
- a mennyiségi analízis eredménye nagymértékben függhet attól, hogy milyen fázisban van az anyag: gázok sávintenzitása függ a nyomástól és a hőmérséklettől, gőzöké a hőmérséklettől (a forgási szerkezet intenzitása a Boltzmann eloszlás miatt függ a hőmérséklettől); a szilárd KBr pasztillás minták reprodukálása nagyon nehéz, esetleg szórják a fényt is; az oldatok esetében az intermolekuláris H-kötések mennyiségi változása és az esetleg kialakuló termodinamikai egyensúlyoknak a koncentrációval való eltolódása okozhat meglepetéseket;
- csak olyan oldószert használhatunk, amely nem bántja a küvettaablakokat, illetve az oldószerhez megfelelő küvettaablakot kell találnunk;
- a mérés érzékenységi küszöbe lényegesen magasabb, mint az ultraibolya és a látható tartománybeli méréseké, a jellemző mérhető koncentráció 10^{-2} mol/dm³ nagyságrendű, de a mai modern műszerek 4-es abszorbancia értékig is mérnek;
- a nagyobb koncentrációknál az abszorbancia koncentrációfüggése nem lineáris, de ez az elsősorban az aktivitási koefficiens 1-től való eltéréseiből származik, és kevésbé a műszer abszorbanciabeli linearitásától;
- lényegesen jobban észrevehetőek az intermolekuláris kölcsönhatások, emiatt a sávok maximumai a koncentráció függvényében vándorolhatnak; ebben még a teljes színek felhasználó elemzés sem segít, mert az elegy színe nem feltétlenül lineárkombinációja a tiszta anyagok színeinek.

Természetesen valamennyi modern infravörös spektrométer szoftvercsomagjában van olyan program, amely alkalmas a koncentráció szerinti kalibrációra, valamint ennek megfelelően mérhető az ismeretlen oldat koncentrációja. A fenti szempontokra azonban mindig vigyázni kell.

A Raman színek felhasználása koncentráció mérésére hasonlóan alkalmas. Itt a küvettaanyag kiválasztásával lényegesen kevesebb probléma van.

Érdekes a kvantitatív Raman spektroszkópia ipari alkalmazása. A csővezetékben vagy a tartályban szondát helyeznek el. A Raman fényforrásként szolgáló lézer fénye üvegszál kábelon jut el a szondába, amely a folyadékkal érintkezik. A folyadékról visszavert fény (180°-os szórás) az üvegszál köteg másik részén jut el az FT-Raman spektrométer bemenetére, azaz oda, ahol a laboratóriumi spektrométerben a mintáról visszavert fény lép be a spektrométerbe (l. pl. **66. ábra**).

Összefoglalóan megállapítható, hogy a rezgési spektroszkópia alkalmas kvantitatív elemzésre is, bár körültekintőbben kell eljárni a méréseknél, mint az ultraibolya vagy látható tartományban végzett koncentrációméréseknél.

12. A REZGÉSI SPEKTROSKÓPIA SPECIÁLIS MÓDSZEREI

Ebben a fejezetben az infravörös és a Raman spektroszkópia olyan módszereit ismertetjük, amelyek speciális kiegészítő berendezéseket igényelnek, és ennek megfelelően további információt szolgáltatnak. A rezgési spektroszkópia felületvizsgálati módszereivel a 13. fejezet foglalkozik.

12.1. Az infravörös spektroszkópia módszerei

Számos ilyen módszer létezik. Itt a legfontosabbakról lesz szó. Ezek: az időfelbontásos infravörös spektroszkópia együtt a „step scan” (lépésenként detektálás) módszerével, az infravörös emissziós spektroszkópia, a dinamikus és a kétdimenziós infravörös spektroszkópia, a fotoakusztikus detektálás, a polarizált színeképek mérése, az infravörös dikroizmus, a nagynyomású, a mély- és a magashőmérsékletű spektroszkópia, a kromatográfokkal kapcsolt technika.

12.1.1. Időfelbontásos infravörös spektroszkópia

Az időfelbontásos (time resolved) infravörös spektroszkópia úgy valósítható meg, hogy a Fourier transzformációs spektrométer mozgó tükrét nem folyamatosan mozgatjuk, hanem léptetjük. Ez az u.n. lépésenkénti detektálás (step scan) módszere.

Gyorsan ismétlődő folyamatokról nem lehetne FT-IR spektrumot készíteni, mert a spektrométer nem lenne képes a folyamatot normál üzemmódban követni. Az u.n. gyors regisztrálásos (rapid scan) üzemmódban is legalább 20 ms szükséges egy interferogram elkészítéséhez. Gyors folyamatoknál eközben a minta változik.

A módszer reprodukálható folyamatoknál alkalmazható. Az álló „mozgó” tükör adott állásánál detektálják a teljes folyamatot. Ezután a tükröt léptetik, majd a folyamatot megismételik. Így haladnak végig a tükör teljes mozgási tartományában. Az eredmény egy sorozat interferogram az idő függvényében:

$$S_i = S_i(t, x_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (12.1)$$

ahol n a tükör helyzeteinek száma, x_i a tükör helyzete. Ebből a helyfüggvény halmazból előállítható egy sorozat időfüggvény. A S_i függvények a t_j ($j=1, 2, \dots, m$) mérési időpontokban mért értékeket tartalmazzák. Az összes mérési pontból egy $m \times n$ méretű mátrix készíthető. Ebből az ugyanahhoz az időponthoz tartozó elemekből olyan függvényeket kapunk, amelyekben most már a hely lesz a független változó:

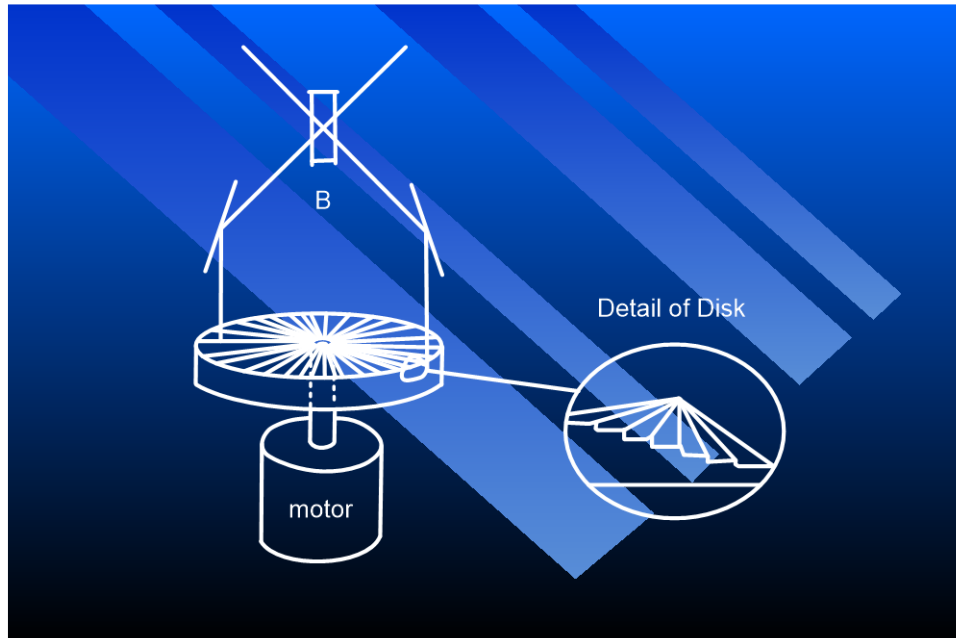
$$S'_j = S'_j(t_j, x) \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (12.2)$$

Ezek már valódi interferogramok. A függvénysereg Fourier transzformáltjai infravörös színeképsorozatokat adnak, amely nyomon követi a változást.

A technikai megoldások nem olyan egyszerűek, hiszen a tükrök gyors mozgatására és helyzetüknek egyértelmű megadására kell törekedni. A **79. ábra** ennek egy érdekes megoldását mutatja be. Síktükrük a két fénysugarat a forgó henger tükrözött felső lapjára vetítik. A felső lap lépcsőzött. Ha a henger egy szektorral arrébb lép, változik az útkülönbség,

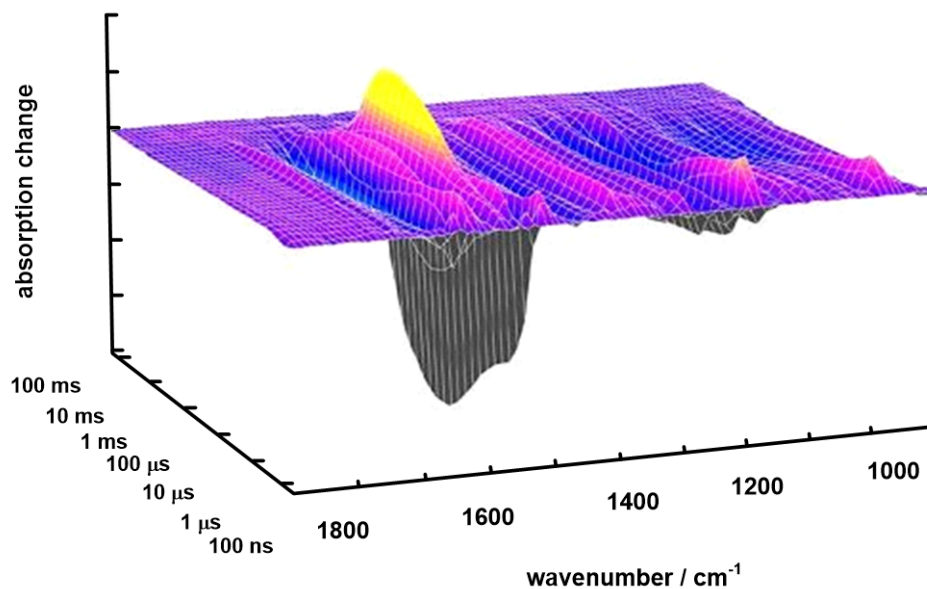
de amíg a fény ugyanazt a szektorpárt éri, az útkülönbség állandó. Ez mozgó alkatrészt tartalmazó gyors módszer.

Nagyon fontos a lézerpulzusok frekvenciájának és a folyamat periódusidejének az összehangolása a fix útkülönbség idejével.



79. ábra

Reprodukálható változás a retina proteinjeinek, a rodopszinoknak lézerpulzusokkal való gerjesztése utáni lecsengése. A **80. ábra** a bakteriorodopszin infravörös színekének teljes ciklusbeli változását mutatja be. Mivel a változást mutatja be, pozitív és negatív irányú abszorbancia változások léphetnek fel.



80. ábra

12.1.2. Infravörös emissziós spektroszkópia

Elvileg az infravörös emissziós színekép az abszorpciós színekép tükörképe, ha a reflexió elhanyagolható. Ha a reflexió jelentős, akkor emissziós színekép nem várható. A gyakorlati kivitelezés során azonban emellett több probléma is felmerül.

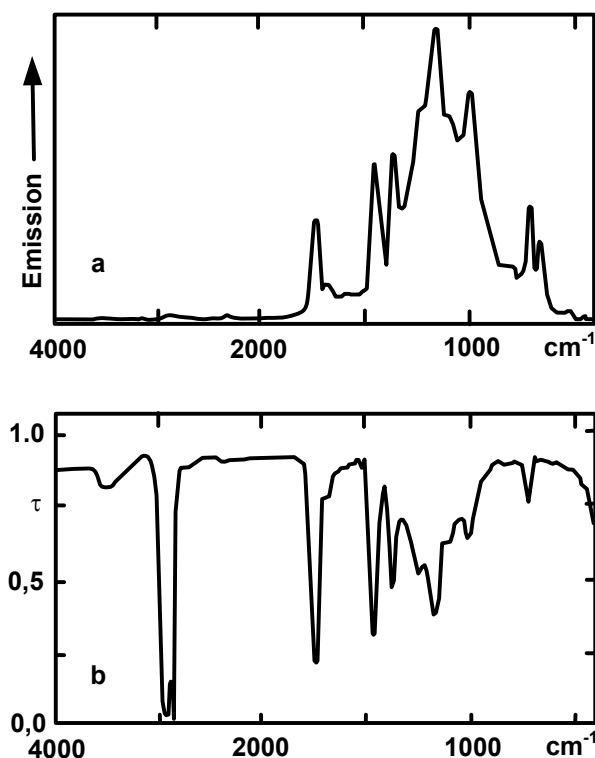
Ha a mérőrendszer sugárzási egyensúlyban van, egyáltalán nem kapunk emissziós színeképet. Ezért a detektornak a mintánál hidegebbnek kell lennie (sugárzás a hidegebb hely felé).

Elvileg az emissziós színekép az abszorbancia színeképpel egyező lenne. A Stefan-Boltzmann törvény szerint a teljes sugárzási teljesítmény az abszolút hőmérséklet negyedik hatványával arányos. Ezért a hőmérsékletet nagyon pontosan be kell állítani, hogy reprodukálható színeképeket kapjunk. Szobahőmérsékleten, 25 °C-nál a sugárzás maximális intenzitása 1000 cm^{-1} körül van, e fölött a nagyobb hullámszámok felé tolódik. Gyakorlatilag csak 1800 cm^{-1} -nél kisebb hullámszámoknál lehet az emissziós színeképet megfelelő minőségben mérni. E fölött azonban az emittált intenzitás meredeken lecsökken, így a CH vegyértékrezgési sávokat 3000 cm^{-1} környékén ilyen körülmények között már nem lehet észlelni (**81. ábra**)

További problémát jelent az, hogy az emittált színekép rétegvastagság függő. Vékony réteget kell felvinni a hordozóra. Vastagabb rétegeknél reabszorpció következhet be, ami nagymértékben komplikálja a színeképet. Ha a reabszorpció jelentős, akkor az emissziós színekép helyett a Planck-féle sugárzási törvénynek megfelelően a fekete test emissziós színeképet kapjuk.

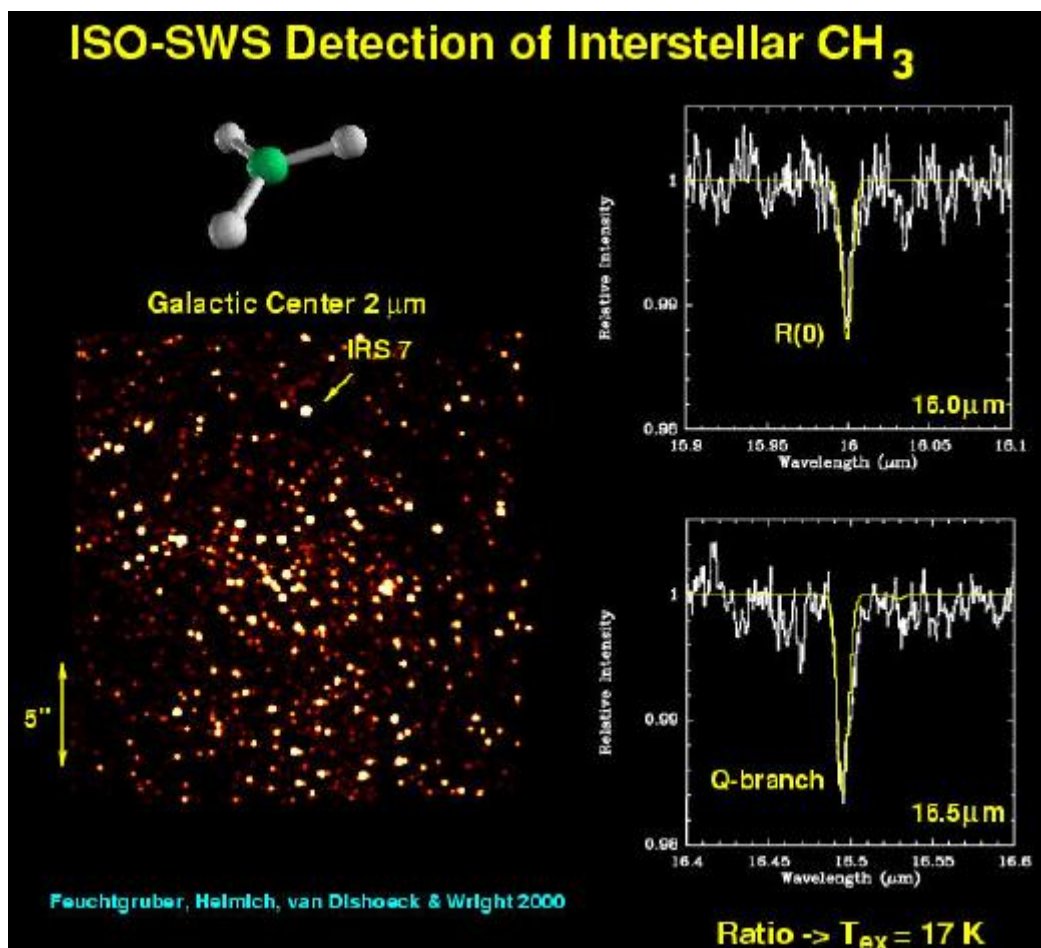
A gyakorlati mérésnél a minta optikailag a FT-IR fényforrás helyére kerül (független bemenet, emissziós port). Ha ilyen nincs a műszeren, akkor a mintatérben visszaszórással juttatjuk az emittált fényt az interferométerbe. A mintát felmelegítjük. Referenciaként a mintával azonos hőmérsékletű, a Planck-féle sugárzási törvényt követő fekete sugárzó szolgál.

A **81. ábra** gyapjúzsír emissziós (a) és átérésztési (b) színeképet mutatja be.



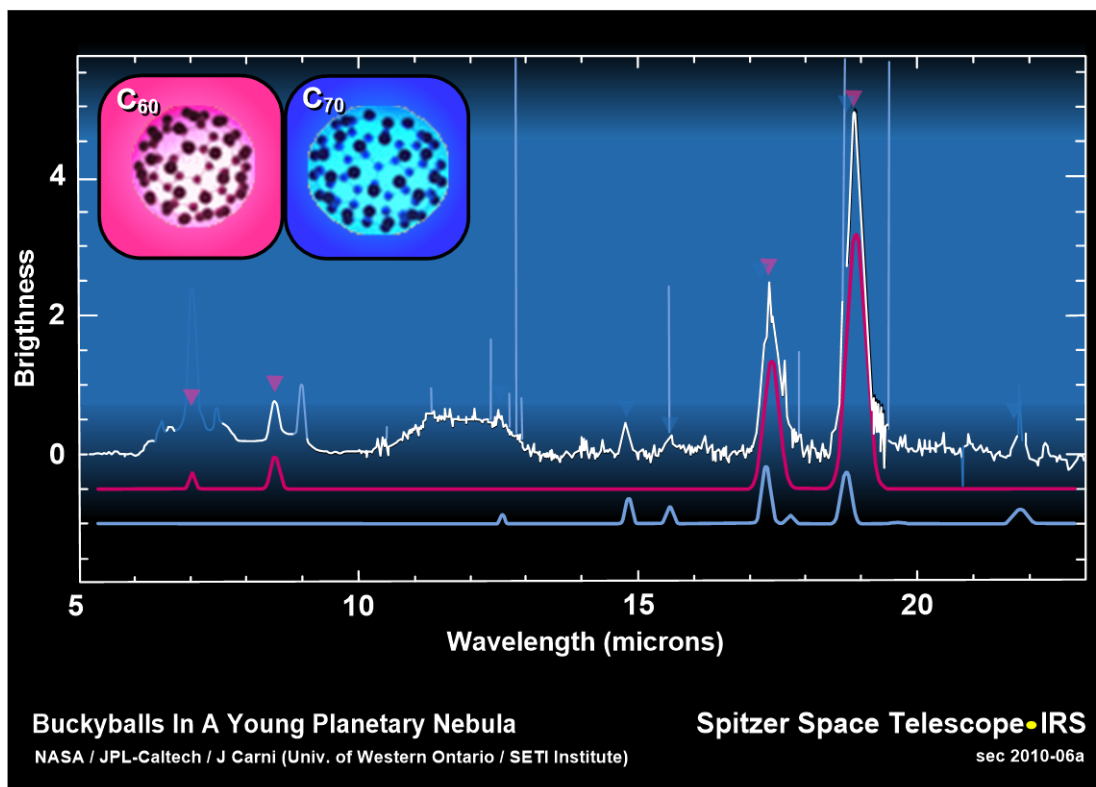
81. ábra

Az infravörös emissziós spektroszkópia nagyon jelentős eszköze a csillagászatnak. Ki lehetett mutatni szerves gázokat, de idősebb csillagokban megindult a szerves (alifás és aromás) vegyületek keletkezése is. Ennek szép példája a metán kimutatása a csillagászati értelemben hideg, vékony molekulafelhőkben. A metil gyök jó jelzője a szénhidrogének kialakulásának. A **82. ábra** mutatja a metil gyök IR gázszinképében egy deformációs sáv R (667 cm^{-1}) és Q ágát (658 cm^{-1}). A csillagászok szokásosan az intenzitást sugárzás-intenzitásban vagy fényességben, az abszcisszát millimikronban adják meg.



82. ábra

A következő **83. ábra** a C_{60} és C_{70} fullerének spektrumát mutatja be egy fiatal planetáris ködben. A kép alján a piros szinkép a C_{60} , a kék pedig a C_{70} spektruma. a felső zajos szinkép a planetáris köd emissziós spektruma. Ebben piros és kék nyilacsókák mutatják a C_{60} , illetve a C_{70} jelenlétére utaló sávokat. A mérés műholdról készült.



83. ábra

12.1.3. Fotoakusztikus detektálás

Ez valódi infravörös spektroszkópia, csak a detektor más. A fotoakusztikus (PA) detektor alkalmazása az infravörös fény hőhatásán alapul.

Az I_0 intenzitású IR fény áthalad a KBr ablakon és az indifferens (pl. nemes) gáz rétegen. A mikrofon a gáz nyomásváltozására érzékeny (12.6. ábra). A minta felszínéről a fény R-ed része reflektálódik.

Legyen a minta moláris abszorpciós koefficiense α , akkor a minta x mélységében a fényintenzitás (84. ábra)

$$I(x) = I_0 (1 - R) \exp(-\alpha x) \quad (12.3)$$

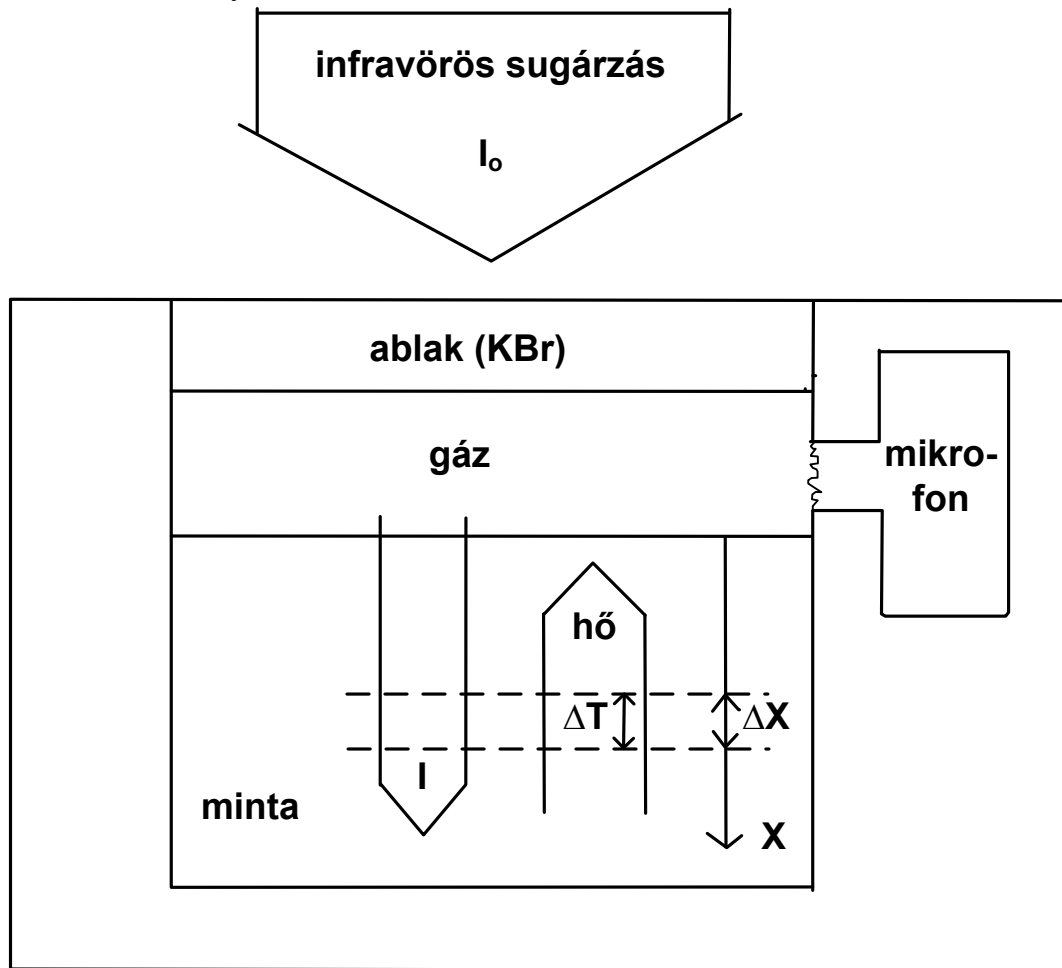
A hőáram a fényel ellentétes irányú, a hőmérséklet gradiens:

$$\frac{dT}{dx} = -\kappa \exp(-\alpha x) \frac{dI}{dx} \quad (12.4)$$

ahol κ állandó, a a fény frekvenciájától és a hődiffúziós állandótól függ. Vékony rétegekre

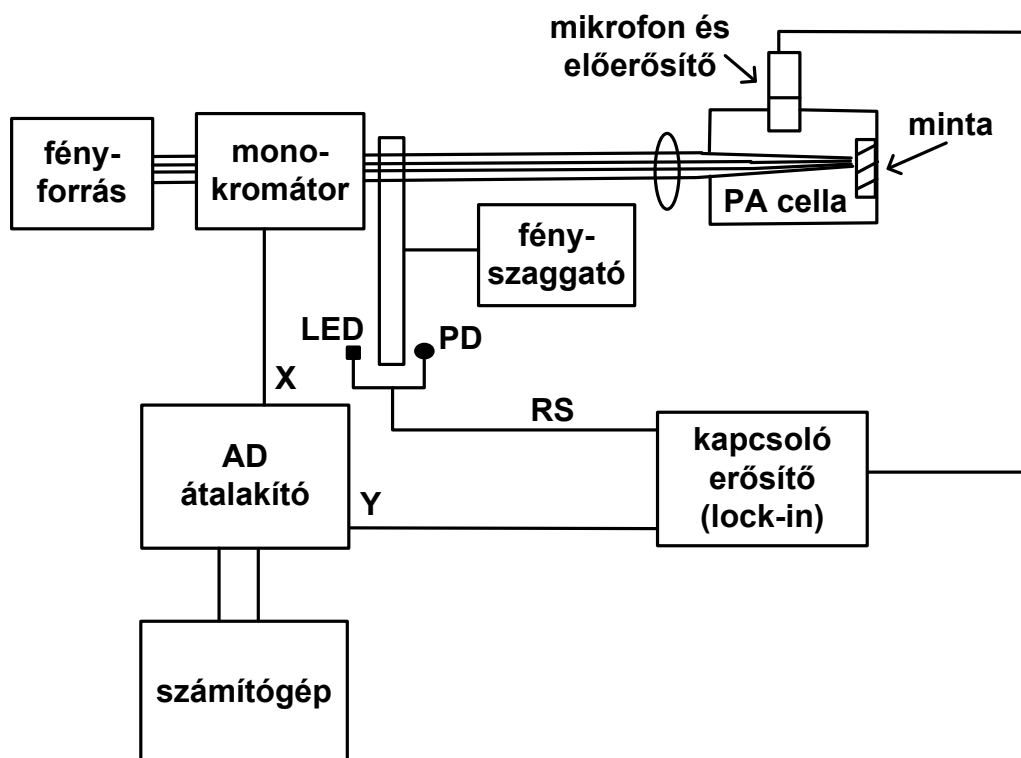
$$\Delta T \approx konst \times \alpha \exp(-\alpha x) \Delta x \quad (12.5)$$

A hőáram melegíti fel az indifferens gázt, amelynek nyomása ezáltal nő, amit a PA detektor észlel. A PA detektort mind interferométerekkel, mind monokromátorokkal alkalmazzák az IR és a látható tartományban.



84. ábra

A **85. ábra** fotoakusztikus infravörös spektroszkópiai mérőrendszert mutat be. A fényforrás jelét a monokromátor felbontja, a szaggató (chopper) megszagatja (vivőfrekvenciára ülteti), a fényjel a detektor cellára képződik le. A szaggató frekvenciája egyúttal a kapcsoló erősítő referencia frekvenciája (a LED fényét szaggatva a annak detektoráról kapja a jelet). A fotoakusztikus detektor jelét a kapcsolóerősítő (lock-in) erősíti fel. Az AD átalakító (konverter) a digitalizált jelet a számítógépbe adja át. A számítógép egyúttal vezérli is a rendszert. A fényszaggató (chopper) modulálja a PA fotoakusztikus cellába (nemes gáz) jutó fényt. Egyúttal a fényemittáló dióda (LED) fényjelét is szaggatja. Az észlelő fotodióda (PD) adja a kapcsoló erősítő referencia jelét (RS). A fotoakusztikus cella elrendezése hasonló a **84. ábra** által mutatotthoz.



85. ábra

12.1.4. Mérések polarizált fényben: infravörös lineáris dikroizmus

A vegyületek polarizált infravörös spektrumait nematikus folyadékkristályok kiskoncentrációjú oldatában párhuzamos (p) és merőleges (m) polarizátorokkal mérik. A nematikus folyadékkristályok hosszú, jelentős dipólusmomentummal rendelkező poláris molekulák, végcsoportjaik polárisak (86. ábra). A vizsgálandó poláris molekulák a folyadékkristályon történő adszorpcióval orientálódnak.

A módszer az *infravörös lineáris dikroizmus (IR-LD)*.

A sávok *dikroikus aránya* a mért fényintenzitások aránya (i-edik sáv)

$$d_i = \frac{I_p}{I_m} \quad (12.6)$$

Az *orientációs faktor*:

$$K_i = \frac{d_i}{d_i + 2} \quad (12.7)$$

A preferált tengely (z) és az átmeneti momentum bezárta szögre

$$\operatorname{tg}^2 \varphi_i = \frac{K_z - K_i}{K_i - K_y} \quad K_x + K_y + K_z = 1 \quad (12.8)$$

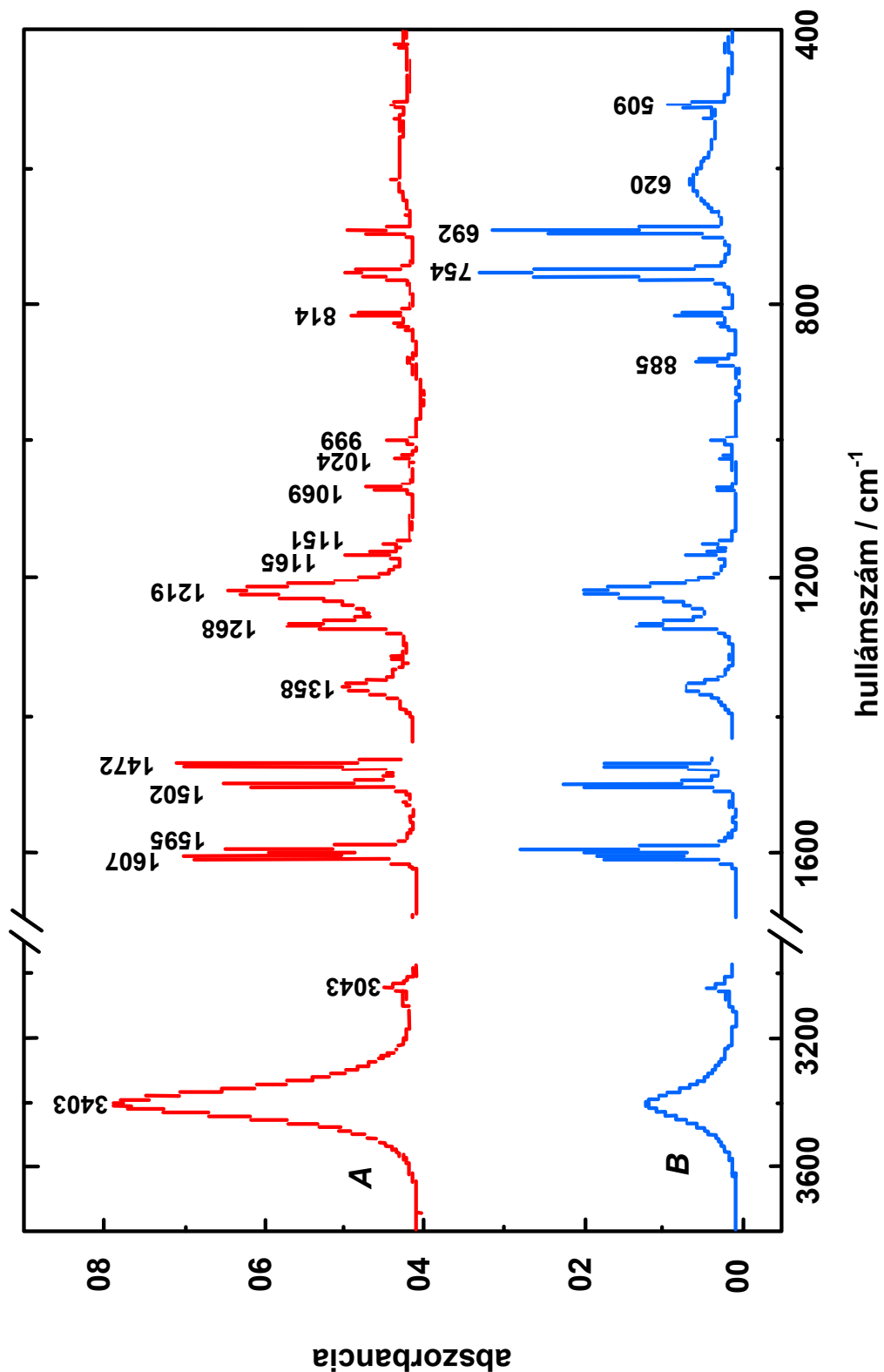
ahol y a z tengelyre merőleges tengely az i,z síkban, x az y és z tengelyekre merőleges tengely.

A **86. ábra** a fenol IR-LD spektrumait mutatja. Ezek a fenol polarizált IR színeképei nematikus oldatban (ZLI-1995, 5% m/m), uniaxiális orientációban. Az elektromos térerősségvektor (**E**) irányai A: párhuzamos, B: merőleges a folyadékkristály irányítottságára.

A színeképek a polarizációs sík teljes forgatási szög tartományban folytonosan mérhetők. Ennek megfelelően negatív irányú sávok is előfordulhatnak.

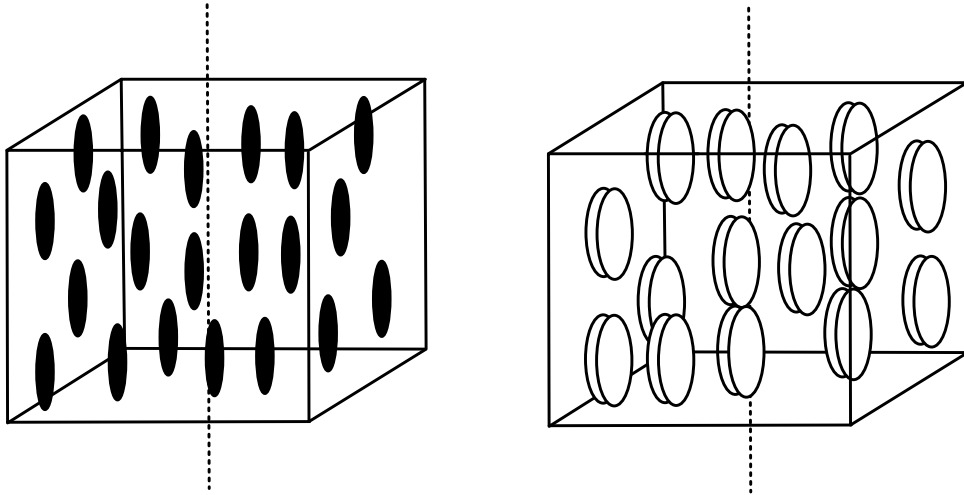
Az ilyen méréseknek tehát az a jelentősége, hogy az egyes sávokhoz tartozó átmeneti momentumok iránya meghatározható. Ezt a maximális intenzitáshoz tartozó polarizációs sík és a folyadékkristálllyal meghatározott irány bezárta szög adja meg (**88. ábra**). Ezeket az irányokat kvantumkémiai számításokkal is meg lehet kapni. A **88. ábra** mutatja az eredmények DFT módszerrel, Becke3P86 hibrid funkcionállal és 6-311G** báziskészlettel készültek. Látható, hogy a mért és a számított értékeken hasonló tendencia figyelhető meg. Az ábrán látható fenol molekulát úgy helyeztük el, ahogy a folyadékkristályon úgy van orientálva, hogy megfelel a molekula dipólusmomentuma irányának.

Polarizált fényben vizsgálható egyes anyagok, elsősorban műanyagok (pl. polipropilén) kristályos hányada. Ez meghatározható egyes infravörös sávjaik dikroikus arányából.

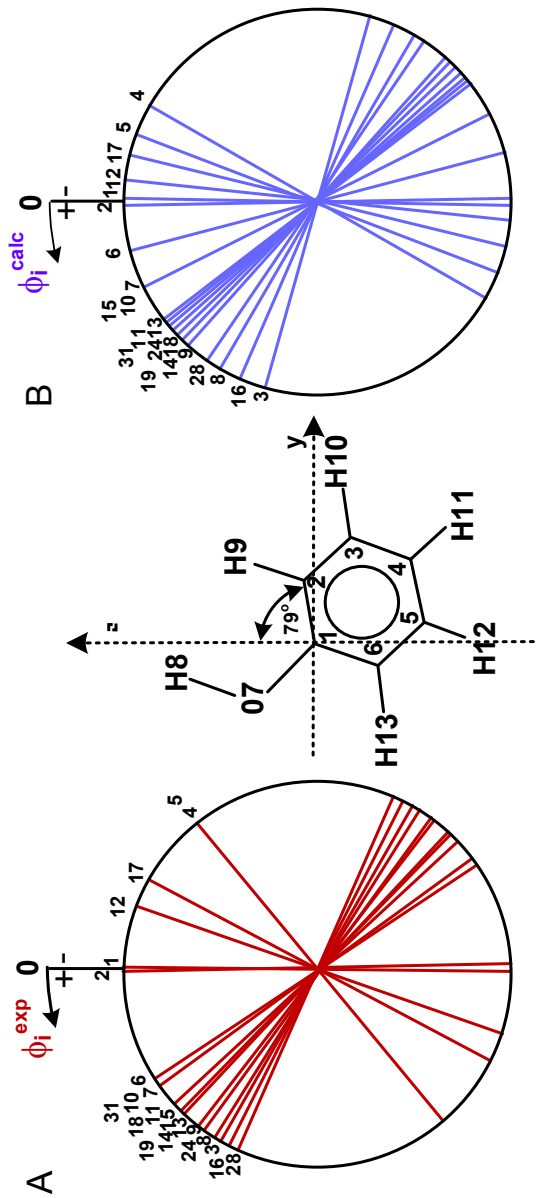


86. ábra

A 87. ábra tanulmányozásával megfigyelhető egy nematikus folyadékkristály szerkezetének modellje és annak rendezettsége.



87. ábra



88. ábra

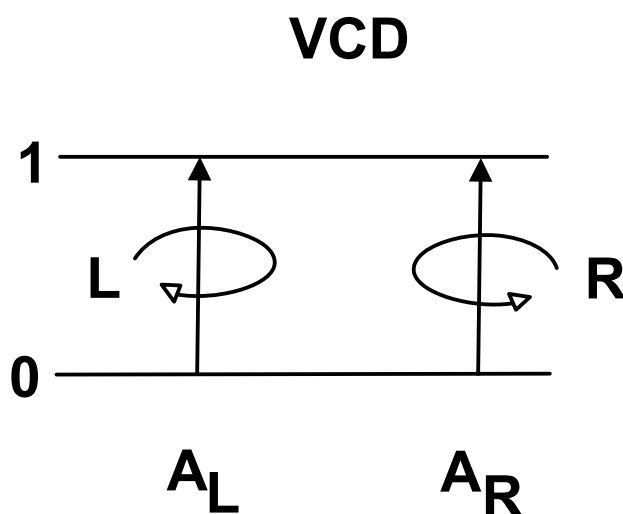
12.1.5. Mérések polarizált fényben: vibrációs cirkuláris dikroizmus

A vibrációs optikai aktivitás a királis molekula kölcsönhatása a balra (L) és jobbra (R) cirkulárisan polarizált sugázzal a rezgési módok gerjesztése során.

A vibrációs optikai aktivitás (VOA) elnevezés kétféle effektust fed:

- vibrációs cirkuláris dikroizmus (VCD),
- Raman optikai aktivitás (ROA, l. 12.2. pont).

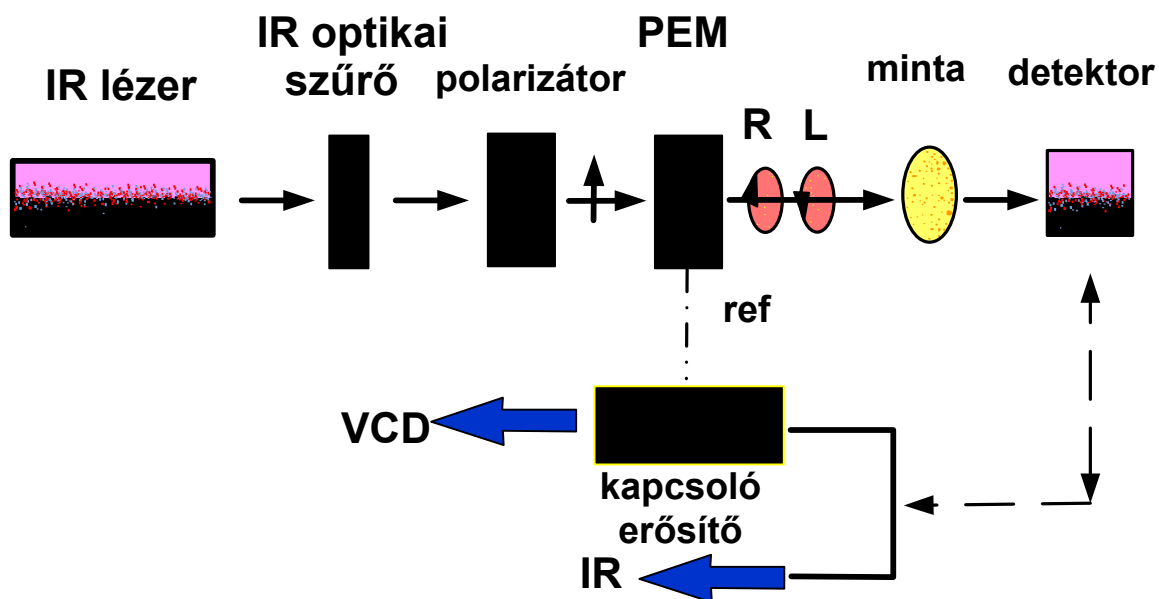
A VCD az infravörös fény cirkuláris dikroizmusa, az L és R abszorbanciák különbsége, ezt a 12.9. összefüggés, és a **89. ábra** magyarázza.



89. ábra

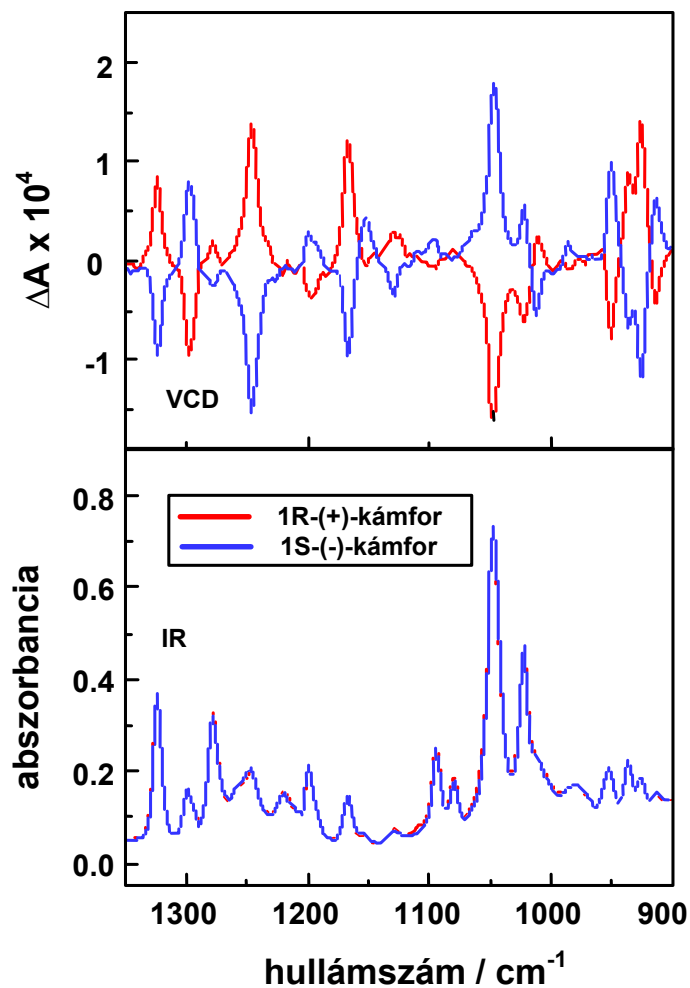
$$\Delta A = A_L - A_R \quad (12.9)$$

A **90. ábra** egy VCD műszer blokkvázlatát mutatja be. A PEM *fotoelasztikus modulátor* (részletesen l. 13.7. pont). Anyaga olyan kristály, amely nyújtásra és nyomásra is kettőtörővé válik. Megfelelő frekvenciával rezgetve a polarizált fény síkját (kissé) modulálja. Itt PEM a ZnSe kristály. A referencia jel kapcsolóerősítő (LIA, lock-in amplifier) referencia jelével rezgetik ezt a kristályt. A mintában a polarizált fény jobbra és balra forgató cirkulárisan polarizált komponensekre bomlik. A detektor jele részben a LIA-ra kerül és a VCD jelet adja, részben a normális infravörös szinképet kapjuk. R és L cirkulátor kristályok, amelyek jobbra (R), illetve balra (L) forgó polarizációjú fényt állítanak elő.



90. ábra

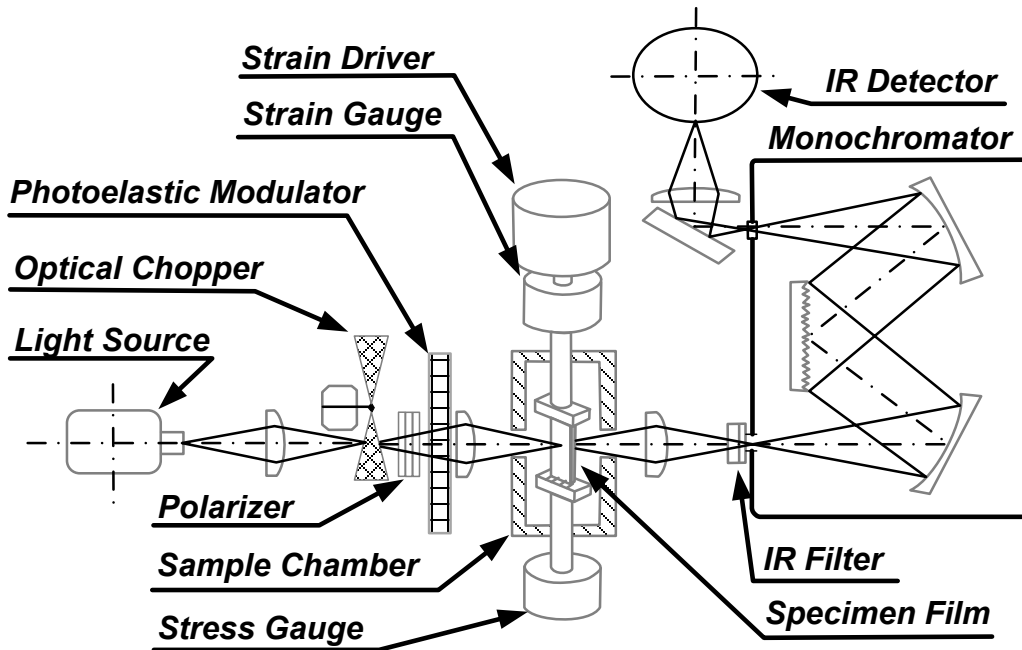
A 91. ábra a kámfor VCD és IR színeképét mutatja. A piros a 1R-(+)-kámfor, a kék görbe a 1S-(-)-kámfor VCD színeképe.



91. ábra

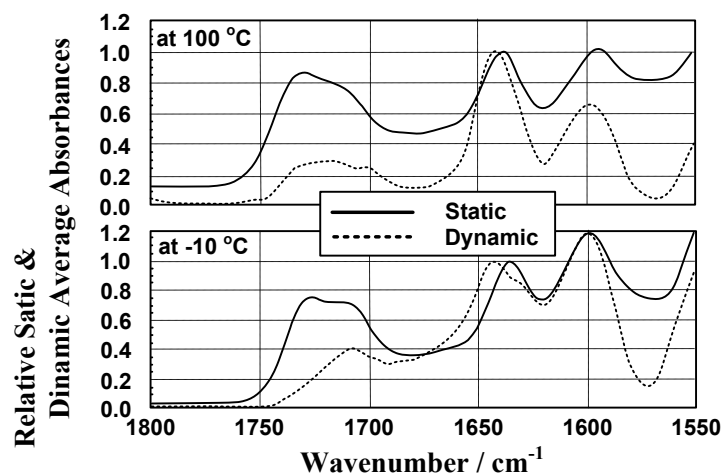
12.1.6. Dinamikus infravörös spektroszkópia

A dinamikus infravörös spektroszkópia lényege, hogy polimer fóliákban nyújtás hatására a polimer szálak elrendeződnek, és ezáltal elfordítják a poláris fény síkját. Ha királis centrumok is jelen vannak, akkor a VCD jelensége is megfigyelhető a nyújtás, a nyújtóerő függvényében. A **92. ábra** elrendezésén VCD műszer van kombinálva fólianyújtó műszerrel. A fényforrás fényét fényszaggatón, polarizátoron és fotoelasztikus modulátoron át képezik le a mintára. A minta (specimen) által átérésztett fényt egy lencse IR szűrőre képezi le. Itt lép be a fény a monokromátorba (10.1.4. pont), majd innen kilépve a detektorra jut. A mintafilm a feszítő és az alap idom között feszül, a feszítést egy hajtómotorral lehet vezérelni.



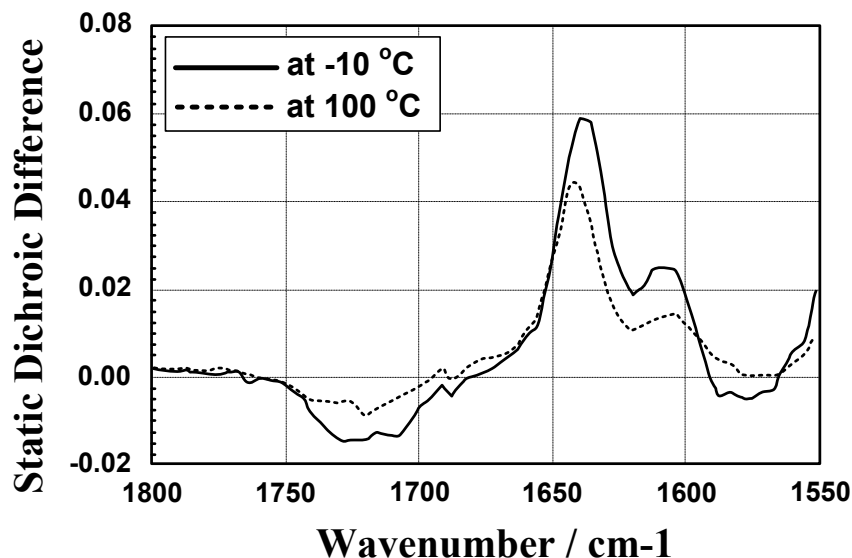
92. ábra

A **93. ábra** spektrogrammokon két eltérő hőmérsékleten a poli(uretán-karbamid) kopolimer sztatikus (nem nyújtott) és dinamikus (átlagos nyújtási) infravörös spektrumának részlete látható. Mind a hőmérséklet, mind a nyújtás hatása jól megfigyelhető.



93. ábra

A következő, **94. ábra** ugyanezen polimer VCD spektrumának érdekes részletét mutatja a hőmérséklet függvényében.

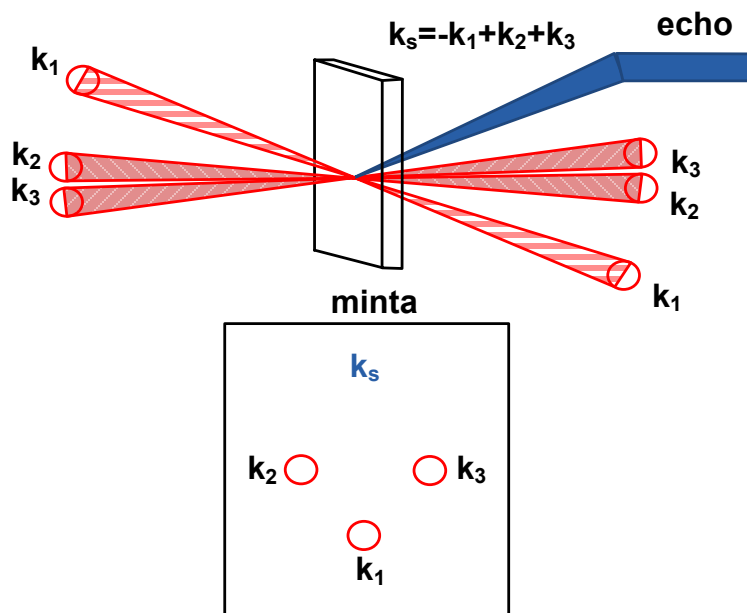


94. ábra

12.1.7. Kétdimenziós (2D) infravörös spektroszkópia

A 2D IR spektroszkópia az időfelbontásos spektroszkópián (12.1.1 pont) alapul. A molekulát nagyenergiájú, ps vagy néhány száz fs időtartamú infravörös lézerpulzussal sugározzák be. A gerjesztett állapotok lecsengését detektálják. Két ilyen független folyamatot hoznak létre, és ezek korrelációját vizsgálják.

A mérés előtt a vizsgált rendszer termikus egyensúlyban van. A mérés kivitelezéséhez három lézerpulzus szükséges. Frekvenciájuk a vizsgált átmenetre van hangolva, és irányukat a fázisillesztés (l. 12.25 és 12.26 egyenletek) szabja meg. A rövid ideig tartó impulzusok a Heisenberg-féle határozatlansági törvény szerint kiszélesednek, így a nominálisnál szélesebb frekvenciasávban hatnak.



95. ábra

Technikailag a kétdimenziós infravörös spektrumok mérése 3+1 lézer impulzusból áll (**95. ábra**). A folyamat eredményeként emisszió is jelentkezik (echo).

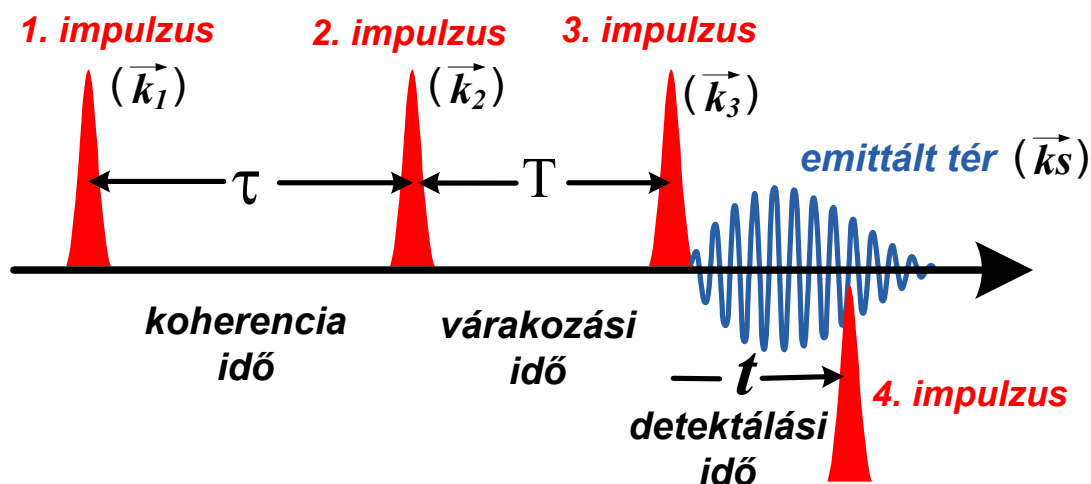
Az *első lézerimpulzus*, a pumpa impulzus (a fázisillesztésnek megfelelő irányú \vec{k}_1 hullámvektor) a molekulákat olyan koherens állapotba gerjeszti, amelynek hullámfüggvénye a $v=0$ és $v=1$ állapotok lineárkombinációja. Az ilyen állapot u.n. nem-klasszikus állapot, amely csak a kvantumelektrodinamika módszereivel (Nobel-díj, 2005) írható le. Ez a behatás azt eredményezi, hogy a molekula indukált dipólusmomentumának fázisa oszcillál az alapállapot frekvenciáján. Azonban ez az állapot hamar lecseng, és ennek időfüggését mérik. Ezt a jelenséget szabad indukciós lecsengésnek (free induction decay, FID, lásd NMR) nevezzük.

A *második lézerimpulzus* (\vec{k}_2 hullámvektor) során a molekulák vagy a $v=0$ vagy a $v=1$ „populációs” állapotba kerülnek, attól függően, hogy a pulzus érkezésekor éppen melyik állapotban voltak az oszcilláció során. Ennek során *spektrum diffúzió* (a frekvencia változása, ugrása) következhet be. Ez annak a következménye, hogy közben a kristályban, vagy a folyadékokban dinamikus mozgás miatt szerkezeti változások lépnek fel. Az intra- és intermolekuláris kölcsönhatások változhatnak, például folyadékokban a hidrogénkötések felszakadhatnak, újak keletkezhetnek. Ezek a rezgési módok frekvenciáinak változását eredményezik.

A *harmadik lézerimpulzus*, a próba impulzus (\vec{k}_3 hullámvektor) a molekulákat újra koherens állapotba gerjeszti, vagy a $v=0$ és a $v=1$ állapotok, vagy a $v=1$ és $v=2$ állapotok lineárkombinációjába. Ebből az állapotból szintén hamar bekövetkezik a lecsengés. Eközben a rendszer fényt emittál ($\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, vibrációs echo),

Az echo jelet az eredeti impulzussal („lokális oszcillátor”) heterodin módon keverik (optikai mixerrel). Ennek eredménye a két jel különbsége, ez a hasznos jel, (fázis illesztett), illetve egy másik jel, amikor a két jel nincs fázisban.

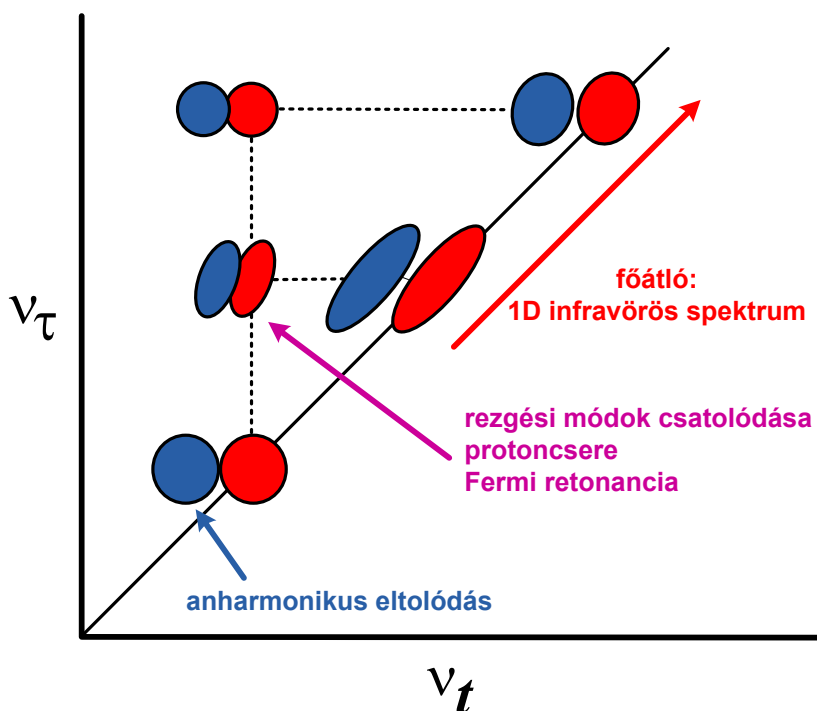
A teljes folyamat a **96. ábra** alapján figyelhető meg.



96. ábra

A τ idő alatt mért lecsengési görbét Fourier transzformálják, így kapjuk az $v(\tau)$ függvényt. A t idő alatt mért lecsengési görbe Fourier transzformáltja az $\omega(t)$ függvény. Mivel a T várakozási idő alatt a rendszerben lényeges változások következhetnek be, a két függvény nem azonos. Sőt, $v(t)$ a T függvényében változik. Ha T állandó, akkor kapjuk a 2D IR spektrumot, ahol $v(\tau)$

az abszcissza, és $\nu(t)$ az ordináta, fordítva is ábrázolják. $\nu(\tau)$ független a várakozási időtől. A 2D IR spektroszkópiában az energiával arányos mennyiséget (frekvencia vagy hullámszám) néha ω -val jelölik.

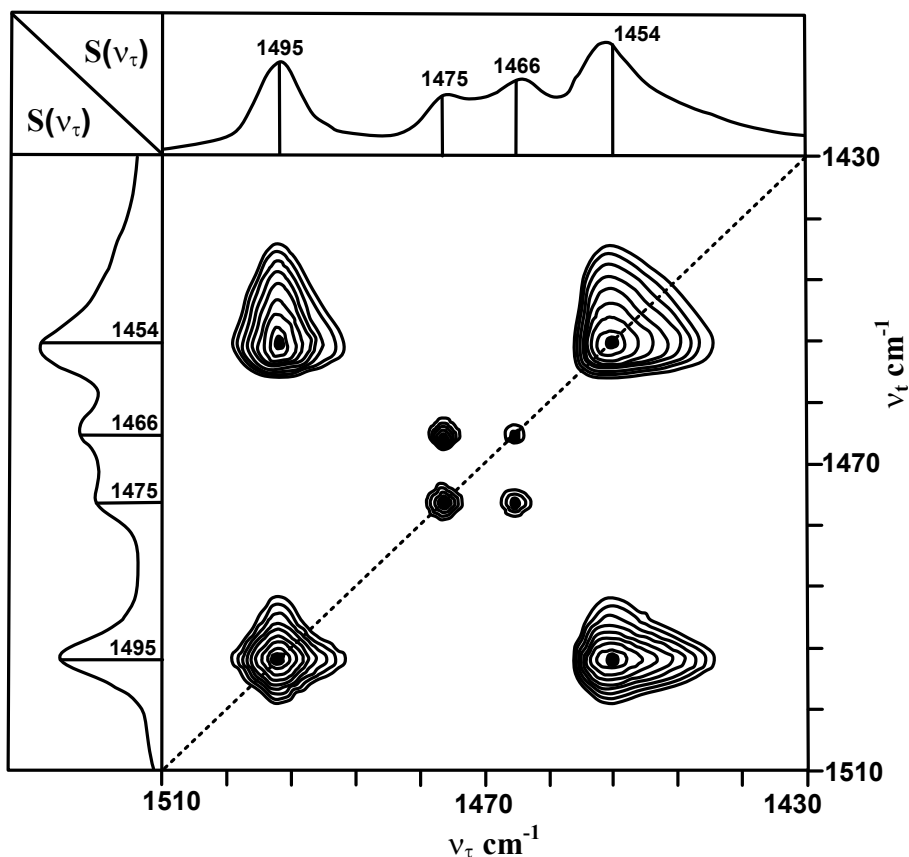


97. ábra

A **97. ábra** 2D IR modell spektrum. Az átló alatti háromszög az átló felettinek a tükörképe. Az 1D IR spektrumot az átló metszi ki. A nem diagonális foltok a T idő alatti változást mutatják. Ne felejtjük el, hogy itt nagyon rövid, az állapotok élettartamával összemérhető, vagy még rövidebb időtartamúak az impulzusok, a várakozási idők is ennek az időtartamnak legfeljebb néhányszorosai. Ezért következhet be az, hogy az anharmonicitás is megjelenhet az $\nu=2 \rightarrow \nu=1$ átmenet formájában (emisszió), ez a fődiagonálhoz közel, az alaprezgés közelében jelenik meg. Az egyéb kölcsönhatások, mint a rezgési módok csatolásai, a Fermi rezonancia (5.2. pont) a főátlótól messzebb jelennek meg.

A továbbiakban a 2D IR spektroszkópia két alkalmazását mutatjuk be

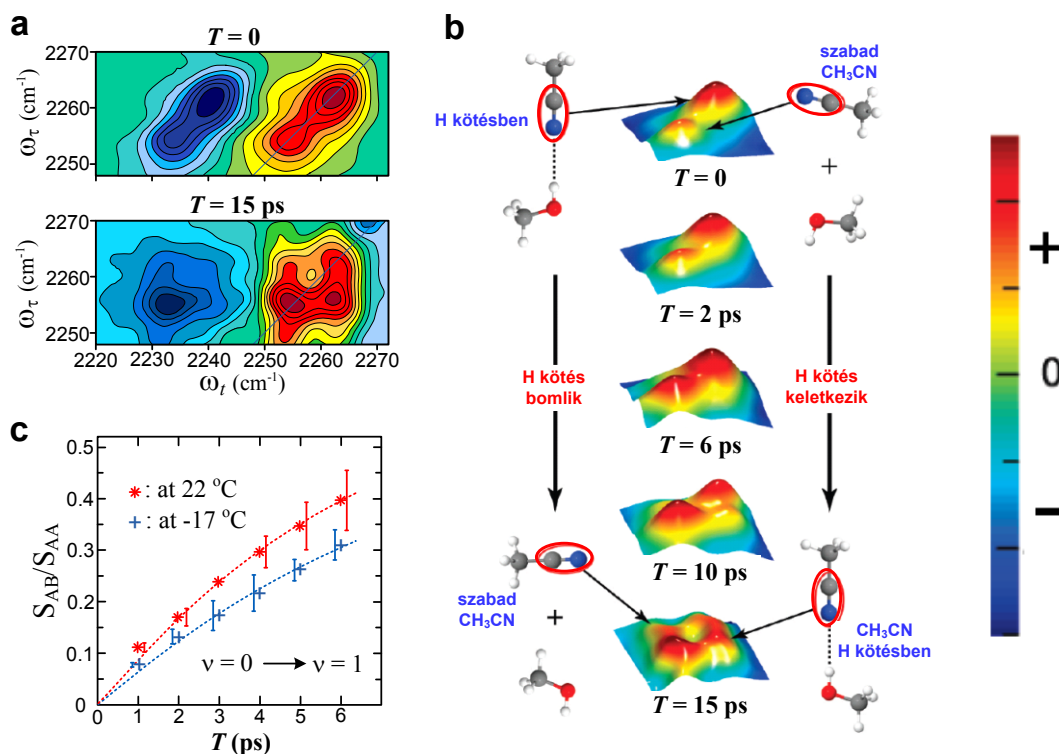
Az első egy polietilén-polisztirol elegy 2D spektruma (**98. ábra**). A ν_τ és a ν_t színeképek kereszteffektusa jól látható. Az 1454 és 1495 cm^{-1} -nél megjelenő erős sávok kölcsönhatása (nem diagonális csúcs) a polisztirol két rezgési módjának jelentős kölcsönhatására utal. Hasonló kölcsönhatás figyelhető meg a polietilén 1466 és 1475 cm^{-1} -nél jelentkező CH_2 deformációs sávjai között, bár a sávok intenzitása, és így kölcsönhatásuk is gyengébb. Az ábrán a sávintenzitás S-sel van jelölve.



98. ábra

A második, a **99. ábra**, oldatbeli dinamikus mozgást mutat be. Ezt a T várakozási idő függvényében lehet vizsgálni. A minta acetonitril metanolos oldatban. Mivel a mérőrendszer kimenő jelei, mint láttuk, egy referencia jelhez vannak viszonyítva, pozitív és negatív jelek is előfordulnak (l. az intenzitás skálát az **99. ábra** jobb oldalán). Az ábrán láthatjuk az időskála nagyságrendjét, mennyi idő alatt alakul ki vagy bomlik el egy hidrogénkötés. Az ábrán ez acetonitril hidrogénkötéseinek változásain figyelhető meg (15ps). Ilyen sebességű változásokat NMR-rel nem lehet kimutatni.

Az *a* ábrán a teljes 2D spektrumok egy-egy része részlete látszik, a ferde vonal a teljes ábra átlója. 15 ps alatt jelentős változás következett a 2D spektrumban. A *b* ábra a kötés felbomlását és új kötés keletkezését mutatja be 3D ábrákon, -17 °C-on. A *c* ábrán az effektus hőmérséklet- és várakozási idő függését látjuk a kölcsönhatási csúcs (S_{AB}) és a diagonális csúcs (S_{AA}) intenzitások aránya alapján



99. ábra

Látjuk tehát, hogy a 2D IR spektroszkópia bár meglehetősen bonyolult módszer, lehetőséget ad az infravörös színeképek mélyebb értelmezésére, és az anyagban végbemenő dinamikus mozgások megfigyelésére, ezzel elősegítve elsősorban a folyadékok szerkezetének jobb megismerését.

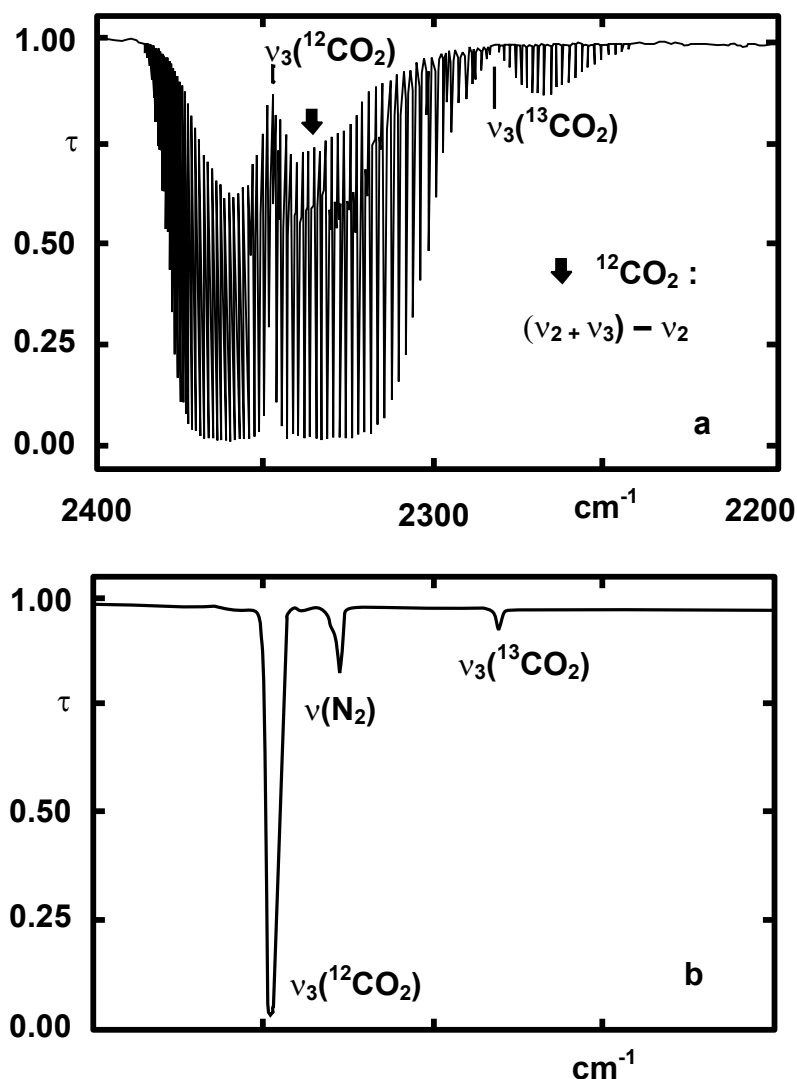
12.1.8. Mérések alacsony hőmérsékleteken

A hőmérséklet csökkenésével a molekulák forgási állapotainak betöltöttsége csökken, a szilárd fázisú libráció (lengés) lecsökken, ezért a szobahőmérsékleten átfedő sávok szétválnak, a sávok félértékszélessége lecsökken.

Az ilyen mérésekhez szükséges küvetkék olyan berendezésbe kerülnek, amelyet folyékony nitrogénnel (esetleg folyékony héliummal) hűtenek, és mérik ennek hőmérsékletét. Cél szerű a folyékony nitrogént enyhén melegíteni, mivel ezzel keverést idézünk elő. Így a keletkező buborékok könnyen távozhatnak. Maga a mintát tartalmazó küvetta evakuált térbe kerül, amelynek a küvettához hasonlóan az IR fényt áteresztő ablakai (általában KBr) vannak. Ezeket a külső ablakokat enyhén melegíteni kell, hogy a páralecsapódást elkerüljük.

A mélyhőmérsékletű mérések fontos módszere a *mátrixizolációs (MI) technika*. Ennek célja az izolált molekula infravörös színeképekének mérése. Ehhez az szükséges, hogy a mintát gázfázisba tudjuk vinni. A mintát nagy (500-1000-szeres) hígításban elkeverjük az infravörösben áteresztő gázzal (argon, xenon, kripton, esetleg nitrogén). A mintát hűtött KBr ablakra vezetjük, amelyre a minta rácsapódik. A vizsgált anyag beemelődik a fagyott nemesgáz kristályrácsába. A nagy hígítás miatt az egyes mintamolekulák egymástól izoláltak. A mintát a tartóval együtt hélium-kriosztátban kb. 10 K-re hűtjük, majd elkészítjük a felvételt. A mérés maga sem egyszerű, nagyvákuum és nagy tisztaság szükséges hozzá.

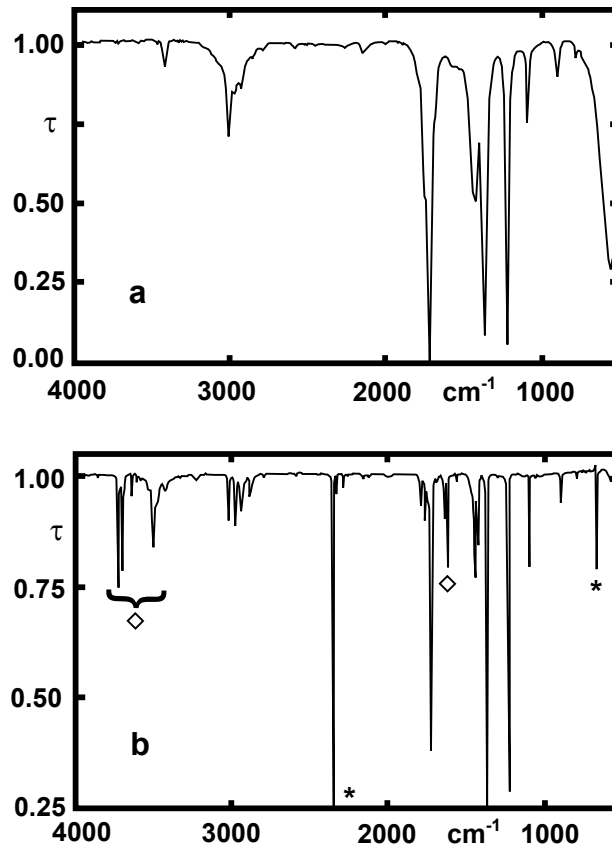
Óvatos felmelegítésnél diffúziós és aggregációs folyamatok figyelhetők meg. Hirtelen lehűtéssel rövid élettartamú molekulák szinképét is mérni lehet. A módszer alkalmas kismennyiségű szennyező kimutatására is (pl. légszennyezések).



100. ábra

A **100. ábra** a szén-dioxid infravörös szinképének részletét mutatja gázállapotban. Ezen az ábrán a $^{13}\text{CO}_2$ gyenge ν_3 sávja is megfigyelhető. Érdekes, hogy az MI spektrumban (**100. ábra**) megjelent a szennyező nitrogén infravörös szinképe is: a nitrogén N-N vegyértékrezgésének sávja 2327 cm^{-1} -nél (ez megegyezik a nitrogén gáz Raman szinképben megjelenő sávjának helyével). Mivel az N_2 molekulának nincs dipólusmomentuma, megjelenése az infravörös szinképben tiltott. Megjelenése azzal magyarázható, hogy a kristályos nemesgáz mátrixban kristályhibák vannak, és ezek nem egyformán hatnak a két nitrogén atomra.

A **101. ábra** az aceton folyadékállapotú (a) és MI (b) infravörös spektrumát mutatja. A két ábrát összehasonlítva jól megfigyelhető a sávoknak a hűtéssel való keskenyedése. Az átfedő CH vegyértékrezgések ($3000\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$) egyenként megjelennek. Ugyanakkor az MI szinképben a szennyezőkre jellemző sávok is megjelentek (\diamond : víz, *: CO_2 sávjai).

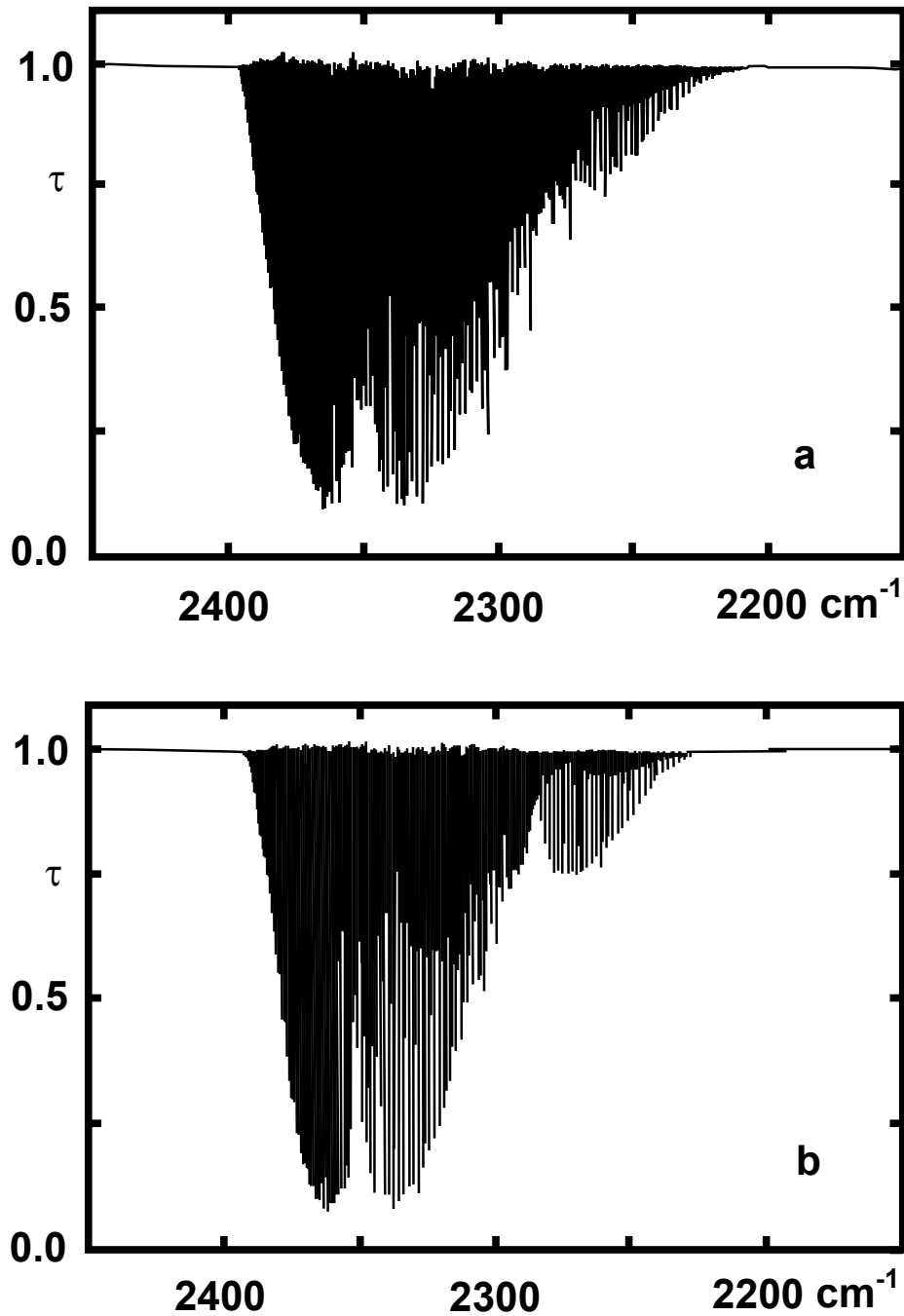


101. ábra

12.1.9. Mérések magas hőmérsékleteken

Emelve a hőmérsékletet a molekulák kinetikus energiája nő, de emellett a magasabb energiaszintek betöltöttsége is nő. Gázfázisban ez úgy jelentkezik, hogy a nagyobb forgási kvantumszámokhoz tartozó szintek is benépesülnek: a sávrendszer kiszélesedik. Észlelhető a P és R ágak maximumhelyeinek eltolódása is. A forró sávok is megjelennek (5.4. pont)

A **102. ábra** a szén-dioxid ν_3 vegyértékrezgési sávját mutatja 200 °C-on, míg a b. ábrán 25 °C-on. A mérések körülményei a hőmérsékletet kivéve azonosak. Az ábrán a kisebb hullámszámoknál látható sáv a $\nu=1 \rightarrow 2$ átmenet megfelelő sávjának P ága. Az R ágot elfedi a $0 \rightarrow 1$ átmenet sávrendszerének P ága.



102. ábra

Vizsgálják az infravörös színeképek hőmérséklet függését is. Ezzel fázisátmeneteket, reakciókinetikai problémákat lehet felderíteni.

Az emissziós infravörös színeképben megjelenő forró sávok észlelése fontos a csillagászatban is csillagködök magas hőmérséklete miatt (l. 12.1.2. pont).

12.1.10. Mérések nagy nyomásokon

A nagynyomású mérések legnagyobb problémája az optikai anyag, a kűvettaablak anyagának kiválasztása. A legtöbb szokásos kűvettaablak anyaga nagyobb nyomásokon megfolyik. A zafir a $400\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ tartományban jól átereszt, de csak mérsékelt nyomásokon.

A legjobb optikai anyag a gyémánt. A nagynyomású mérésekre alkalmazott *gyémántküvetta* ablakai 0,6-1,2 mm átmérőjűek (10.1.5. pont), 16 GPa nyomásig használhatók, a 200-4000 cm^{-1} hullámszám tartományban. Ez a küvetta alacsony hőmérsékleten is használható, 2 K hőmérsékletig.

A gyémánt nyomásálló tulajdonságát kihasználják arra, hogy kiküszöböljék a a KBr-os pasztillázást. Az ilyen cella néhány mm átmérőjű ablakai közé tesszük a mintát. A küvetta összerakva közvetlenül helyezhetjük a présbe. A nyomás alatt a minta megfolyik, és szép infravörös színeképet kapunk nehezen pasztillázható anyagokról is.

Az infravörös színekép sávjai nyomás alatt szélesednek. Elsősorban gázokat és szilárd mintákat vizsgálnak. Az ásványok nyomás alatti viselkedésének vizsgálata a geológusok számára érdekes: a Föld mélyebb rétegeiben nagy nyomás uralkodik. A gázok nyomás alatti emissziós színeképei elsősorban a csillagászokat érdeklik.

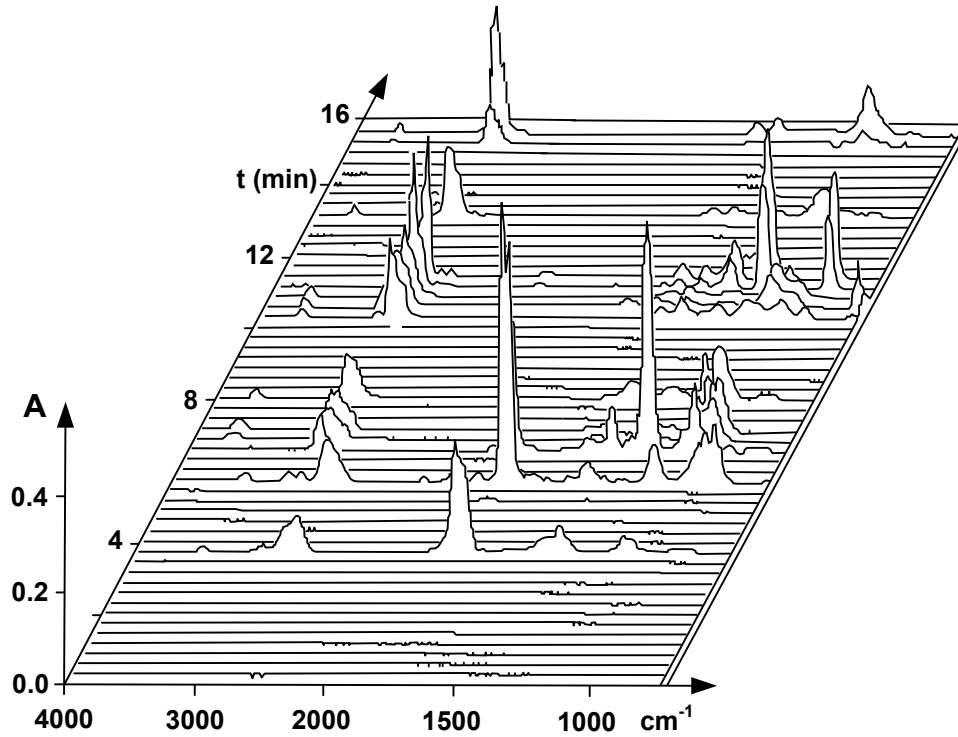
12.1.11. Az infravörös spektroszkópiával kapcsolt eljárások

Ezek olyan módszerek, amelyekben az infravörös spektroszkópiát időben lezajló folyamatokban keletkező anyagok folyamatos elemzésére alkalmazzák.

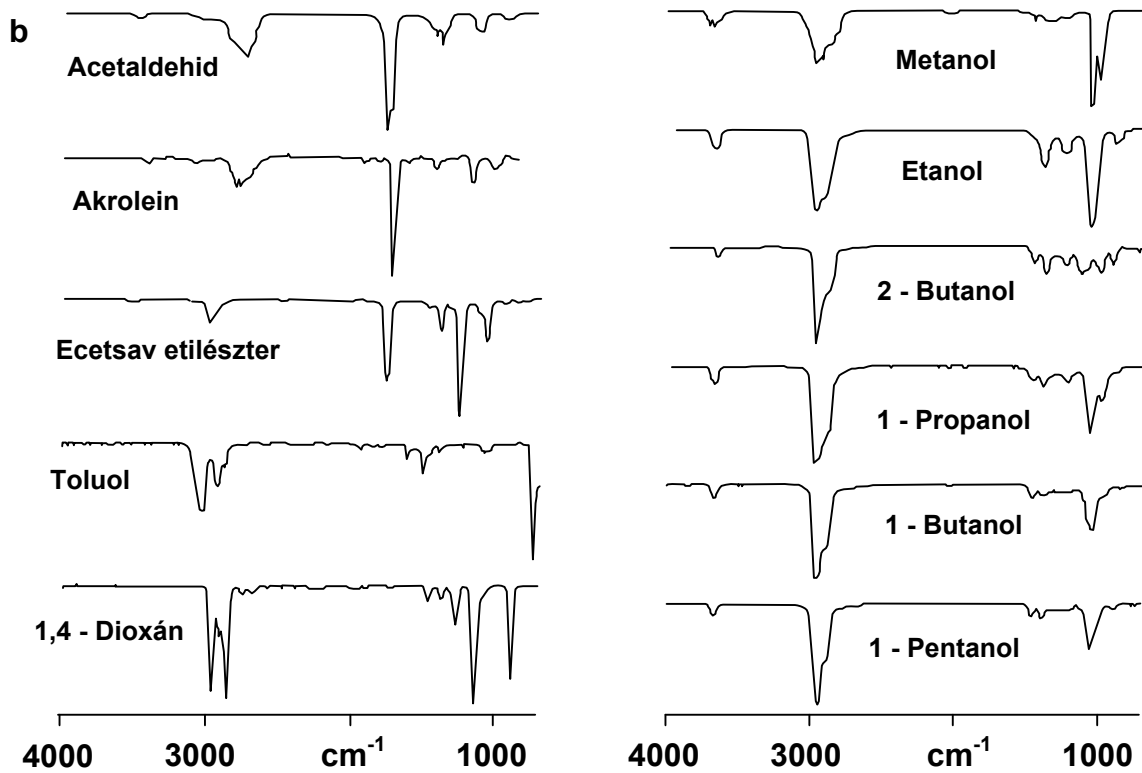
Ilyen folyamatok elsősorban a különféle kromatográfiai módszerek, de pirolitikus bomlások, termogravimetriás bomlások termékeinek vizsgálatára is alkalmasak.

A *GC-IR* módszer lehet off-line, de inkább az on-line módszert alkalmazzák. Utóbbi esetben a minta közvetlenül kerül a kistérfogatú átömlő küvettaába. Lényeges a gyors mérés és az érzékeny, kis zajú detektor. A mérés során teljes színeképeket mérünk, viszonylag kis felbontással, de lehetőség van arra, hogy a mérés folyamán bizonyos, egyes anyagokra jellemző hullámszámokon az intenzitást a képernyőn időben figyelemmel kísérhessük. Így kapjuk a *kemigramokat*. Az adatokat időben feldolgozva háromdimenziós ábrákat kapunk. A **103. ábra** egy ilyen GC-IR színeképet mutat be a szétválasztott komponensek infravörös színeképével együtt. A kemigramok az azonos hullámszámhoz tartozó A-t metszetek. A **104. ábra** a szétválasztott komponensek IR színeképeit mutatja.

A nagynyomású (HPLC) és a szuperkritikus folyadékkromatográfia (SFC) eredményeinek elemzéséhez nagyon kis térfogatú folyadékküvetta szükségesek. A rétegvastagság 2-3 mm, a küvettaablak átmérője 3-4 mm, a teljes aktív térfogat 20-40 μl . A szuperkritikus elválasztáshoz alkalmazott szén-dioxid széles tartományban átereszt az IR tartományban, ezért nem nagyon zavar. A reverz fázisú folyadékkromatográfiában alkalmazott poláris folyadékok (víz is) zavaróak, megfelelő küvettaablak szükséges. Ezek nagy törésmutatója miatt viszont az alapvonalon interferencia jelenhet meg (mint a 10.2. ábrán). Célszerűbb ilyenkor az ATR technika alkalmazása (13. fejezet). Hasonló módon reflexiós méréseket kell használnunk a vékonyréteg kromatogramok értékelésére is.



103. ábra



104. ábra

12.1.12. Speciális infravörös spektrométerek

Ezek általában kis szériában vagy házilagos kivitelben készülő műszerek.

Az Hadamard spektrométer

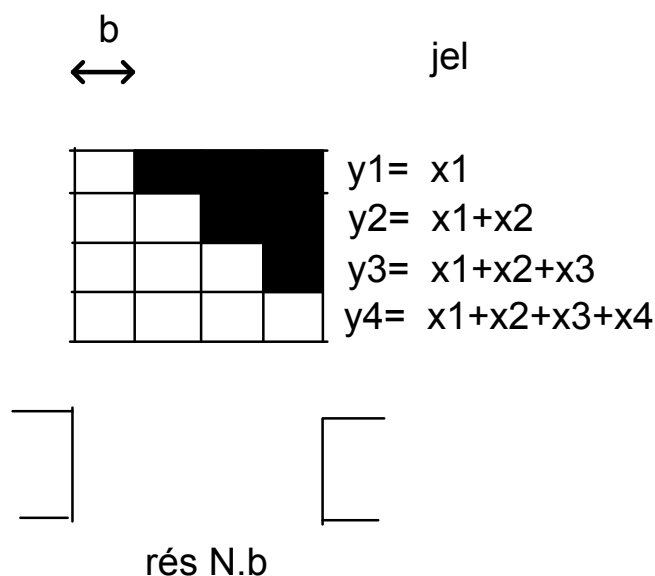
A módosított Hadamard mátrix olyan mátrix, amelynek elemei 1 vagy 0 értékűek. A mátrix sorai ezeknek ciklikus permutációi. Az első sort vagy jobbra, vagy balra léptetjük. Példák:

jobbra léptetéssel: balra léptetéssel:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

A gyakorlatban ezt az elvet oly módon alkalmazzák, hogy a mintán áthaladt és monokromátorral felbontott fényt széles résen bocsátják át. Ez egy lécs, amely N darab programozható folyadékkristály egységből áll. Az egységek vagy átteresztik a fényt, vagy nem. A rés a teljes mérési tartománynak felel meg, ezen jut át a teljes átteresztett spektrum. Ha egy elem szélessége b, akkor a rés N.b széles. A lécs megfelelően programozva az egymás utáni jelek (x) egymásból való lineárkombinációjával kapjuk a színek elemait (Hadamard tranzformáció). Általában legalább 1024, még inkább 2048 elemre osztják a mérési tartományt.

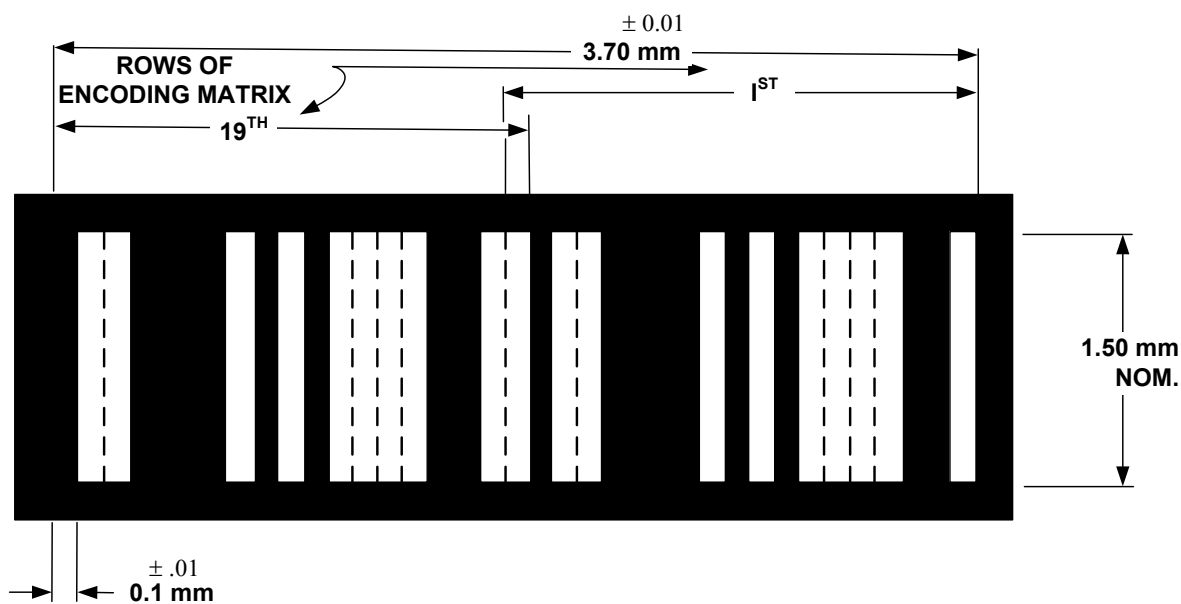
A **105. ábra** modelljén N=4 elemből álló egyszerű, lineáris (nem Hadamard típusú) résen mutatjuk be a spektrométer működési elvét. Itt például $x_3=y_3-y_2$. A színek az x_i elemekből áll.



105. ábra

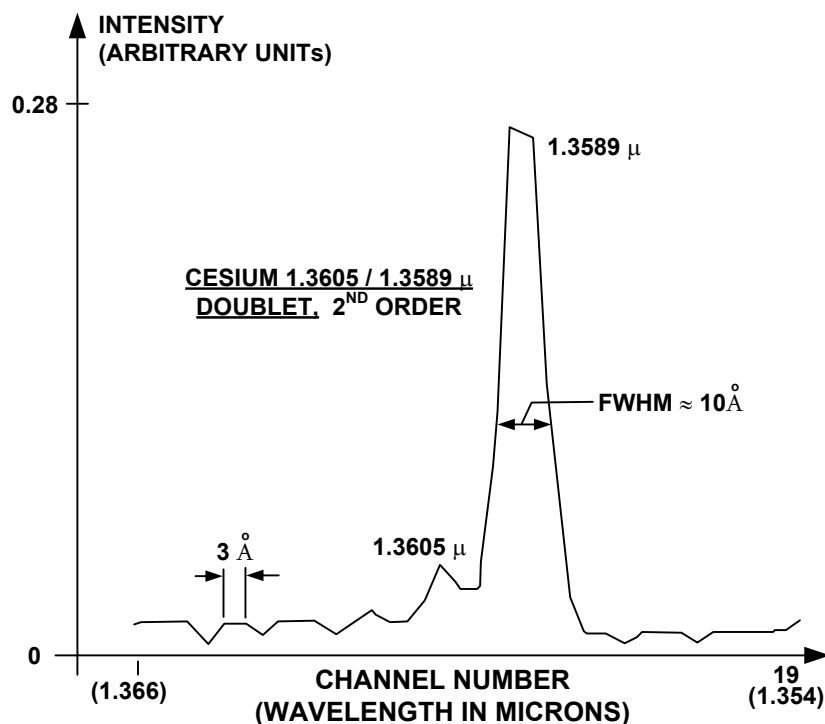
Ezzel nő a fényerő (multiplex előny, 10.1.4. pont). A műszer előnye, hogy nem tartalmaz mozgó alkatrészt.

A **106. ábra** 19 nyílású, házi készítésű Hadamard kódoló maszkot mutat be. Jól megfigyelhetők a méretek.



106. ábra

A **107. ábra** az ezzel a Hadamard spektrométerrel mért spektrum részlet látható, a kadmium közeli infravörös színekének egyik sávja (7359 cm^{-1}) a $7386\text{-}7321 \text{ cm}^{-1}$ intervallumban (az abszcissa millimikron egységekben van megadva).

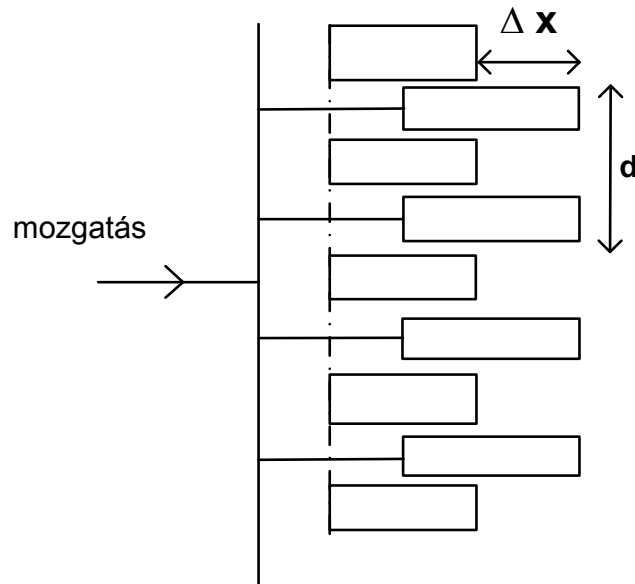


107. ábra

Lamella rács spektrométer

Nagyon kis hullámszámok ($3 - 70 \text{ cm}^{-1}$) mérésére alkalmas. Jobb fényerejű ezen a területen, mint az FT spektrométerek. Alapelve: egy fix rácshoz képest mozgatják egy másik rács elemeit (**108. ábra**). A két rács között a változó útkülönbség Δx , a rácsállandó d . Az

útkülönbség változásával interferogramot kapunk, amelynek Fourier transzformáltja adja az infravörös színeképet. A rácsállandó 1 cm, a rács lemezei fémből készülnek. A mozgatót léptető motor végzi.

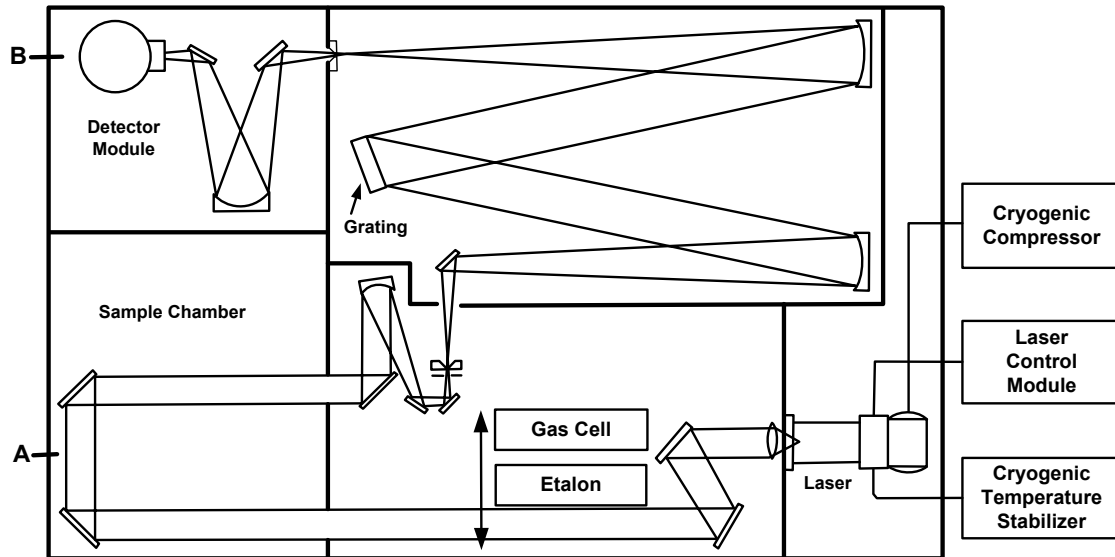


108. ábra

Hangolással működő infravörös spektrométer

A fényforrások mélyhűtött félvezető lézertiódák (PbSSe), melyek változó összetételűek, sorozatot alkotnak. Egy-egy lézertiódával legfeljebb 2-3 cm^{-1} tartományban lehet mérni. A hangolást a lézertióda hőmérsékletének vagy a ráadott áram nagyságának változtatásával érik el. Mivel a dióda lézer rezonátor, több módusa is aktív lehet. Ezeket optikai ráccsal választják el egymástól (109. ábra). A komplett spektrométer több ezer lézertiódát tartalmazhat, de a valóságban sokra egyszerre nincs szükség. Ennek az igen nagy felbontás az oka. A műszergyárban gyártott spektrométer felbontása 10^{-5} cm^{-1} , de egyedi gyártmányként készült $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ felbontású műszer is.

Szén-dioxidot, szén-monoxidot, ammóniát használnak kalibrálásra. Ge lapot alkalmaznak etalonként, hangolásra. Ezzel $\pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$ pontosság érhető el.



109. ábra

12.2. A Raman spektroszkópia módszerei

A Raman effektus speciális módszerei közül csak azokkal foglalkozunk, amelyek nem kötődnek a felületek rezgési spektroszkópiájához. Az itt ismertetettek szinte valamennyien nem-lineáris módszerek, és gyakran egynél több lézerre van szükség a méréshez.

A konkrét mérésekhez szükséges berendezések rendkívül bonyolultak és drágák. Az optikai eszközöknél a rezgésmentes elhelyezés, a pontos és állítható elrendezés, a fény irányát változtató, azt késleltető alkatrészek kiváló minőségűek. A fényforrások stabilak és jól reprodukálhatók. A rendszer megtervezése és a mérések kivitelezése is nagy felkészültséget igényel.

12.2.1. A nem-lineáris effektusokról általában

Ha nagy az elektromos térerősség, akkor a 8.1. összefüggésnek megfelelően magasabbrendű tagok is megjelennek a 8.6. összefüggésben, és

$$\Delta \mathbf{p} = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha}_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \mathbf{E} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta} \mathbf{E} \circ \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial Q_i} \right)_0 \mathbf{E} \circ \mathbf{E} + \dots \quad (12.10)$$

Itt $\boldsymbol{\beta}$ háromindexes tenzor. A 12.10. egyenlet jobb oldali következő tagjában már a $\boldsymbol{\gamma}$ négyindexes tenzor is szerepel. Ezek a többindexes tenzorok hiperpolarizálhatóságok. Ha csak a 12.10.-ben szereplő tagokkal számolunk, akkor mivel mind Q_i , mind \mathbf{E} sorba fejthető $Q_i \omega_i$ szerint, \mathbf{E} x és y komponse ω_1 szerint periódikus (z a fény haladási iránya):

$$\Delta \mathbf{p} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}_x E_{x,0}^2 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}_x E_{x,0}^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^w \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}_x}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i,0} E_{x,0}^2 \{ \cos(\omega_i t) + \cos[(2\omega_1 - \omega_i)t] + \cos[(2\omega_1 + \omega_i)t] \} \quad (12.11)$$

ahol β_x a β_{xxx} , a β_{xyy} és a β_{xxz} tenzorelemek átlaga. Itt az első tag állandó, a második tag hiper Rayleigh szórás, a harmadik tag emisszió, a negyedik tag hiper Raman (Stokes) szórás, az ötödik tag hiper anti-Stokes szórás.

Ha két különböző frekvenciájú lézert használunk a gerjesztésre ($\omega_1 > \omega_2$), akkor

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x,0} [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)] \\ E_y &= E_{y,0} [\sin(\omega_1 t)] - \sin(\omega_2 t) \\ E_z &= 0 \end{aligned} \quad (12.12)$$

Ekkor a színekben a következő frekvenciák jelennek meg:

hiper Rayleigh-szórás: $2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2$

infravörös emisszió: ω_i

hiper Raman-szórás: $2\omega_1 - \omega_i, 2\omega_2 - \omega_i, 2\omega_1 + \omega_i, 2\omega_2 + \omega_i, \omega_1 - \omega_2 - \omega_i, \omega_1 - \omega_2 + \omega_i, \omega_1 + \omega_2 - \omega_i, \omega_1 + \omega_2 + \omega_i$

A megfelelő sávok megjelenése a szimmetria szerinti kiválasztási szabályoktól függ:

$$\Gamma_p = \Gamma_\beta \cdot \Gamma_E \cdot \Gamma_E \quad (12.14)$$

A C_{2v} pontcsoport szerint

A_1 $\beta_{xxz}, \beta_{yyz}, \beta_{zxx}, \beta_{zyy}, \beta_{yzy}, \beta_{zzz}$

A_2 $\beta_{yxz}, \beta_{xyz}, \beta_{zxy}$

B_1 $\beta_{xxx}, \beta_{yxy}, \beta_{zxx}, \beta_{xyy}, \beta_{xzz}$

B_2 $\beta_{yxx}, \beta_{xyy}, \beta_{yyy}, \beta_{zyz}, \beta_{yzz}$

Az itt leírtak szerint megy végbe a hiper Raman effektus, az érdekes sávok tetszés szerinti k pozitív egész szám esetében $k\nu_1 \pm \nu_i$ frekvenciánál jelennek meg.

12.2.2. A stimulált Raman effektus

Igen nagy teljesítményű impulzusüzemű lézert alkalmazva gerjesztésre, az alábbi folyamat játszódik le, ha

$$2h\nu_1 = h\nu_S + h\nu_{AS} \quad (12.15)$$

ahol S a Stokes, AS az anti-Stokes sávokra utal. Itt

$$\begin{aligned} \nu_S &= \nu_1 - \nu_i && \text{abszorpció} \\ \nu_{AS} &= \nu_1 + \nu_i && \text{emisszió} \end{aligned} \quad (12.16)$$

A színekben a lineáris effektusokhoz képest jelentős változások állnak elő. Sokkal kevesebb sáv jelenik meg, de ezek intenzitása nagyon megnő. Ennek a jelenségnek az az oka, hogy a nagy térerősség bizonyos átmenetknél megnöveli a gerjesztett szint betöltöttségét olyan mértékben, hogy inverz populáció áll elő, és lézereffektus következik be. Az ezekhez az

átmenetekhez tartozó S és AS sávok nagyon megerősödnek, nagy ν_S és ν_{AS} fotonsűrűség jön létre. Ez a fotonsűrűség összemérhető a gerjesztő fény fotonsűrűségével.

A kiválasztási szabályok harmadrendű tenzor (γ) szerintiek. Ennek megfelelően nagyon hasonlóak a klasszikus Raman effektuséhoz.

A gerjesztett rezgési állapotok élettartamának mérése

A stimulált Raman effektus alkalmas arra, hogy gerjesztett rezgési állapotok élettartamát mérjük. A mérés lényege az, hogy nagyteljesítményű (giant pulse) pumpalézer (ν_1 frekvencia) rövid, az állapot élettartamánál jóval rövidebb idejű impulzusával gerjesztjük a molekula rezgési módjait. Ezután más frekvenciájú (ν_2 frekvencia), a stimulált effektust nem kiváltó próbálézerrel rövid időközönként kisteljesítményű rövid impulzusokat bocsátunk a mintára. Ez kölcsönhatásba lép a mintával, és a gerjesztett állapotú molekulák koncentrációjával arányos $\nu_2 + \nu_i$ frekvenciájú normális anti-Stokes sugárzást vált ki. Változtatva a pumpa és a próba impulzusok között eltelt időt megkapjuk a gerjesztett állapot relaxációjának (lecsengésének) megfelelő görbét, amelyből a közepes élettartam kiszámítható.

12.2.3. A koherens anti-Stokes Raman szórás

Két lézerrel gerjesztett jelenség. Az egyik (ν_1) frekvenciája rögzített, a másikat (ν_2) változtatjuk, $\nu_1 > \nu_2$. A két nagyteljesítményű impulzuslézer együttesen nagy gerjesztett szinti populációt tud létrehozni, ha frekvenciáik különbsége megegyezik a minta valamelyik rezgési módjának frekvenciájával:

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_i \quad (12.17)$$

Ez stimulált effektus, a két lézer hajtja meg. A fotonok az alábbi folyamatok szerint keverednek:

$$\nu_1 \rightarrow \nu_2 + \nu_i \quad (12.18)$$

$$\nu_1 + \nu_i \rightarrow \nu_A \quad (12.19)$$

$$\nu_2 \rightarrow \nu_C + \nu_i \quad (12.20)$$

$$\nu_2 + \nu_i \rightarrow \nu_1 \quad (12.21)$$

Vegyük észre, hogy itt

$$\nu_A = 2\nu_1 - \nu_2 \quad (12.22)$$

$$\text{és} \quad \nu_C = 2\nu_2 - \nu_1 \quad (12.23)$$

(hiper-Raman effektus, 12.2.1. pont). A teljes folyamat

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_A + \nu_C \quad (12.24)$$

Figyelve a 12.18 – 12.21 folyamatokra ν_i közbülső termék. ν_A az anti-Stokes, ν_C a Stokes foton frekvenciája. Mindkét emittált sugárzás koherens. Itt az anti-Stokes effektus a CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering), a Stokes a CSRS (coherent Stokes Raman scattering). A CSRS sugárzást nagyon gyakran elfedi a fluoreszcens sugárzás. Ezért a gyakorlatban a CARS használata terjedt el.

A CARS intenzitás négyzetesen arányos a koncentrációval (a folyamatban ν_i kétszer szerepel a jobb oldalon), a jelenség kiváltásához két ν_1 és egy ν_2 foton szükséges.

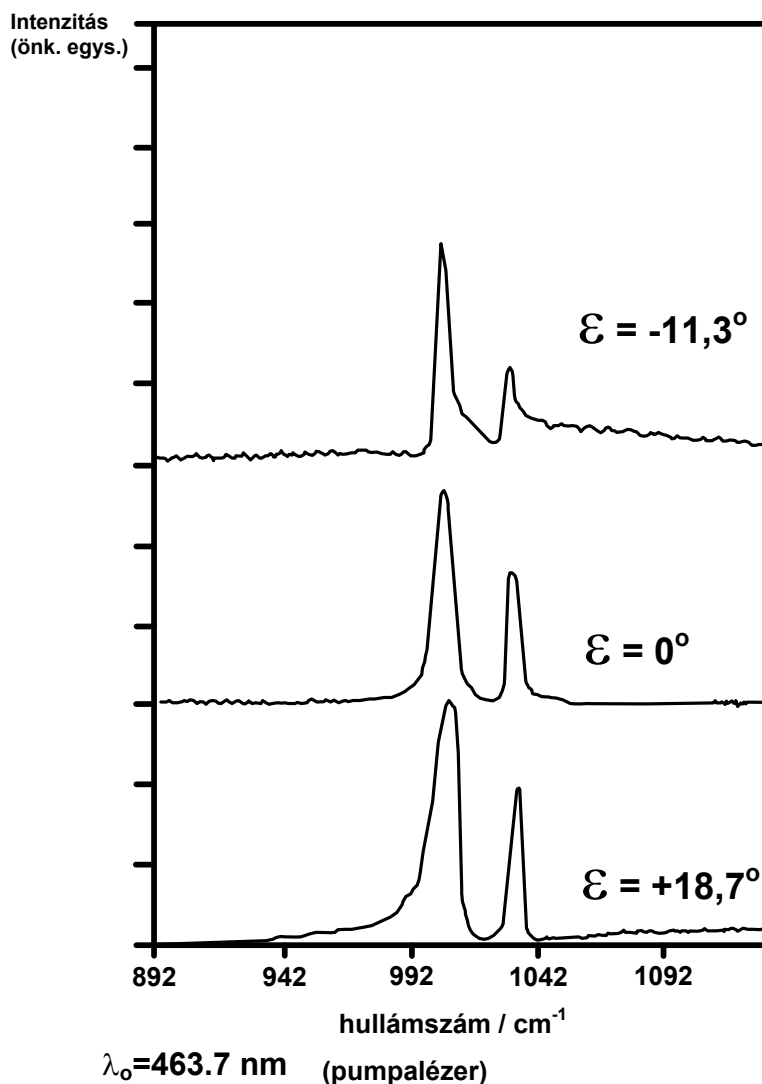
Mivel a CARS koherens, fáziskapcsolat van a rezgő tér polarizált hullámai között. A gerjesztendő molekulát elérő hullámokra a minta törésmutatója különböző (n_1 illetve n_2). Ezért az előálló hullámhossz különbség (c a fény vákuumbeli sebessége):

$$\lambda_{diff} = \frac{c}{n_1\nu_1 - n_2\nu_2} \quad (12.25)$$

A probléma az, hogy a fény az anyagba belépve már nincs kötve a belépő sugárzáshoz, hanem a rá vonatkozó törésmutató (n_{diff}) és a saját frekvenciájának megfelelően terjed tova az anyagban. Ennek megfelelően a hullámhossza

$$\lambda'_{diff} = \frac{c}{n_{diff}(\nu_1 - \nu_2)} \quad (12.26)$$

Ezáltal fáziseltolódás keletkezik. Ezt *fázisillesztéssel* kell megoldani. Ennek egyik megoldása az, hogy a két gerjesztő fénysugarat nem párhuzamosan, hanem kis szöget bezárva vezetik a mintához. A **110. ábra** a két sugár bezárta szög (ϵ) hatását mutatja be a toluol spektrumára.



110. ábra

12.2.4. Az inverz Raman effektus

Ezt a módszert pontosabban Raman erősítési és gyengítési (gain and loss) spektroszkópiának hívják.

Legyen adva két nem nagy teljesítményű lézer, ν_1 és ν_2 frekvenciával. Ha

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_i \quad (12.27)$$

azaz ν_i frekvenciájú fény emittálódik, akkor a 12.19-12.21 folyamatok nem mennek végbe, nincs CARS effektus. A folyamat eredménye az, hogy a ν_1 rögzített frekvenciájú, u.n. pumpalézer fotonjai egy részének frekvenciája ν_i -vel csökken a változtatható frekvenciájú próbalezer ν_2 frekvenciájára. Ennek az az eredménye, hogy a próbalezer frekvenciáján az intenzitás nő (erősítés), míg a pumpalézer frekvenciáján az intenzitás csökken (gyengítés). A két emittált fénysugarat optikai rács segítségével elválasztják. Aszerint, hogy melyik sugárzást detektálják, beszélnek erősítési, illetve gyengítési Raman spektroszkópiáról.

A folyamat lineáris függvénye mindkét lézer intenzitásának, koncentrációfüggése is lineáris. Mivel a sugárzás koherens, el lehet választani az együtt jelentkező inkoherens fluoreszcenciától. Itt a háttér nem intenzív, ezért nem zavaró. Ugyancsak előnyös, hogy nincs szükség fázisillesztésre.

A mérést úgy végzik, hogy előbb pumpalézer impulzussal besugározzák a mintát, majd adott idő múlva próbaleézer impulzust adnak a mintára. Nagyon pontos térbeli elhelyezés kell, mert igen rövid időtartamokról van szó. 1 ps időtartam 0,3 mm távolságnak felel meg. A kétdimenziós IR spektroszkópia is ebben a tartományban végzi a méréseket (12.1.7. pont). Ma már fs nagyságrendben is dolgoznak (Ahmed Zewail, Nobel-díj).

12.2.5. Magasabbrendű Raman színeképek

Ez az összefoglaló neve azoknak a jelenségeknek, amelyekhez kettőnél több lézer szükséges. Angol nevük: higher order Raman spectral excitation studies, HORSES. A lehetséges kombinációk száma hatalmas. Lásd a 12.2.1. pontot.

12.2.6. A rezonancia Raman effektus

Ha a gerjesztő fény frekvenciája egybeesik valamilyen elektronátmenet frekvenciájával, akkor a Raman színekép teljesen megváltozik. Az elektronátmenet ugyanis hat a molekula polarizálhatóságára. A polarizálhatósági tenzor az ilyen esetekben már nem szimmetrikus.

A nem szimmetrikus tenzor felbontható három tenzor összegére:

$$\alpha = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_{xx} - a & \frac{\alpha_{xy} + \alpha_{yx}}{2} & \frac{\alpha_{xz} + \alpha_{zx}}{2} \\ \frac{\alpha_{yx} + \alpha_{xy}}{2} & \alpha_{yy} - a & \frac{\alpha_{yz} + \alpha_{zy}}{2} \\ \frac{\alpha_{zx} + \alpha_{xz}}{2} & \frac{\alpha_{zy} + \alpha_{yz}}{2} & \alpha_{zz} - a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \frac{\alpha_{xy} - \alpha_{yx}}{2} & \frac{\alpha_{xz} - \alpha_{zx}}{2} \\ \frac{\alpha_{yx} - \alpha_{xy}}{2} & 0 & \frac{\alpha_{yz} - \alpha_{zy}}{2} \\ \frac{\alpha_{zx} - \alpha_{xz}}{2} & \frac{\alpha_{zy} - \alpha_{yz}}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

(12.28)

Az első tag izotróp szórás. A második tag anizotróp szórás. E kettő összege a klasszikus polarizálhatósági tenzor, a harmadik tag antiszimmetrikus tenzor. A polarizálhatósági tenzor invariánsai itt az alábbiak a 8.20 összefüggések helyett. Az átlagos polarizálhatóság:

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (12.29a)$$

Az átlagos polarizálhatóság 8.20a kifejezése tehát nem változott. Az anizotrópia 8.20b kifejezése így változott meg:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + \frac{3}{2} [(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2] \right\} \quad (12.29b)$$

A 12.28 egyenlet jobb oldali harmadik, antiszimmetrikus tenzor tagjából újabb invariáns állítható elő:

$$\delta^2 = \frac{3}{4} [(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2] \quad (12.29c)$$

Könnyen belátható, hogy ez az utóbbi invariáns szimmetrikus tenzor esetében nulla.

Szabad forgás esetében az antiszimmetrikus tenzor hozzájárulása az intenzitáshoz

$$\left\langle \left(\frac{\alpha_{xy} - \alpha_{yx}}{2} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\alpha_{xz} - \alpha_{zx}}{2} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\alpha_{yz} - \alpha_{zy}}{2} \right)^2 \right\rangle = \frac{\alpha \delta^2}{9} \quad (12.30)$$

A $\langle \rangle$ zárójelpár időbeli átlagolást jelöl. A depolarizációs arányok így változnak. A 8.23. összefüggés helyett

$$\rho = \frac{3\gamma'^2 + 5\delta'^2}{45a'^2 + 4\gamma'^2} \quad (12.31)$$

és

$$\rho_0 = \frac{6\gamma'^2 + 5\delta'^2}{15a'^2 + 7\gamma'^2 + 5\delta'^2} \quad (12.32)$$

Az elektronátmenet gerjesztése tehát befolyásolja mind a sávok intenzitását, mind a polarizációs viszonyokat. Új sávok, felhangok keletkezhetnek. Az intenzitások nagyságrendekkel nőhetnek a normális Raman színekben észleltekhöz képest. A rezonancia Raman effektus lineáris effektus.

12.2.7. Raman optikai aktivitás

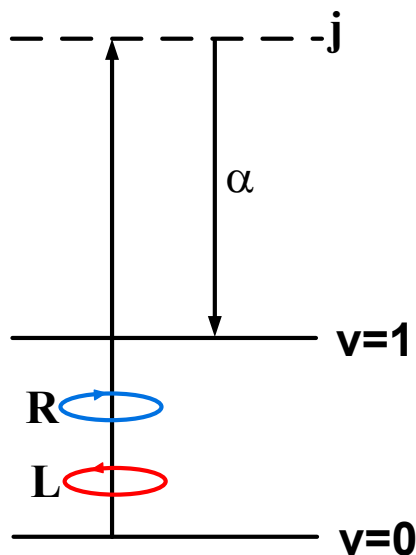
A Raman optikai aktivitás (ROA) lényegesen többértű, mint a vibrációs cirkuláris dikroizmus. Ennek az az oka, hogy mind a gerjesztő (iniciálól=I), mind a szórt (S) sugárzás lehet jobbra (R) és balra (L) cirkulárisan poláris. A cirkulárisan poláris fény *cirkulátorral* állítható elő. Ez olyan kristály, amely természetes kettőtörő (optikai antipódok). Az optikai tengelyekhez képest megfelelő irányban csiszolva a síkban poláris fényből cirkulárisan poláris fényt állít elő.

A lehetőségek:

1. ICP-ROA: a gerjesztő fény R vagy L polarizált, és a kettő intenzitásának különbségét mérjük:

$$\Delta I_{\alpha}(\tilde{\nu}) = I_{\alpha}^R(\tilde{\nu}) - I_{\alpha}^L(\tilde{\nu}) \quad (12.33)$$

A mechanizmust a **111. ábra** mutatja:



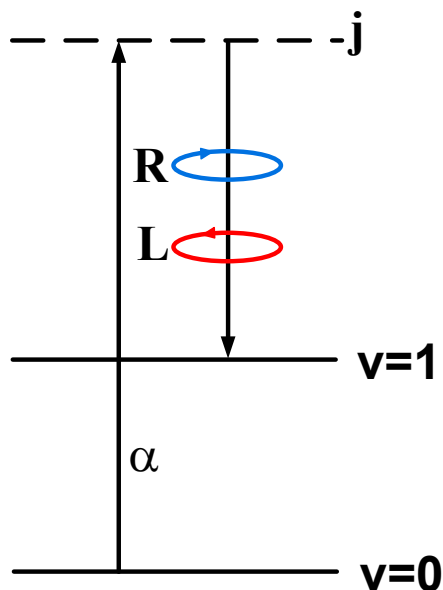
111. ábra

A gerjesztő fény a j „virtuális” szintre gerjeszt (a szintkülönbségnek megfelelő gerjesztő foton abszorbeálódik), majd ezután a $v=1$ rezgési szint alakul ki, és a szintkülönbségnek megfelelő foton emittálódik (Stokes vonal a színekben).

2. SCP-ROA. A szórt fényből az L illetve az R cirkulárisan poláris fényt vizsgáljuk, a gerjesztő fény nem cirkulárisan poláris:

$$\Delta I^{\alpha}(\tilde{\nu}) = I_R^{\alpha}(\tilde{\nu}) - I_L^{\alpha}(\tilde{\nu}) \quad (12.34)$$

A mechanizmust a **112. ábra** mutatja:

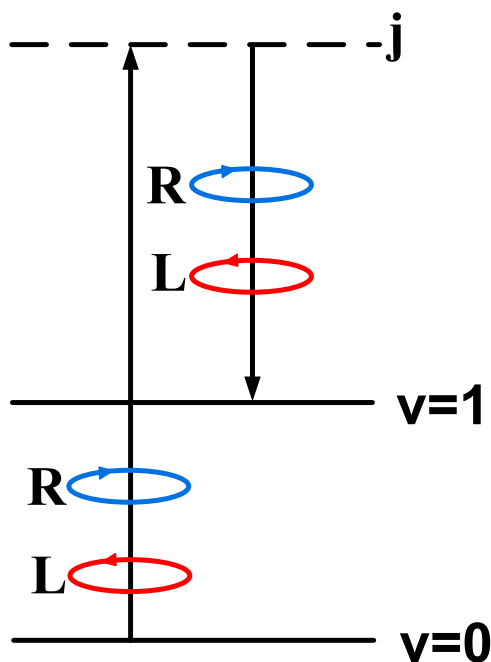


112. ábra

3. DCP₁-ROA. A következő lehetőség az, hogy mind a gerjesztő, mind a szórt sugárzás polarizált, és az L gerjesztő + L szórt sugárzás intenzitásából vonjuk le az R gerjesztő + R szórt sugárzás intenzitását:

$$\Delta I_I(\tilde{\nu}) = I_R^R(\tilde{\nu}) - I_L^L(\tilde{\nu}) \quad (12.35)$$

A gerjesztés mechanizmusát mutatja a 113. ábra:

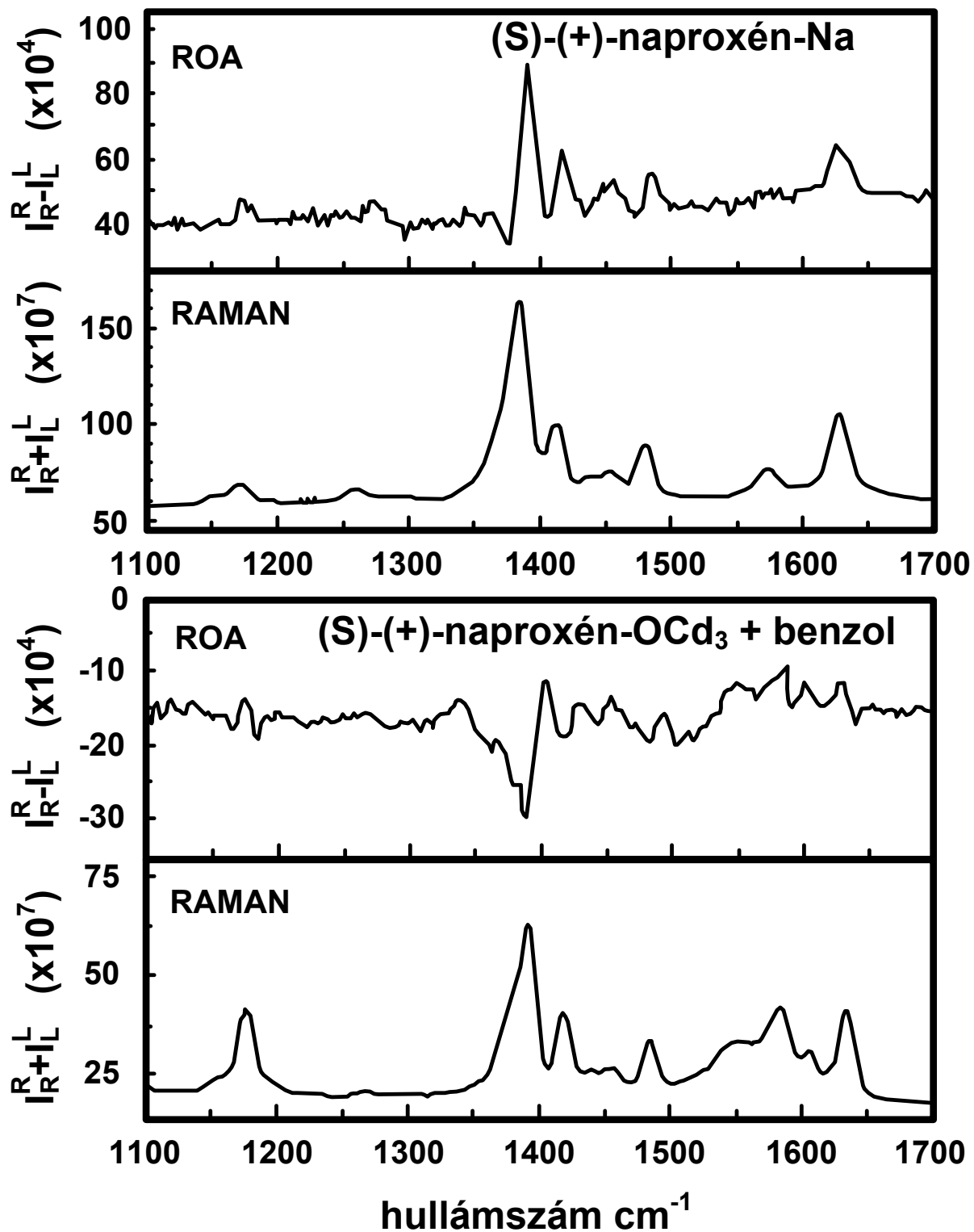


113. ábra

4. DCP_{II}-ROA. A **113. ábra** lehetőségeiből aszimmetrikusan is lehet választani, azaz az L és R cirkulárisan poláris fényeket is kombinálhatjuk:

$$\Delta I_{II}(\tilde{\nu}) = I_L^R(\tilde{\nu}) - I_R^L(\tilde{\nu}) \quad (12.36)$$

A **114. ábra** egy bonyolult szerves vegyület, a naproxén nátrium sója optikai izomerjeinek Raman és DCP_I-ROA színekéit mutatja be. A felső ábrák: S-(-)-naproxén nátriumsó DCP_I-ROA és Raman színeképe. Az alsó ábrák: S-(+)-naproxén-O-CD₃ (+ benzol) DCP_{II}-ROA és Raman színeképe. Jól látható a Raman színeképek hasonlósága és a DCP színeképek sávjainak ellentétes iránya. A naproxén 6-metoxi-2-naftalin-(α -metil)ecetsav.



114. ábra

13. FELÜLETEK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIÁJA

Ez a fejezet azokkal a rezgési spektroszkópiai módszerekkel foglalkozik, amelyekkel felületeket, illetve a rajtuk adszorbeált anyagokat lehet vizsgálni. Többségük a gáz-szilárd határfelületek vizsgálatára alkalmas, néhányukat a szilárd-folyadék határfelületek tulajdonságainak felderítésére lehet használni.

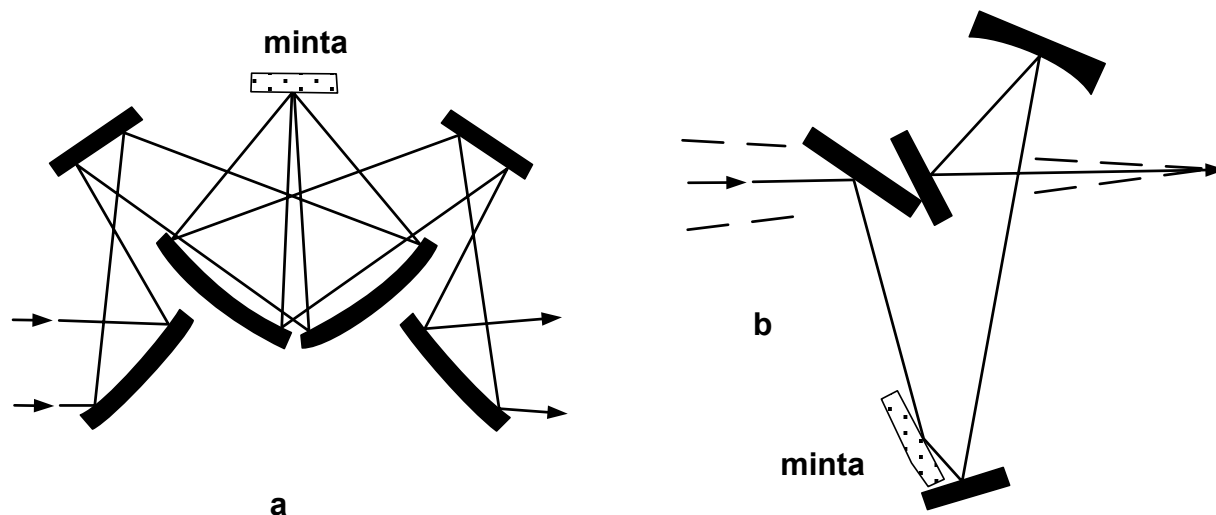
A legtöbb módszer a fény felületekről való visszaverődésén alapul, de van olyan is, amelyik a fény áteresztésének segítségével ad felvilágosítást az adszorbátumról és az adszorbensről.

13.1. A fény reflexiója

A fény reflexióját felületekről *külső reflexiónak* nevezzük, ha a fény a gázfázisból érkezik és oda verődik is vissza. A *belső reflexió* két kondenzált fázis közös határán következik be.

Külső reflexió

A reflexiót *spekulárisnak* (Fresnel-féle reflexiónak) nevezzük, ha a visszaverő felület tükör simaságú. Az ilyen reflexió követi a geometriai optika törvényeit, azaz a beesési szög és a visszaverődési szög egyenlő, a beeső fény, a visszavert fény és a beesési merőleges ugyanabban a síkban van. A **115. ábra** a spekuláris reflexió mérését mutatja be. Az a. ábra rögzített beesési szöggel mérő berendezés optikai vázlatát, míg a b. ábrán látható műszerrel változtatható a beesési szög.



115. ábra

A nem-síma felületről történő visszaverődés a *diffúz reflexió*, amely a spekuláris reflexiónál lényegesen bonyolultabb jelenség. Ebben az egyszerű spekuláris reflexió mellett szerepe van számos effektusnak, többek között a többszörös reflexiónak, az abszorpciónak és a szórásnak is. Az ilyen reflexiónak nincs határozott iránya. A reflektáló felület lehet durva, de lehet por is.

Belső reflexió

A geometriai optika szerint a reflexió abszolút, azaz a reflektált fény nem hatol be a reflektáló rétegbe. A fizikai optika szerint azonban a reflektálandó fény behatol a reflektáló rétegbe, amely szelektíven abszorbeál a fényből. Ehhez komplex törésmutatót kell definiálnunk (a komplex mennyiséget a „sapka” jelöli:

$$\hat{n}(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + jk(\tilde{\nu}) \quad (13.1)$$

ahol n a törésmutató, j az imaginárius egység, k az abszorpciós index:

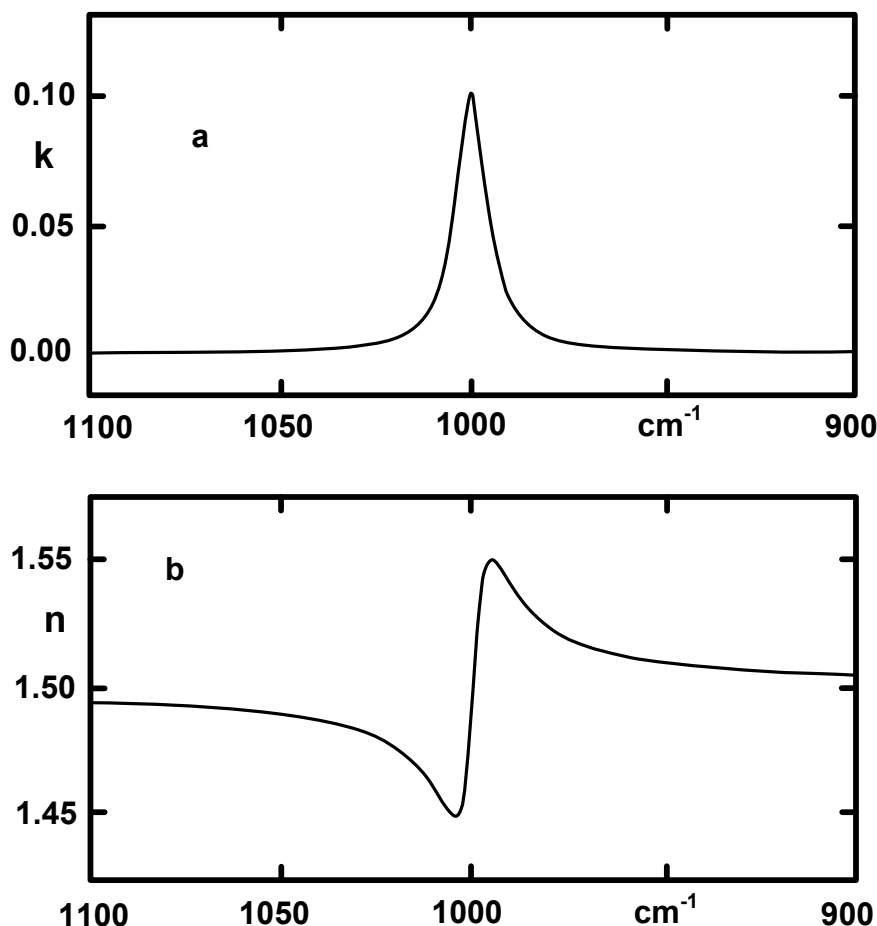
$$k(\tilde{\nu}) = \frac{\alpha'(\tilde{\nu})}{4\pi\tilde{\nu}} \quad \alpha' = \alpha\zeta \ln 10 \quad (13.2)$$

Itt α' a minta abszorpciós koefficiense, α a moláris abszorpciós koefficiens, ζ a kémiai koncentráció (ha oldat). A **116. ábra** az abszorpciós index (a) és a törésmutató (b) hullámszám függését ábrázolja adott sávra. Az abszorpciós index függvény alakja a sáv környezetében, az $\frac{1}{2}$ index a sáv félértékszélességét jelöli:

$$k(\tilde{\nu}) = \frac{k_0 (\tilde{\nu}_{1/2})^2}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + (\tilde{\nu}_{1/2})^2} \quad (13.3)$$

A nulla index a sáv maximum helyére vonatkozik. A törésmutató ennek megfelelő hullámszám függése pedig

$$n(\tilde{\nu}) = n_0 - \frac{k_0 (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \tilde{\nu}_{1/2}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + (\tilde{\nu}_{1/2})^2} \quad (13.4)$$



116. ábra

13.2. Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia

A módszer nevét szokásosan a DRIFT betűszóval (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) rövidítik.

A diffúz reflexió, amint szó volt róla, bonyolult, összetett folyamat. Részt vesz benne abszorpció, áteresztés, belső reflexió, spekuláris reflexió, többszörös reflexió, és szórás.

A világszerte „Restrahlen”-nek („visszasugárzás”-nak) nevezett effektus a reflexióval ellentétes értelmű sávokat eredményez üveges és kristályos felületek esetében. Az ok: reabszorpció. A restrahlen effektust úgy minimalizálhatjuk, hogy a megőrölt mintát örölt nem-abszorbeáló anyagokkal hígítjuk. Ilyen anyagok a KBr, a KCl, a Si vagy a Ge. A hígítás 1:20 nagyságrendű, azaz elég jelentős hígításra van szükség. Ilyen esetekben a fény mélyebben behatol a mintába.

A mért színeképek nem igazán hasonlítanak a transzmisszióban vagy abszorpcióban mért színeképekre. Ennek oka az abszorpció és a reemisszió. A *Kubelka-Munk* egyenlet korrigálja a végtelen mély (a gyakorlatban legalább 3 mm mély) rétegeken mért DRIFT színeképeket olyan jellegű színeképekre, amelyeket normál abszorpcióban mérnénk:

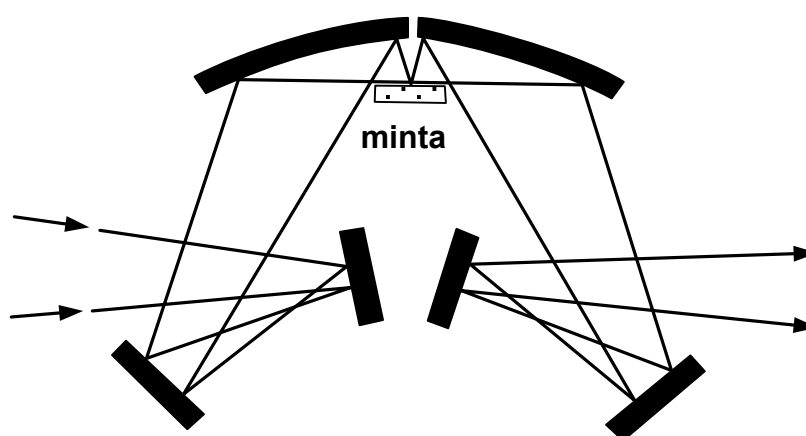
$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (13.5)$$

ahol R_∞ a végtelen réteg reflexiója, K az u.n. abszorpciós modul, S a szórási modul. S -ről feltételezzük, hogy állandó, míg

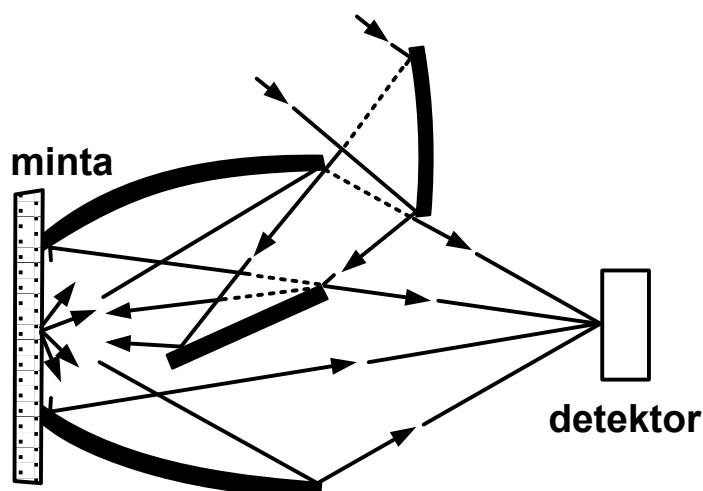
$$K = 2\alpha \quad (13.6)$$

ahol α az abszorpciós koefficiens. A Fourier transzformációs infravörös spektrométerek számítógépeinek szoftver csomagjában megtalálható a Kubelka-Munk egyenlet szerinti korrekció lehetősége.

A **117. ábra** vázlatán egyszerű DRIFT feltét optikai vázlata látható, a **118. ábra** olyan DRIFT egység optikai vázlatát mutatja, amellyel nagy felületen levő kisméretű mintákról is lehet színekpet készíteni.

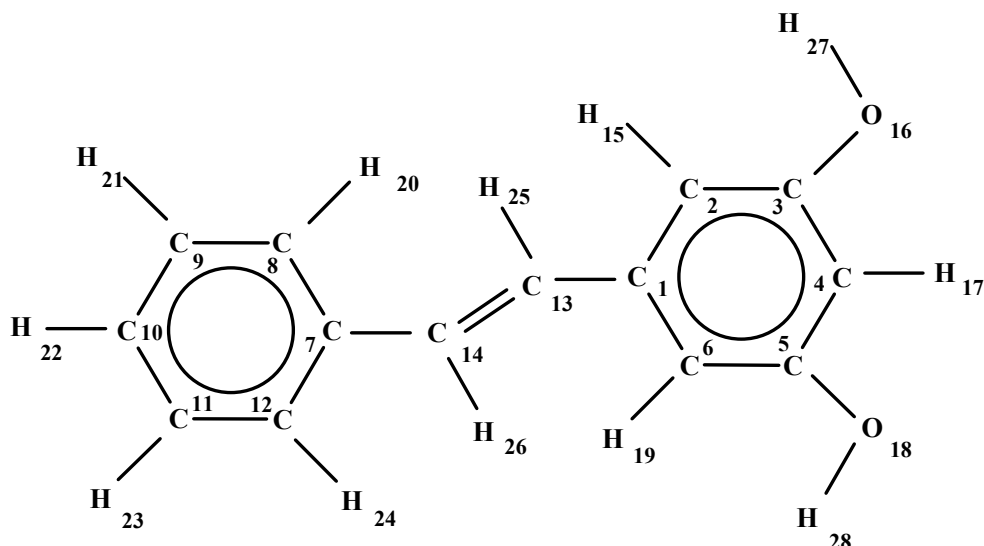


117. ábra

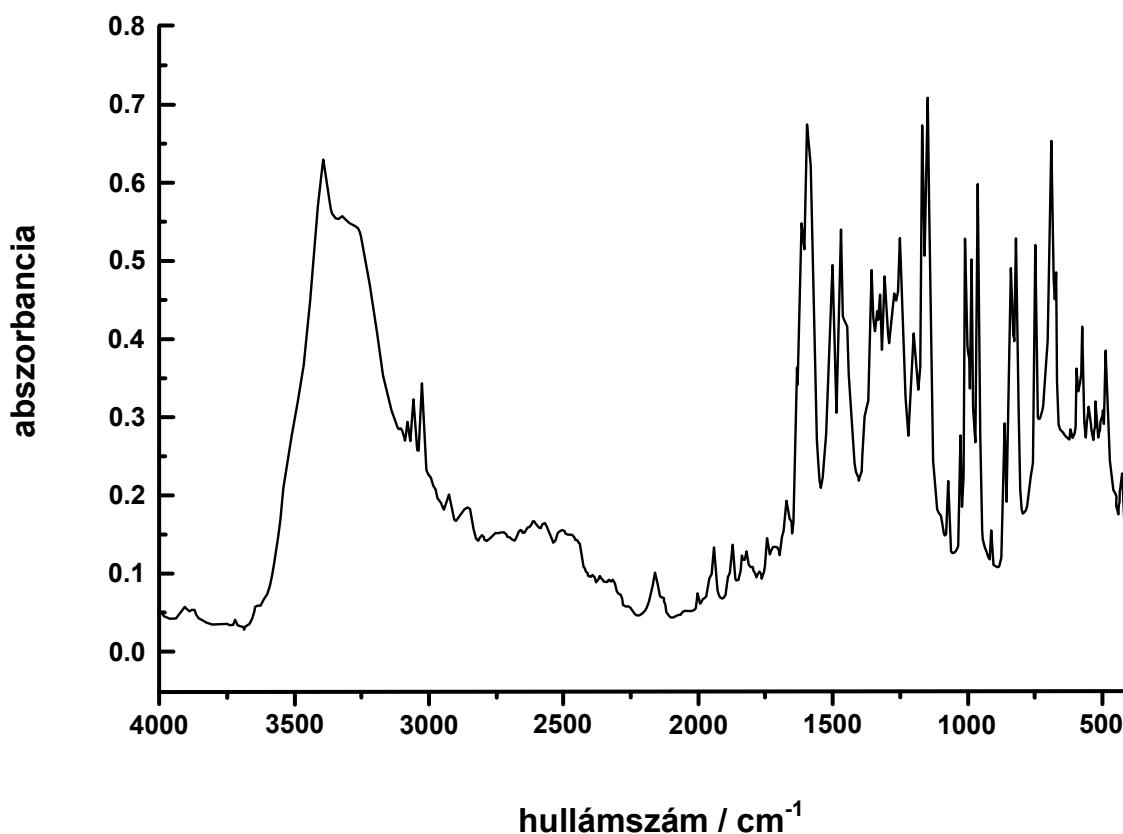


118. ábra

Példa: a pinoszilvin (**119. ábra**) Kubelka-Munk korrigált DRIFT színekpe (**120. ábra**). Ez jól értelmezhető színekp. A Kubelka-Munk transzformáció hatása szembetűnő, ha összehasonlítjuk a **139. ábra** és **140. ábra** elrendezését. A KM transzformáció eredményeként kapott ábrákon az ordinátát abszorbanciában adják meg, bár helyesen Kubelka-Munk egységekben kellene megadni.



119. ábra



120. ábra

13.3. Teljes belső reflexió

Általánosan használt jelölése ITR (internal total reflection). Azaz itt az 1 jelű fázisból érkező fénysugár a 2 jelű fázis határán teljes reflexiót szenved, ha a beesési szöge nagyobb mint a kritikus beesési szög, és a törésmutatókra $n_1 > n_2$ (**121. ábra**). A 13.1. pontban leírtak szerint a fény ilyenkor mégiscsak behatol a 2 jelű fázisba. Ott a határfelülelettől exponenciálisan csökkenő intenzitású állóhullámok alakulnak ki. Ezek által valósul meg a felületi rétegben az infravörös fény szelektív abszorpciója.

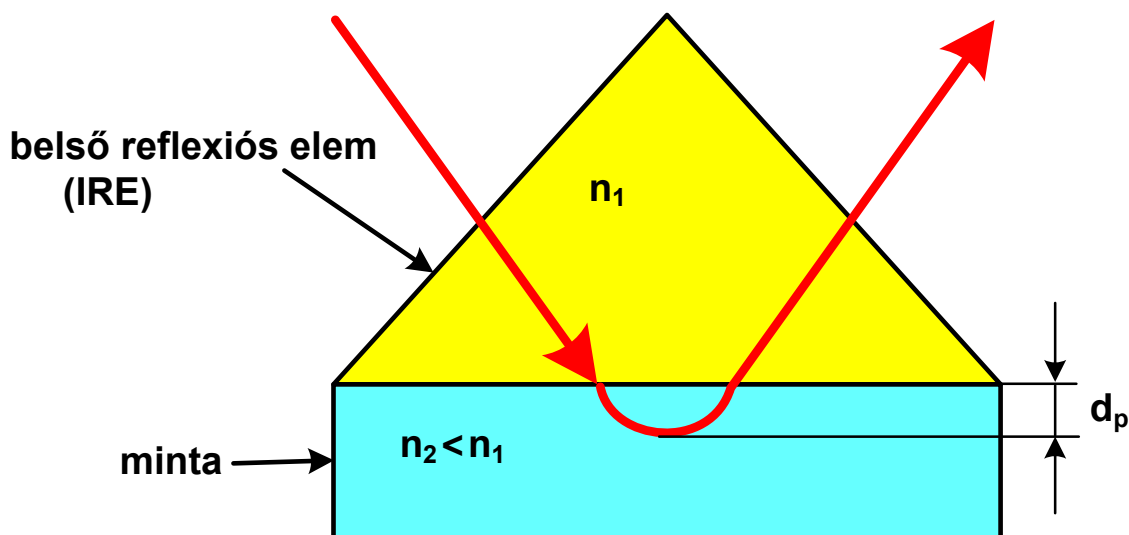
A kisebb törésmutatójú közegbe (n_1) behatoló fénysugár a nagyobb optikai törésmutatójú (n_2) közegből behatolva exponenciálisan enyészik el (13.7)

$$E = E_0 \exp(-\beta z) \quad (13.7)$$

E az aktuális, E_0 a belépési elektromos erőter, β a csillapítási állandó, értéke α beesési szög mellett λ hullámhosszon (13.8)

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \sin^2 \alpha - 1 \right]^{1/2} \quad (13.8)$$

A fény behatolási mélysége (depth of penetration, d_p) több száz nm-től néhány μm közepes vastagságú lehet, azaz vastagsága összemérhető az infravörös fény hullámhosszával. A **121. ábra** ezt úgy mutatja be, mintha a fény behatolna és visszakanyarodna a 2 jelű rétegből (IRE: internal reflection element).



121. ábra

A behatolási mélység függ a beeső fény hullámhosszától, a két közeg törésmutatójától és a beesés szögétől:

$$d_p = \frac{\lambda}{\left[2\pi n_1 \left(\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right) \right]^{1/2}} \quad (13.9)$$

A **10. táblázatban** néhány gyakrabban használt anyag infravörös törésmutatóját tüntettük fel.

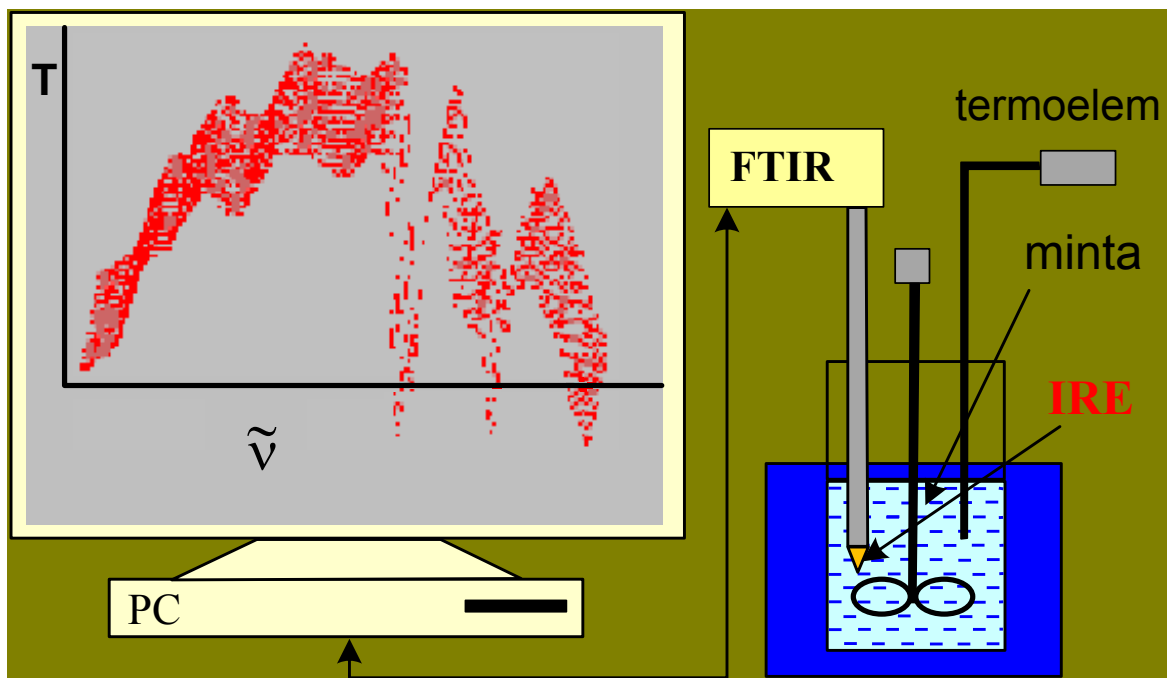
10. táblázat

anyag	(átlagos) infravörös törésmutató
Ge	4,01
KRS5 (TlBr, TlI)	2,38
ZnS	2,25
ZnSe	2,41
polietilén*	1,52
PTX (poliklórtrifluoretilén)*	1,43

*ezeket az anyagokat a távoli infravörös tartományban használják.

Az ITR módszer alkalmas többek között kristály-folyadék határfázis vizsgálatára is. Lehetőség van arra, hogy a kristály határán levő folyadék határfázis infravörös színeképét in situ mérjük.

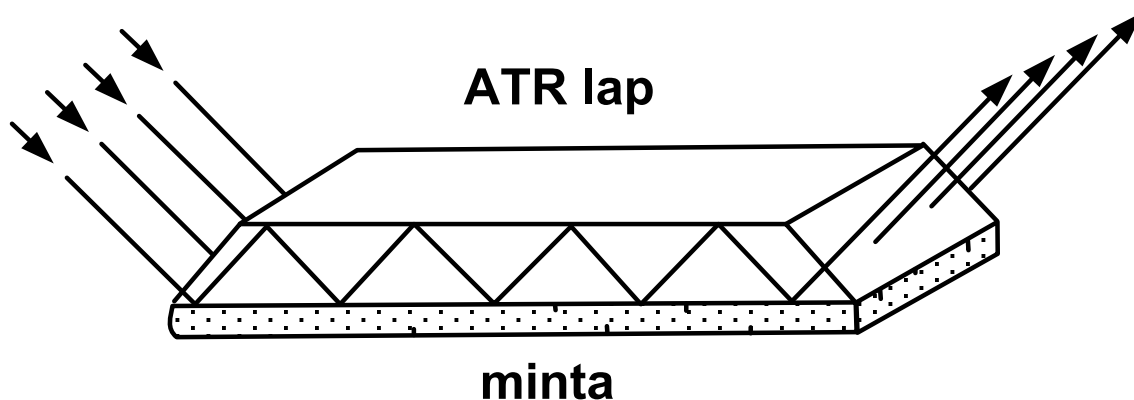
A **122. ábra** adott hőmérsékleten történő ITR mérést mutat. Az IRE kristály a folyadék mintában az adott helyen méri az infravörös színeképet.



122. ábra

13.4. Gyengített teljes reflexió

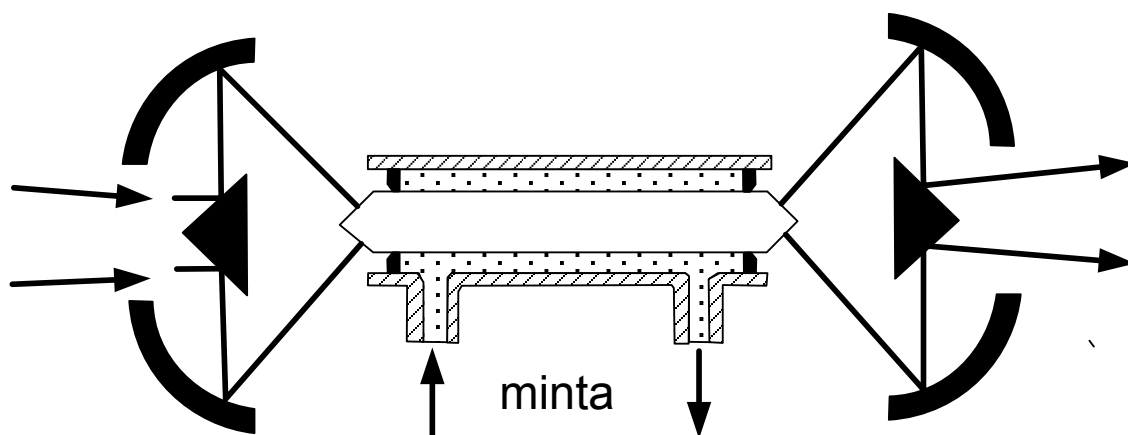
Ez a módszer ATR (attenuated total reflection) néven ismert. Ez az ITR módszer továbbfejlesztése. A többszörös teljes belső reflexió megsokszorozza az abszorpció mértékét. Az infravörös fény hosszú és vékony, a **10. táblázatban** felsorolt anyagok egyikéből készült csiszolt lapon halad végig (**123. ábra**). A mintát a lap mindkét oldalára lehet illeszteni.



123. ábra

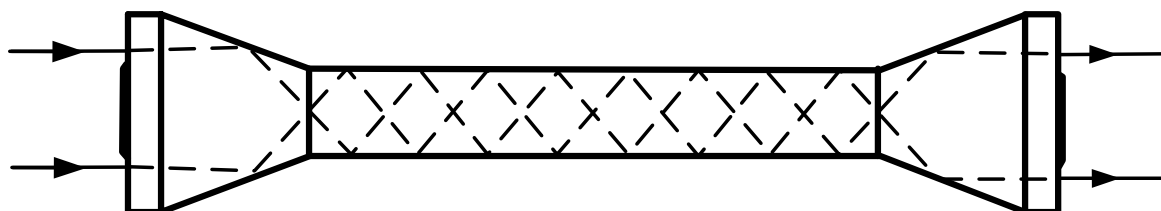
Folyadékfelületek vizsgálatára a 124. ábra által mutatott elrendezés alkalmas, átfolyó rendszerben is. Itt az ATR lap mindkét oldala ki van használva.

Míg folyadék ATR mérése esetén az ATR lap és a minta szoros illeszkedése automatikusan megvalósul, a szilárd minták esetében nagyon kell arra figyelni, hogy ez megvalósuljon.



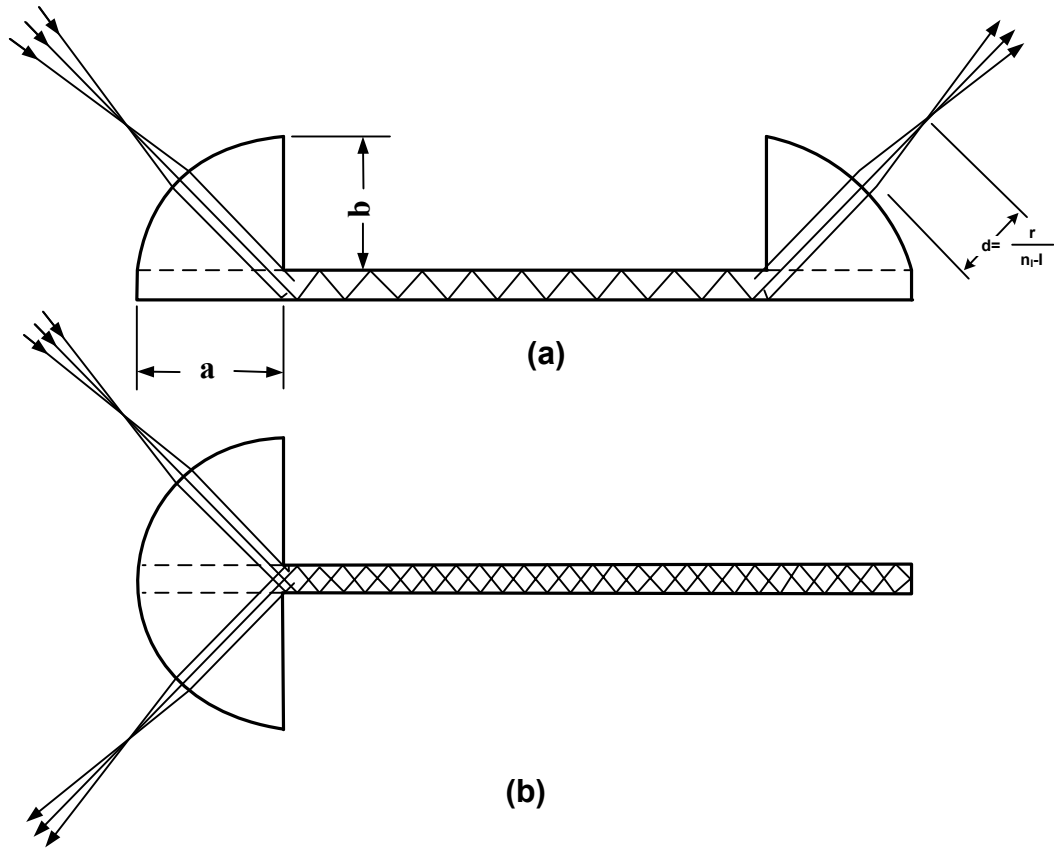
124. ábra

A 125. ábra olyan sugármenetet és ATR egységet mutat be, amellyel megvalósítható, hogy a kimenő sugár iránya a bemenőhöz képest ne változzék.



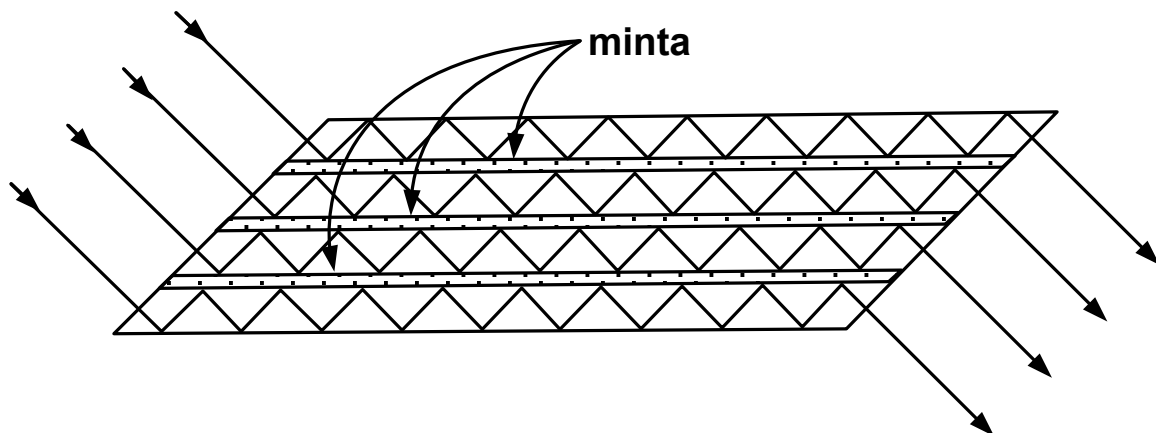
125. ábra

A következő, 126. ábra egy- (a) és kétsugaras (b) ATR egységet mutat:



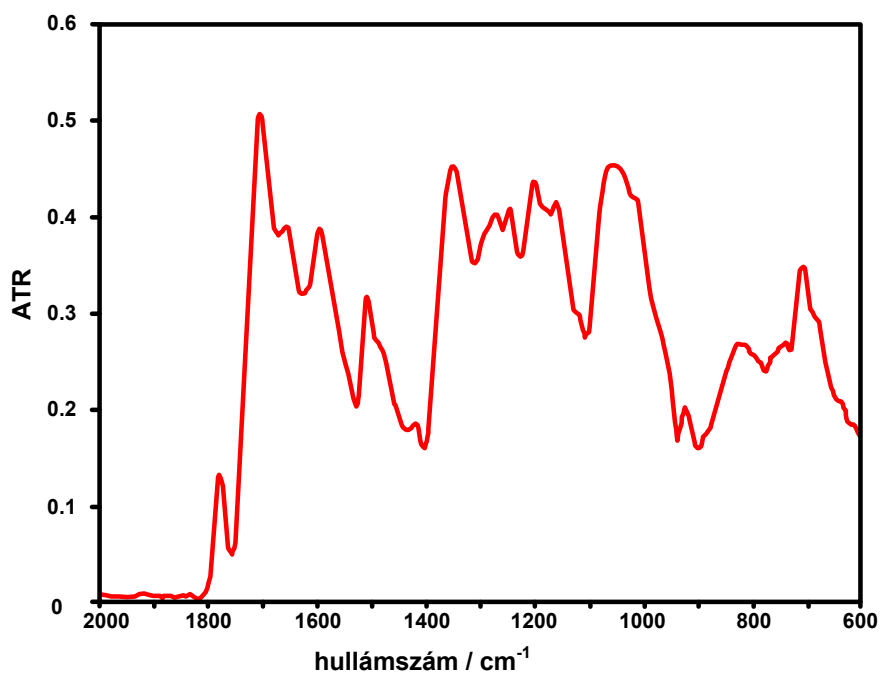
126. ábra

Végül a 127. ábra egy szendvics szerkezetű egységet mutat, ahol számos felületről párhuzamosan kapjuk az ATR szinképet: a jelek összeadódnak.



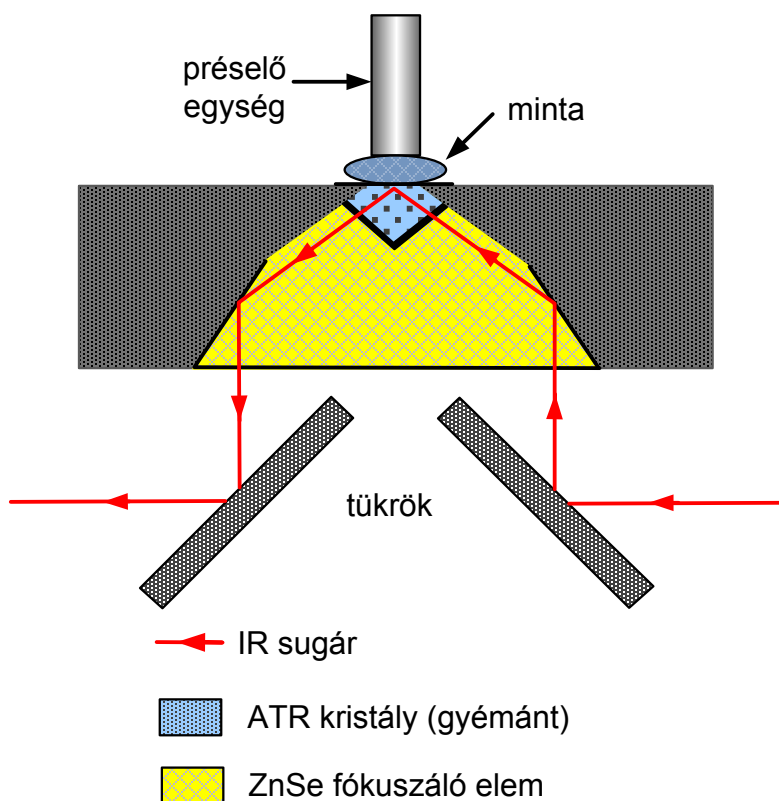
127. ábra

Az alábbi szinkép (128. ábra) ATR módszerrel készült, más módon nehezen lehetett volna elkészíteni. Ez töltött fekete szénzál kompozit IR szinképe.



128. ábra

Az ITR és az ATR mérési módszer kombinációja a gyémántcellával (10.1.5. pont) az ITR/ATR mintakészítést nagymértékben leegyszerűsítette. A gyémántcellával összepréselt mintára az infravörös fény egy ZnSe kristályon és az alsó gyémántablakon át jut (**129. ábra**, ITR módszer). Ez a *golden gate* egység (a nevezetes híd alakjához hasonlít a fényút) emellett nem változtatja meg a megvilágító fény irányát.

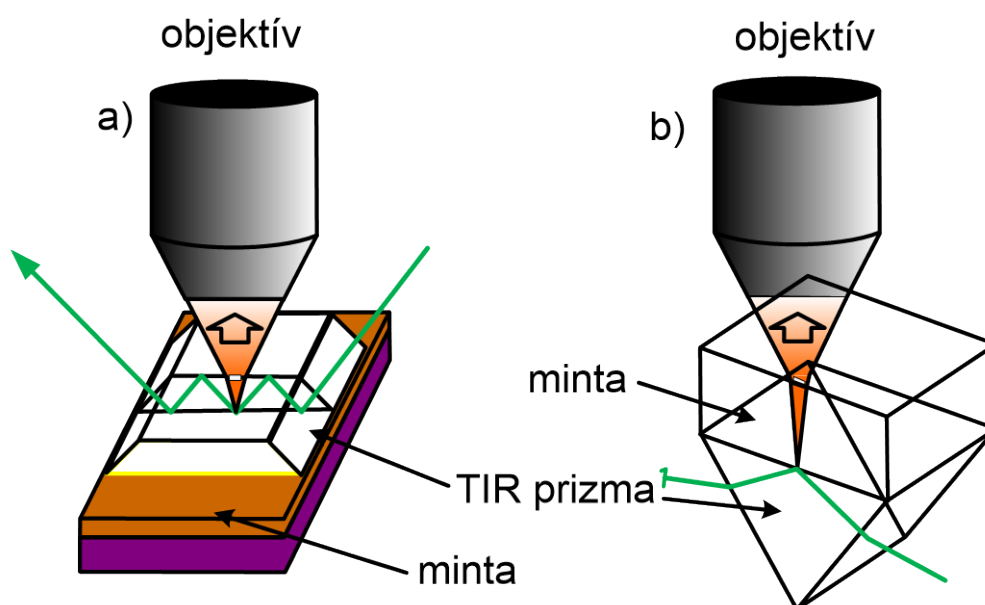


129. ábra

13.5. Raman spektroszkópia teljes belső reflexióval (TIR Raman)

A teljes belső reflexió a Raman spektroszkópiában is alkalmazható (szokásos megjelölésében TIR: total internal reflection). Nagyon hasonló az ITR technikához (13.3. pont).

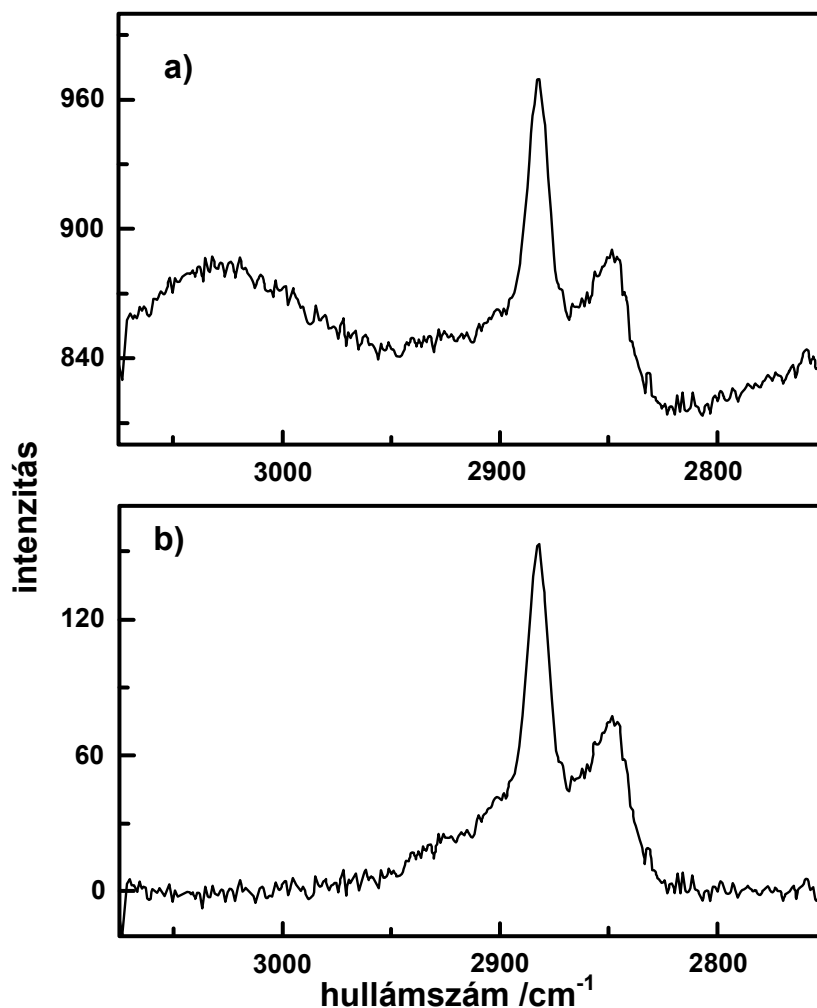
Előnye az, hogy a behatoló fénysugár monokromatikus, és hosszabb hullámhossza miatt jobb optikai felbontás érhető el. Változtatva a beesési szöveget, a behatolási mélység is változik (13.9. egyenlet és **121. ábra**). Az optikai mérőrendszer felépítése függ attól, hogy a vizsgálandó minta optikailag áteresztő vagy nem. A **130. ábra** a kétféle elrendezést mutatja be. Az a. ábrán a minta nem ereszt át a fényt, b. ábra szerint átereszt. A zöld színnel jelölt monokromatikus gerjesztő lézertény a prizmából a mérendő közegbe lép, bekövetkezik a Raman effektus. A szórt fény objektíven keresztül kerül monokromátorba vagy Michelson interferométerbe.



130. ábra

A módszer nagyon alkalmas vékony felületi rétegek rezgési színeinek mérésére. A **131. ábra** vékony árpalevél TIR Raman spektrumának CH vegyértékrezgési tartományát mutatja. A mérést in vivo végezték. A prizma anyaga cirkónium-dioxid volt. Az árpalevet enyhén hozzápréselték a prizmához. Az a. ábrán az árpalevél prizma felőli érintkező felületének TIR Raman spektrumát láthatjuk, a ZrO_2 prizma spektrumával együtt, megfelelő beesési szöggel mérve. A b. ábra a levél spektruma, a ZrO_2 spektrumát levonva.

Mivel mélységi felvételeket lehet készíteni TIR Raman módszerrel, ez konkurenciája a konfokális Raman spektroszkópiának (13.15. pont)



131. ábra

13.6. Infravörös elektrospektroszkópia

A módszer SNIFTIRS (substantially normalized interface Fourier transform infrared spectroscopy) néven is ismert. A cél: határfelületi jelenségek és redox folyamatok megfigyelése infravörös spektroszkópia segítségével.

A módszer alkalmas

- elektrokémiai úton előállított intermedierek kimutatására kettős rétegekben,
- elektródok felületén adszorbeált anyagok kimutatására.

Az interferogramot mérhetjük

- kiválasztott E elektromos potenciálnál, ekkor $R=R(\bar{\nu})$ reflektanciát mérünk,
- E_{ref} referencia potenciálnál, amikor R_{ref} reflektanciát mérünk.

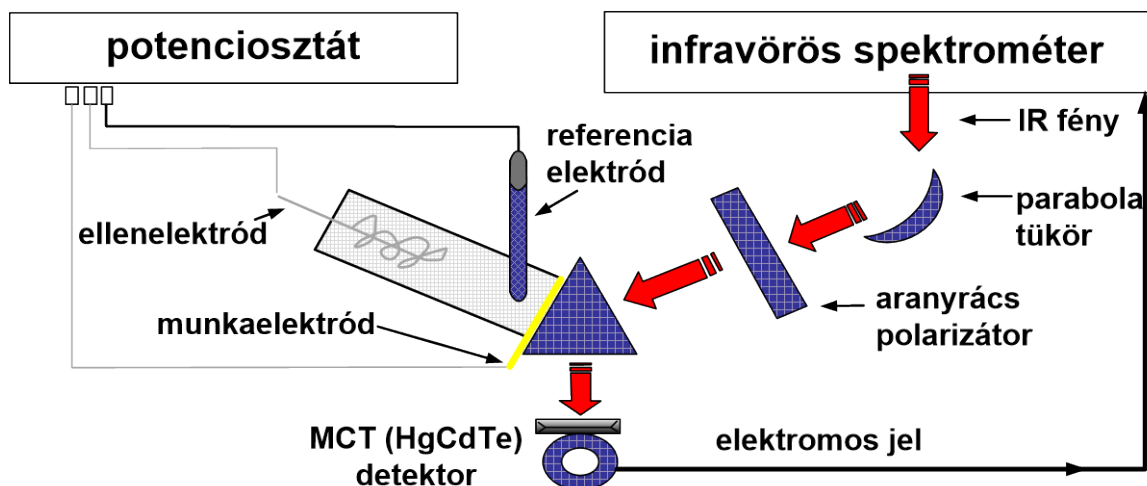
A megfelelő potenciált voltammetria segítségével is választhatjuk.

A felmerülő problémák:

- a víz jelentős abszorpciója,
 - vékony vízréteg szükséges (néhány μm vastag)
 - tökéletesen polírozott elektródokra van szükség;

- a reflexiós elem anyaga legyen
 - vízben oldhatatlan és nem korrodeálódó,
 - stabil, ne tegye lehetővé a felület szennyeződését,
 - elég kemény.

Erre a célra nagyon alkalmas a ZnS, a ZnSe, a Si és a CaF₂.
Munkaelektrodnak csillámra gőzölt vékony fémréteg alkalmas.
Nagyon jó jel-zaj viszony szükséges a méréshez.
Egy szokásos elrendezést a **132. ábra** mutat be.

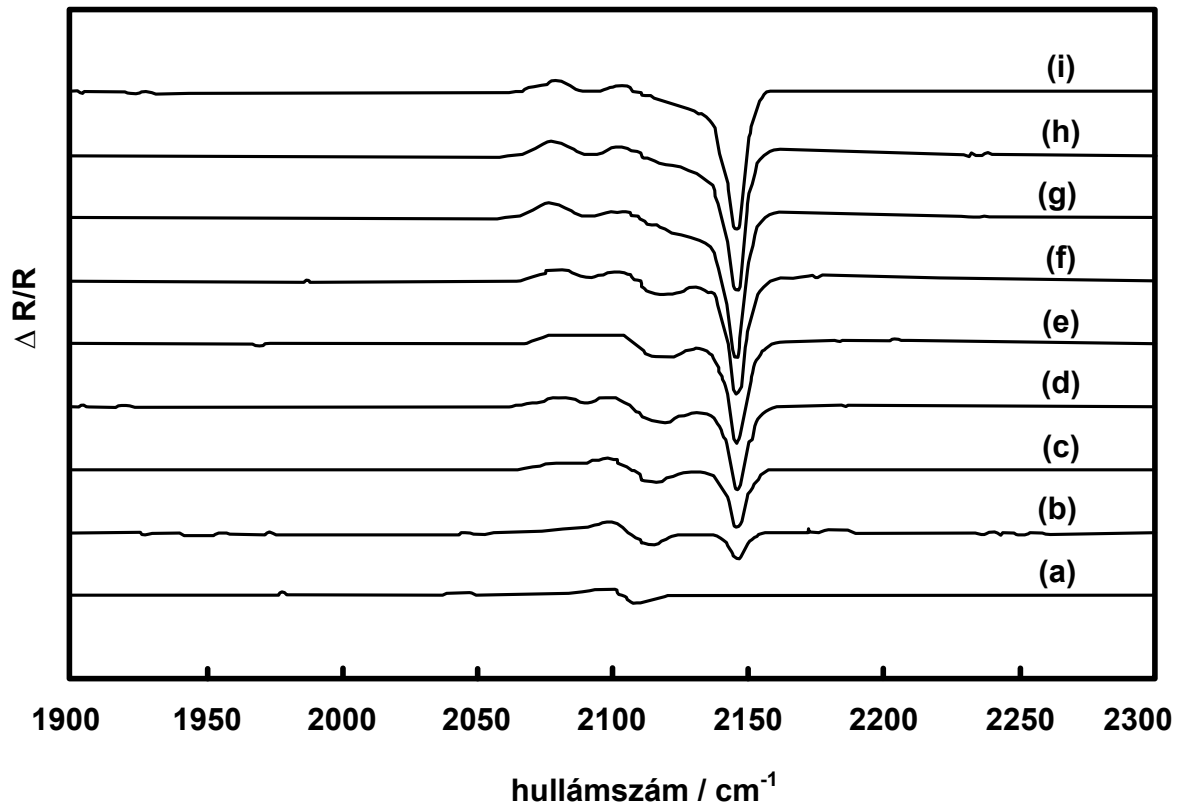


132. ábra

A potenciosztáttal beállítják a megfelelő munka potenciált. A mérendő minta a vékony munkaelektrod felületén adszorbeálódik. A reflexiós elemre beeső fényt polarizálják, mert ez jelentősen javítja jel-zaj viszonyt. A belső reflexió a munkaelektrod-IRE felületen következik be.

Az *aranyrács polarizátor* több tízezer egymással párhuzamos, néhány száz nm vastag aranyszálból áll, amelyek sűrűsége kb. 2000 szál/mm. Azaz a rácsállandó 0,5 μm körüli érték, jóval kisebb, mint az infravörös fény hullámhossza. Ez a rács csak a réssel párhuzamosan polarizált fényösszetevőt engedi át. A fény többi összetevője visszaverődik róla.

Példaként polikristályos arany elektródon adszorbeált cianid ion infravörös színeképét mutatjuk be az elektródpotenciál függvényében (**133. ábra**). Az elektródpotenciál $-1,0$ V-tól (a) $0,1$ voltontként $-0,2$ V-ig változik (i), a referencia potenciál $-1,2$ V. Az infravörös színekép normalizált SNIFTIRS. Figyeljük meg a 2150 cm^{-1} -es cianidsáv változását! A cianid koncentráció a potenciál abszolút értékének növekedésével nő a munkaelektrodon.



133. ábra

13.7. Infravörös reflexiós-abszorpciós spektroszkópia

Szokásos nevei: RAIR (reflection-absorption infrared spectroscopy) vagy IRAS, sőt IRRAS (infrared reflection-absorption spectroscopy).

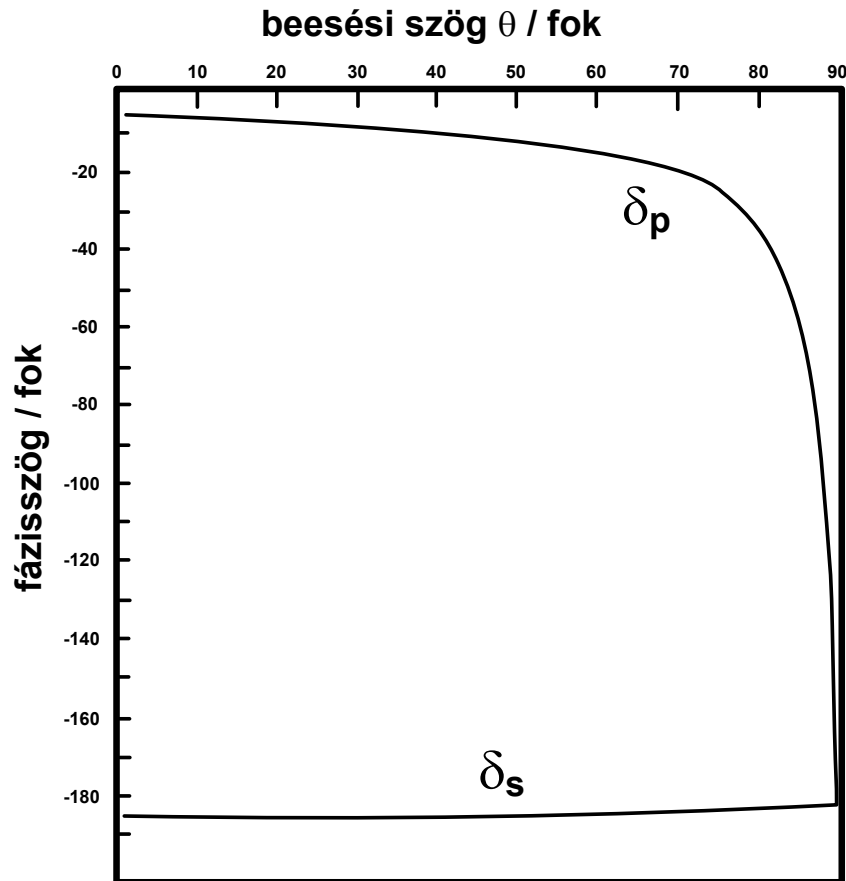
Valamely adszorbátum borította adszorbens (szubsztrátum) infravörös reflexiós-abszorpciós színeke függ

- a beeső infravörös fény beesési szögétől és polarizációs állapotától,
- szubsztrátum és az adszorbátum optikai állandóitól.

A reflexió során fellépő fáziseltolódás (a fázisszög változása) lehet

- párhuzamos a reflektáló síkkal (δ_p)
- merőleges a reflektáló síkra (δ_s)

Példánk egy fémfelület: a fázisszögek eltolódása a beesési szög függvényében (134. ábra).



134. ábra

A sűrűdő beeséshez közel ($\theta \approx 90^\circ$) van abszorpció, a legnagyobb abszorpció nagy beesési szögeknél van, de nem a sűrűdő beesésnél. A komplex törésmutató (13.1. és 13.2 egyenletek) segítségével kifejezhető a komplex reflektancia a három egymás feletti rétegre (pl. levegő és két szilárd réteg). Jelölje $v=p,s$ a fázisszög beesési síkkal párhuzamos (p), illetve arra merőleges (s) irányát. A számindexek az adott rétegre vonatkoznak (135. ábra).

A három réteg együttes reflektivitása:

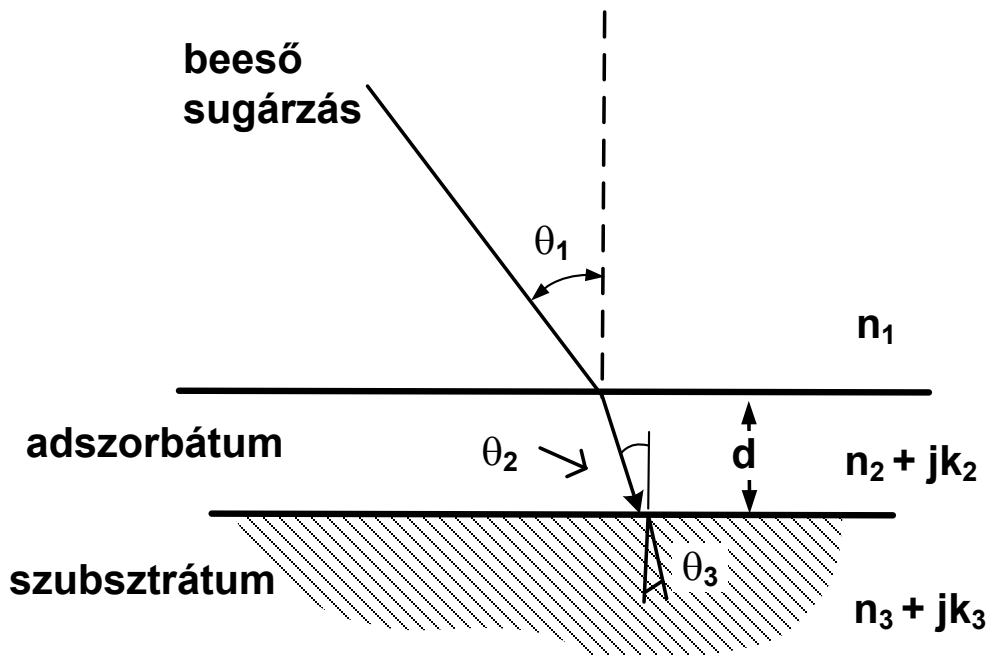
$$\hat{r}_{v123} = \frac{\hat{r}_{v12} + \hat{r}_{v23} \exp(2j\beta)}{1 + \hat{r}_{v12}\hat{r}_{v23} \exp(2j\beta)} \quad (13.10)$$

ahol

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \cos \theta_3 \quad (13.11)$$

Az egyes felületek (1,2 és 2,3 fázishatárok) rész reflektivitása ($i=1,2, j=2,3$):

$$\hat{r}_{pij} = \frac{\hat{n}_j \cos \theta_i - \hat{n}_i \cos \theta_j}{\hat{n}_j \cos \theta_i + \hat{n}_i \cos \theta_j} \quad \hat{r}_{sij} = \frac{\hat{n}_i \cos \theta_i - \hat{n}_j \cos \theta_j}{\hat{n}_i \cos \theta_i + \hat{n}_j \cos \theta_j} \quad (13.12)$$



135. ábra

A θ szögek jelentése: θ_1 a beesési szög az 1. rétegből (általában levegő), θ_2 törési szög a 2. rétegben (megegyezik a 2,3 határon a beesési szöggel), θ_3 a törési szög a 3. rétegben.

A reflektált intenzitás

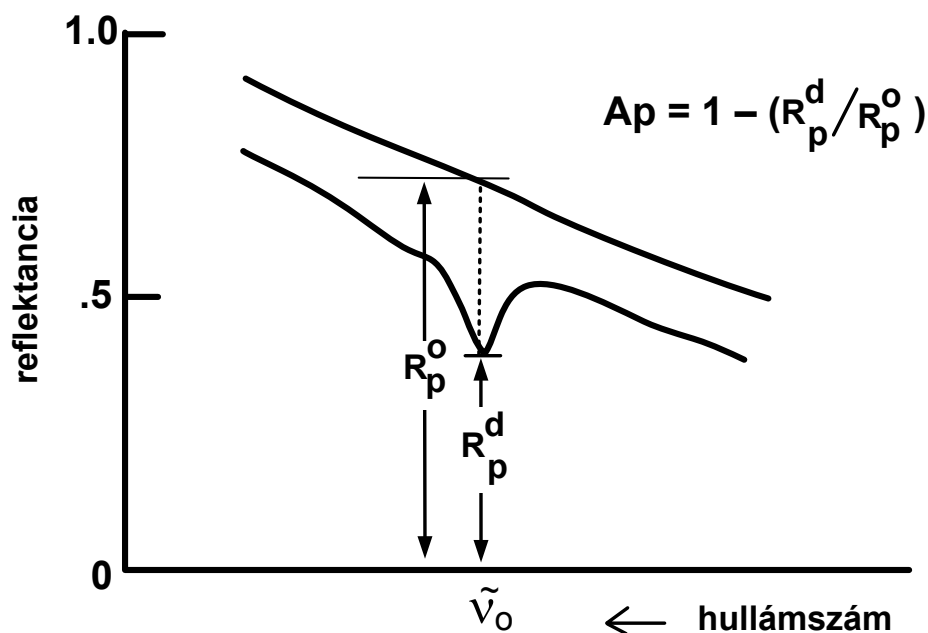
$$I_v^{ref} = |\hat{r}_{v123}|^2 I_v^{inc} = R_v^d I_v^{inc} \quad (13.13)$$

ahol I_v^{inc} a beeső fény intenzitása, R_v^d a d vastagságú adszorbátumot tartalmazó háromfázisú rendszer reflektanciája. Az abszorpciós faktor

$$A_v = 1 - \frac{R_v^d}{R_v^0} \quad (13.14)$$

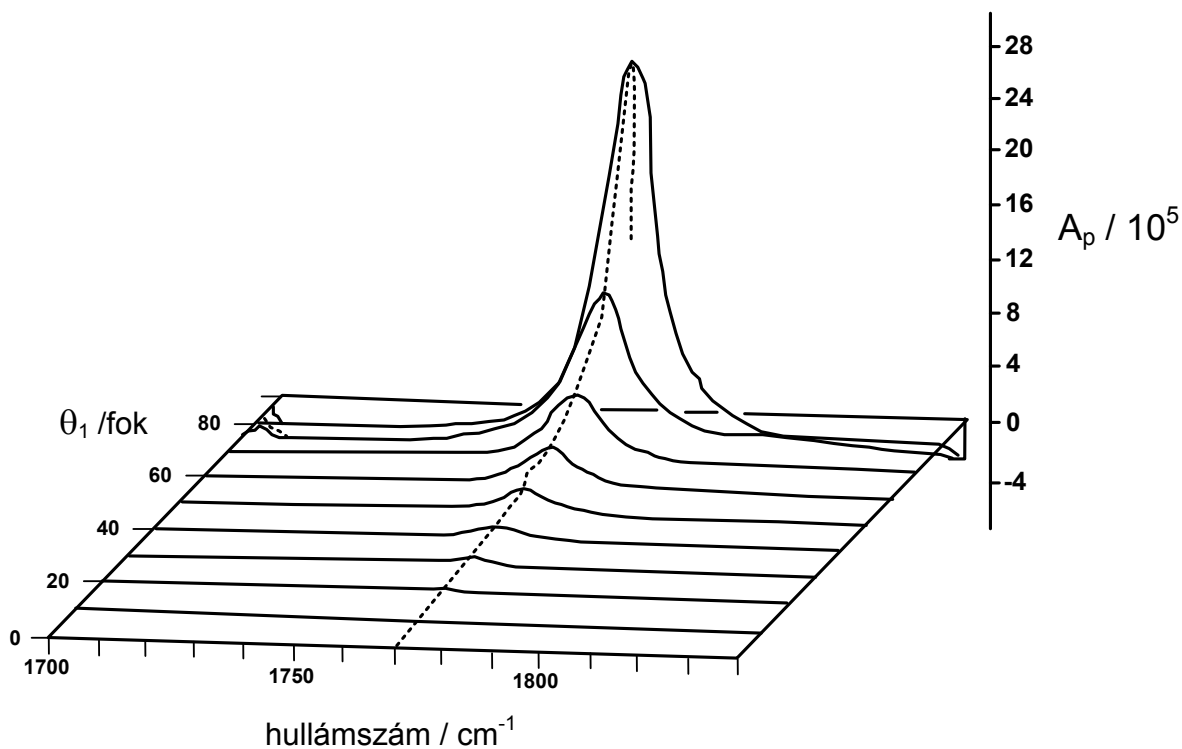
A nulla felső index az adszorbátum nélküli rendszer reflexiójára utal.

A **136. ábra** felvétele során tiszta fémfelületen 10 \AA vastag rétegben acetont adszorbeáltattak. Az ábrán az aceton spektrumából 1777 cm^{-1} -nél megjelenő C=O vegyértékrezgésének környéke látható. A párhuzamosan polarizált fény abszorpciós faktora (A_p) közel 10^5 -szerese a merőlegesen polarizálténak (A_s).



136. ábra

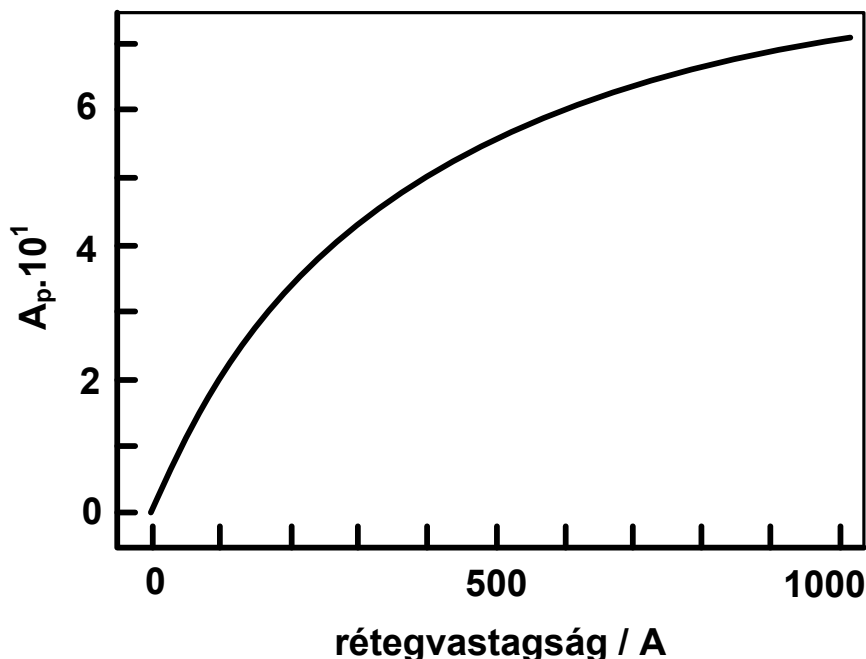
Jól megfigyelhető A_p növekedése a beesési szög növekedésével, maximuma $\theta_1=88^\circ$ -nál van (137. ábra). A_s minimális értékű, és gyakorlatilag független a beesési szögtől.



137. ábra

Ha a tiszta adszorbátum IR színeképéhez képest sáveltolódást észlelünk, ez az adszorbátum és a szubsztrátum kölcsönhatásának következménye.

A párhuzamosan polarizált fény abszorpciós faktorának rétegvastagság függéséről a **138. ábra** tájékoztat.



138. ábra

13.8. Polarizáció modulációs infravörös spektroszkópia

Szokásos jelölése PM-FTIR (polarisation-modulation Fourier transform infrared spectroscopy).

Gyakran probléma a RAIR módszer alkalmazása során, hogy a jel-zaj viszony nem túl jó. Problémák jelentkeznek:

- a tiszta szubsztrátum szükséges referenciának, de nehéz megfelelően tiszta felületet előállítani,
- nem lehet a minta és a szubsztrátum színeképét párhuzamosan mérni.

A polarizáció modulálásának technikája

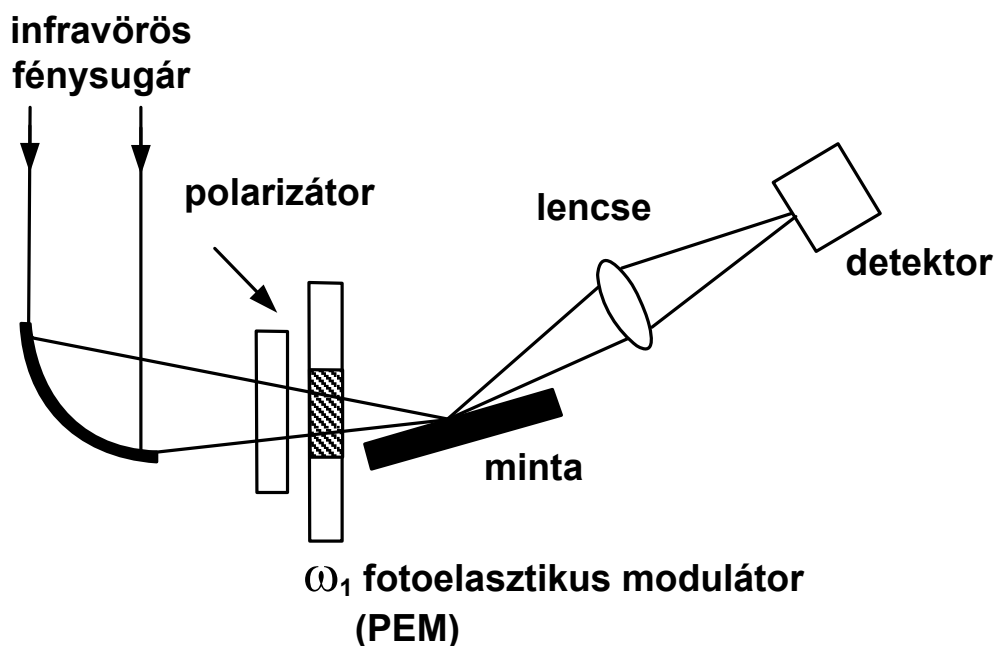
1. Célszerű egy nagyon vékony, vákuum gőzöléssel készült aranyréteggel elválasztani az adszorbatumot a nem kívánatos szubsztrátumtól.
2. Modulálják a polarizált fényt (a polarizáció síkját).
3. Modulálható a fény intenzitása is, ez a kettős moduláció technikája.
4. Aranyrács polarizátort alkalmaznak (l. 13.5. pont).

A *fotoelaszticitás* lényege, hogy vannak olyan szilárd, a fényt áteresztő anyagok, amelyek nyomás vagy húzás hatására kettőstörők lesznek. (12.1.5. pont) Ilyen pl. az ömlesztett kvarc. Ebből is készülnek a *fotoelasztikus modulátorok*. Az ömlesztett kvarcból készült rúd természetes frekvenciájával rezeg (pl. 50 kHz-cel). Ezt a rezgést egy piezoelektromos kvarc jeladó tartja fenn.

Természetesen a teljes rendszerhez demodulátor is tartozik.

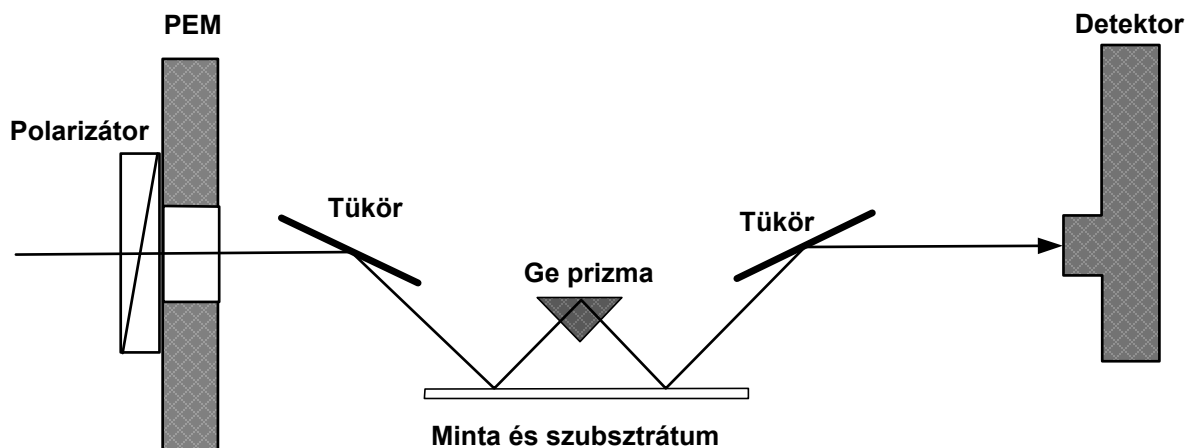
Itt különösen fontos a jó jel-zaj viszony. A detektort hűteni kell, hogy ne az ő zaja legyen a meghatározó.

A technika rendkívül szelektív, és pg nagyságrendű minták is mérhetők vele. A **139. ábra** PM-FTIR mérőrendszer vázlatát mutatja.



139. ábra

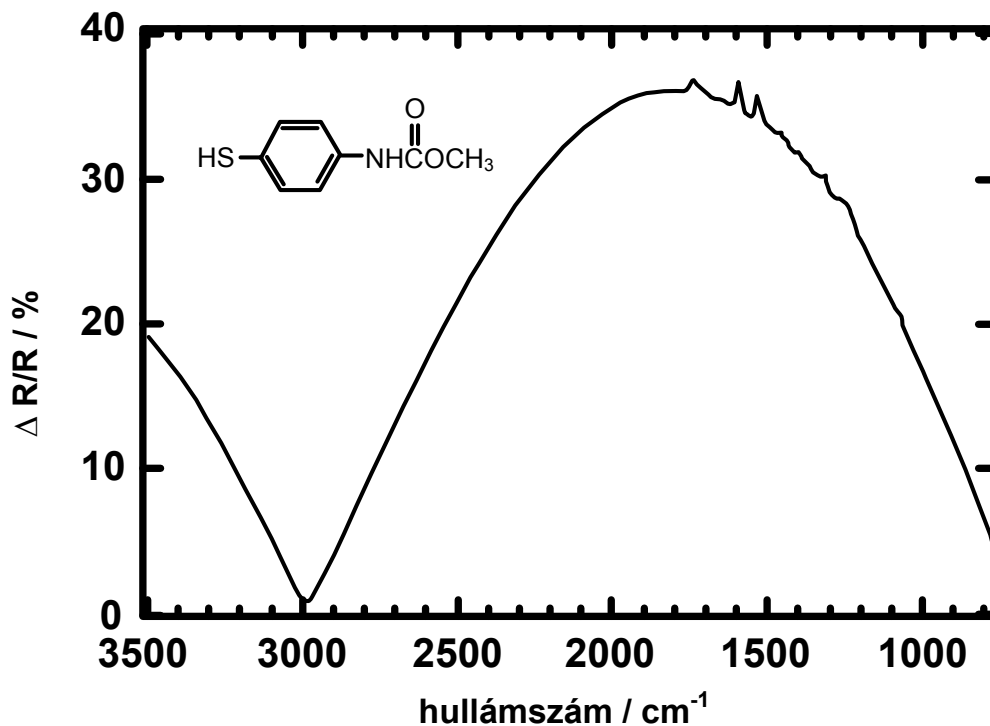
A **140. ábra** egy PM-FTIR spektrométer felépítési sémáját mutatja. A monokromátorból érkező fény kétszer szóródik a mintáról, azt a germánium prizma biztosítja.



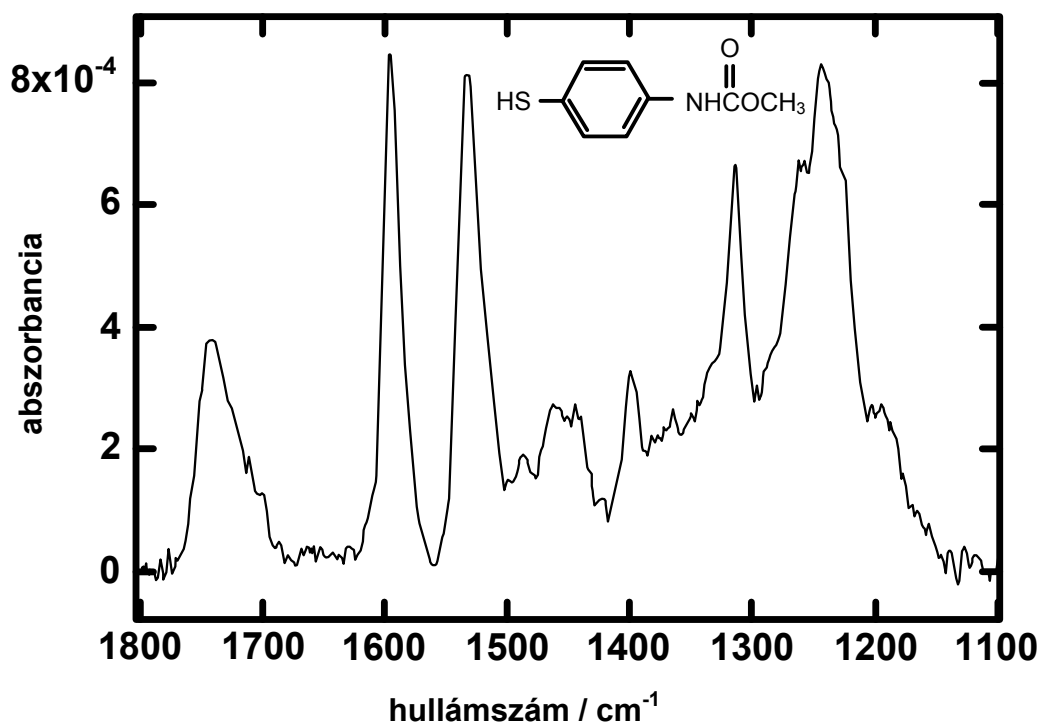
140. ábra

Példánk egy tiofenol származék monomolekuláris rétegének PM-FTIR spektruma. Az adszorbátum spektrumát vákuumgőzölt aranyrétegen mérték, 2 cm^{-1} felbontással, 1000 ismétlést akumulálva, 40 kHz-es PEM órajel frekvenciával. A teljes mérési idő 17 perc volt. A nyers felvételt mutatja a **141. ábra**, a transzformált és normált színeképet a **142. ábra** mutatja be. Jól megfigyelhető, hogy a Kubelka-Munk transzformáció (13.2 pont) után teljesen jó minőségű színeképet kaptunk egy monomolekuláris rétegről. Természetesen a színekép kissé zajos, de ha figyelembe vesszük a rétegvastagságot és az ennek megfelelő abszorbanca

nagyságrendjét (10^{-4} !), akkor ez igen jó minőségű mérés, hiszen 10^{-5} nagyságrendű abszorbanciaváltozások is jól felismerhetők. Gondoljunk arra, hogy normál infravörös színeképeknél az abszorbancia 0,1-1,0 nagyságrendben van (bár az újabb spektrométerekkel 10^4 abszorbancia értéket is mérhetünk).



141. ábra



142. ábra

13.9. Felületerősített Raman spektroszkópia

Nevének elfogadott rövidítése SERS (surface enhanced Raman spectroscopy).

Az effektus. Azt tapasztalták, hogy piridint adszorbeáltatva érdes felületű ezüst elektródra rendkívül intenzív Raman szórás észlelhető. Hasonlóan intenzív Raman szórás figyelhető meg, ha molekulákat adszorbeáltattak ezüst kolloidon. A felületi érdességnek nagyon finomnak kell lennie. Az elérhető erősítés a normális Raman szóráshoz képes 10^6 -szoros is lehet. Ugyanakkor nem minden Raman sáv intenzitása nő, hanem csak egyeseké.

Elmélet. Kétféle magyarázata van a jelenségnek.

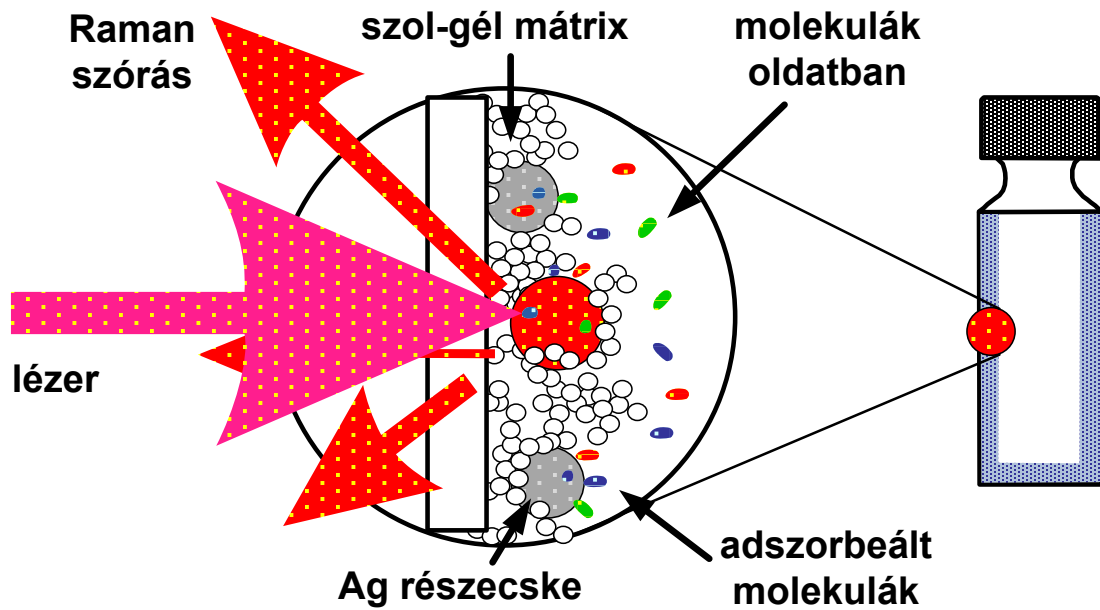
Az egyik elmélet *felületi plazmon rezonanciával* (surface plasmon resonance, SPR) magyarázza az effektust. A fém felületén felületi plazmonok vannak. Ezek a felületi töltéseknek az elektromos erőtér okozta oszcillációjának kvantumai. A beeső fény elektromos tere gerjeszteni tudja a plazmonokat, más néven a plazma rezonanciákat a felületen. Ha ezek létrejöttek, nem tudnak egykönnyen sugárzással relaxálódni, és ezáltal a felület kiálló részei („csúcsok”) és ezáltal a felületen levő adszorbeált részecskék polarizálódnak. Így az elektromos tér a részecskéken belül megerősödik, jóval intenzívebb lesz, mint a gerjesztő fény elektromos tere.

A *töltés (elektron) átugrás* (charge transfer, CT) elmélete szerint az adszorbátum és a fém közötti erős elektromos kölcsönhatások az átmeneti polarizálhatóságot (8.7. egyenlet) módosítják. Ezáltal elektron átmenet következhet be a fémről az adszorbátumra. A legvalószínűbb egy egy-elektron átmenet a fém Fermi szintjéről (9.2.1.pont) vagy ennél mélyebb energiaszintjéről az adszorbátum legalsó betöltetlen (LUMO) molekulapályájára. Az ilyen átmenet jelentősen növeli a polarizálhatóságot, és így a sávintenzitást is. Elektródok helyett az effektus észlelhető ezüst és arany kolloidokon adszorbeált molekulák esetében, sőt litografikus rácsokon is.

A CT átmenetek gyakoriak az elektrongerjesztési színeképekben. Ezekre is nagy intenzitás jellemző. Ilyen található például a nitro-benzol spektrumában 264 nm-nél.

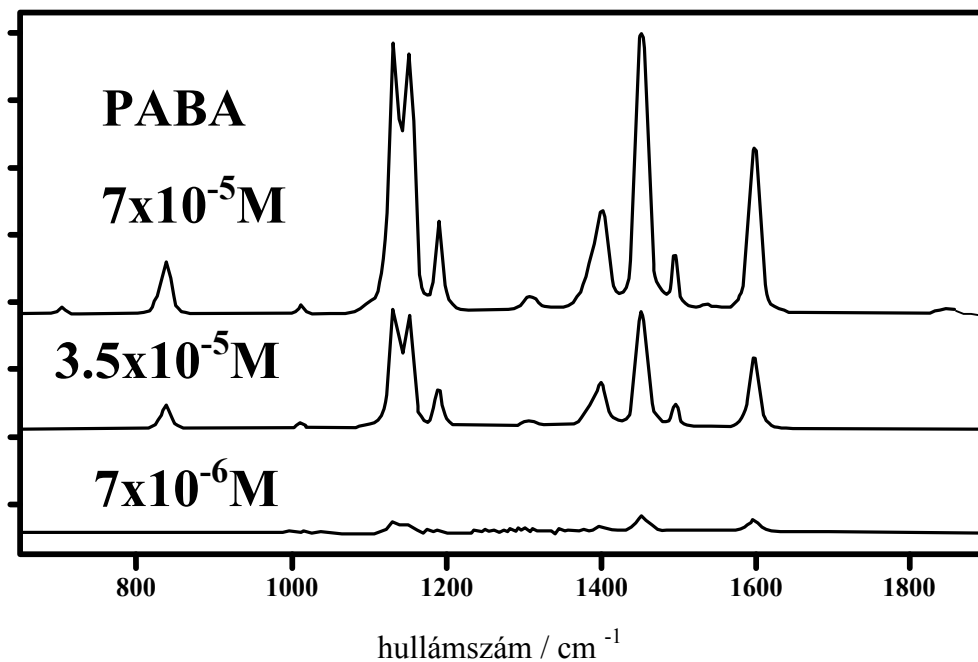
A felületerősítés nem egyformán hat minden átmenetre, így a klasszikus Raman színeképhez képest jelentős relatív sávintenzitás változások áll(hat)nak elő.

A hatást vázlatosan a **143. ábra** mutatja. A felület egy kis része van kinagyítva az adszorbeált részecskékkel együtt.



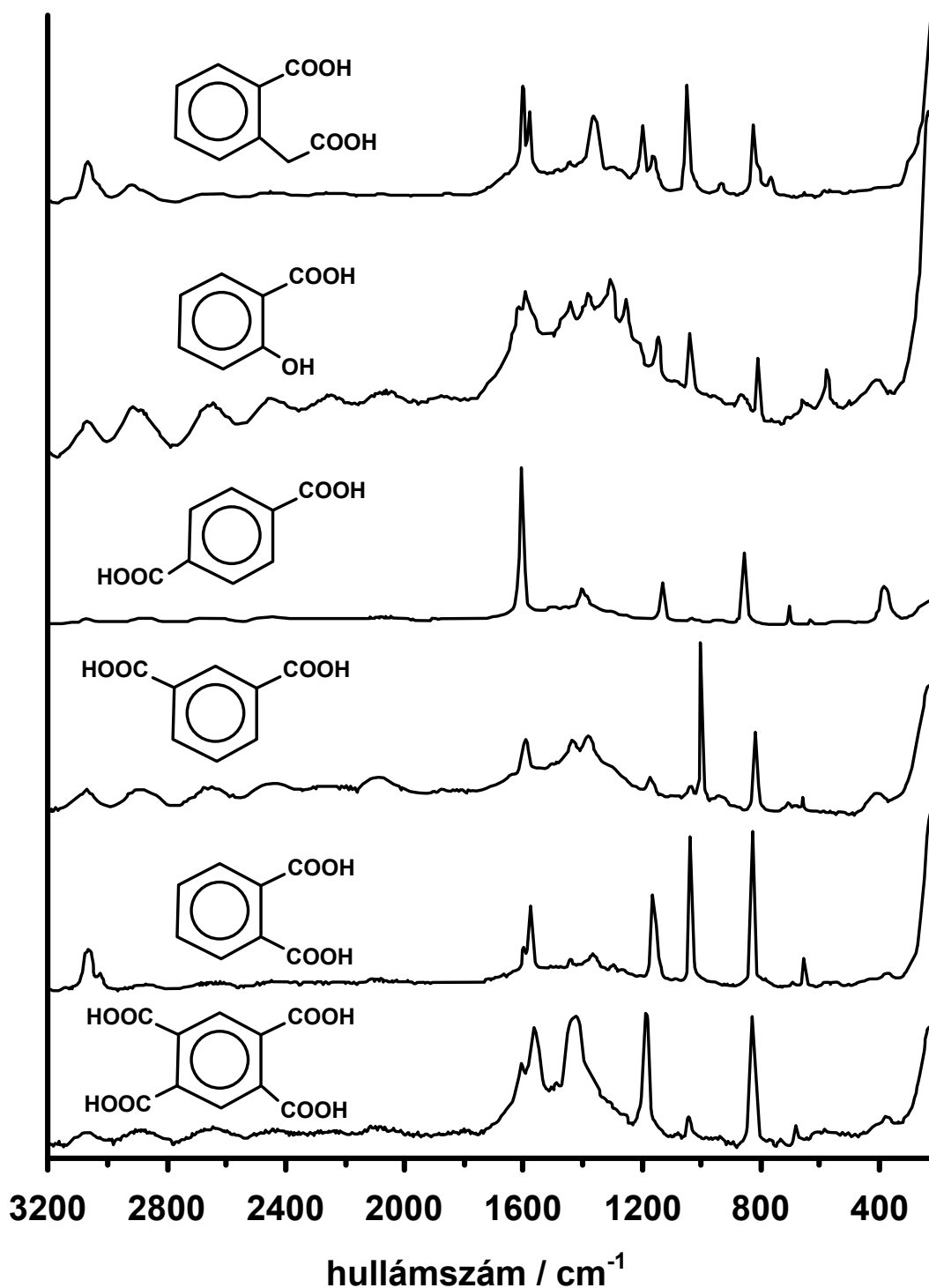
143. ábra

A 144. ábra különböző koncentrációjú PABA (p-amino-benzoésav) oldatok SERS színeképét mutatja.



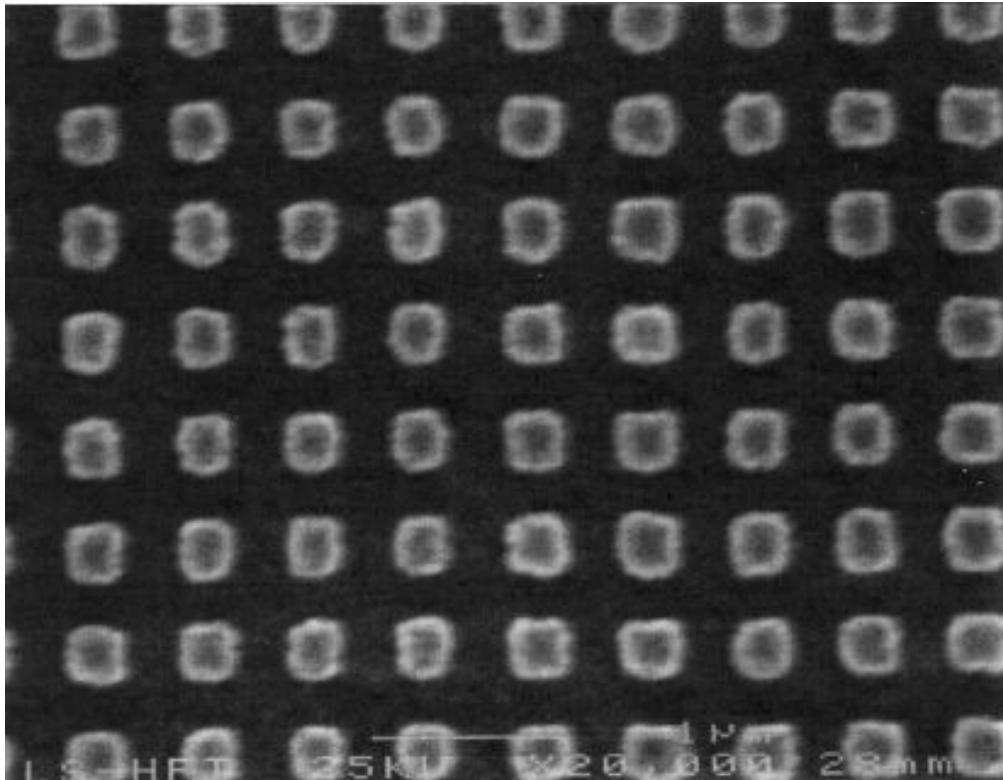
144. ábra

A 145. ábra számos aromás karbonsav ezüst kolloidban mért SERS színeképe látható. A kis koncentráció ellenére jól értékelhető spektrumokat kapunk.



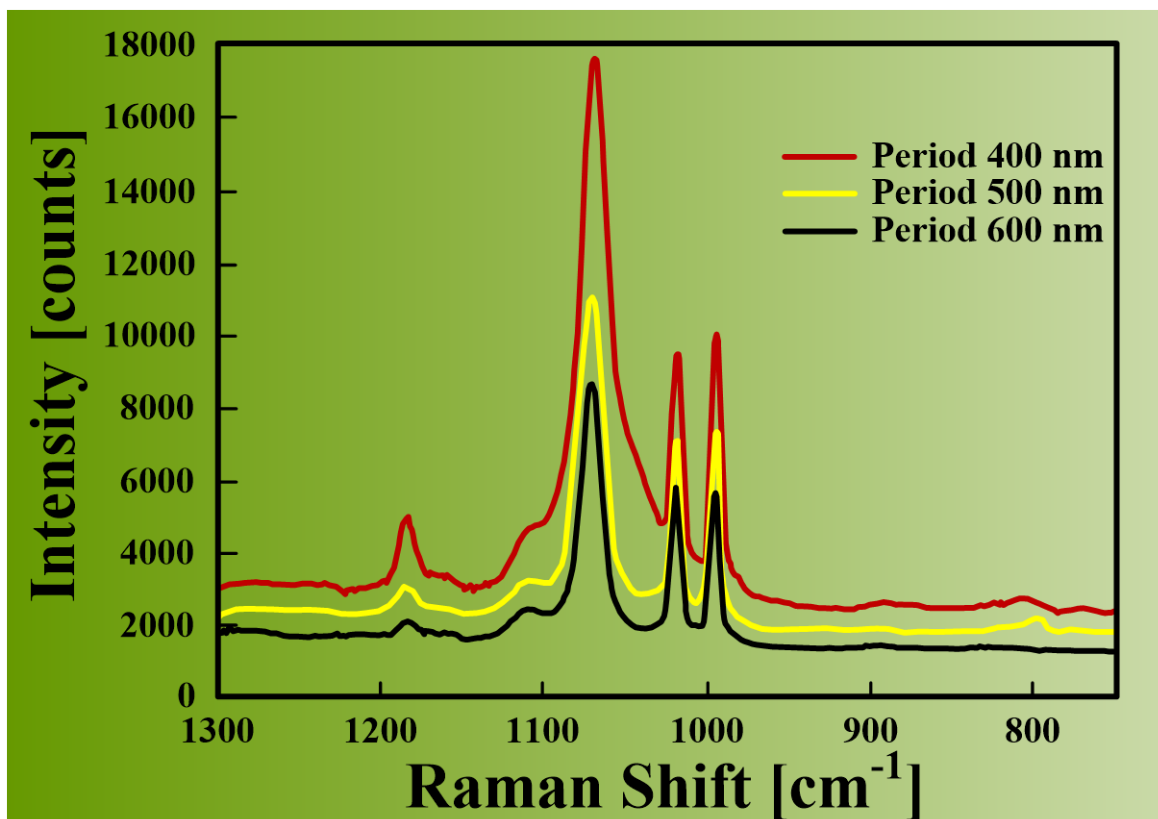
145. ábra

Nagyon érdekes továbbfejlesztése a SERS-nek reguláris felületi rácsozat alkalmazása elektród felület vagy ezüst kolloid helyett. A reguláris felületeket elektronsugár-litográfiával készítik. A rácállandók nagysága 400 – 600 nm, a rovátkák 20 nm szélesek és 100 nm mélyek. A felületet 40 nm vastag vákuum gőzölt ezüstréteg borítja. A **146. ábra** 600 nm-es rácállandójú felületet mutat be.



146. ábra

A 147. ábra a tiofenol színkép intenzitásának a litografikus rács rácsállandójától való függését mutatja.

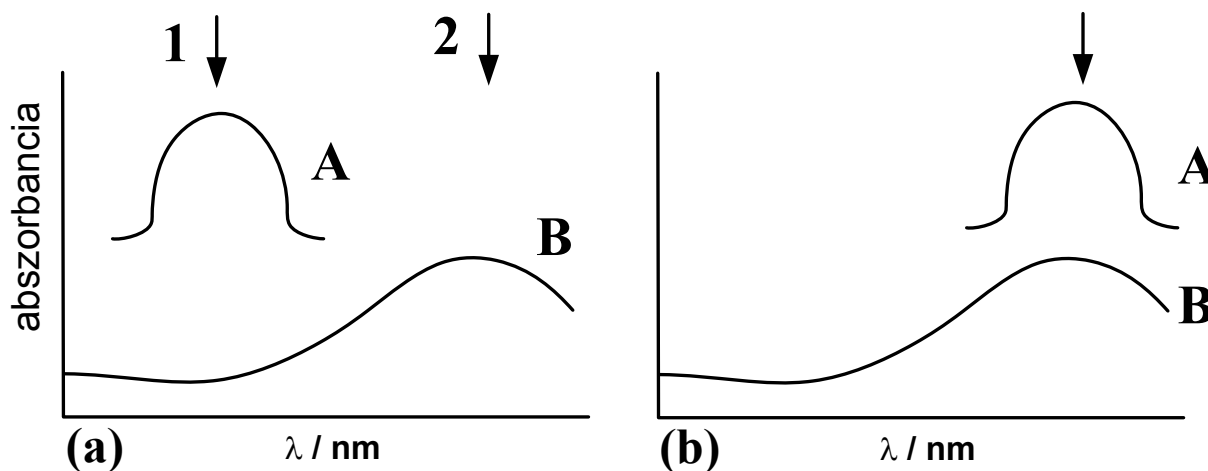


147. ábra

13.10. Felületerősített rezonancia Raman spektroszkópia

Surface enhanced resonance Raman spectroscopy: SERRS.

A rezonancia Raman spektroszkópiával a 12.2.6. pontban foglalkoztunk. Ha a SERS gerjesztő lézer frekvenciája egybeesik valamilyen elektronátmenet hullámhosszával, akkor beszélünk SERRS-ről.



148. ábra

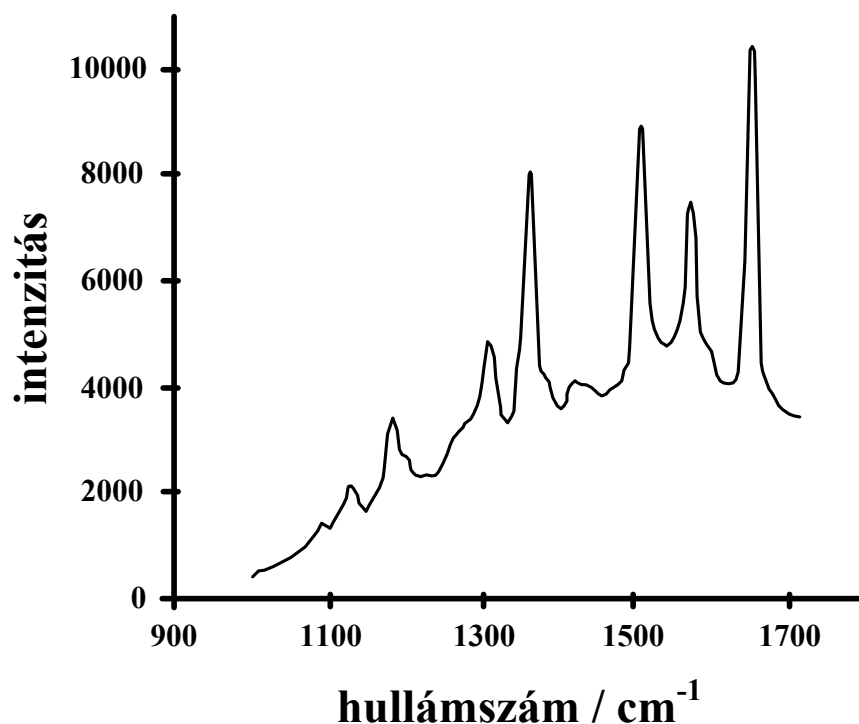
A **148. ábra** a SERRS lehetséges elrendezéseit mutatja. A: molekuláris abszorbanca, B: plazmon abszorbanca. Az a. ábrán a kétféle abszorbanca nem esik egybe, a maximális abszorbanciákat az 1. illetve 2. számok jelölik. A b. ábrán a két maximum egybeesik.

Az a1. ábra szerinti esetben a gerjesztő fény az adszorbeált molekula kromoforját gerjeszti, ez részben depolarizálja a beeső fényt, így csökkenti, de nem szünteti meg a jelnek az adszorbatumnak felületi orientációjától való függését. Ezért a módszer kevésbé érzékeny a kísérleti körülményekre. Ezért ideális az attomol nagyságrendű koncentrációk mérésére.

Az a2. szerinti gerjesztés a plazmonokkal rezonál, ezt gyakran SE(R)RS-ként jelölik. Az így kapott információ elsősorban a molekula orientációjára ad felvilágosítást. Mindkét esetben észlelhető jelentős intenzitás növekedés.

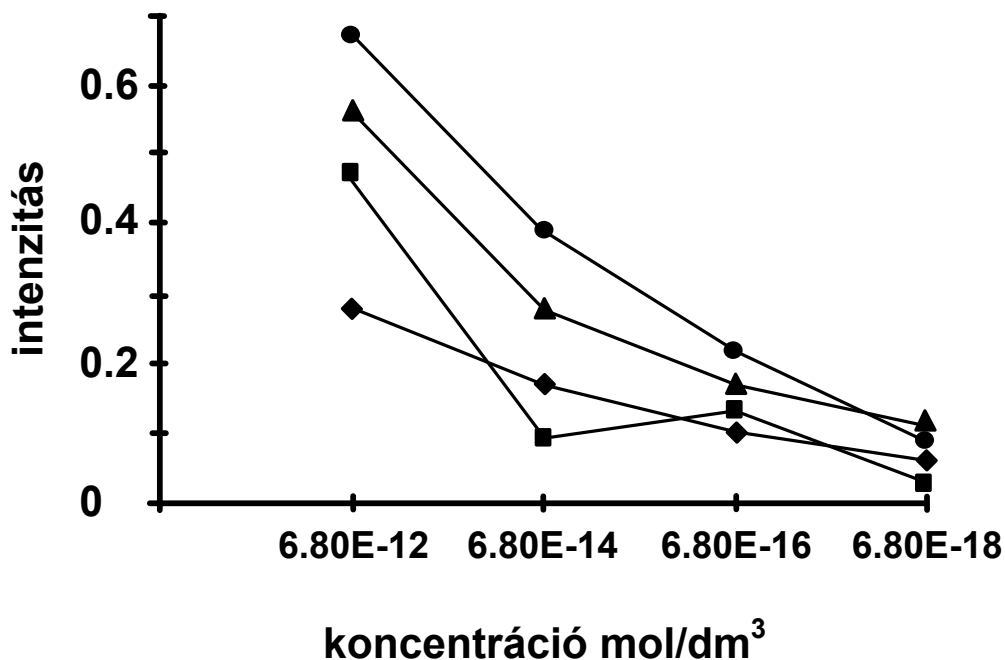
A b. eset az a1. esetre hasonlít, de a kétféle abszorpciós maximum egybeesik. Ilyenkor azonban a Raman szórás intenzitásának növekedése még sokkal nagyobb, mint az a1. esetben.

Példaként a rodamin 6G SERRS spektrumát láthatjuk: **149. ábra**.



149. ábra

A következő, **150. ábra** diagramján a SERS koncentráció mérési teljesítményét mérhetjük le. Természetesen az ilyen jellegű koncentrációmérésekhez az edényzet rendkívül nagyfokú tisztasága szükséges.



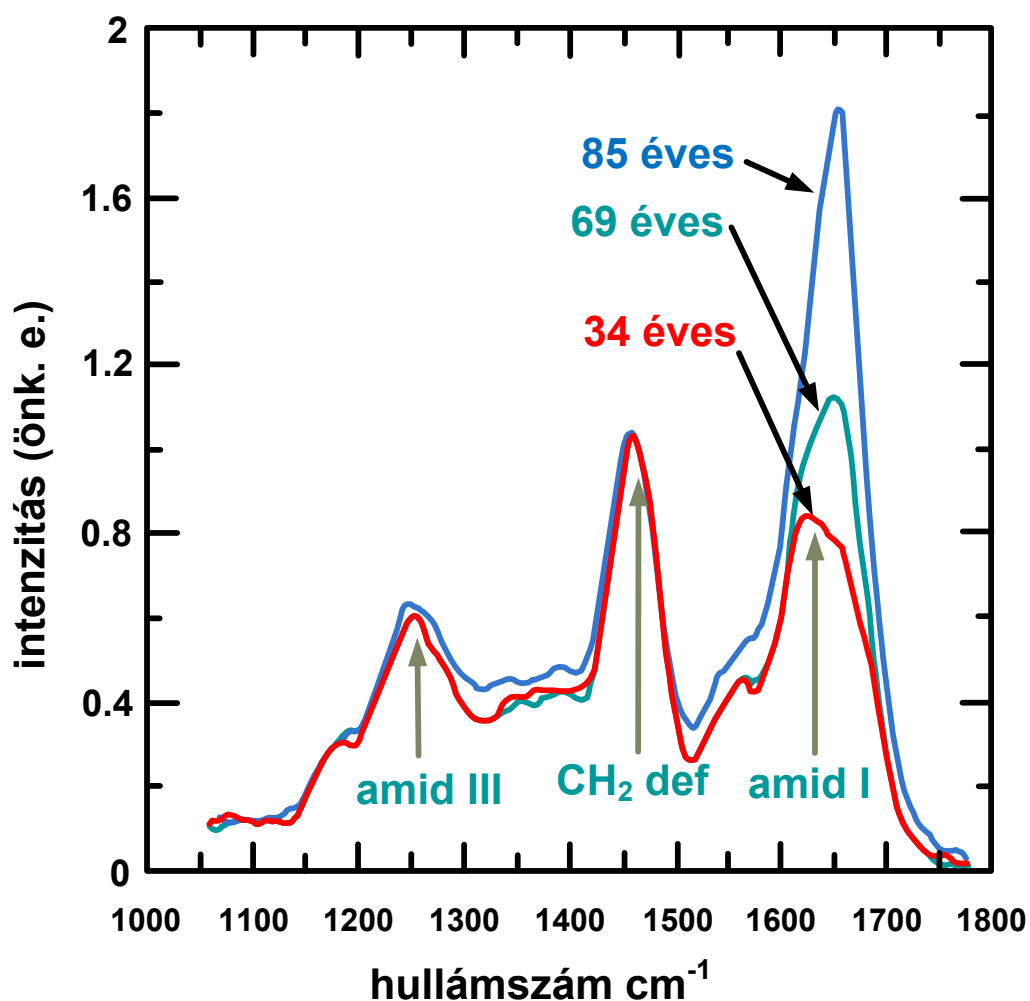
150. ábra

A rodamin 6G SERS szinképének koncentrációfüggését láthatjuk különböző hullámszám értékeknél: ■, 612; ▲, 1510; ◆, 1578; ●, 1650 cm^{-1} . A SERS érzékenysége ezeknek az eredményeknek az alapján megközelíti a fluoreszcenciás mérések érzékenységét.

13.11. Ultraibolya Raman és rezonancia Raman spektroszkópia (UVR)

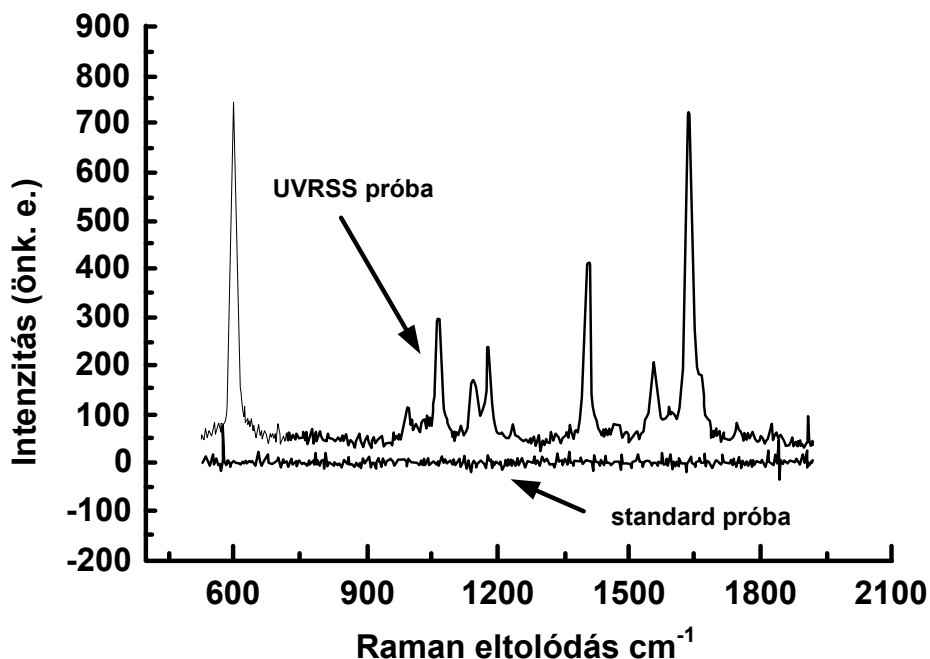
Raman színeképeket az elektronátmenetek tartományában is lehet gerjeszteni (12.2.6. pont). Itt a cél a mérés érzékenységének, azaz a sávintenzitásnak a növelése, ezért mind szerkezetkutatósi, mind analitikai kémiai célokra alkalmas mind a klasszikus, mind a rezonancia UV-Raman spektroszkópia. Az utóbbi a módszer az UV tartományban gerjesztett Raman spektroszkópia továbbfejlesztése, további érzékenyítése. Noha nem a rezgési spektroszkópia tartományban jelentkeznek ez az effektus, gyakorlati alkalmazásai fontosak.

A spektromok gerjesztése lézerekkel történik, ezek lehetnek a szokásos UV tartományban működő lézerek (pl. az Nd:YAG lézer felhangja, 256 nm), de excimer lézerek is (pl. XeCl). Ennek megfelelően a spektrumot a UV tartományban detektálják. A **151. ábra** az UV Raman egyik biológiai alkalmazását mutatja be, az emberi csontoknak a korral való változását, azaz a csont UV-Raman spektrumának alkalmazását emberek korának meghatározására.



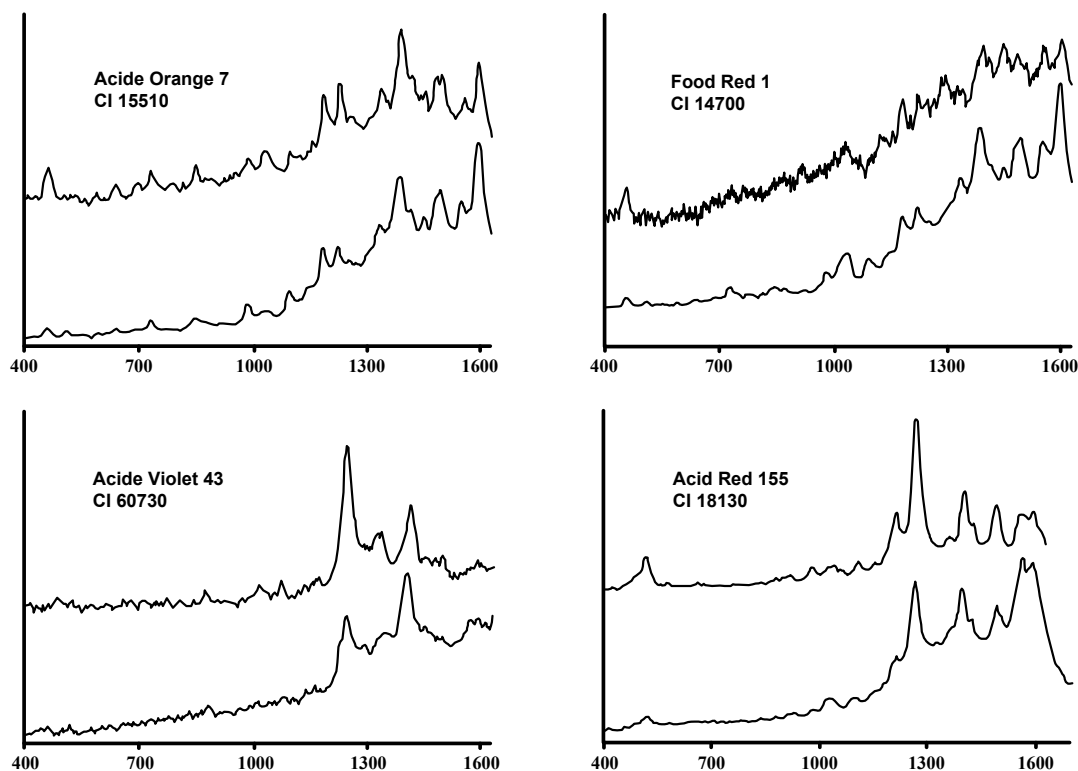
151. ábra

A **152. ábra** a rezonancia Raman spektroszkópia érzékenységét mutatja be. 5 μM metanolban oldott pirén volt a minta. A felső száloptikával készült, az alsó klasszikus optikával. Jól látható a száloptikás módszer előnye.



152. ábra

A következő, **153. ábra** vékonyréteg lemezen (TLC) készült UV-RRS spektrumokat mutat be. Az alsó ábrák 457,9 nm, a felső ábrák 514,5 nm gerjesztő hullámhosszal készültek. A lemezekre 40 μL mintát vittek fel, a 25 mg/dm^3 koncentrációjú metanolos oldatból.



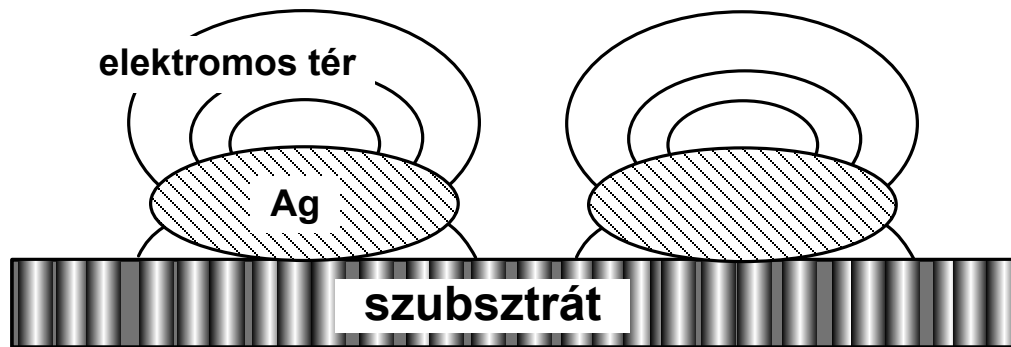
153. ábra: Raman sávok /cm⁻¹

Az ábrák jól mutatják a módszer nagyon nagy érzékenységét.

13.12. Felületerősített infravörös spektroszkópia

Surface enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRA.

A molekulák infravörös tartománybeli abszorpciója erősödik Ag, Au, Cu és In filmekben. Ezek a vékony fémrétegek tulajdonképpen kis fémszigetektől állnak. Ezeken lokalizált plazmonok helyezkednek el. Az infravörös fény is plazmon rezonanciát hoz létre. Ezáltal a szigeteken az elektromos tér megerősödik. Az eredmény megnövekedett infravörös fényabszorpció. A modellt a **154. ábra** magyarázza.



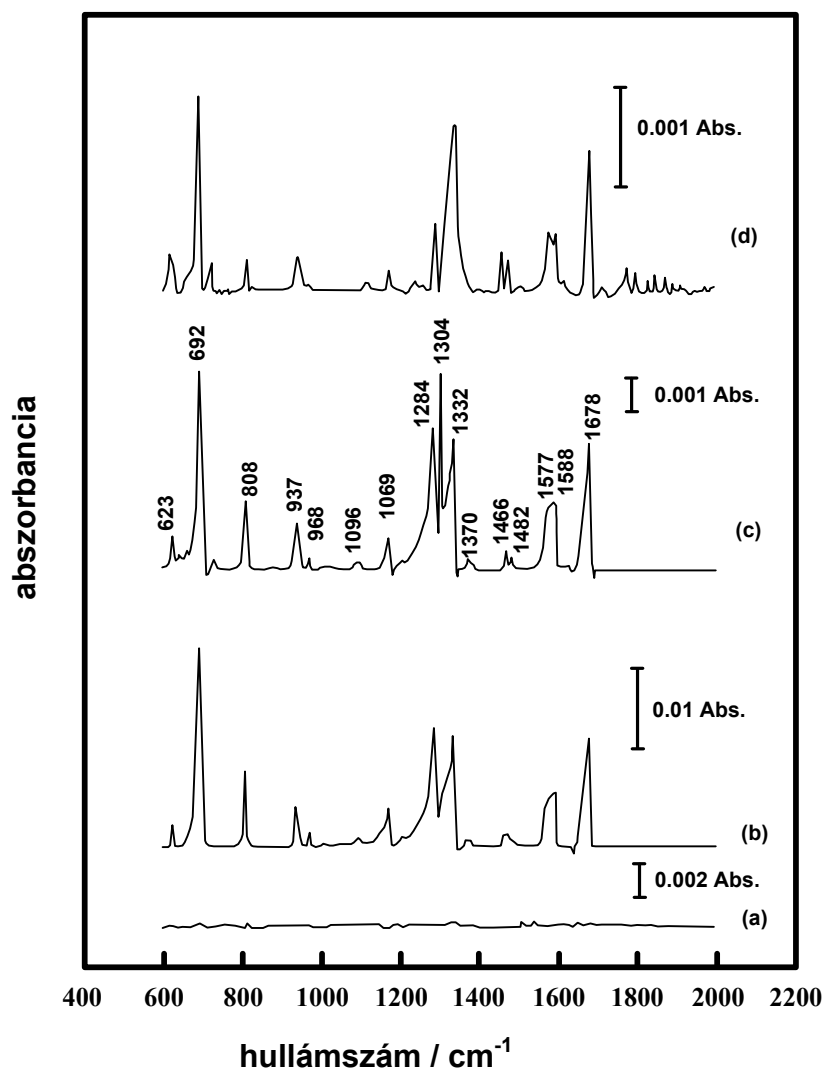
154. ábra

Ezt a módszert kombinálják ATR-rel, külső reflexióval és átérésztéssel is.

Nagyon alkalmas in-situ mérésekre. A mérések kétféle módon is kivitelezhetők: az adszorbátum lehet a fémréteg alatt és fölött is.

A *példa* változó mennyiségű antrakinon SEIRA színeke KRS5 ATR lapon. A **155. ábra** a:
375 ng/cm² antrakinon Ag kolloid nélkül

- b: 375 ng/cm² antrakinon 14 mm vastag Ag kolloidban,
- c: 125 ng/cm² antrakinon 14 mm vastag Ag kolloidban,
- d: 50 ng/cm² antrakinon 14 mm vastag Ag kolloidban.



155. ábra

Az ábra alapján belátható, hogy az ezüst koloid lényegesen megnöveli az infravörös színek intenzitását, bár ez a növelés szemben a SERS erősítésével csak néhány százszoros.

13.13. Összegfrekvencia generálás

Szokásos jelölése: SFG: sum frequency generation. Ez szintén felületerősítéses módszer. Nem-lineáris jelenség, amely a másodrendű nem-lineáris elektromos szuszceptibilitáson alapul (a sorbafejtés másodrendű tagja).

A másodrendű elektromos szuszceptibilitás eltűnik, ha a közeg centroszimmetrikus. Ezért az SFG jel az anyagok többségében tiltott. Így tiltott gázokban, folyadékokban, amorf szilárd anyagokban, izotróp kristályokban.

Ha a centrális szimmetriát valamilyen jelenség feloldja, akkor a jelenség észlelhető. Ilyen mindenek előtt a határfelületek esete.

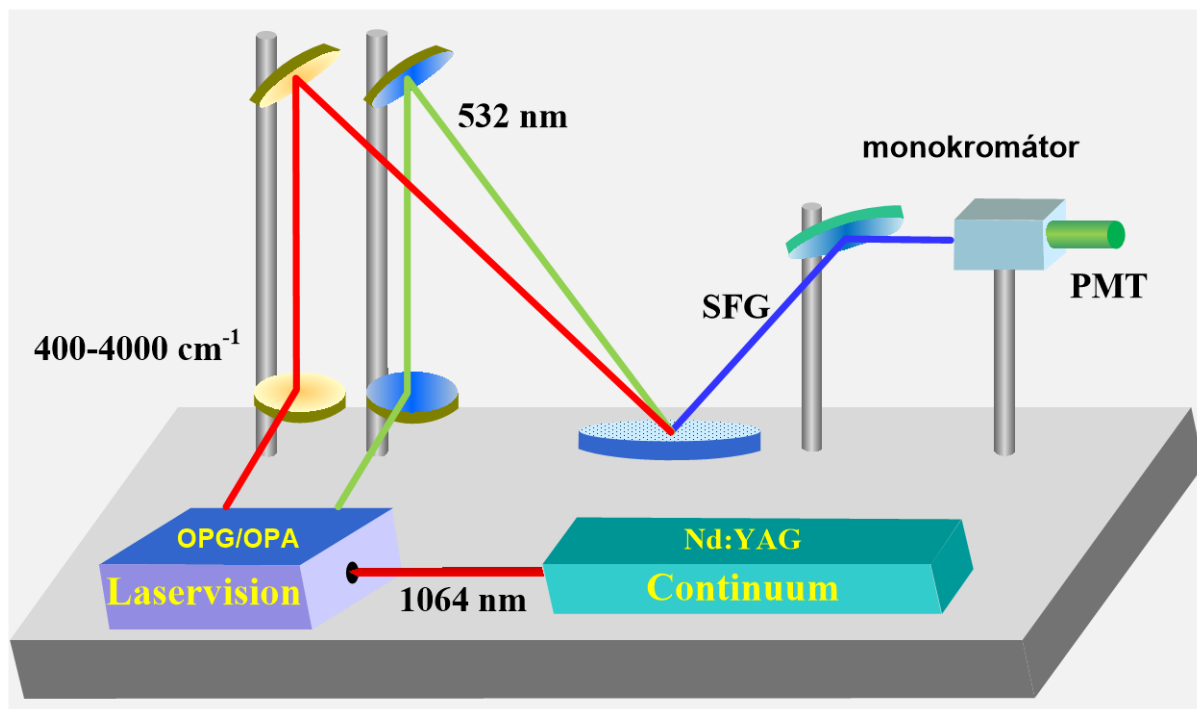
A jelenség kiváltásához két lézere van szükség:

- egy látható tartománybeli, a mérés folyamán rögzített frekvenciájú impulzslézere,
- egy széles tartományban hangolható infravörös impulzslézere.

A mérés folyamán a két lézer frekvenciája összeadódik (fontos a fázisillesztés 12.2.3.):

$$\nu_{SF} = \nu_{VIS} + \nu_{IR} \quad (13.15)$$

A mérés vázlatát a **156. ábra** mutatja.



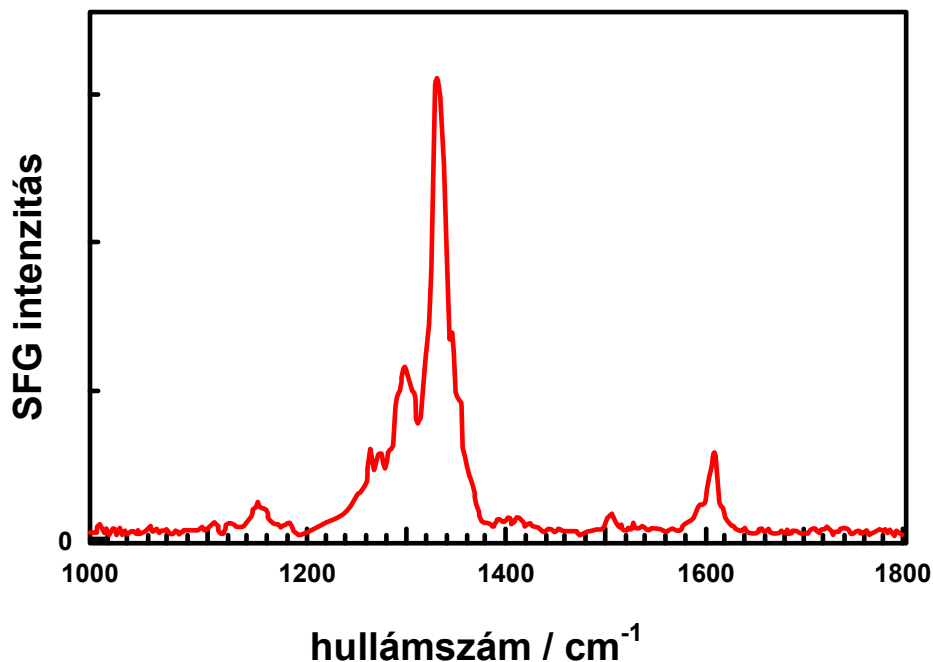
156. ábra

Az SFG spektrométer fényforrása a közeli infravörös fényrel gerjesztett Raman színeképek fényforrása: az Nd:YAG lézer 1064 nm-es hullámhossza. Ebben az esetben a lézer nagyteljesítményű, és ps-os vagy fs-os nagyságrendű impulzusokat ad. A lézer fénye egy optikai parametrikus generátorba és erősítőbe (OPG/OPA) kerül. Itt egyrészt frekvencia kettőzítő kristállyal 532 nm-es látható zöld fényt állítanak elő, másrészt szélessávú infravörös fényt. Ez utóbbit oly módon képezik, hogy egy sorozat nem-lineáris kristállyal különböző frekvenciájú fényeket állítanak elő, amelyek frekvenciakülönbségeit keverik. Az összegfrekvenciát úgy állítják elő, hogy a kétféle fényt a vizsgálandó felületre bocsátják egymástól kissé eltérő 45° körüli beesési szöggel a fázisillesztés miatt (12.2.3. pont). A szórt fény monokromátoron át fotoelektronsokszorozóba (PMT) jut. Egy másik lehetőség, hogy az infravörös fényt hangolják. Ekkor nincs szükség monokromátorra. Az SFG színekép az észlelt jel intenzitása az infravörös fény hullámszámának függvényében.

A folyamat során az infravörös fény modulálja a felületi réteg polarizálhatóságát. A látható fény ezen szóródik. Az effektus erősödik, ha az infravörös fény csatolódik valamilyen ramanaktív rezgési móddal.

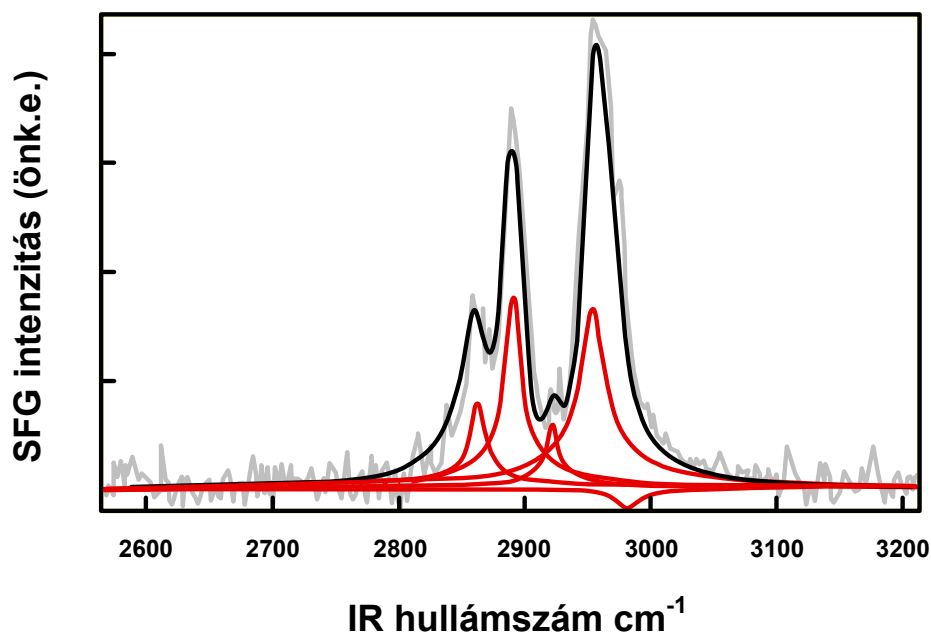
Az SFG jel alapján *információt* kapunk az egyes atomcsoportok relatív felületi orientációjáról, és a molekula abszolút orientációjáról a felületen. A módszer nagymértékben felület specifikus és monomolekuláris réteg vizsgálatára alkalmas technika. Ezért nagyon jól alkalmazható adszorbeált molekulák orientációjának vizsgálatára, katalitikus folyamatok részfolyamatainak felderítésére. Ugyancsak alkalmas a módszer polimerek, biológiai minták felületének vizsgálatára.

Példánk az ω -4-(nitroanilino)-dodekán-tiol SFG színepe ezüst rétegen (**157. ábra**). Az 1610 cm^{-1} -es sáv NH deformációs (βNH), az 1340 cm^{-1} -es sáv NO vegyértékrezgés (νNO).



157. ábra

A **158. ábra** egy vízre rétegzett foszfolipid réteg SFG spektrumának részletét mutatja. A burkológörbe 5 sávot rejt: szimmetrikus és aszimmetrikus CH_2 és CH_3 rezgési módok sávjait, és egy Fermi rezonanciát. Az IR lézer pulzus sávszélessége lehetővé teszi az öt sáv külön-külön mérését. A szürke görbe a mérési adatsor, a fekete az átlag, a piros görbék a sávfelbontás eredményei. A 2980 cm^{-1} -es sáv negatív iránya azt mutatja, hogy fázisa a többi rezgési móddal ellentétes.



158. ábra

13.14. Infravörös mikroszkópia

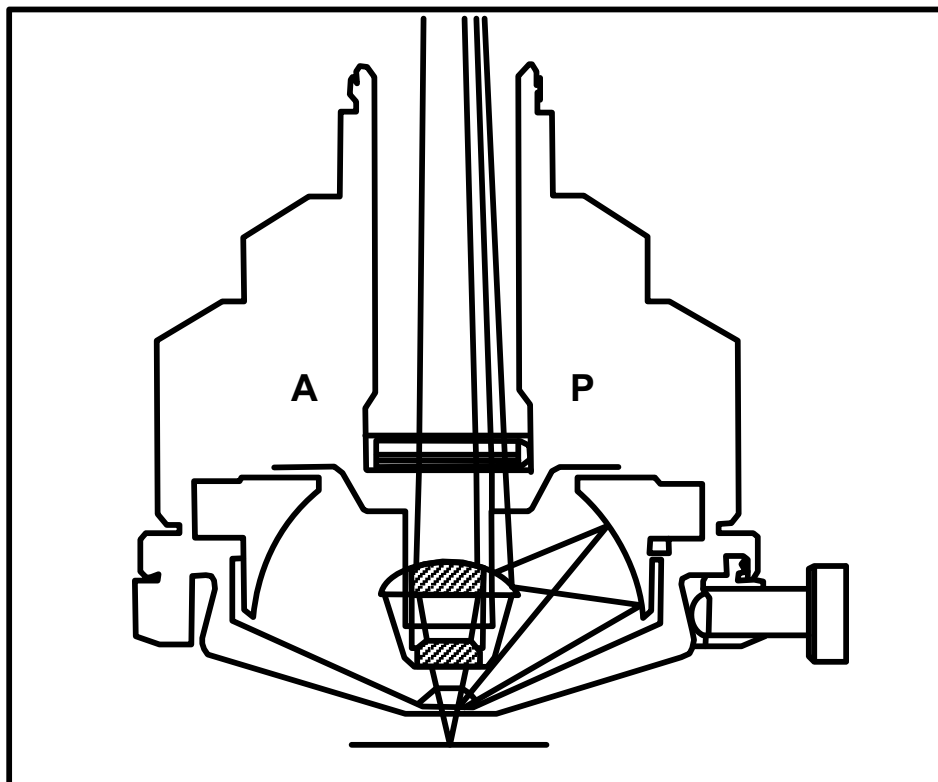
Az infravörös tartomány alkalmazása lehetővé teszi azt, hogy a mikroszkóppal nagyon kis felületeket és a rajtuk található molekulákat azonosítsuk.

A térbeli felbontást az alkalmazott fény hullámhossza határozza meg. Ez 4-10 μm . Mind transzmisszióban, mind reflexióban lehet mérni. A műszer beállításához fehér fényt használnak. A mikroszkóp optikailag az infravörös spektrométer mintájának helyére kerül.

Mérni lehet mikrotommal készült biológiai és egyéb minták, textíliák elemi szálainak, hajszálaknak, kis részecskéknek, kristályoknak az infravörös színeképét.

A technikát elterjedten alkalmazzák a bűnügyi technikában, a biológiában és a mikrobiológiában, félvezetők és polimerek vizsgálatára.

A mikroszkópos mérés kombinálható az ATR (13.4. pont) módszerrel (ilyenkor gyakran mikro-ATR-nek nevezik), a RAIR (13.7. pont) és a DRIFT (13.2. pont) technikákkal. A **159. ábra** egy ATR mikroszkóp objektívjének vázlatát mutatja. Az A-P gyűrű helyzetével a fény beesési szögének tartománya állítható.



159. ábra

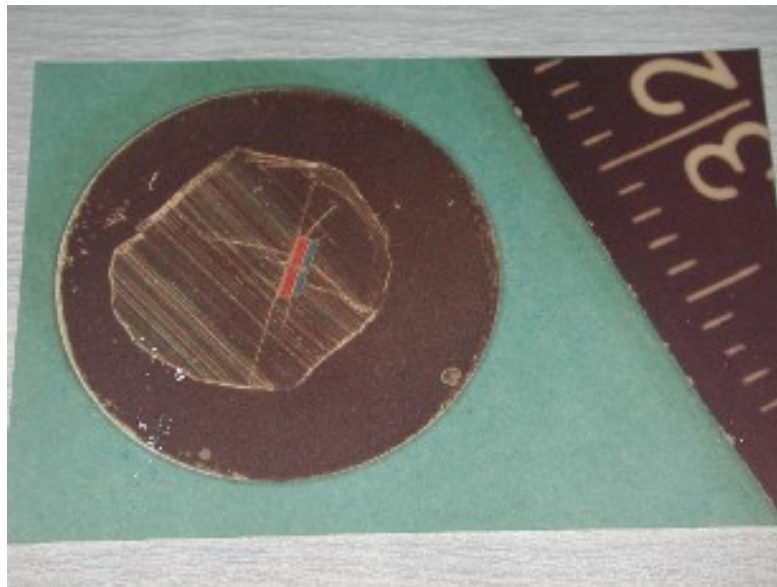
A bűnügyi laboratóriumokban elsősorban azonosításra használják ezt a módszert. Ezért hatalmas adatbázis áll rendelkezésükre színezékek, lakkok, zománcok, polimerek, műanyagok, textíliák, elemi textilszálak, stb. infravörös színeképeiből.

A **160. ábra** egy autózománc darabjának a zománczott felületre merőleges metszetét mutatja. Ilyenek rétegeiről gyakran szükséges rétegenkénti IR színeképeket mérni.



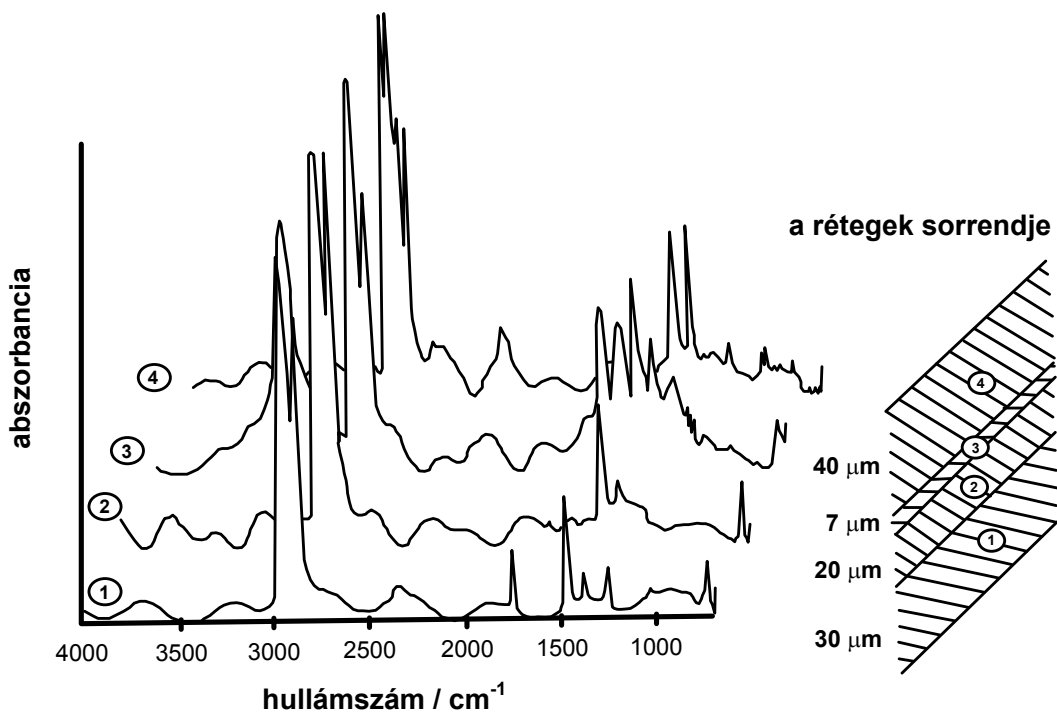
160. ábra

A nagyon kis részecskéket nehéz egyértelműen, a megfelelő irányban a mikroszkóp alatt elhelyezni. Ezért gyantába foglalják (161. ábra).



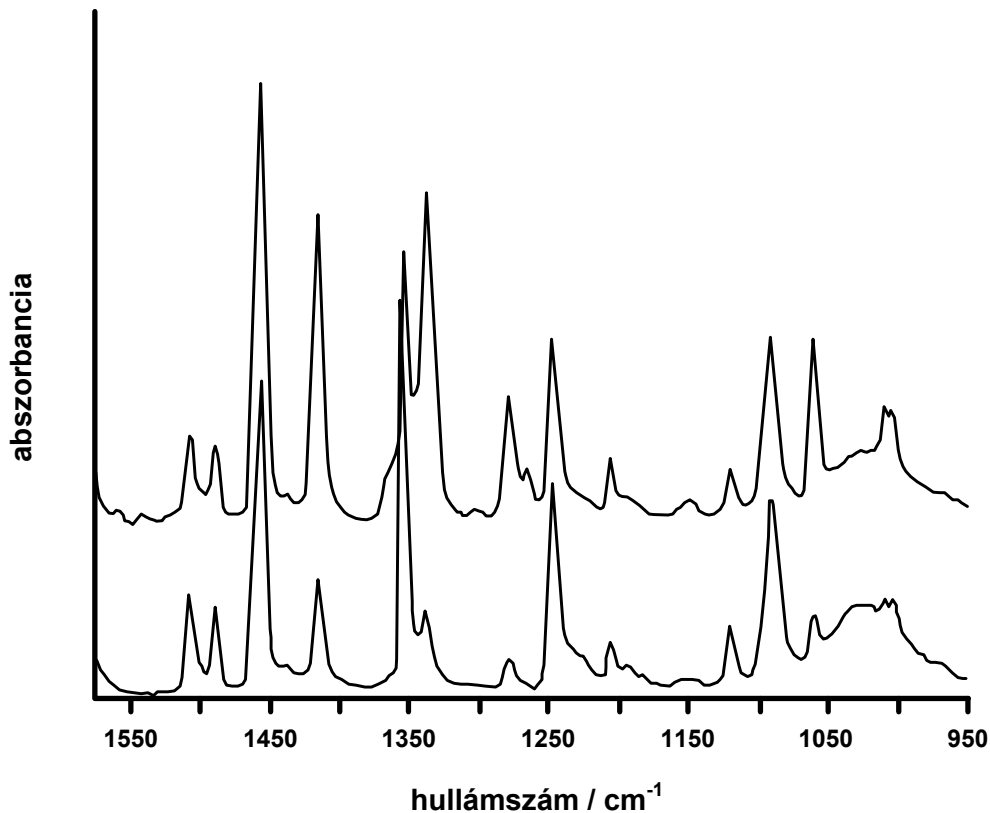
161. ábra

A rétegenként készült színeképek a 162. ábra diagramjához hasonlóan ábrázolhatók.



162. ábra

A **163. ábra** két indol módosulat kristályáról készült mikro-IR szinképet mutatja. A szinképek közötti különbségek jól megfigyelhetők, így legjobban az 1320 és 1270 cm^{-1} közötti sávokon.

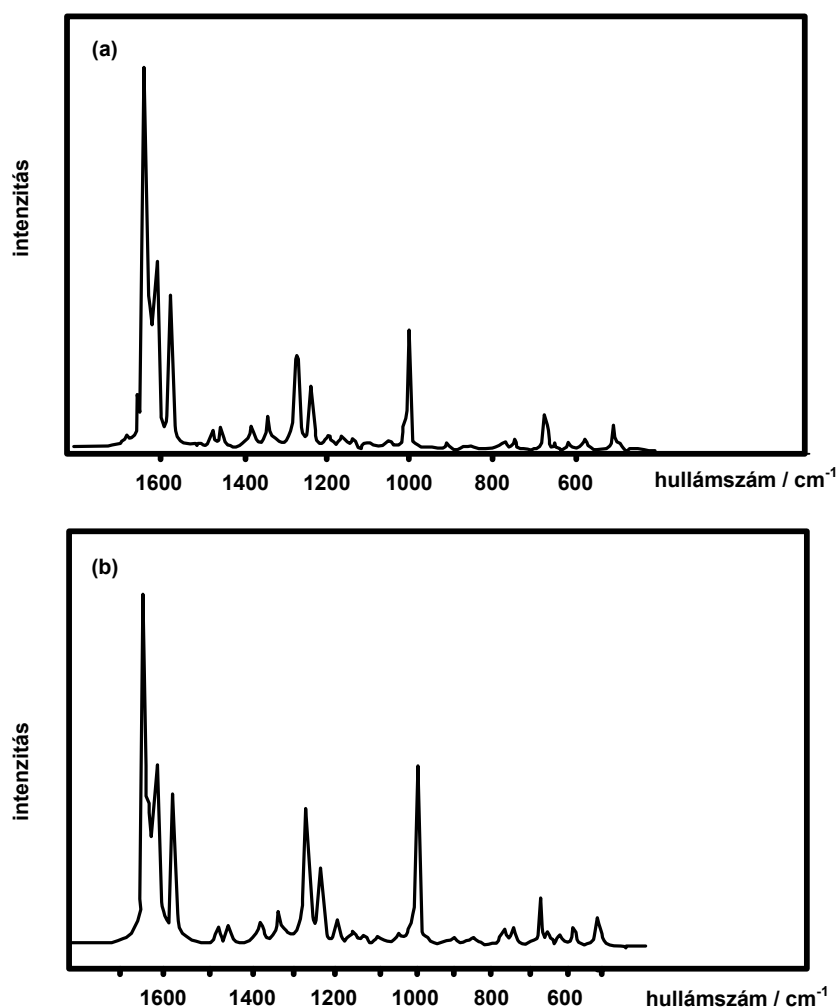


163. ábra

13.15. Raman mikroszkópia

A mikro-Raman spektroszkópia sok tekintetben hasonló célokra alkalmas, mint a mikro-ATR technika. Előnye, hogy kisebb hullámhosszakon működik, ezért a térbeli felbontás jobb. Látható fény esetében a térbeli felbontás 0,4-1,0 μm , közeli infravörös fényt használva gerjesztésre 1-2 μm .

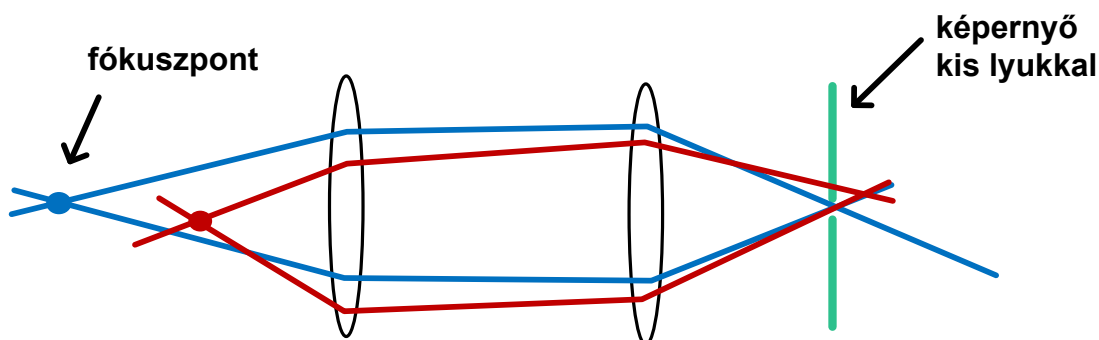
Alkalmazása nagyon széleskörű. Az alábbiakban néhány érdekes példát mutatunk be. Teljesítőképességét szemben a klasszikus Raman spektroszkópiával a **164. ábra** mutatja be.



164. ábra

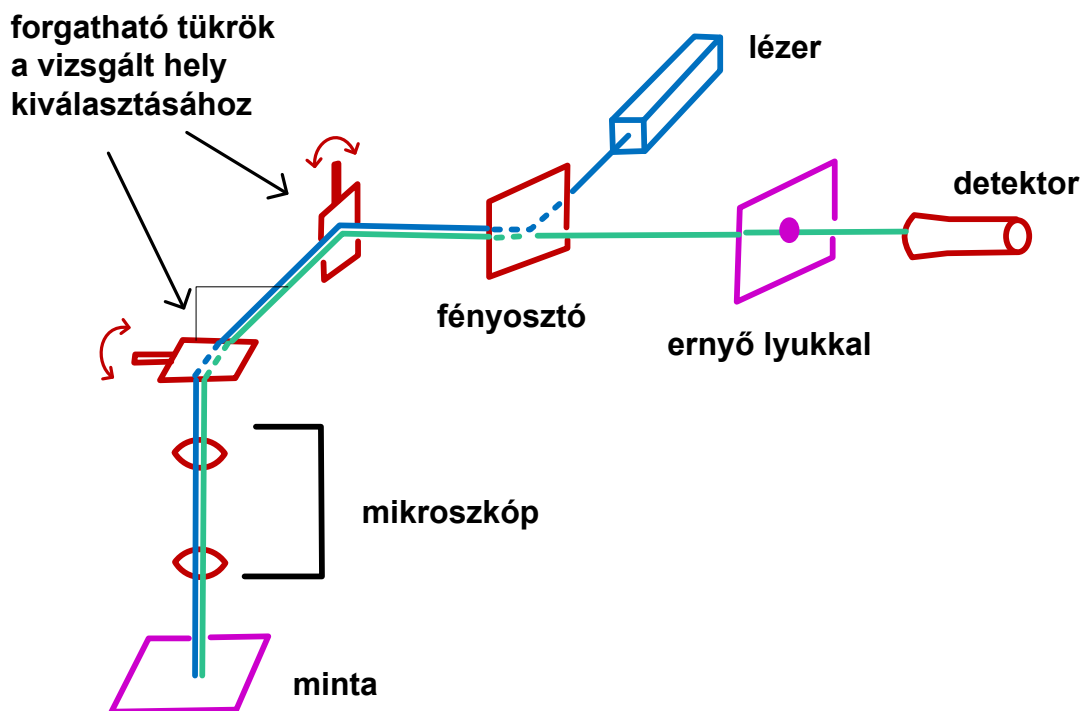
Mindkét ábra a flavonnak a Raman színeképe, az „a” FT-Raman színekép, a „b” mikro-Raman színekép. Noha a méréshez használt anyagmennyiségekben jelentős a különbség, a színeképek minőségében ez nem látszik.

A Raman mikroszkópia alkalmas arra, hogy különböző mélységekben levő rétegekről készítsen színeképet. Ez *konfokális elrendezéssel* érhető el. A **165. ábra** mutatja az elvet.



165. ábra

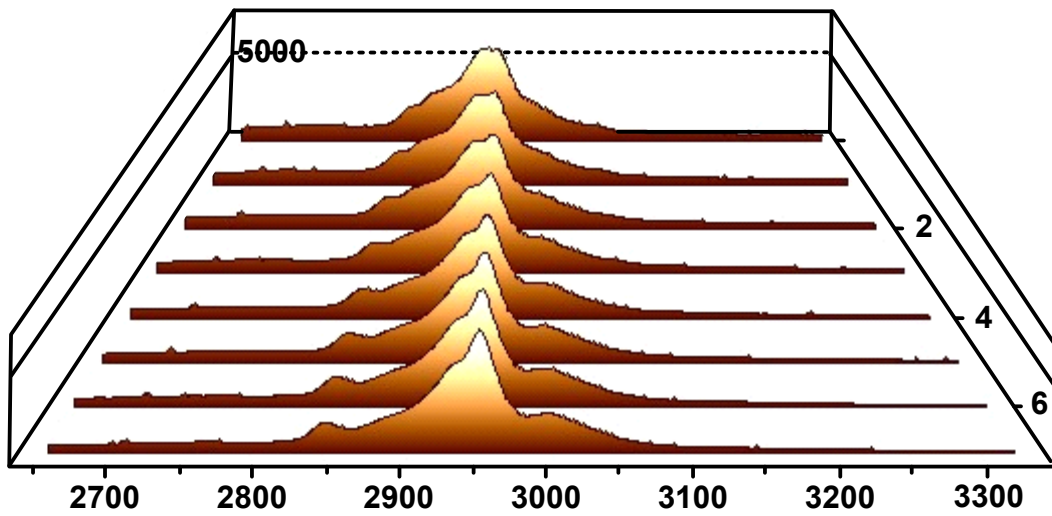
Vizsgáljuk a kék és a piros fénysugarat! Mindkettő hullámhossza azonos. A fényt a jelzett pontra fókuszáljuk. A kék pontról szóródó fényt a két lencse éppen a képernyőn levő kis lyukra képezi le. Ennek átmérője néhány μm . Minden máshonnan szóródó fényt a lencserendszer a lyukon kívülre képezi le, és így nem jut tovább. Az ernyő mozgatásával más-más mélységből érkező szóródó fényt lehet kiválasztani. A **166. ábra** egy konfokális mikroszkópos rendszer optikai vázlatát mutatja.



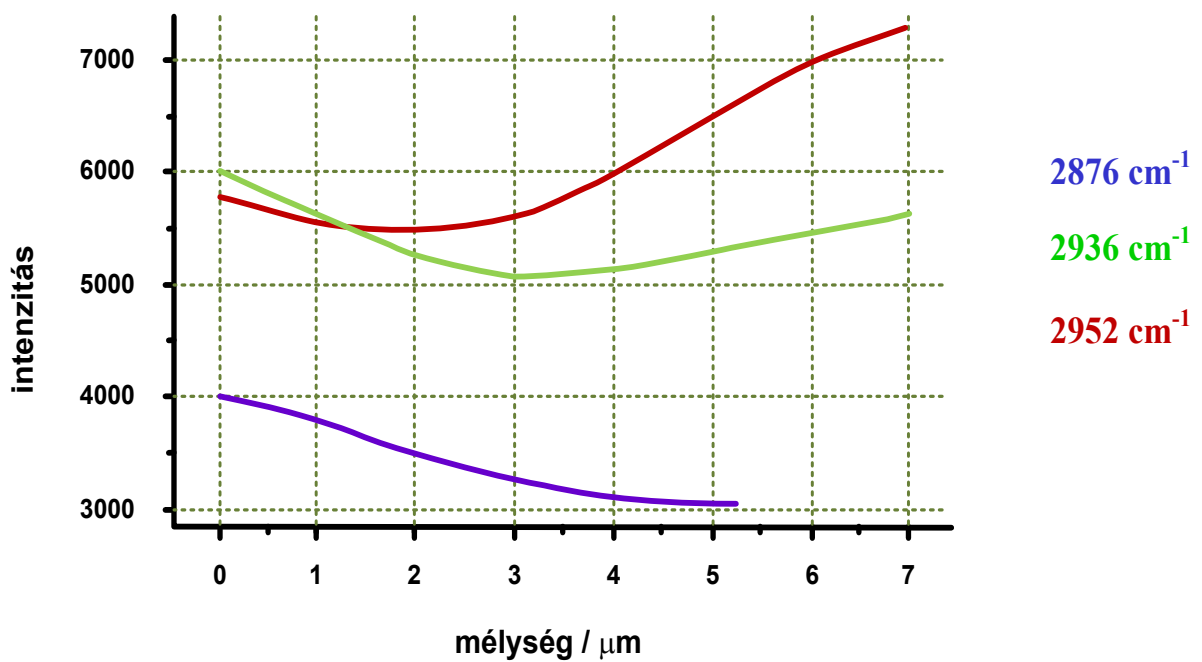
166. ábra

A konfokális módszer mellett a TIR Raman spektroszkópiával is lehet mélységi rétegek spektrumát mérni (13.5.pont).

Ilyen konfokális módszerrel mérték polietilén fólia Raman szinképét a mélység függvényében (**167. ábra**). A C-H vegyértékrezgési módok mélységfüggését a **168. ábra** mutatja be.

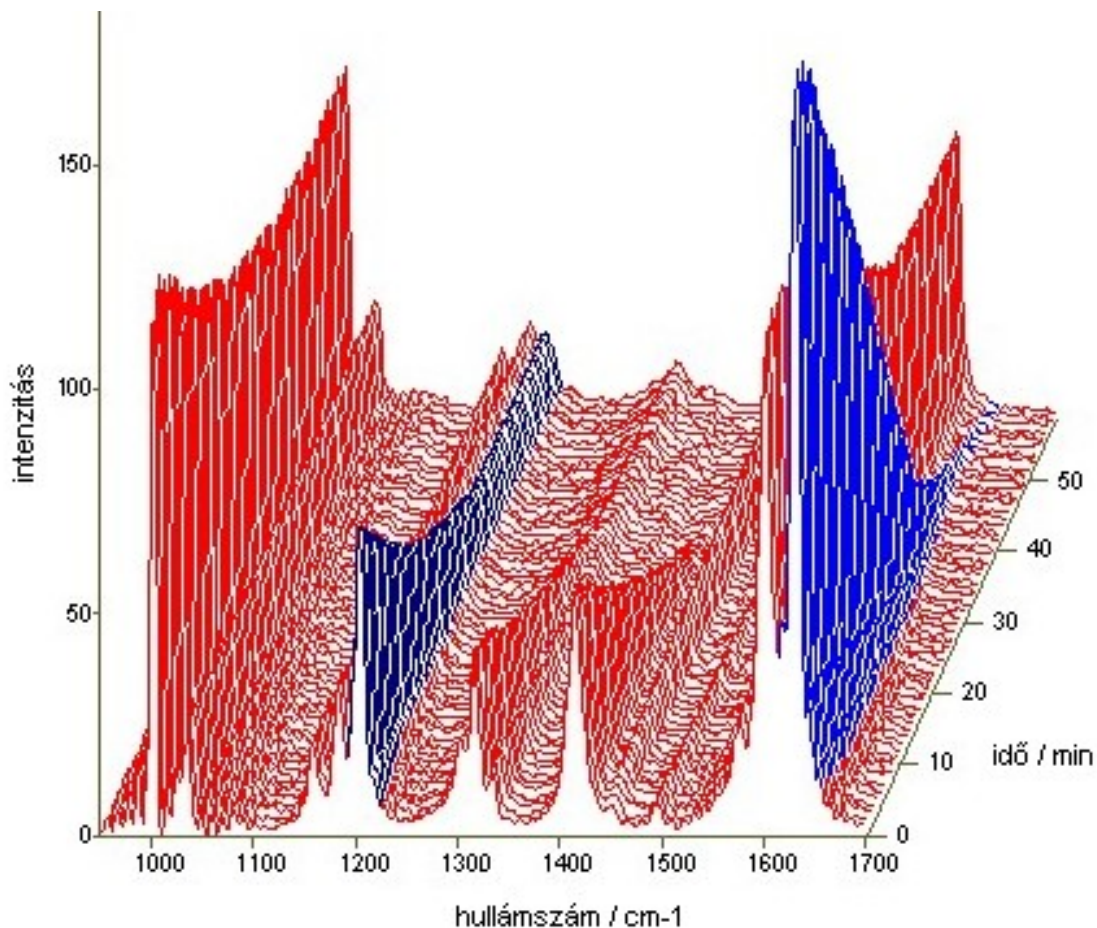


167. ábra



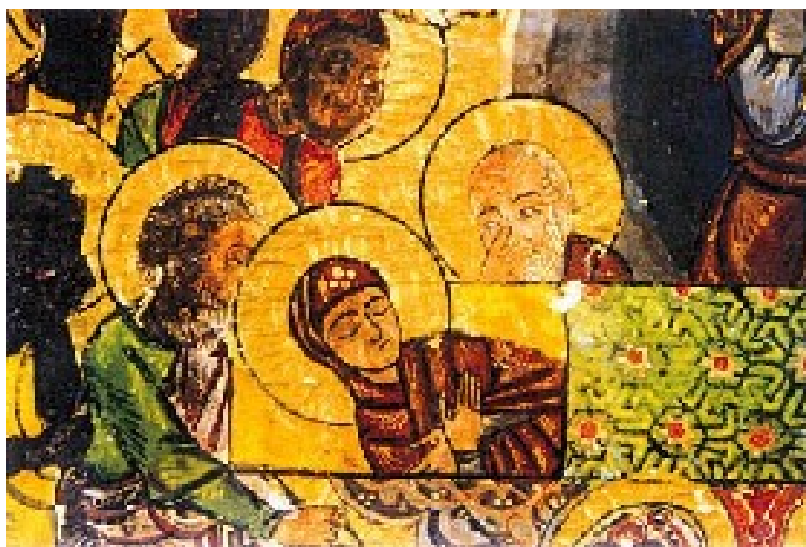
168. ábra

A **169. ábra** egy másik alkalmazást mutat be: polisztirol polimerizációjának nyomon követése mikro-Raman módszerrel.

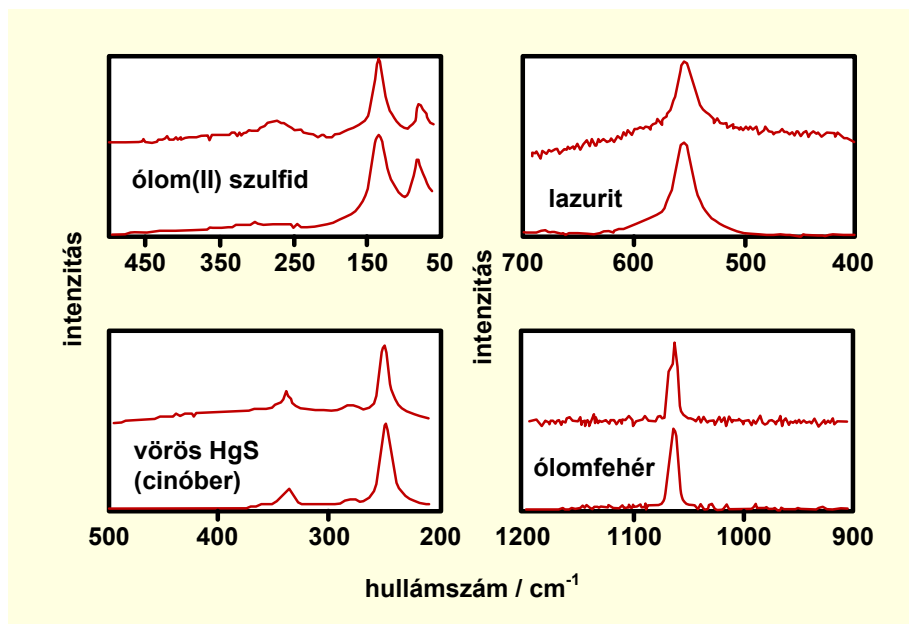


169. ábra

A **170. ábra** és **171. ábra** egy régészeti alkalmazást mutat be. Egy 17. századbeli templomkép festékanyagait kívánták azonosítani. A **170. ábra** mutatja a festményt, több réteg van egymás fölött. A **171. ábra** az egyes pigmentek Raman színeképeit mutatja, fölül a mérték, alul az adatbázisbeli színeképek.



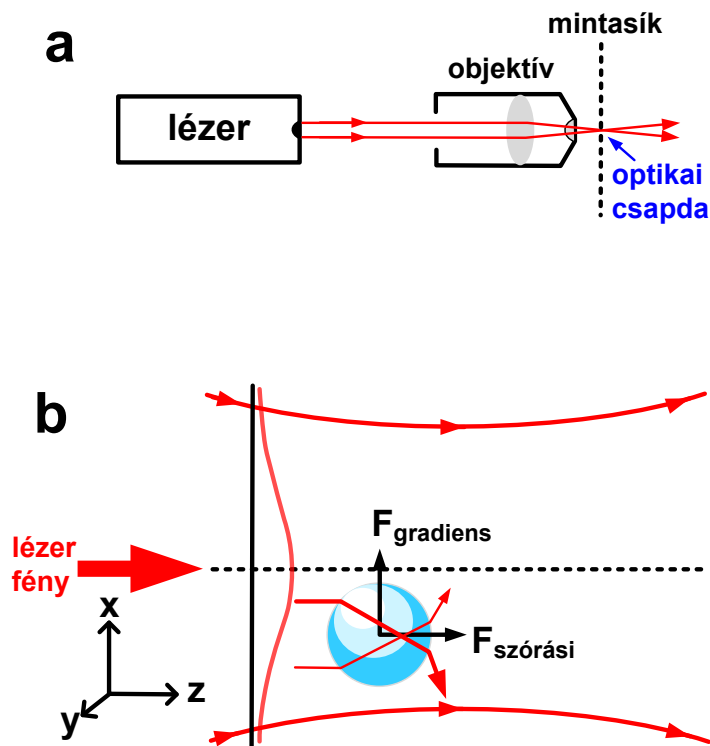
170. ábra



171. ábra

13.16. Az optikai csapda

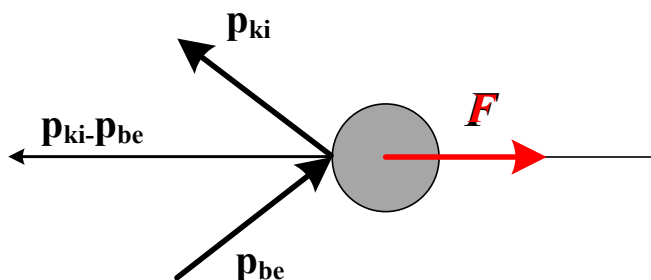
Az optikai csapdát (optical tweezers) a Raman mikroszkópiában (is) alkalmazzák. Nagyon kisméretű részecskék csapdába ejtésére szolgál. A fókuszált fény nyomása alkalmas erre. Itt pN nagyságú erők hatnak, és 10 nm-től néhány μm nagyságú részecskék mozgathatók néhány nm távolságra. Jó minőségű mikroszkóp objektív a lézerfényt a minta síkjára fókuszálja (172. ábra). A létrejött folt optikai csapdát hoz létre, amely képes arra, hogy fogva tartson egy a folt közepén levő részecskét.



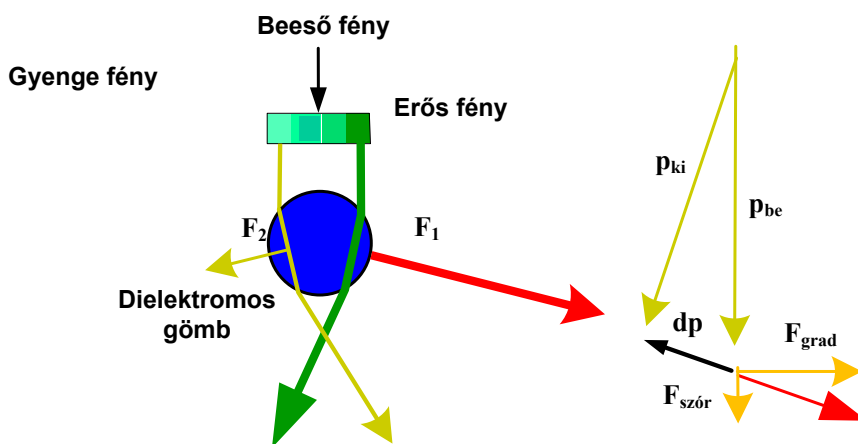
172. ábra

A részecskére kétféle erő hat: a foton visszaszórásból eredő és a fény-részecske kölcsönhatásból származó erő gradiens (172. ábra). A fény impulzusa a szóródás hatására megváltozik, és az impulzus megmaradás törvénye szerint a részecskének el kell mozdulnia z irányban. A megtört fény hatása ellensúlyozhatja a szórt fény hatását, és akkor a részecske helyzete z irányban stabilizálódik. A fénysugár nem egyenletes intenzitás eloszlású, ezért a minta síkjában (xy) erőgradiens lép fel, amely a részecskét a folt centrumába húzza vissza. Ha valamilyen külső hatásra a részecske elmozdul, akkor ez az erő ugyan átadódik a részecskére, de az elmozdulás ennek ellenére bekövetkezhet.

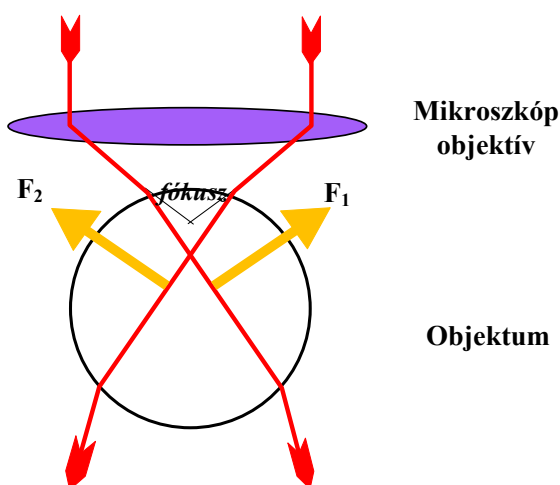
A következő ábrák (173. ábra , 174. ábra, 175. ábra) szintén ezt az effektust magyarázzák.



173. ábra



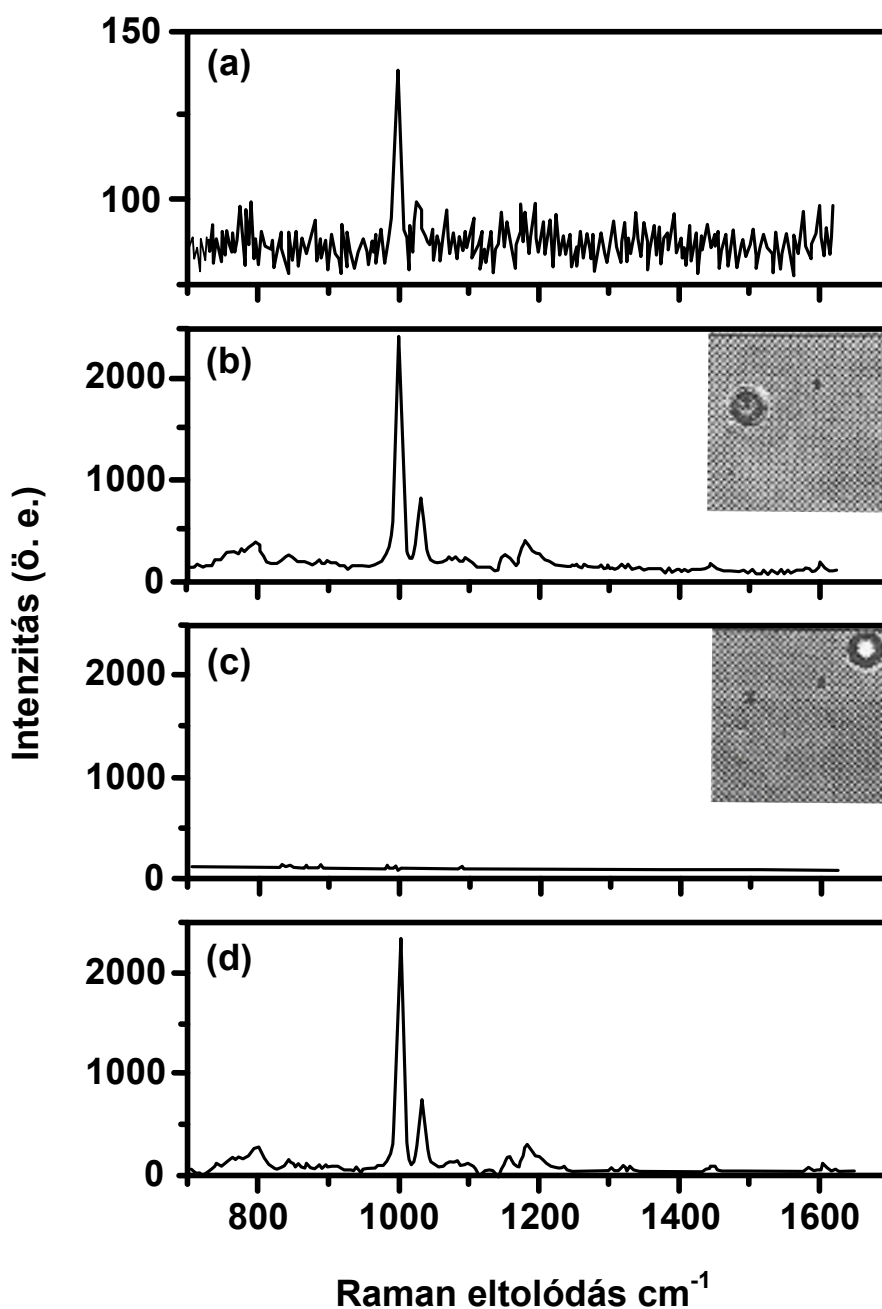
174. ábra



175. ábra

A Raman spektrum mikroszkópos mérésénél a csapda elve két különböző hullámhosszú lézertény segítségével alkalmazható. A **174. ábra** mutatja a két lézer hatását. Az 1064 nm-es (Nd:YAG) lézertényvel ejthető csapdába a polisztirol szemcse. Az optika változtatásával (pl. lencsék állításával) a fénysugár fókusza kis lépésekben elmozdítható a minta síkjában. Konfokális rendszert alkalmazva a síkra merőleges eltolás is létrejöhet. A másik (ebben az esetben 785 nm-es dióda) lézer a Raman spektrum gerjesztésére szolgál.

A **176. ábra a diagramján** kisteljesítményű lézertel mérték a csapdába ejtett polisztirol részecske Raman spektrumát, ezt 0,2 s akkulációs idővel mérték. A **176. ábra b része** ugyanezt mutatja, de 10s akkulációs idővel. Itt a mellékábrán látható a csapdázott részecske helye. A **176. ábra c része** a részecske elmozdítása (mellékábra) után kapott alapvonalat mutatja. Végül a **176. ábra d részén** az alapvonalal korrigált spektrumot mutatja be.



176. ábra

Az optikai csipesz módszernek elsősorban biológiai minták (pl. sejtek) vizsgálatánál van jelentősége. Kisteljesítményű (néhány mW) lézereket alkalmazva élő sejtek életfolyamatait lehet több órán keresztül ilyen módon tanulmányozni.

13.17. Felületi közeltér mikroszkópia

SNOM: surface near-field optical microscopy.

Távoltérnek nevezzük a hagyományos optikát, ahol a térbeli felbontás az alkalmazott fény hullámhosszától függ. Abbe szerint a távoltérben a térbeli felbontás határa

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \vartheta} \quad (13.16)$$

$n \cdot \sin \vartheta$ a numerikus apertúra (10.1.3. pont). Azaz adott hullámhossznál a legjobb elérhető térbeli felbontás $0,61 \cdot \lambda$.

A *közeltér* olyan jelenség, amely nem illik a klasszikus optika kereteibe. Bár elméletileg már a múlt század 20-as éveiben megjósolták, de csak a 70-as években sikerült kimutatni. Bizonyos feltételek mellett nagyon közelről megvilágítva a felületet, kialakulnak olyan elektromágneses hullámok a szilárd anyagok felületén (fluoreszcencia), amelyek intenzitása a felülettől való távolsággal rendkívül gyorsan, exponenciálisan lecsökken. Ezek a távoltéren felül további információt tartalmaznak a felület sajátosságairól. Ezekre nem vonatkozik a 13.16 összefüggés, és ezért jóval nagyobb felbontást lehet elérni. Így születtek sorra a mintát pásztázó mikroszkóp (SPM: scanning probe microscope) típusok: az atomerő mikroszkóp (AFM), az alagút-elektron mikroszkóp (STM), és a SNOM. A közeltér hullámok frekvenciája lényegesen nagyobb, mint a megvilágító távoltér hullámok frekvenciája.

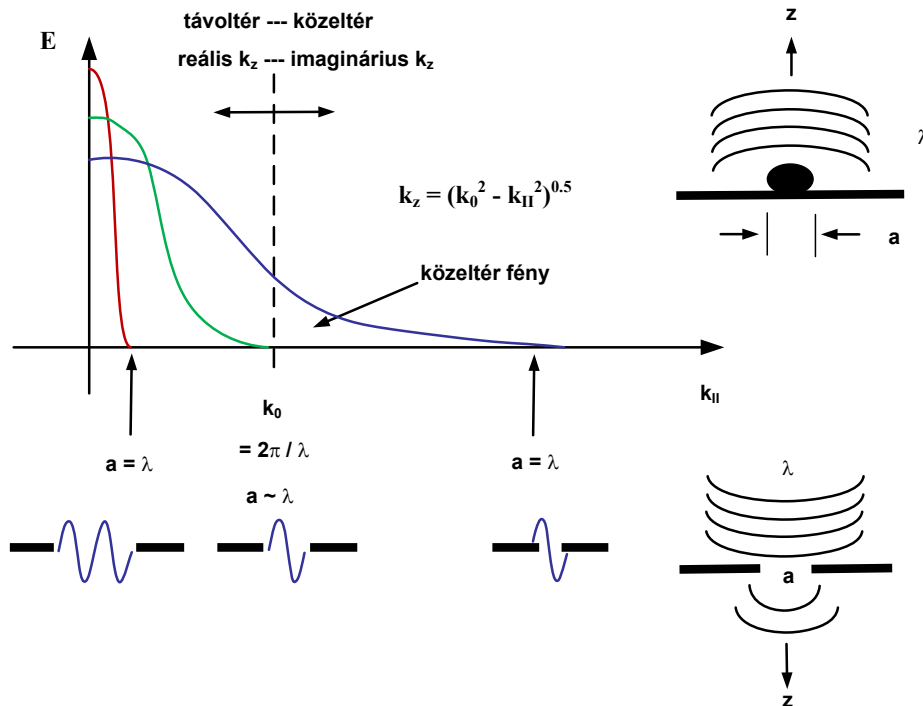
Ahhoz, hogy a közelteret észlelni lehessen, a felülethez rendkívül közel kell tenni a detektort. Az aperturának (10.1.3. pont) jóval kisebbnek kell lennie az alkalmazott hullámhossznál. A viszonyokat a **177. ábra** mutatja.

A k_z felületre merőleges hullámszámvektor

$$k_z = \sqrt{(k_0^2 - k_{\parallel}^2)} \quad (13.17)$$

A z irány az apertúra síkjára merőleges.

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (13.18)$$



177. ábra

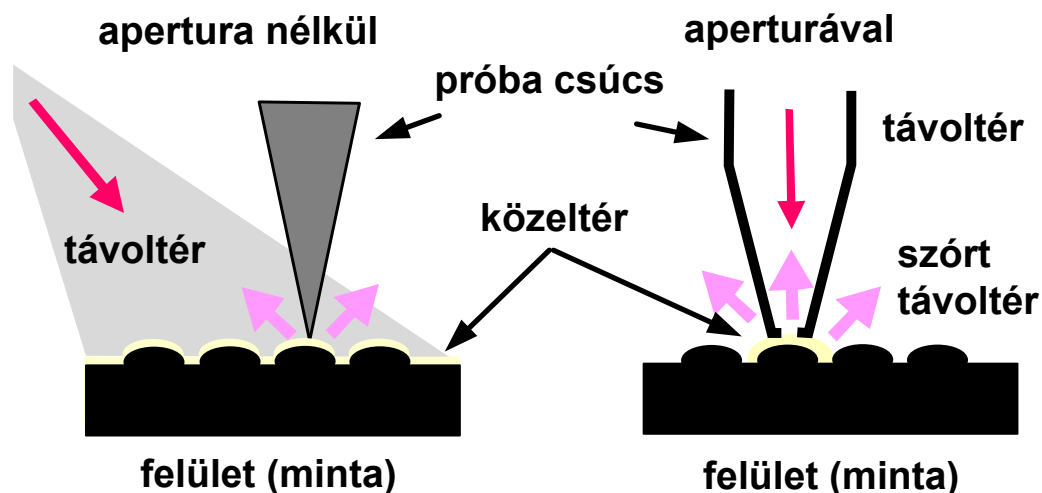
A 13.17. egyenletben szereplő k_{\parallel} mennyiség a hullámszámvektornak a felülettel (és az apertúra síkjával) párhuzamos komponense. Mivel a köztér területén a hullámszámvektornak a z irányú kompone imaginárius, ezért ebben az irányban nem tud terjedni. Az ábrán látható, hogy hogyan viszonyul az apertúra megválasztott szélessége a hullámhosszhoz. A két tér határa nem éles ($k_{\parallel} - E$ görbe, E az elektromos térerősség). Amint az a apertúra kisebb a hullámhossznál, és kellően közel vagyunk a felülethez, érzékelhető a köztér, amely az elektromos tér és a felület kölcsönhatása.

Mivel a köztér hullámok a felülettől már nagyon kis távolságban eltűnnek, ezért a detektornak nagyon közel kell lennie a felülethez. Gyakorlatilag a felülettől 10 nm-nél nagyobb távolságban már nem észlelhető a köztér.

A köztér detektálására használt legelterjedtebb módszer az, hogy a felületet (a köztérteret) az alkalmazott hullámhossznál kisebb apertúrában végződő üvegszál optikával világítjuk meg. Az apertúrát a felülethez nagyon közel, a hullámhossznyi távolságnál jóval közelebb helyezük el. Ekkor az apertúrán áthaladó köztér kölcsönhatásba lép a felülettel. Ekkor távltér is szóródní fog a felületről, de csak a köztér által megvilágított területen.

A *csúcs* (angolul *tip*), amelyen át történik a megvilágítás, ugyanakkor detektor is. (178. ábra). A próba csúcs lehet apertúrával (a-SNOM) és lehet apertúra nélkül (s-SNOM: szórásos SNOM). A csúcsnak mindenképpen olyan közel kell lennie a felülethez, hogy beleérjen a köztérbe. A csúcs méretétől függően lehet a hullámhossznál jóval kisebb felbontást elérni. A gyakorlati térbeli felbontás néhány 10 nm, sőt 10 nm-nél kisebb is lehet.

A felületet szakaszonként (néhány 10 nm) pásztázzák mind x , mind y irányban. Erre megfelelő piezoelektromos jeladó sorozatok szolgálnak (mozgatnak és pozicionálnak).

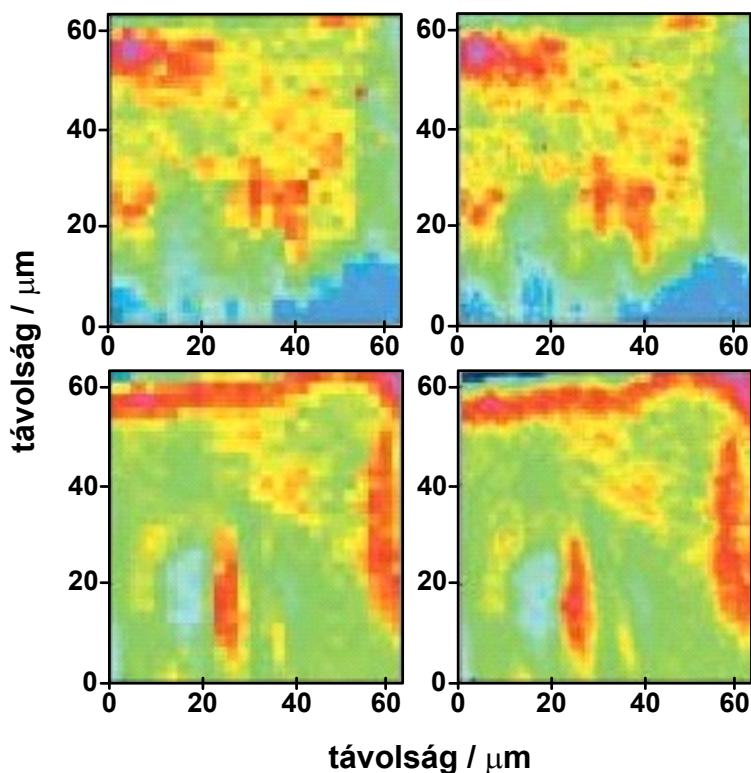


178. ábra

Ahogy az a **178. ábra** látható, a közeltér végülis fényemisszióban jelentkezik (sárga csík a felületen).

A SNOM alkalmazását az infravörös színtartományban SNIM-mel jelölik (surface near-field infrared microscopy). Az alábbiakban néhány alkalmazást mutatunk be, egyúttal bemutatjuk az *infravörös képalkotás* lehetőségeit is.

A **179. ábra** képein összehasonlítjuk a SNIM detektálási módszereket, egyúttal láthatjuk a mikroszkópos képalkotást is. A két felső ábra poliszaccharid (1155 cm^{-1} hullámszámon mérve), az alsó kettő metilén csoport (2850 cm^{-1}) eloszlásának vizsgálata emberi szövetben. A baloldali ábrák pásztázó detektorral, a jobboldaliak konfokális sík detektorsorral készültek.



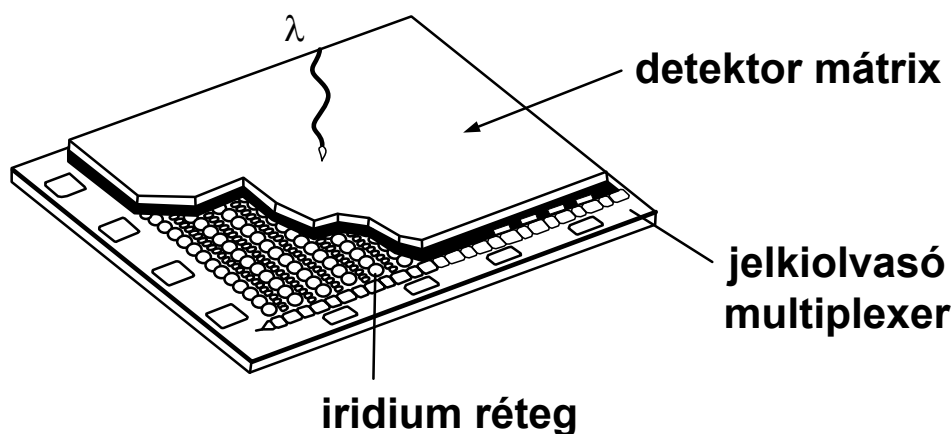
179. ábra

A konfokális detektorsorral készült ábrák síkbeli felbontása lényegesen jobb.

Konfokális sík detektorsor (Focal plane array, FPA)

A fókuszált síkdetektor az infravörös képalkotás fontos eszköze. A félvezető detektor érzékelője PtSi vagy InSb. Az előbbi stabilabb, az utóbbi érzékenyebb. A félvezető tulajdonképpen hőérzékelő, hőmérsékleti érzékenységi küszöbe néhány század °C. A félvezető a hőhatásra elektronokat bocsát ki. Ezeket az elektronokat közvetlen jelfeldolgozó rendszer dolgozza fel és továbbítja. Az általában több tízezer (pl. 256x256) elemi detektorból álló FPA minden egyes eleme címezve van, és a jeleket egy multiplexer soros csatornán továbbítja (CMOS technológia, CMOS: complementary metal oxide semiconductor). Azért nevezik fókuszálynak, mert a fókuszált fénysugár útjában helyezik el. Működtetésükhöz jelentős mértékű hűtés szükséges. Adott összetételű érzékelő csak néhány száz cm^{-1} szélességű tartományt tud detektálni.

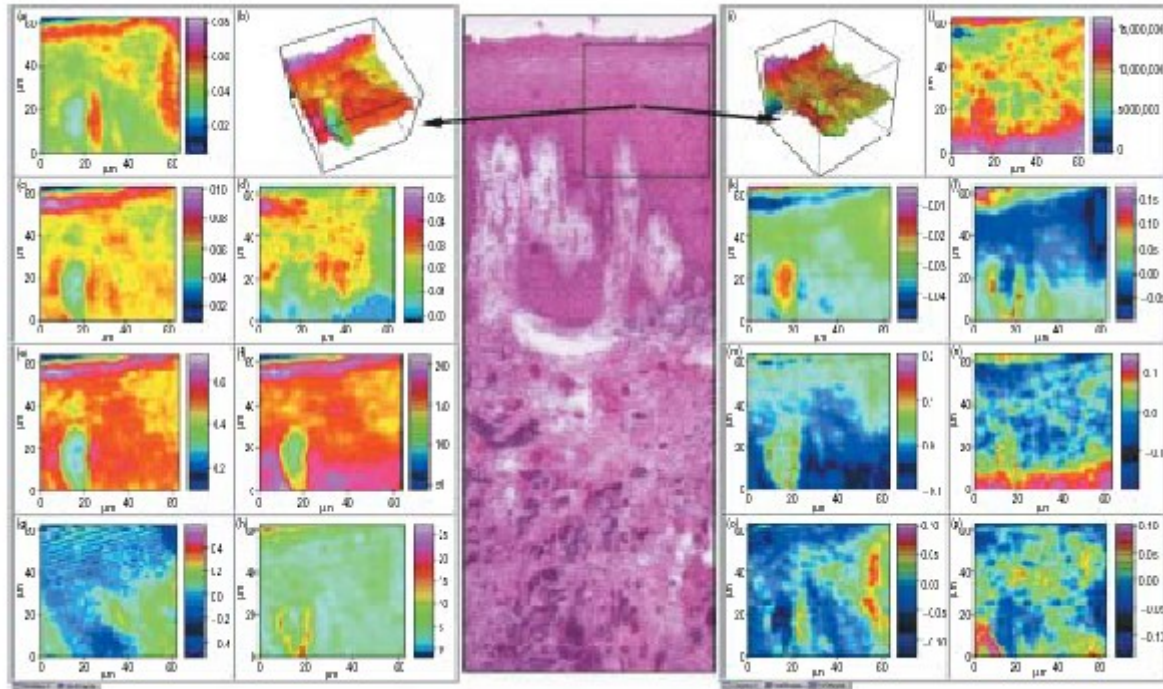
Az FPA lehet monolit, amikor a detektor és a feldolgozó-továbbító egyetlen egység, és lehet hibrid (**180. ábra**), amikor a két funkció külön-külön rétegben helyezkedik el. Ekkor két réteget vékony Ir réteg köti össze.



180. ábra

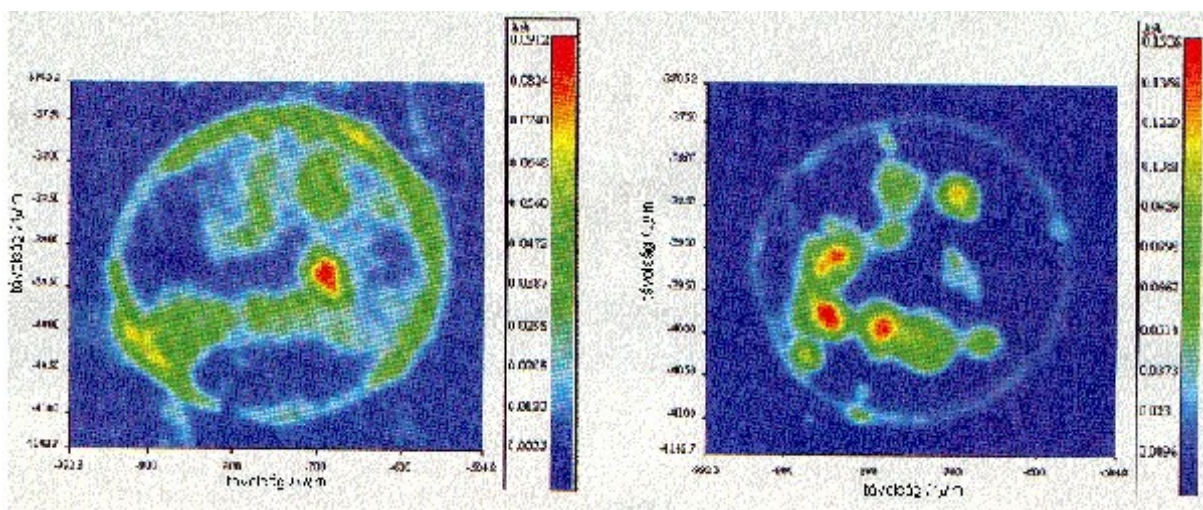
A hibrid FPA-k jobb minőségűek, mint a monolit típusok, és ennek megfelelően drágábbak is. Az FPA-k fejlettebb típusa a kvantum gödör infravörös fotodetektor (QWIP: quantum well infrared photodetector). Ebben az észlelt fotonok a vezetési sávon belüli alsávok közötti átmeneteket váltanak ki. Anyaguk GaAs/AlGaAs félvezető. Gyakorlatilag a teljes MIR és NIR tartományban működőképeseek. Érzékenységi küszöbük 0,015 K. Erős hűtést igényelnek (<-60 °C).

A következő, **181. ábra** emberi mucinról különböző hullámszámoknál készült mikroszkópos képeket mutat.



181. ábra

A **181. ábra** képein baloldalt az 1. sorban balra: metilén csoportok eloszlása (2850 cm^{-1}), mellette a sorban az amid csoportok eloszlása (amid II. sáv, 1550 cm^{-1}), a 2. sorban balra a metil csoportok eloszlása (2873 cm^{-1}), tőle jobbra a cukor eloszlása (1155 cm^{-1}), a 3. sorban balra az amid csoportok NH vegyértékrezgési módjainak eloszlása (3280 cm^{-1}), tőle jobbra a teljes spektrum intenzitása 900 és 1800 cm^{-1} között, a 4. sorban balra a 2100 és 2200 cm^{-1} között, tőle jobbra ugyanez 2000 és 2600 cm^{-1} között. Középen a mucin festett mikroszkópi képe, megjelölve a vizsgált részt. Jobboldalt az 1. sorban balra a teljes spektrum 900 és 3700 cm^{-1} között, mellette három főkomponens együttes vizsgálata. A többi ábra főkomponens analízis különféle szövettípusokra. Az intenzitások jelölése: a kéktől a lila felé az intenzitás nő.



182. ábra

A **182. ábra** mutatja amint a SNIM képekkel polipropilén felületi oxidációjának lehetőségét vizsgálták. A baloldali kép 1800 cm^{-1} , jobboldali 1600 cm^{-1} hullámszámon készült.

Pontosabban, e hullámszámok sávjában. A baloldali kép egy helyen jelentős karbonil csoport koncentrációra utal (piros folt), míg a jobboldali képen a piros foltok jellege nem egyértelmű.

13.18. Infravörös képalkotás szinkrotron sugárzással

Az infravörös spektroszkópai mikroszkópos képalkotás minősége lényegesen javult a szinkrotron sugárzás, mint fényforrás alkalmazásával.

A szinkrotron sugárzás akkor keletkezik, amikor közel fénysebességű részecskéket gyorsítunk mágneses térben. A szinkrotronban töltött részecskéket (főleg elektronokat, de pozitronokat, sőt esetleg protonokat is) körpályára kényszerítenek, miközben sugárzást bocsátanak ki. A szinkrotron alapverően elektrontároló gyűrű. Az elektronáram lehet folyamatos és pulzáló. A kibocsátott spektrum tartomány a γ Lorentz faktortól függ,

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (13.19)$$

v a részecske tényleges sebessége, c a fény vákuumbeli sebessége.

A sugárzás szélessávú, igen nagy a fotonárama összehasonlítva a klasszikus fényforrásokkal, infravörös fényessége mintegy százszorosa a klasszikus fényforrásoknak (pl. Globar), kollimált, nagymértékben polarizált (a gyűrű síkjában), időben nagyon stabil, a fényforrás kisméretű. Infravörös mérési célokra a pulzáló szinkrotron sugárzás alkalmas.

A sugárzás összetételét kritikus hullámhossza jellemzi, az a hullámhossz, amely alatt és felett a sugárzási teljesítmény azonos:

$$\lambda_c = \frac{4\pi\rho}{\beta^3} \quad (13.20)$$

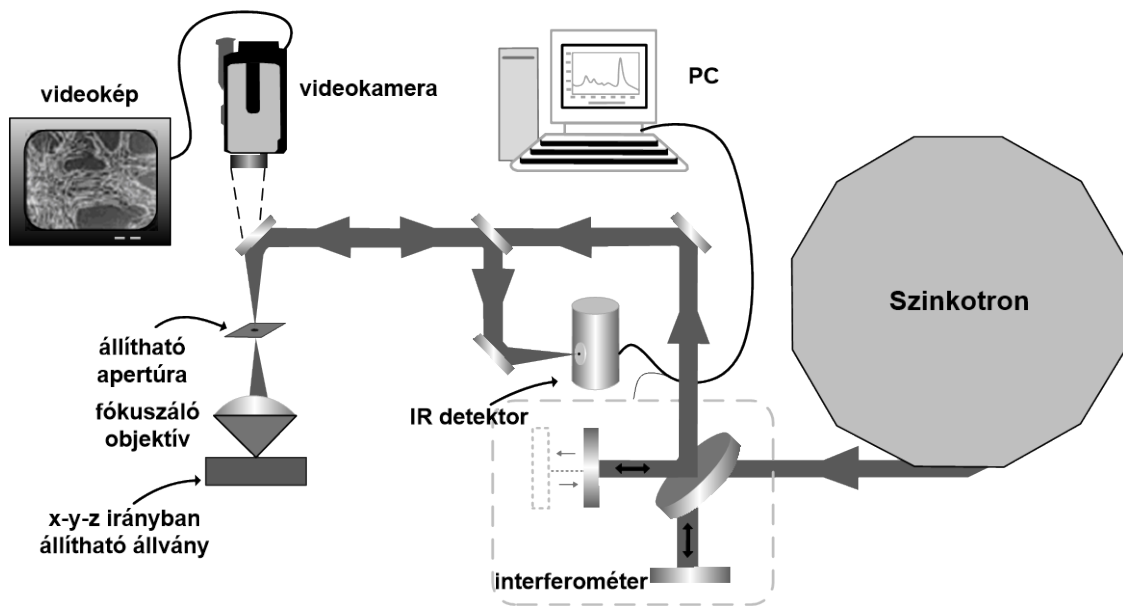
ahol ρ a tároló gyűrű sugara, β arányos az elektronok energiájával, amely néhány GeV, elektronokra $\beta = 1956,8E(\text{GeV})$.

A szinkrotron sugárzás akkor alkalmas infravörös sugárzásra, ha az infravörös fényre a hullámhossz $\lambda > 100 \times \lambda_c$. E feltétellel és 100 cm gyűrűsugárral számolva a szükséges elektronenergia $E \gg 400\text{MeV}$.

Az infravörös szinkrotron spektroszkópia különösen mikroszkópai célokra, azaz kis felületek mérésére nagyon alkalmas. A mikroszkópos fényforrás foltja ebben az esetben a klasszikus IR mikroszkópia fényfoltjánál egy nagyságrenddel kisebb a jó kollimációs tulajdonsága miatt, 10 μm -tél kisebb lehet.

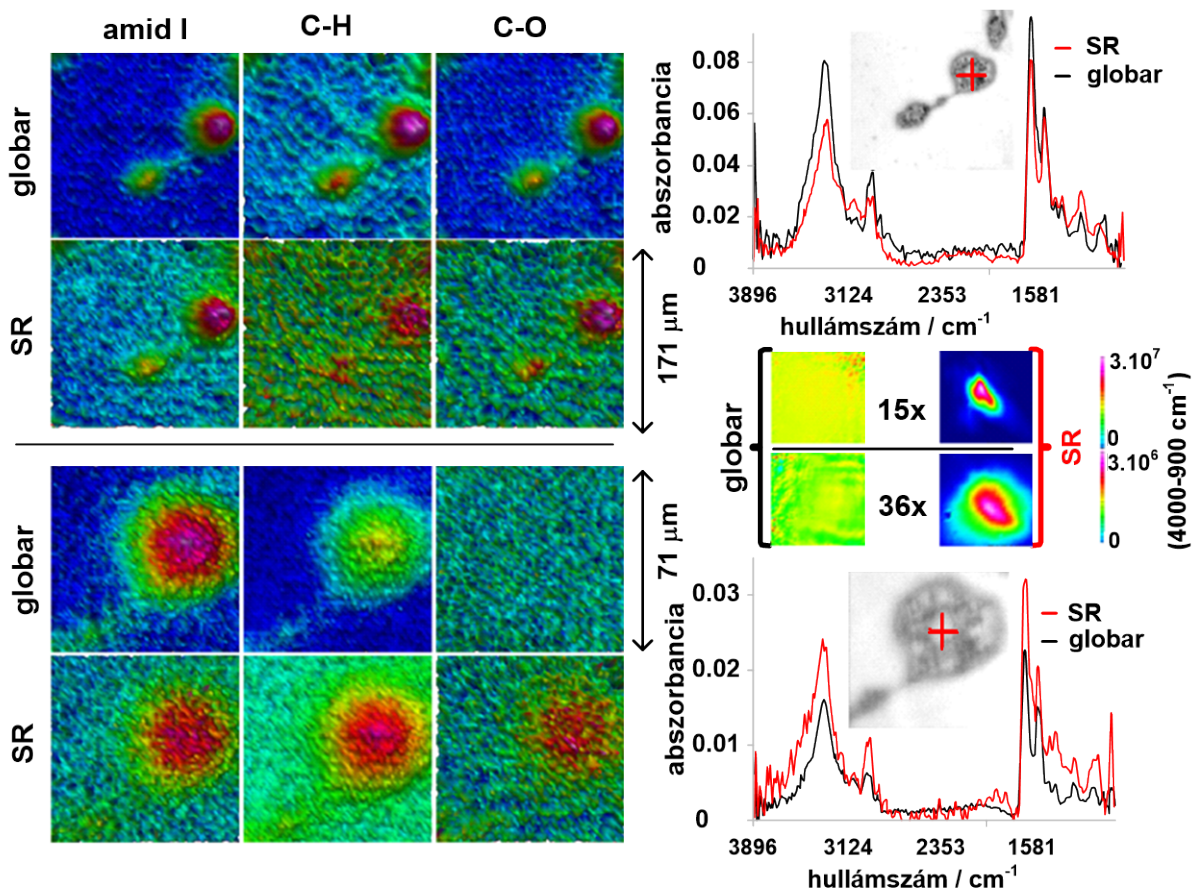
A **183. ábra** egy szinkrotron IR spektrométer blokkdiagramját mutatja. A szinkrotron sugárzást FTIR spektrométerbe vezetik. A Michelson interferométer modulálja a fényt, majd ezt az infravörös mikroszkóp a mintára fókuszálja. A reflektált fény az infravörös detektorra kerül. A mintát számítógép Fourier- transzformálja, az adott pont spektruma annak képernyőjén jelenik meg. A mintaállvány helyzete számítógép-vezérelt, $\pm 1 \mu\text{m}$ pontossággal állítható. A mikroszkópi képet egyúttal videokamera és TV képernyő segítségével láthatjuk is. A detektor jóminőségű konfokális síkdetektor (FPA).

A szinkronsugárzásos IR (synchron radiation FT-IR, SR-IR) jó felbontása, nagy fényereje és jó fókuszálhatósága mellett még nagyszerű kontrasztossága miatt használják, elsősorban biológiai minták vizsgálatára. Ezért a mintaasztalba mini-inkubátort is bele lehet építeni.



183. ábra

A továbbiakban példát mutatunk be a szinkrotron sugárzásos IR alkalmazására, a klasszikus és az SR fényforrás alkalmazása közötti különbségre.



184. ábra

A **184. ábra** egy sejtről készült infravörös spektrumok alapján készült képeket mutatják. Össze vannak hasonlítva a klasszikus globar (10.1.4 pont) fényforrással és a szinkrotron felvétellel készült képek., emellett a mikroszkópos nagyítás hatását is láthatjuk (15x-ös, illetve 36x-os nagyítás). A vizsgált sejtet a mikroszkópos képeken piros kereszt jelöli. A baloldali képeken az említett két hatás figyelhető meg három különböző hullámszám tartományban. Már itt is szembetűnő az SR fényforrás előnye. Az ábra jobboldalán közepén a sejt spektrumát látjuk a 4000-800 cm^{-1} tartományban. Itt még sokkal szembetűnő a különbség. Itt alul és felül a megfelelő színeképeket ábrázolták.

13.19. Felületek infravörös spektroszkópiai vizsgálata transzmisszióban

Számos anyagból lehet „önhordozó” pasztillákat készíteni. Ezek csak a mintát tartalmazzák. A szokásos felületi anyagsűrűség 15-25 mg/cm^2 . Erre a pasztillára megfelelő adszorpciós berendezésben lehet adszorbátumokat adszorbeáltatni. Célszerű, ha a pasztillát az adszorpciós folyamat befejeztével ugyanabban a készülékben zárt rendszerben az infravörös fényútba tudjuk juttatni.

Az adszorbeált molekulák infravörös színeképek vizsgálata sok információt tud adni az adszorbens felületéről.

A piridin, és számos más olyan heterociklikus vegyület infravörös színeképe, amely nitrogén atomján szabad elektrónpárt tartalmaz, nagyon érzékeny a felszín savas centrumaira. A **11. táblázatban** az adszorbeált piridin néhány jellegzetes sávját és értelmezését soroltuk fel.

11. táblázat

sávhely / cm^{-1}	értelmezés
1430	piridin Lewis centrumon adszorbeálva
1461	piridin Lewis centrumon adszorbeálva
1530	piridin Brønsted centrumon adszorbeálva
1530-1560	piridinium ion
1570-1600	H kötés: felületi OH → piridin

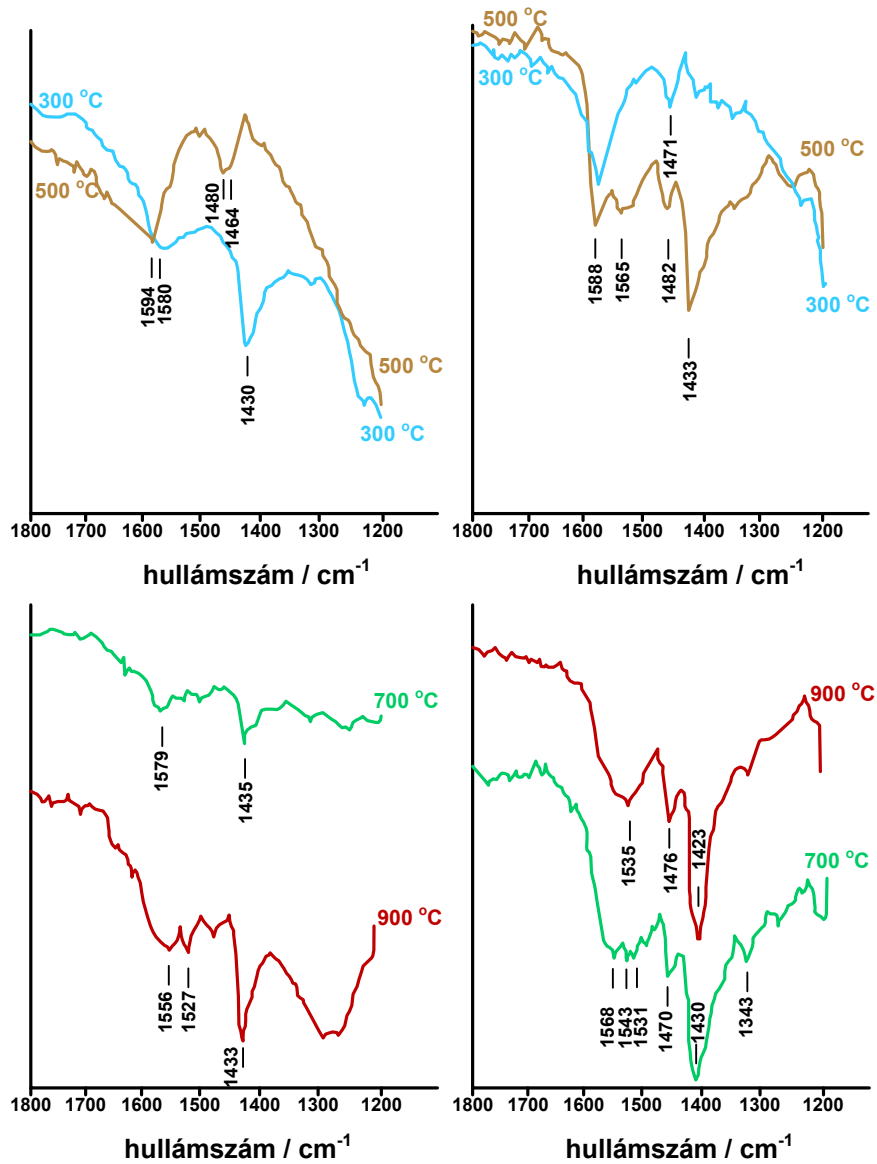
Az adszorbeált szén-dioxid infravörös színeképe a felületi bázikus centrumok felderítésében segít. A **12. táblázatban** az adszorbeált szén-dioxid infravörös színeképek néhány jellegzetes sávját és azok értelmezését sorolja fel.

12. táblázat

értékelés	sávhely / cm^{-1}
karboxilát anion	1380-1400, 1540-1570
karbonát anion	850-890, 1030-1090, 1430-1470
monodentát karbonát	770-780, 1030-1090, 1290-1360, 1500-1550
bidentát karbonát híd	1100-1160, 1700-1740

További információt kapunk az adszorpció és a deszorpció hőmérsékletfüggésének infravörös színeképekkel való követéséből.

Példánk a cirkónium-dioxid felületének vizsgálata. Az adszorbenst 300, 500, 700 illetve 900 $^{\circ}\text{C}$ -on készítették elő (hevítették). A piridint ezekre a felületekre 25 illetve 300 $^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeáltatták. Az eredményt a **185. ábra** mutatja. A kép bal oldalán a 25 $^{\circ}\text{C}$ -on, a jobb oldalán a 300 $^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeált piridinről készült infravörös színeképek láthatók. Az előkészítési hőmérsékleteket a spektrum színével jelöltük: 300 $^{\circ}\text{C}$ türkizkék, 500 $^{\circ}\text{C}$ okkersárga, 700 $^{\circ}\text{C}$ zöld, 900 $^{\circ}\text{C}$ piros.



185. ábra

14. KRISTÁLYOK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIÁJA

A kristályokban a környezet hat a molekulákra és így rezgési spektroszkópiai tulajdonságaikra is. Néhány alapvető a kristályokkal kapcsolatos fogalmat kell ahhoz megismernünk, hogy a fejezet tárgyával tudjunk foglalkozni.

14.1. Rácsdinamika

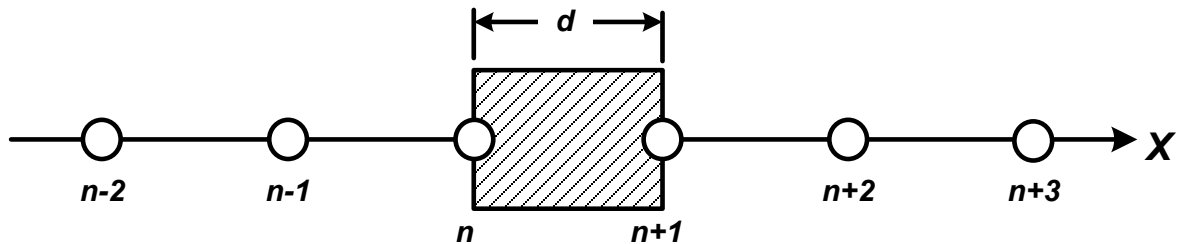
14.1.1. Végtelen, egyatomos elemekből álló lineáris rács

Legyen modellünk az *egydimenziós rács*. Álljon végtelen számú azonos egyatomos elemből, amelyek lineárisan, egymástól azonos d távolságra helyezkednek el, tömegük μ (186. ábra). Az n -edik elem koordinátája

$$x_n = nd + r_n \quad (14.1)$$

ahol r_n az elem x irányú kitérése rezgése során. Az n -edik és az $n+m$ -edik ($m > 0$) atomok pillanatnyi helyzetének különbsége

$$R_{n+m,m} = x_{n+m} - x_n = md + r_{n+m} - r_n = md + \rho_{n+m,n} \quad (14.2)$$



186. ábra

A potenciális energia az $R_{n+m,n}$ függvénye:

$$V = \sum_n \sum_{m>0} V(R_{n+m,n}) \quad (14.3)$$

Sorbafejtve a fenti szumma egyetlen tagját az egyensúlyi helyzet körül ($\rho = 0$):

$$V(R_{n+m,m}) = V(md) + \dot{V}(md)\rho_{n+m,n} + \frac{1}{2}\ddot{V}(md)\rho_{n+m,n}^2 + \dots \quad (14.4)$$

Az l -edik atomra ható erő

$$F_l = -\frac{\partial V}{\partial r_l} = -\sum_{m>0} \ddot{V}(md)(\rho_{l+m,l} - \rho_{l,l-m}) \quad (14.5)$$

A nyújtási erőállandó az l -edik elem és a tőle md -nyire levő atomok között:

$$f_m = \ddot{V}(md) \quad (14.6)$$

A 14.2. egyenletben leírt mozgás mozgásegyenlete harmonikus közelítésben:

$$\mu \cdot \ddot{r}_l = \sum_{m>0} f_m (r_{m+l} - 2r_l + r_{l-m}) \quad (14.7)$$

A megoldást egydimenziós hullám alakjában keressük:

$$r_l = A \cdot \exp[-2\pi j(\nu t - kld)] \quad (14.8)$$

Itt A a hullám amplitúdója, ν a frekvencia, k a hullámszám, ld az l -dik rácselem sztatikus koordinátája. A frekvencia az időbeli periodicitás sűrűségét fejezi ki, a hullámszám a térbeli periodicitás sűrűségét adja meg. Mivel a hullám a tér mindhárom irányában terjedhet, ezért általános esetben a hullámszám vektormennyiség, azaz *hullámszámvektor*.

Behelyettesítve ezt a kifejezést a 14.7 egyenletbe végülis az alábbi összefüggést kapjuk:

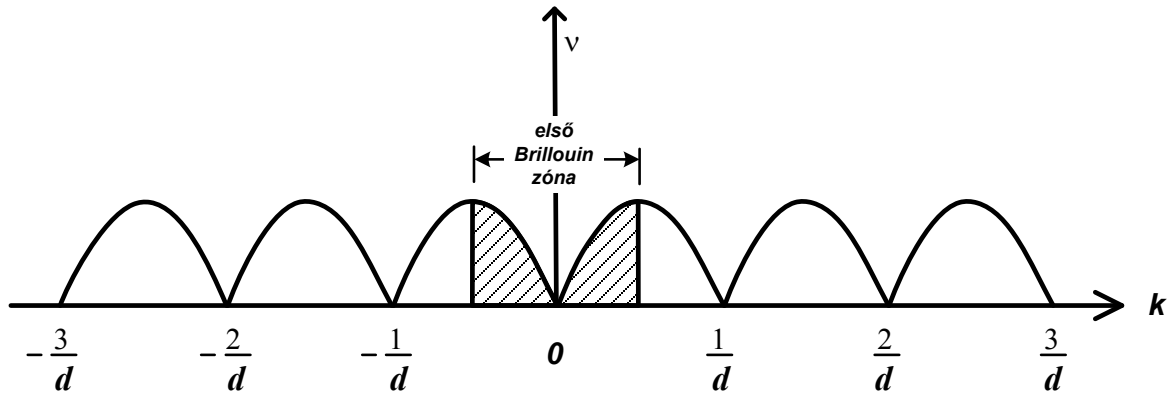
$$\nu(k) = \frac{1}{\pi \sqrt{2\mu}} \left\{ \sum_{m>0} f_m [1 - \cos(2\pi kmd)] \right\}^{1/2} \quad (14.9)$$

A *frekvencia hullámszámfüggését a frekvencia diszperziójának nevezzük*. A frekvencia diszperzióját neutroindiffrakcióval lehet meghatározni.

A 14.9 egyenlet azt jelenti, hogy a frekvencia $\frac{1}{d}$ szerinti periodikus függvénye k -nak. Ha az l -edik rácselemnek csak a közvetlen szomszédait vesszük figyelembe, akkor $m=1$, és megfelelő átalakítás után

$$\nu(k) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{f_1}{\mu} \right)^{1/2} |\sin(\pi kd)| \quad (14.10)$$

A maximális frekvencia akkor áll elő, ha a 14.10. egyenletben a szinuszos tényező abszolút értéke 1. A **187. ábra** a 14.10 függvényt ábrázolja. A periodicitás jól látható. A $k=0$ hullámszámtól jobbra és balra az első maximumig terjedő hullámszámtartományt első Brillouin zónának nevezzük. Ez a legfontosabb része a függvénynek, többi ennek periodikus ismétlése. A további két maximum közötti hullámszám tartomány a második (jobbra-balra) Brillouin zóna, s.í.t.



187. ábra

Mivel k pozitív és negatív is lehet, 14.8 helyett az megoldás általános alakja

$$r_l = [A_+ \exp(2\pi j k l d) + A_- \exp(-2\pi j k l d)] \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.11)$$

Ha $k=0$, ez speciális eset. Itt a frekvencia nem függ a hullámszámtól, így

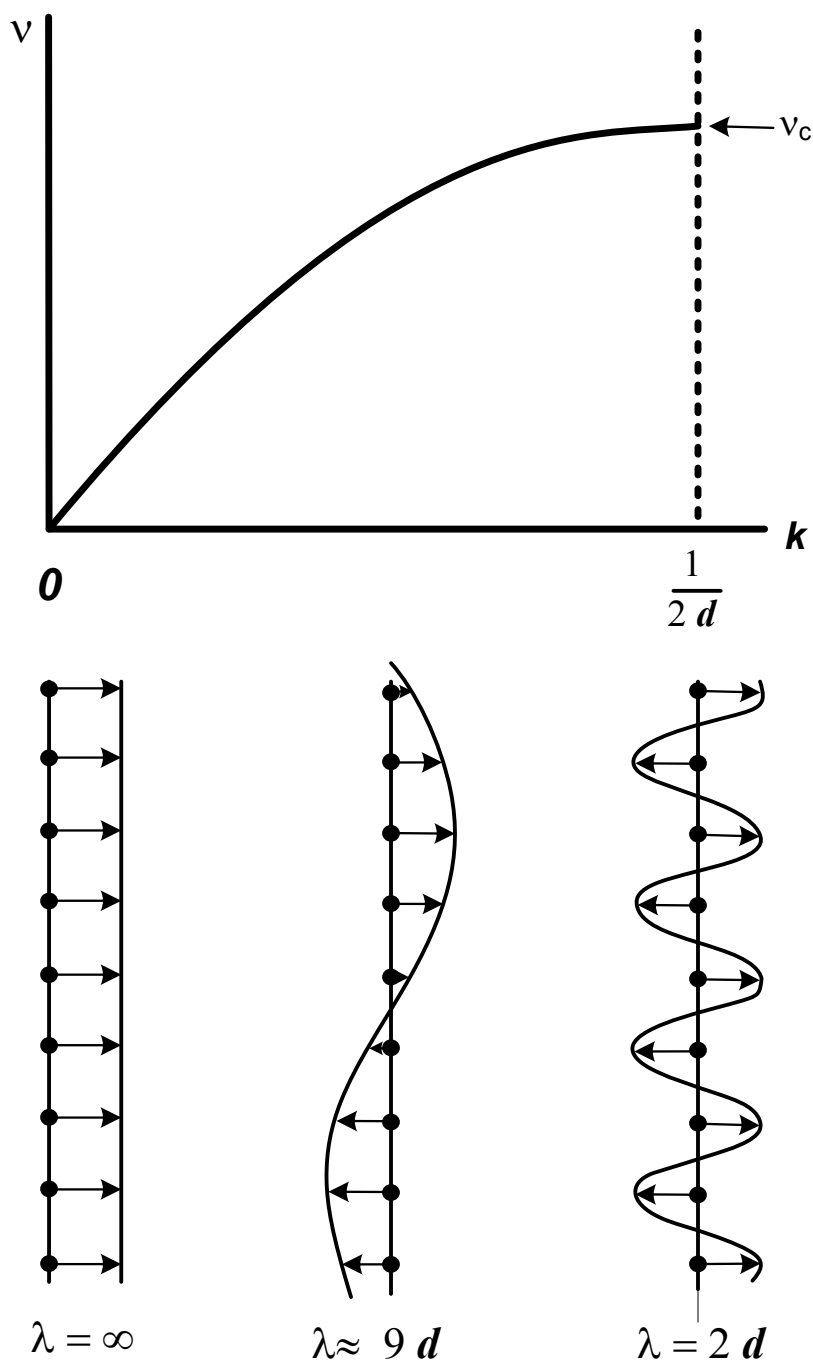
$$r_l = (A_+ + A_-) \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.12)$$

Ez azt jelenti, hogy itt a kitérés csak egyirányú lehet. Ez az egyirányú kitérés tetszés szerinti rácselemre igaz. Ekkor a hullámhossz végtelen.

Ha $k = \frac{1}{2d}$, és feltételezzük, hogy $A_+ = A_-$, akkor

$$r_l = 2A_+ (-1)^l \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.13)$$

ami azt jelenti, hogy az egymás után következő rácselemek ellentétes irányban térnek ki. Itt a hullámhossz a hullámszám reciproka, azaz $2d$ (188. ábra).



188. ábra

A 14.9 függvényben m értékét az erők távolhatása szabja meg. Taszító erőkre $m=1$, ionkristályokban fellépő Coulomb erőkre $m \gg 1$.

Az erőállandók az első Brillouin zónában számíthatók. Legyen n tetszés szerinti egész szám:

$$\int_{-\frac{1}{2d}}^{\frac{1}{2d}} v^2(k) \cos(2\pi n k d) dk = \frac{1}{2\pi^2 \mu_{m0}} \sum f_m \int_{-\frac{1}{2d}}^{\frac{1}{2d}} [1 - \cos(2\pi k m d)] \cos(2\pi n k d) dk \quad (14.14)$$

Ha $n \neq m$, akkor a jobboldali integrál nulla. Ha $n=m$, akkor a jobboldali integrál $-\frac{f_m}{2\pi^2 \mu d}$.

Ennek alapján az erőállandók:

$$f_m = -2\pi^2 \mu d \int_{-\frac{1}{2d}}^{\frac{1}{2d}} v^2(k) \cdot \cos(2\pi k m d) \cdot dk \quad (14.15)$$

14.1.2. Határfeltételek

Ha az *egydimenziós rács véges*, akkor $r_0=r_{N+1}=0$. N a szabadon rezgő rácselemek száma. Feltételezve, hogy $A_+=A_-$, 14.11. alapján felírható:

$$r_l = B \cdot \cos(2\pi k l d) \cdot \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.16)$$

B állandó. Mivel r_l (14.16) $l=N+1$ esetén nulla, ebből az következik, hogy a \cos függvény argumentuma $\pi \pm \beta\pi$, $\beta = 0,1,2,3,\dots$. Így

$$2\pi k(N+1)d = 2\pi kL = \beta\pi \quad (14.17a)$$

innen

$$k = \frac{\beta}{2L} \quad (14.17b)$$

ahol $L=(N+1)d$ és $\beta=2kL$. Független megoldások a $\beta=1,2,3, \dots, N$ esetekre adódnak. Ennek megfelelően a 14.10 egyenletből

$$v_\beta = \frac{1}{\pi} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin \left(\frac{\beta\pi}{2(N+1)} \right) \right| \quad (14.18)$$

és

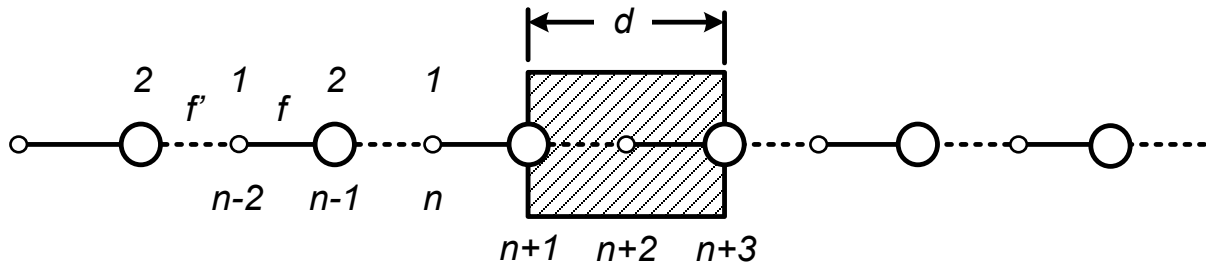
$$r_{l,\beta} = B_\beta \left| \cos \left(\frac{\pi l \beta}{N+1} \right) \right| \cdot \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.19)$$

Összegezve valamennyi lehetséges β -ra az l -edik atom kitérése

$$r_l = \sum_{\beta} B_\beta \cdot \cos \left(\frac{\pi l \beta}{N+1} \right) \cdot \exp(-2\pi j \nu t) \quad (14.20)$$

14.1.3. Kétatomos lineáris rács

Vizsgáljunk most olyan *egydimenziós rácsot, amelyet periódikusan elhelyezkedő kétféle atomfajta alkot (189. ábra)!*



189. ábra

Két egymás után következő atom között kétféle erő hathat:

$$F_{2n} = f(r_{2n+1} - r_{2n}) - f'(r_{2n} - r_{2n-1}) = \mu_1 \ddot{r}_{2n} \quad (14.21a)$$

$$F_{2n+1} = f'(r_{2n+2} - r_{2n+1}) - f(r_{2n+1} - r_{2n}) = \mu_2 \ddot{r}_{2n+1} \quad (14.21b)$$

Az n-edik kétatomos egységre a mozgásegyenlet megoldását

$$r_{2n} = A_1 \exp[-2\pi j(\nu t - nkd)] \quad (14.22a)$$

illetve

$$r_{2n+1} = A_2 \exp\left[-2\pi j\left(\nu t - \frac{2n+1}{2}kd\right)\right] \quad (14.22b)$$

alakban keressük.

Akkor találunk triviálistól eltérő megoldást, ha

$$\begin{vmatrix} 4\pi^2\nu^2\mu_1 - f - f' & f \cdot \exp(j\pi kd) + f' \cdot \exp(-j\pi kd) \\ f' \cdot \exp(j\pi kd) + f \cdot \exp(-j\pi kd) & 4\pi^2\nu^2\mu_2 - f - f' \end{vmatrix} = 0 \quad (14.23)$$

Mivel minden kötés azonos, $f=f'$. Ezzel a feltétellel kifejtve a determinánst, és kifejezve belőle a frekvenciát a következő kifejezést kapjuk:

$$\nu^2 = \frac{f}{4\pi^2} \left\{ \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \pm \left[\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)^2 - \frac{4}{\mu_1\mu_2} \sin^2(\pi kd) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (14.24)$$

Ha $k=0$, akkor

$$v = \frac{\sqrt{f}}{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \pm \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (14.25)$$

azaz

$$v = \begin{cases} 0 & \text{LA} \\ \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{M}} & \text{LO} \end{cases} \quad (14.26)$$

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \quad \mu_2 > \mu_1$$

Ha $k = \frac{1}{2d}$, akkor

$$v = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{\mu_1}} & + & \text{előjel 14.24-ben} & \text{LO} \\ \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{\mu_2}} & - & & \text{LA} \end{cases} \quad (14.27)$$

A 14.25 egyenletben a második tag pozitív előjeléhez tartozó frekvenciák az infravörös színek tartományba esnek, ezért ezt a frekvencia-hullámszám függvényt *optikai ág*nak nevezzük. A negatív előjelhez tartozó frekvenciák az ultrahang tartományába esnek, ezért ezt a függvényt *akusztikai ág*nak nevezzük.

A rácsirányú elmozdulásokat *longitudinális*oknak nevezzük, LO a longitudinális optikai, LA a longitudinális akusztikai ág elnevezése.

A longitudinális ágak közül csak az LO $k=0$ értékéhez tartozó mozgás során van dipólusmomentum változás, tehát itt várható infravörös abszorpció.

A rácsra merőleges elmozdulásokat *transzverzális*oknak nevezzük, TO a transzverzális optikai, TA a transzverzális akusztikai mozgás jelölése.

A transzverzális rezgési módokat hasonló összefüggések írják le, mint a longitudinálisokat, a ható erő

$$F_{2n} = f_\alpha (\Delta\alpha_{2n-1} - 2\Delta\alpha_n + \Delta\alpha_{2n+1}) \quad (14.28)$$

Itt α a deformáció szöge, A 14.26 és 14.27 egyenletek megfelelői transzverzális mozgásokra:

ha $k=0$, akkor

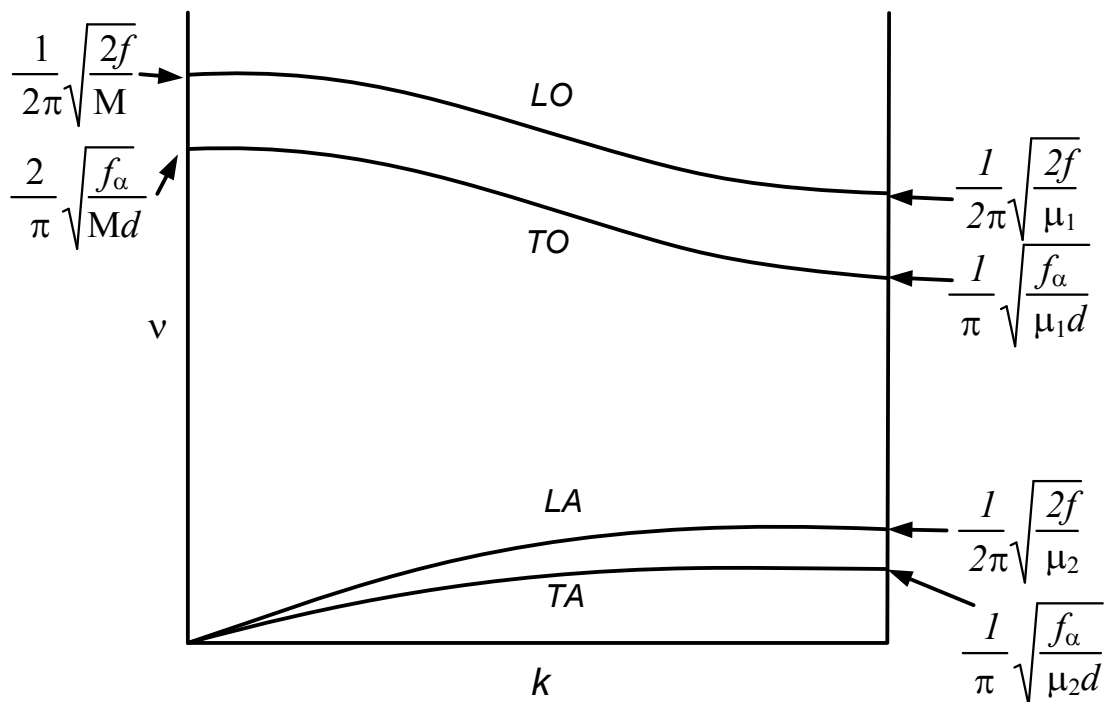
$$v = \begin{cases} 0 & TA \\ \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{f_\alpha}{Md}} & TO \end{cases} \quad (14.29)$$

ha $k = \frac{1}{2d}$, akkor

$$v = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2f_\alpha}{\mu_1 d}} & TO \\ \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2f_\alpha}{\mu_2 d}} & TA \end{cases} \quad (14.30)$$

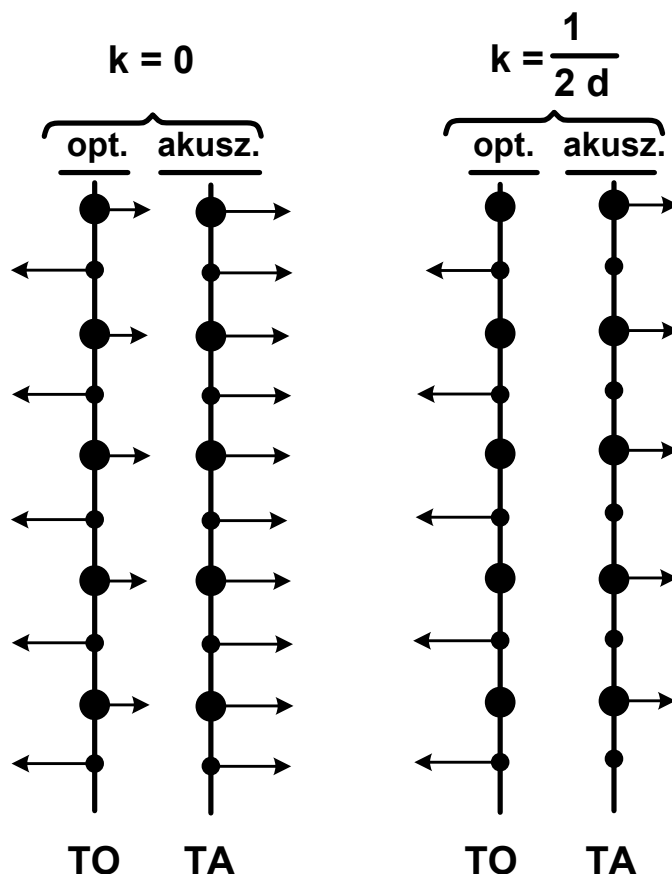
Hasonlóan a longitudinális mozgásokhoz, itt is csak a TO ág $k=0$ értékéhez tartozik dipólusmomentum változás, azaz itt várható infravörös abszorpció.

A **190. ábra** mutatja az optikai és akusztikai ágak menetét. Térirányonként egy-egy LA és LO ág, két-két TA és TO ág van. Modellünkben az LA és LO, illetve TA és TO ágak egybeesnek.



190. ábra

A **191. ábra** a transzverzális mozgásokat mutatja be. Itt is látható, hogy valódi rezgés csak a TO $k=0$ értékéhez tartozik. A megfelelő longitudinális mozgások alakját minden egyes elmozdulási irány 90°-kal való elfordításával kaphatjuk meg.



191. ábra

Az ábrán jól látszik, hogy csak akkor van dipólusmomentum változás, azaz akkor van nullától eltérő átmenti momentum, ha az atomok páronként ellentétes irányban mozognak el, ami akkor következhet be, ha $k=0$ és optikai ágról van szó.

Kéttomos molekulakristály modell: a kéttomos molekulák alkotják a rács elemeit. Legyen a molekula két atomja között ható erő erőállandója f , a molekulára a másik molekula felől ható erőé f' , és $f \gg f'$. Mivel most $\mu_1 \neq \mu_2$, ezért

$$M = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$$

Erre a modellre az alábbi frekvenciák adódnak. A belső frekvencia

$$\nu_{belső} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}} \quad (14.31a)$$

és a külső, a molekulák közötti kölcsönhatás jellemző frekvenciája a hullámszám függvényében

$$v_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}(k) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f'}{\mu_1 + \mu_2}} |\sin(\pi kd)| \quad (14.31b)$$

14.1.4. Háromdimenziós kristályrácsok

A *háromdimenziós rács* hullámfüggvényeiben az elmozdulás, az amplitúdó, és a rácselemek sztatikus helyvektorai (ezek lépnek a 14.1 egyenlettel definiált d helyébe) vektormennyiségek. Így a hullámvektor

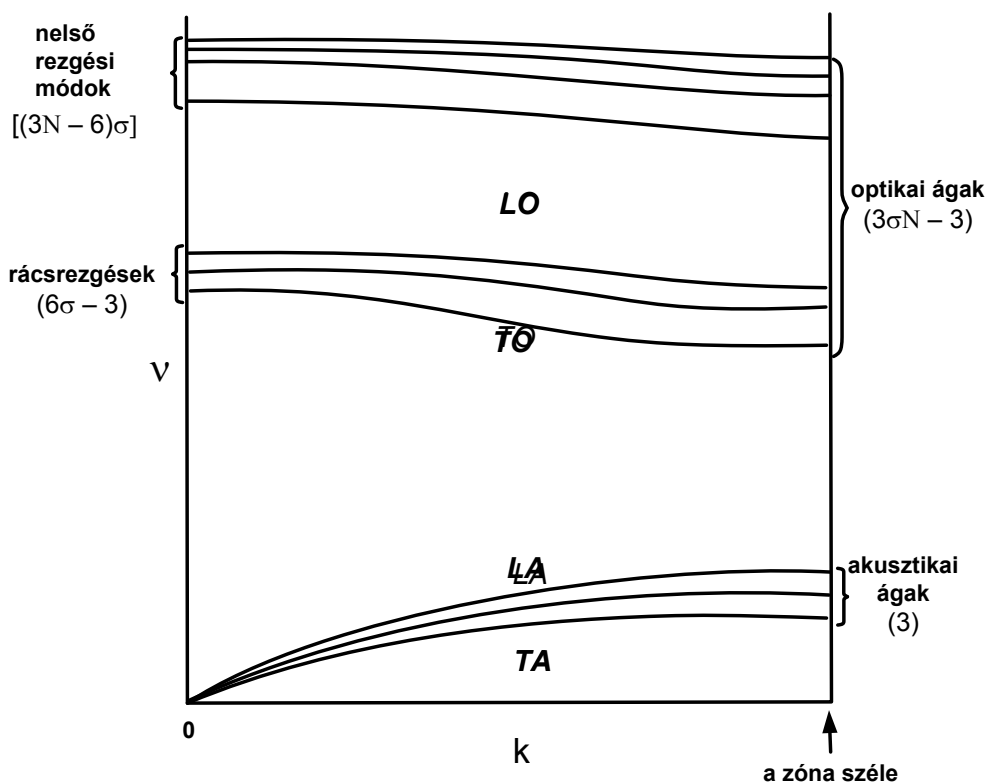
$$r_l = A_l \exp[-2\pi j(\nu t - \mathbf{k}\mathbf{x}_l)] \quad (14.32)$$

ahol \mathbf{x}_l a sztatikus helyvektor, \mathbf{k} a hullámszámvektor, $\mathbf{k}\mathbf{x}_l$ a hullám fázisa.

A *primitív egységcella* a kristályrácsnak az a legkisebb alkotórésze (egysége), amelyből az egész rács translációval (eltolással) előállítható l. a **193. ábra**). Ha a primitív egységcellában σ számú N atomos molekula van, akkor az összes szabadsági fokok száma $3\sigma N$. Ezekből

$\sigma(3N - 6)$ rezgési (belső),
 $6\sigma - 3$ rácstrengések
 3 akusztikai ág.

A belső rezgések és a rácstrengések alkotják az optikai ágot ($3\sigma N - 3$). Ez a maximálisan lehetséges sávok száma. A sávokat az első Brillouin zóna pozitív felében a **192. ábra** mutatja. Degeneráció miatt azonban ($3\sigma N - 3$)-nál kevesebb sávot is láthatunk.



192. ábra

A primitív egységcella három egységvektorral jellemezhető: a \mathbf{t}_1 , a \mathbf{t}_2 és a \mathbf{t}_3 bázisvektorokkal. Ezek az origóból indulva az egységcella három élén vannak rajta. Az n -edik primitív cella origójának helyvektora a

$$\boldsymbol{\tau}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \quad (14.33)$$

vektorral adható meg, ahol n_1 , n_2 és n_3 egész számok. Valamely n primitív cellában levő \mathbf{r}_m helyvektorú m atom helyzete a rácsban:

$$\mathbf{x}_{nm} = \boldsymbol{\tau}_n + \mathbf{r}_m \quad (14.34)$$

Figyelembe véve a 14.32 összefüggést, a 14.34 egyenlet első tagja a hullámszámvektorral beszorozva az n -edik cella origójában adja meg a hullám fázisát, míg a második tag a hullámszámvektorral beszorozva az m pontnak az origóhoz viszonyított fázisát adja.

A primitív egységcella térfogata

$$V = \mathbf{t}_1 (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3) \quad (14.35)$$

Az ílymódon definiált kristályrács mellett, mely a helyvektorok tere, a kristálytanban gyakran alkalmazzák a *reciprokrácsot*. A helyvektorral szemben a reciprokrács a hullámszámvektorok tere. A helyvektor és a hullámszámvektor kapcsolata jól látható, hiszen a kettő szorzata adja a hullám fázisát. Minden kristályokkal kapcsolatos jelenség leírható mindkét térben, azonban egyesek a helyvektor térben, mások a hullámszámvektor térben írhatók le egyszerűbben.

Reciprokrács vektoroknak nevezzük az alábbi vektorokat (dimenziójuk reciprok távolság):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3}{V} \quad (14.36a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1}{V} \quad (14.36b)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2}{V} \quad (14.36c)$$

Ezekkel a vektorokkal definiálható a *reciprokrács cella*.

A bázisvektorok és a reciprokrács vektorok közötti kapcsolat

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{t}_j = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (14.37)$$

A reciprokrács vektorok a hullámszámvektorok k terének a bázisvektorai:

$$\mathbf{k}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (14.38)$$

és

$$\tau_n \mathbf{k}_h = \sum_{i=1}^3 n_i h_i \quad (14.39)$$

A reciprokrács cella térfogata reciproka a primitív egységcelláénak:

$$V' = \mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{1}{V} \quad (14.40)$$

A kristályok egyes tulajdonságai a reciprokrács segítségével egyszerűbben írhatók le.

14.1.5. Fononok

A rácsrezgések energiaegysége a *fonon*. Ez az a részecske, amely gerjeszti a rácsrezgéseket. Energiája $E = h\nu_k$. A rácsrezgések energiája:

$$E_{\nu_k} = h\nu_k \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) \quad (14.41)$$

A fononok határozott irányban haladnak, impulzusuk

$$\mathbf{I} = h\mathbf{k} \quad (14.42)$$

A fononok a kristályrácsokon szóródnak. Jelöljük \mathbf{k} -val a beeső foton hullámszámvektorát és \mathbf{k}' -vel a rácson szóródott fononét. Ekkor a hullámszámvektorokra már felírható, hogy

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{k}_f + \mathbf{k}_h \quad (14.43)$$

A jobboldali második tag a rácsrezgés fononját jellemzi, a harmadik tag a reciprokrács hullámszámvektora (14.38 egyenlet). A második két tag tehát abszorpciót jelent, azaz a foton elnyelése a rács illetve a primitív cella impulzusát növeli. Ha a foton teljesen elnyelődik, akkor $\mathbf{k}' = 0$.

A *rácsrezgések sűrűségét* az egységnyi hullámszámra jutó rácsrezgések számával mérik. Ezt gyakran a *k-térbeli* (14.38 egyenlet) *állapotsűrűségnek* nevezik. Egydimenziós egyatomos véges rács esetében minden $\Delta k = \frac{1}{L}$ intervallumra egy rácsrezgés jut (14.17b összefüggés, k arányos L reciprokával). Ílymódon a rácsrezgések sűrűsége az 1. Brillouin zónában:

$$w(k) = L \quad -\frac{1}{2d} \leq k \leq \frac{1}{2d} \quad (14.44)$$

Minél sűrűbben vannak a rácsrezgések, annál inkább alkalmazhatók a matematikai analízis módszerei. Kimutatható, hogy az egységnyi frekvenciára jutó hullámszám intervallum:

$$\frac{dk}{dv} = \frac{1}{\pi d} \frac{1}{\left(v_{\text{határ}}^2 - v^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (14.45)$$

Ez nem más, mint a diszperziós görbe differenciálhányadosának reciproka (a k térben írtuk le az összefüggést).

Háromdimenziós kristályrácsnál gyakran célszerű határfeltételeket alkalmazni. A 14.44 összefüggés alapján

$$w(k) = L_1 L_2 L_3 = N_1 N_2 N_3 V \quad (14.46)$$

L_1 , L_2 és L_3 a háromdimenziós ciklikus egység méretei, N_1 , N_2 és N_3 a három térirányban a cellák száma, V a primitív cella térfogata. Minél nagyobb a teljes Brillouin zónabeli állapotok $N_1 N_2 N_3$ száma, annál inkább integrálható a 14.45 egyenlet.

14.2. Kristályszimmetria

14.2.1. Kristályosztályok

Mivel az egységcellának a teret szorosan ki kell töltenie, csak egyes C_p és S_p ($p=1,2,3,4,6$) szimmetriaelemek lehetségesek. Ez 32 csoportot, *kristályosztályt* tesz lehetővé. Ezek a kristálytengelyek relatív hossza és helyzete szerint hat *kristályrendszerbe* tartoznak: triklin, monoklin, rombos (ortorombos), trigonális, hexagonális és szabályos rendszerbe.

A szimmetriaműveletek és kristályosztályok jelölésére a kristályok vizsgálatánál a molekuláknál megszokott Schönflies-féle jelölés helyett a Hermann-Mauguin jelölést használják (**13. táblázat**). A felül vonás giroid típusú műveletekre utal, n a fogások számát jelöli, m a szimmetriasíkokat, a / jel az utána következő művelet merőlegességére utal.

13. táblázat

Schönflies	Hermann-Mauguin
Szimmetriaműveletek	
C_p	n
S_p	\bar{n}
σ	m , másként $\bar{2}$
Kristályosztályok (példák)	
C_2	2
C_{2v}	2mm
C_{2h}	2/m
D_{2h}	mmm

14.2.2. Tércsoportok

A tércsoportokkal a kristályszimmetriát jellemezzük. Ezek műveletei az

$$\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x} + \boldsymbol{\tau} \quad (14.47)$$

típusú transzformációk, ahol \mathbf{R} a szimmetriaművelet mátrixa, \mathbf{x} az eredeti, \mathbf{x}' a megváltozott helyvektor, $\boldsymbol{\tau}$ translációs művelet (eltolás). A 14.47 transzformáció a csoport eleme. A kristálytanban szokásos Seitz –féle jelöléssel a 14.47 összefüggés:

$$\mathbf{x}' = \{\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau}\}\mathbf{x} \quad (14.48)$$

A csoport elemeinek szorzása:

$$\mathbf{x}'' = \mathbf{R}'(\mathbf{R}\mathbf{x} + \boldsymbol{\tau}) + \boldsymbol{\tau}' = \mathbf{R}'\mathbf{R}\mathbf{x} + (\mathbf{R}'\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau}') \quad (14.49)$$

A 14.49 egyenlet jobboldali (mindkét zárójeles) tagja transláció. Seitz-féle jelöléssel:

$$\{\mathbf{R}'\boldsymbol{\tau}'\}\{\mathbf{R}\boldsymbol{\tau}\} = \{\mathbf{R}'\mathbf{R}|\mathbf{R}'\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau}'\} \quad (14.50)$$

A csoport egységeleme $\{\mathbf{E}|\mathbf{0}\}$. Az inverz művelet ebben a csoportban

$$\{\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau}\}^{-1} = \{\mathbf{R}^{-1}|\mathbf{-R}^{-1}\boldsymbol{\tau}\} \quad (14.51)$$

Az egységelem létezését az alábbi transzformáció bizonyítja. Legyen ennek megfelelően

$$\mathbf{x} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{x}' - \mathbf{R}^{-1}\boldsymbol{\tau}$$

akkor

$$\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x} + \boldsymbol{\tau} = \mathbf{R}(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{x}' - \mathbf{R}^{-1}\boldsymbol{\tau}) + \boldsymbol{\tau} = \mathbf{x}' + (-\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau})$$

A jobboldali zárójeles tag nulla translációt jelent, azaz végülis az inverz transzformációval való szorzás az egységelemmel való szorzást jelenti.

A tiszta transláció $\{\mathbf{E}|\boldsymbol{\tau}\}$.

Szokásos elnevezések:

*tér*csoport: $\{\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau}\}$, jelölése S

transzlációs csoport: $\{\mathbf{E}|\boldsymbol{\tau}\}$, jelölése T

egységcella csoport vagy *faktor*csoport: $\{\mathbf{R}|\mathbf{0}\}$, jelölése $U = S/T$, ez felel meg a molekulák pontcsoportjainak. A három csoport közötti kapcsolat

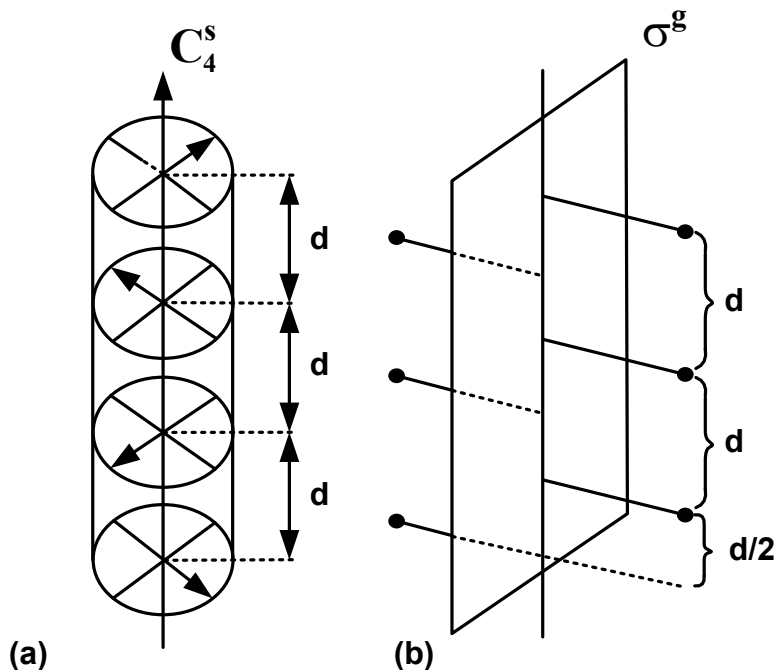
$$S = U \circ T \quad (14.52)$$

Ez direktszorzat, U és T az S csoport alsocsoportjai.

A 14 féle kristályrácnak (Bravais rács) a translációs műveletekkel és a 32 egységcella csoporttal való kombinációja alapján összesen 230 *tér*csoport lehetséges. Ezek közül 73-ban egyszerű transláció szerepel, míg a további tércsoportban *kombinált translációs* műveletek is előfordulnak. Ezek (**193. ábra**):

a csavartengely, más néven *helikogír*, a transláció kombinálása a rotációval,
jelölése: C_p^s

a csúszósík, más néven *siklósík*, a transláció kombinálása a reflexióval,
jelölése: σ^g .



a: csavartengely, b: siklósík

193. ábra

Ílymódon négyféle szimmetriaelem típus fordulhat elő a kristályokban:

C_p , S_p , C_p^s és σ^g .

A tércsoportok jelölése:

1. Az egyes rácstípusok jelölése (194. ábra):

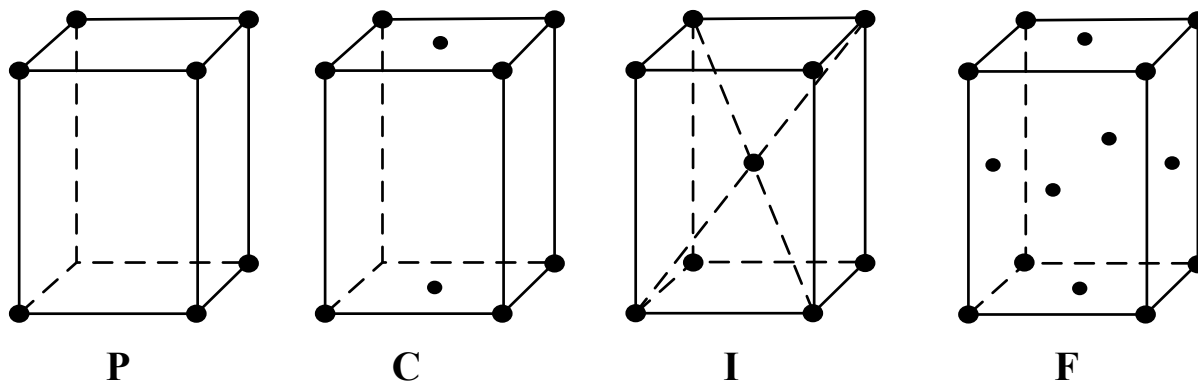
P primitív (egyszerű) rács,

I tércentrált rács,

A, B, C bázislapon centrált rácsok (mindig egy koordináta irányában),

F összes lapon centrált, röviden lapcentrált

R trigonális rács



Elemi cella típusok

P: elemi, C: bázislapon centrált, I: tércentrált, F: lapcentrált

194. ábra

Például a $P2_1/b$ primitív rácsot jelent, digírral és rá merőleges csúszósíkkal, az alsó index azt jelenti, hogy a csúszósík a periódus $1/4$ -ében van. Schönflies jelöléssel ez C_{2h}^5 .

A kristályban ekvivalens helyek, helyzetek találhatóak. Ezek szimmetriája a *helyi*, más néven *szitusz szimmetria*. Ezek száma a *multiplicitásuk*. Az ezeket változatlanul hagyó műveletek csoportot alkotnak, a *szitusz csoportot*, amely a faktor csoport (egységcella csoport) alcsoportja. A szitusz csoport jellemzi a kristálytér szimmetriáját az adott hely környezetében.

14.2.3. Faktorcsoporthoz tartozó analízis

A fentiek alapján az infravörös és a Raman aktivitás lehetősége csak $\mathbf{k}=0$ esetében áll fenn. A rezgési módok eloszlása specieszek szerint a következő:

$$n_i = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 g} \sum_j \chi_{ij} \left(\sum_r \chi_{j,r} \right) \quad (14.53)$$

A g a faktorcsoporthoz tartozó rendje, a jobb oldali r szerinti szumma:

$$\sum_r \chi_{j,r} = \chi_j N_1 N_2 N_3 \quad (14.54)$$

ahol χ_j a j -edik művelet karaktere, azaz

$$\chi_j = m_j \left[\pm 1 + 2 \cos \left(\frac{2\pi j}{p} \right) \right] \quad j = 1, 2, \dots, p-1 \quad (14.55)$$

ahol m_j a j -edik művelet által mozdulatlanul hagyott atomok száma. Végeredményben tehát az egyes specieszekhez tartozó szabadsági fokok eloszlása hasonló a molekulákéhoz, de nem vonjuk le a nem valódi rezgéseket:

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_{ij} \chi_j \quad (14.56)$$

Példánk a naftalin

A naftalin kristály *tér*csoportja $P2_1/b = C_{2h}^5$, monoklin, primitív rács.

A csoport *műveletei*:

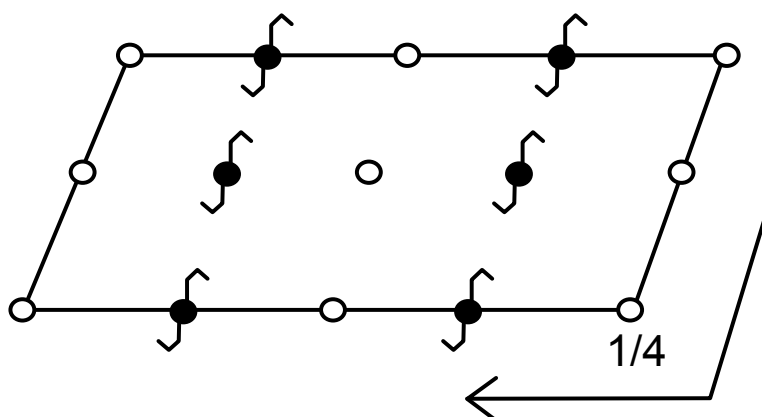
csavartengely $C_2^s \equiv 2_1$

csúsztósík a csavartengelyre merőlegesen, $\sigma^{g(b)} \equiv b$

inverzió : $i \equiv \bar{1}$

egységelem $E \equiv 1$

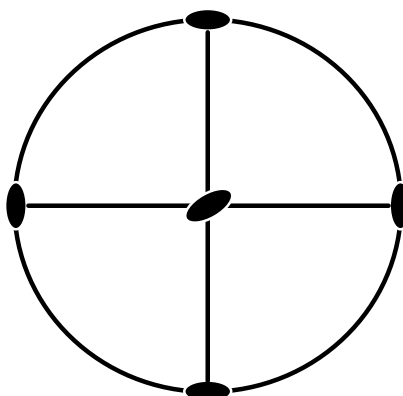
A primitív egységcella két naftalin molekulából áll. A *tér*csoport műveleteit a **195. ábra** mutatja be:



195. ábra

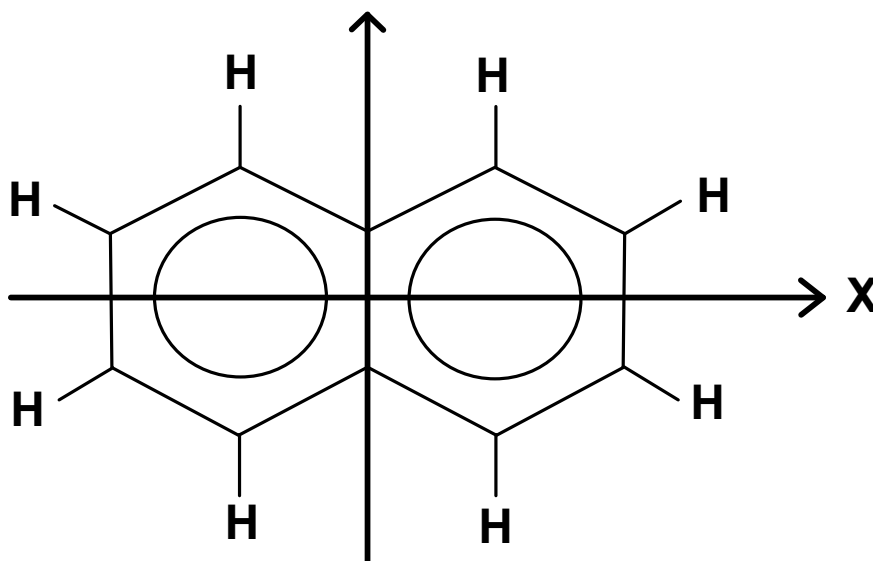
A kis karika az inverzió jele, az integráljel rajta a karikával a rajz síkjára merőleges kétfogású csavartengely jele. A megtört nyíl $1/4$ jelöléssel azt jelöli, hogy a csúsztósík a rajz síkjával párhuzamosan, attól $1/4$ egység eltolással található.

A *naftalin molekula* a D_{2h} pontcsoportba tartozik. A D_{2h} pontcsoportot az alábbi projekció ábrázolja (**196. ábra**):



196. ábra

A molekula sík. Alakját a **197. ábra** mutatja.



197. ábra

A D_{2h} pontcsoport karaktertáblázata:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x, α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, α_{zx}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_z, α_{yz}
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

A D_{2h} pontcsoport az alábbi alcsoportokra bontható:

$$D_{2h} = D_2 \circ C_i = C_{2h} \circ C_2(y)$$

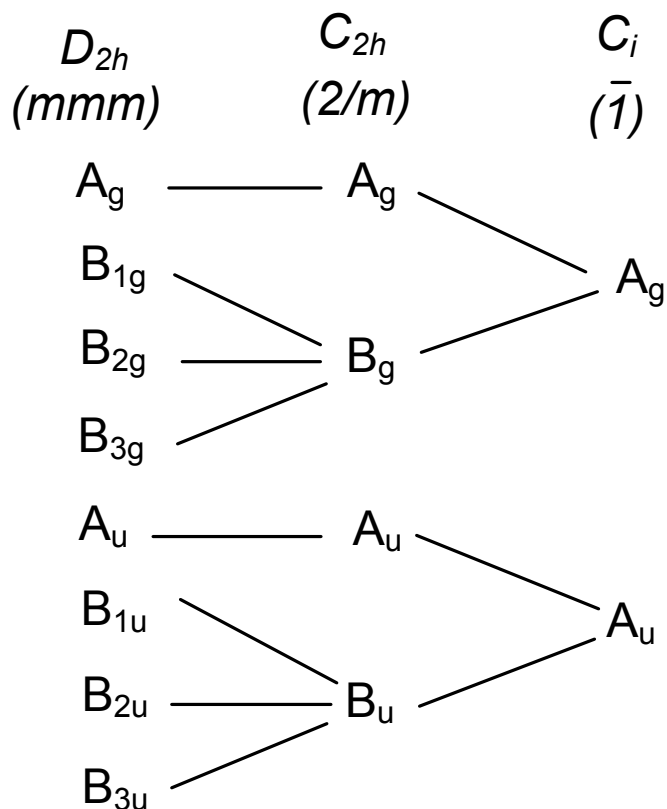
A D_2 csoport felbontása:

$$D_2 = C_2(x) \circ C_2(y)$$

A C_{2h} csoport felbontása:

$$C_{2h} = C_2(x) \circ C_i$$

A D_{2h} csoport egy felbontását a **198. ábra** mutatja.



198. ábra

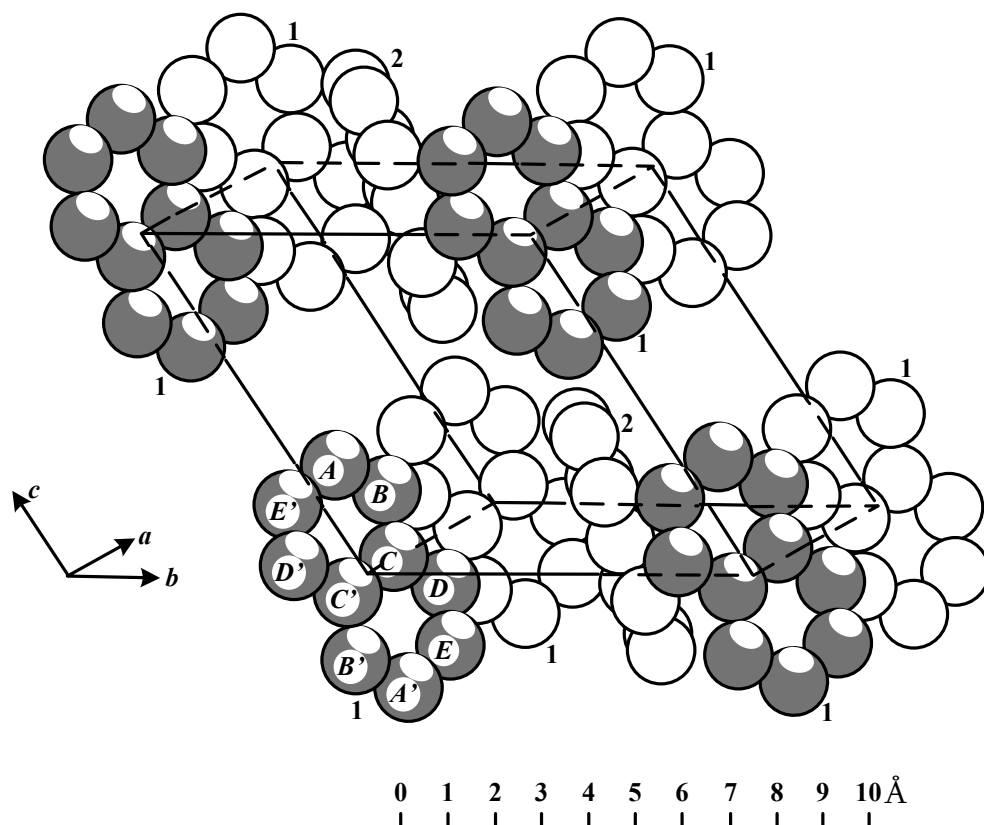
A kristálytér csökkenti a szimmetriát, a szituszok szimmetriája még ennél is kisebb. A naftalin irreducibilis reprezentációja a D_{2h} pontcsoport szerint:

$$\Gamma = 9A_g + 3B_{1g} + 4B_{2g} + 8B_{3g} + 4A_u + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 4B_{3u}$$

A pontcsoport karaktertáblázata szerint 48 rezgési módja közül 24 Raman aktív, 20 infraaktív. Mivel szimmetriacentruma van, a kétféle aktivitás egy specieszben kölcsönösen kizárja egymást. A három A_{ng} specieszhez 1-1 rotáció, a három B_{nu} specieszhez 1-1 transláció tartozik.

Az egységcellában 2 molekula van, azaz $\sigma=2$. Így az atomok száma $m=36$ (199. ábra).

A kristálytér hatására a molekula szimmetriája is megváltozik, a molekula eltorzul. A szitusz szimmetria csupán C_i . Viszont az egységcella szimmetriájának hatására a szimmetria magasabb szintű lesz, mert két molekula van jelen. Az egyedi molekulák rezgési módjai megkettőződnek. Ezt a felhasadást *Davidov felhasadásnak* (korrelációs felhasadás) nevezik. Az egységcella szimmetriájának hatására az energiaszintek is megduplázódnak a Pauli elvvel összhangban (200. ábra). Az ábrán r:rotáció, t:transzláció. Ténylegesen valamennyi rotáció rácsrezgés (optikai), az egységcella A_u speciesz három translációja közül kettő optikai és egy akusztikai rácsrezgés, a B_u speciesz translációi közül egy optikai, kettő akusztikai rácsrezgés.



199. ábra

izolált molekula	szitusz = egyedi molekula az egység cellában	egységcella (két molekula)
D_{2h} (mmm)	C_j $\bar{1}$	C_{2h}^5 ($2/m$)
9 $A_g(\text{RA})$	24 $A_g(\text{RA})$	($24+3r$) $A_g(\text{RA})$
3 $B_{1g}(\text{RA})$		(24+3r) $B_g(\text{RA})$
4 $B_{2g}(\text{RA})$		
8 $B_{3g}(\text{RA})$		
4 $A_u (-)$	24 $A_u(\text{IR})$	(24+3t) $A_u(\text{IR})$
8 $B_{1u}(\text{IR})$		(24+3t) $B_u(\text{IR})$
8 $B_{2u}(\text{IR})$		
4 $B_{3u}(\text{IR})$		

200. ábra

A mért optikai rácsrezgések ($k=0$):

$$\begin{aligned} A_g \text{ (RA): } & 127, 76, 54 \text{ cm}^{-1} \\ B_g \text{ (RA): } & 109, 74, 46 \text{ cm}^{-1} \\ A_u \text{ (IR): } & 98, 53 \text{ cm}^{-1} \\ B_u \text{ (IR): } & 66 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

jó összhangban az elmélettel.

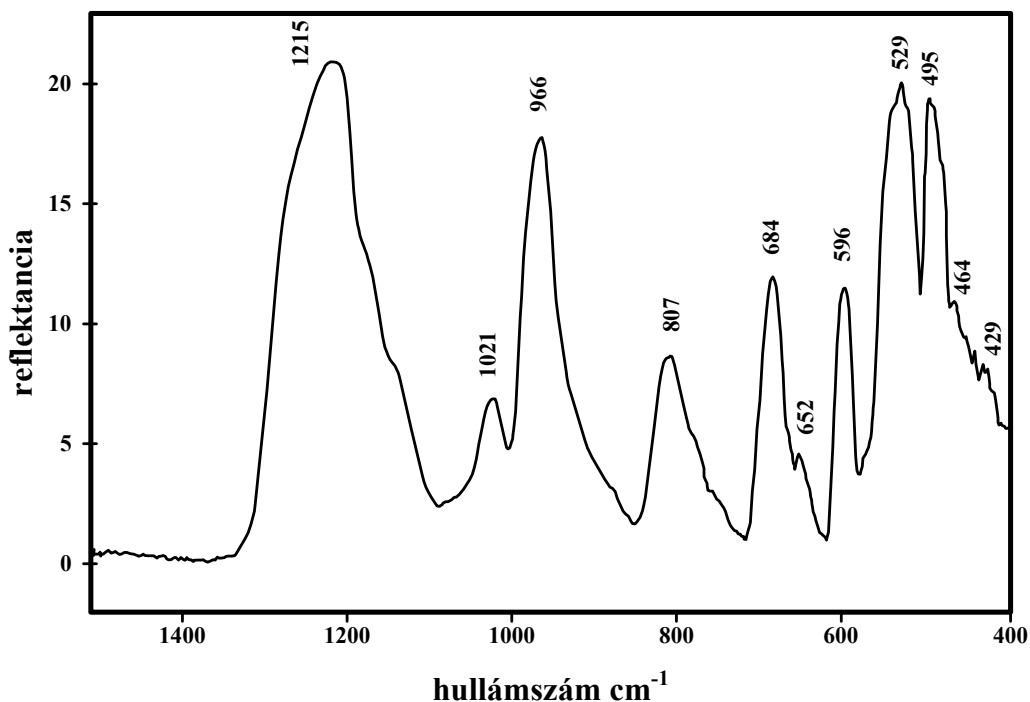
A rácsrezgések számítására a klasszikus mechanikai és a kvantumkémiai módszereket továbbfejlesztették, figyelembe véve a periodicitást és a környező atomok nem kémiai kötés jellegű kölcsönhatásait.

14.3. Ásványok rezgési spektroszkópiája

A természetben található ásványok és kőzetek azonosításának fontos eszköze a reflexiós infravörös spektroszkópia (IRS). Az infravörös spektroszkópia archeológiai felhasználásáról lásd a 13.54 ábrát.

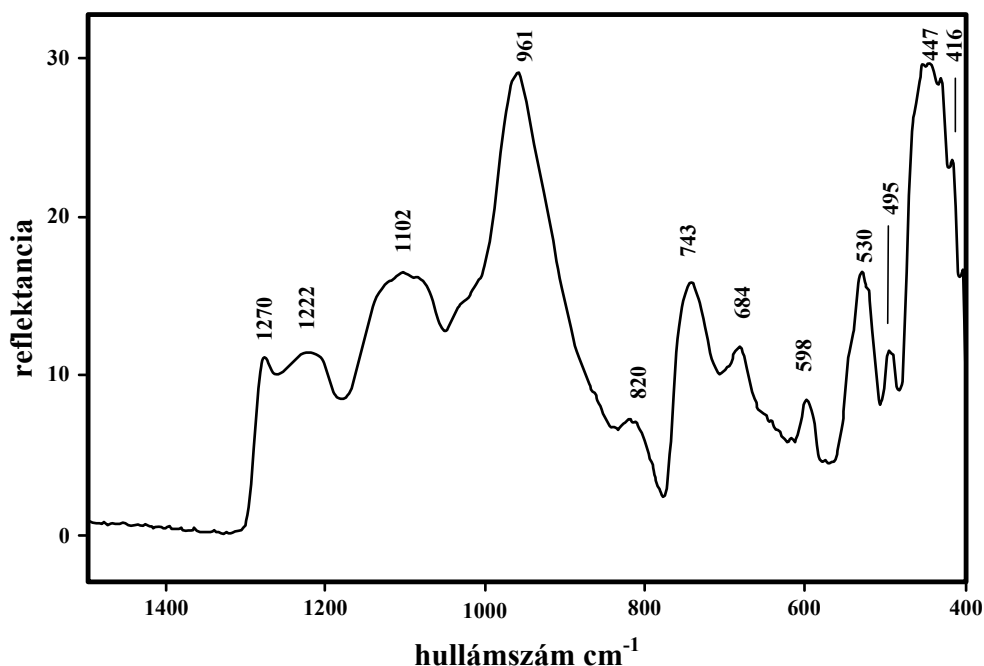
Az IRS módszernek vannak korlátai. Az ásványok különféle kőzetekbe vannak beágyazva, ásványtársulások is elfordulnak. Az ásványok jelentős része optikailag anizotróp. Ez azt jelenti, hogy a mért spektrumok a besugárzó fénynek a kristálylapokhoz viszonyított irányától függően változnak.

A **201. ábra** a berill infravörös reflexiós színeképét mutatja. A berill tiszta formájában drágakő, a hexagonális rendszerben kristályosodik. A hexagonális rendszernek négy kristálytengelye van: egy szabályos hatszög egymással 60-60 fokot bezáró tengelyei, és az erre a síkra a másik három tengely metszéspontjában merőleges fő tengely. Ez a felvétel a berill 0001 Miller indexű kristálylapjáról készült, ez az a kristálylap, amely merőleges a fő tengelyre.



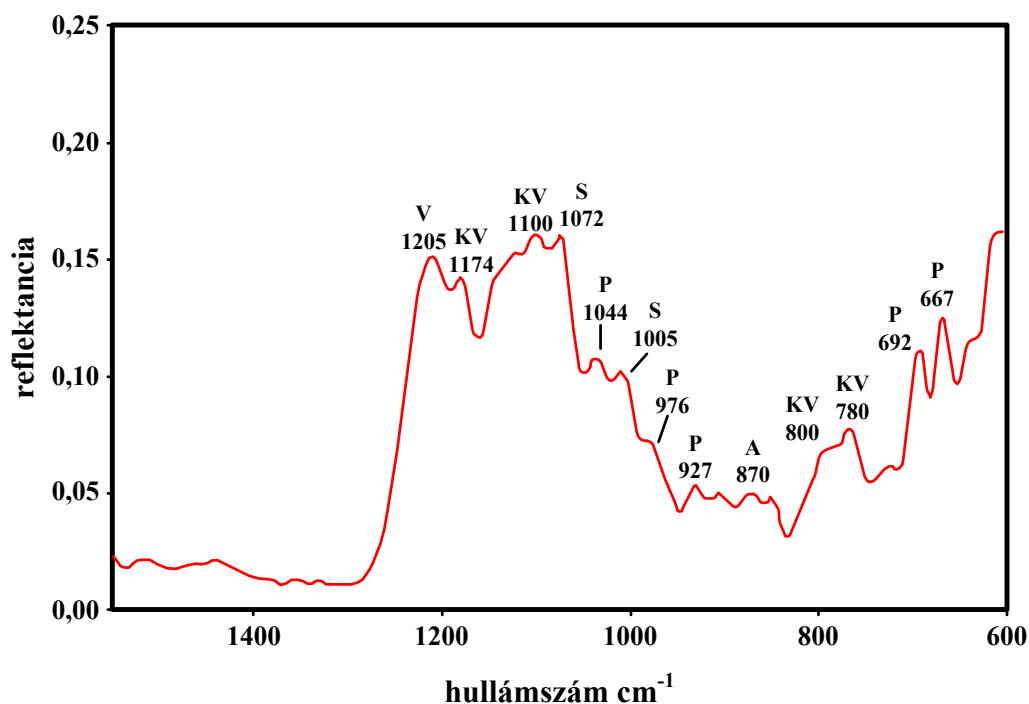
201. ábra

A berill egy másik kristálylapjáról, az 1010 Miller indexű lapról készült IRS felvétel ettől különbözik (**202. ábra**). Ez a Miller index azt jelenti, hogy ez két melléktengelyt metsz, azaz párhuzamos a főténgellyel, hasáblap.



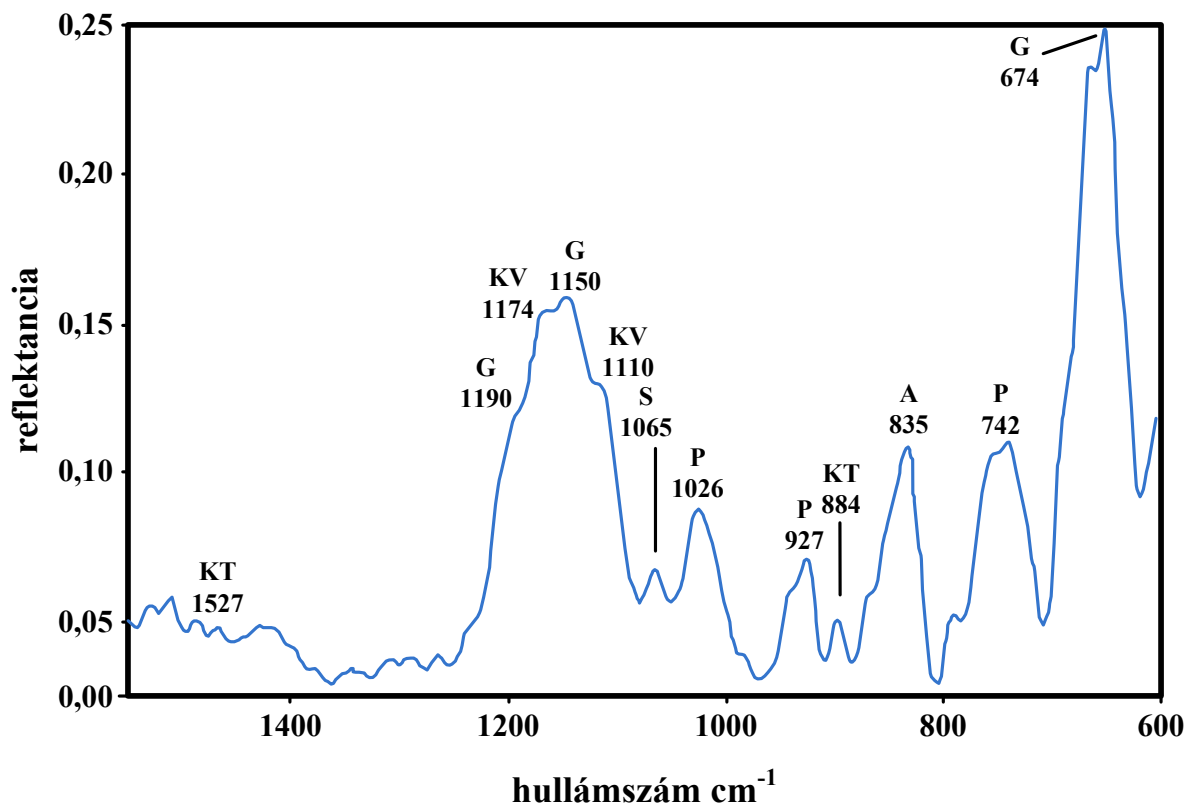
202. ábra

A természetben vagy bányákban előforduló ásványtársulások infravörös színepe nagyon bonyolult, az egyes sávok eredete a tiszta ásványok színepeinek ismeretében azonosítható. Az ábrán egy bányából kikerült kőzet reflexiós IR spektruma (**203. ábra**).



203. ábra

A kőzetek, ásványtársulások ki vannak téve az időjárásnak, ami jelentősen befolyásolhatja infravörös szinképüket. A következő **204. ábra** ezt mutatja be egy vulkáni kőzet példáján. A kalcit megjelenése mutathat a környezeti hatásra.



204. ábra

A **203. ábra** és **204. ábra** egyes sávjait értelmezték. Az alkalmazott jelölések: KV kvarc, P plagioklász földpát, S szanidin (K Al földpát), V vulkáni üveg, G gipsz, KT kalcit, A: agyag.

A reflexiós rezgési spektroszkópia jól alkalmazható a régészet (13.15 pont) és a bűnüldözés mellett (13.14 pont), mint láttuk, az ásványok és kőzetek összetételének felderítésében, azonosításában is.