

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

VÖRÖS TAMÁS

Mátrixizolációs Raman mérési lehetőség kidolgozása az ELTE-n

Témavezet k:

Dr. Tarczay György, adjunktus
ELTE TTK Kémiai Intézet

Bazsó Gábor, doktorandusz
ELTE TTK Kémiai Intézet



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ———

— Budapest, 2010 —

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés.....	4
2. Történeti előzmények.....	5
3. Raman spektroszkópia	
3.1. A molekulák rezgései.....	6
3.2. A Raman-szórás.....	8
3.3. A Raman és IR spektroszkópia összehasonlítása.....	11
3.4. A Raman spektrométerek felépítése és csoportosítása.....	12
3.4.1. Diszperziós készülékek.....	12
3.4.2. Fourier-transzformációs készülékek.....	13
4. Mátrixizolációs technika	
4.1. Előzmények, általános ismertetés.....	15
4.2. A mátrix	15
4.3. A mátrixizolációs berendezés felépítése.....	16
5. Mérési eredmények	
5.1. Mátrixizolációs Raman mérések körülményei korábbi vizsgálatokban...	19
5.2. Hasonlóságok és eltérések az eddigi mérésektől.....	19
5.3. A mérések során előforduló nehézségek.....	20
5.4. Megfelelő mérési körülmények keresése	21
5.4.1. A kísérlet során használt próbavegyület kiválasztása.....	21
5.4.2. A mérőfej és az optika közötti távolság optimalizálása.....	22
5.4.3. Mátrix/minta arány.....	22
5.4.4. Mátrixalkotó kiválasztása.....	23
5.4.5. Optimális leválasztási hőmérséklet keresése.....	23

5.4.6. A leválasztott anyag mennyisége.....	24
5.4.7. Optimális beeresztési sebesség, a leválasztás ideje.....	25
5.4.8. Acetonitril mátrixizolációs Raman spektruma.....	25
5.4.9. Különböz mérési körülmények összehasonlítása.....	26
5.5. Dirodán és fotolízistermékei.....	27
5.5.1. A vizsgált anyagról.....	27
5.5.2. Az anyag el állítása.....	28
5.5.3. A vizsgálat körülményei.....	29
5.5.4. A számolt és a mért IR és Raman spektrumok összehasonlítása.....	29
5.5.5. A dirodán fotolízistermékei.....	31
6. Összefoglalás és kitekintés.....	33
7. Köszönetnyilvánítás.....	34
8. Hivatkozások.....	35

1. Bevezetés és célkitűzés

Tudományos diákköri munkámat az ELTE Optikai Spektroszkópiai Laboratóriumában végeztem. A laboratórium kutatási területei közé tartozik reaktív, instabil molekulák és gyökök molekulaszpektroszkópiai vizsgálata, fotokémiai reakciók tanulmányozása és konformációs vizsgálatok. A laboratóriumban ezek a vizsgálatok mátrixizolációs technikával történnek. A mátrixban izolált molekulák spektroszkópiai vizsgálatára FT-IR, FT-Raman, UV-Vis és VCD (rezgési cirkuláris dikroizmus) spektrométerek állnak rendelkezésre. Ezek segítségével az eddigiek során többek között alkoxi-gyökök¹, nitrilszulfidok (XCNS, X = H, F, CH₃),²⁻⁴ nitrilszelenidek (XCNSe, X = CH₃, CN)⁵ vizsgálatát végezték. A mérésekhez kapcsolódó kvantumkémiai számítások elvégzésére egy számítógépklaszter is rendelkezésre áll.

Ezidáig a mátrixizolációs mérések IR, UV és VCD spektroszkópiai vizsgálatokra korlátozódtak. Új vegyületek azonosításában, a mért jelek asszignálásában, valamint abban az esetben, ha a minta IR-aktivitása csekély, akkor fontos információkat szolgáltat a vizsgálandó anyag Raman spektruma is. Munkám elsődleges célja az volt, hogy kidolgozzam a mátrixizolációs Raman méréseket a laboratóriumban, az itt található módszerekhez optimalva a mérési körülményeket. Ezen eredmények lehetőséget nyújtanak további új, akár instabil vegyületek, részecskék mátrixizolációs Raman spektroszkópiai vizsgálatára, valamint egyéb spektroszkópiai módszerekkel vizsgált anyagok esetén az azonosítást, spektrumasszignációt segítő mérések elvégzésére.

A dolgozatom 2. fejezetében röviden ismertetem a történeti elmozdulásokat. Ezt követően a 3. fejezetben a spektroszkópia elméleti hátterét, valamint az alkalmazott berendezés felépítését mutatom be. A 4. fejezetben a mátrixizolációs technikát ismertetem, részletesen kitérve a mátrixra, a mérés során használt berendezésre, a vizsgálatok során felmerült és megoldott problémákra és a mátrixizolációs Raman mérések elvégre. Az 5. fejezet tartalmazza a mérési eredményeket. Az optimális mérési körülmények megismerésére acetonitrillel végeztem méréseket, ennek eredményeiről számolok be részletesen a 5.4. fejezetben. A megfelelő körülmények megtalálása után dirodánt, valamint a dirodánból fotolízissel keletkező vegyületeket vizsgáltam. Ennek eredményeit az 5.5. fejezet tartalmazza.

2. Történeti előzmények^{6,7}

A spektroszkópai módszerek születése a XIX. század elejére tehető, amikor a brit William Wollaston a Nap spektrumában sötét vonalakat fedezett fel. A kísérletet néhány évvel később függetlenül Joseph von Fraunhofer is megismételte. Ezt követően többek között Gustav Kirchhoff és Robert Bunsen révén nagy fejlődésen ment keresztül a spektroszkópia. A 20. század közepére a legfontosabb molekulaszpektroszkópai és szerkezetkutató módszerekké az IR, UV-látható és NMR spektroszkópia váltak. A gyakorlati fejlődés mellett Werner Heisenberg és Erwin Schrödinger által kidolgozott új elmélet, a kvantummechanika révén a spektroszkópia elméleti háttérében is nagy elrelépések történtek.

A felfedezések jelentőségét mutatja, hogy a spektroszkópia ma is az analitika legfontosabb módszereinek egyike. Számos elnyelhető tartozik a nagyon kis mintaigény (folyadékok esetén cseppnyi, szilárd anyagok esetén mindössze mg-nyi mennyiségek), a jó reprodukálhatóság, a kísérleti idő rövidsége, valamint az, hogy a különböző módszerek egymást kiegészítve sok információt nyújthatnak a vizsgált anyag minőségéről, szerkezetéről.

A dolgozat tárgyát képező módszer, a Raman spektroszkópia alapjául szolgáló Raman effektust Sir C. V. Raman indiai fizikus 1928. február 28-án szórt fényvel végzett kísérletei közben fedezte fel.⁸ Kísérlete további bizonyítékként szolgált a fény kvantumtermészetét illetően. Munkásságát 1930-ban fizikai Nobel-díjjal ismerték el.



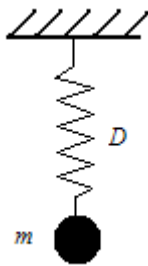
2.-1.ábra. Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888–1970)

3. Raman spektroszkópia⁹

3.1. A molekulák rezgései

Raman spektroszkópiai vizsgálatok során monokromatikus fény segítségével a molekulák rezgési (vagy ritkábban forgási) szintjei között átmeneteket hozunk létre, ezért el ször ejtsünk néhány szót a molekulák rezgésér l!

A legegyszer bb modell, amellyel a molekulák rezgését leírhatjuk a harmonikus oszcillátor modell. Ebben az esetben egy m tömeg , gömb alakúnak képzelt atom egy elhanyagolható tömeg rugóval kapcsolódik egy ideálisan nagy tömeghez – esetünkben a falhoz (3.1.-1. ábra).



3.1.-1. ábra. D rugóállandójú, elhanyagolható tömeg rugón lév m tömeg test

Ahhoz, hogy az m tömeg testet az egyensúlyi helyzetét l x távolságra elmozdítsuk:

$$F = -D \cdot x \quad (3.1.-1.)$$

er kifejtése szükséges, ahol D a rugóállandót jelöli. Ez a Hooke-törvény. Newton törvényét tekintve az er t az alábbi módon is felírhatjuk:

$$F = m \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (3.1.-2.)$$

A (3.1-1.) és a (3.1-2.) alapján:

$$-D \cdot x = m \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (3.1.-3.)$$

Ennek a másodrend differenciálegyenletnek egy lehetséges megoldása:

$$x = x_0 \cdot \cos(2\pi\nu \cdot t + \varphi) \quad (3.1.-4.)$$

ahol x_0 a rezgés amplitúdóját, ν a rezgés frekvenciáját, φ a fáziseltérést jelöli.

Az x második deriváltja az idő függvényében:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 x_0 \cos(2\pi\nu \cdot t + \varphi) = -4\pi^2 \nu^2 x \quad (3.1.-5.)$$

Ez alapján a (3.1-3.) egyenlet segítségével megkaphatjuk a rezgés ν frekvenciáját:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (3.1.-6.)$$

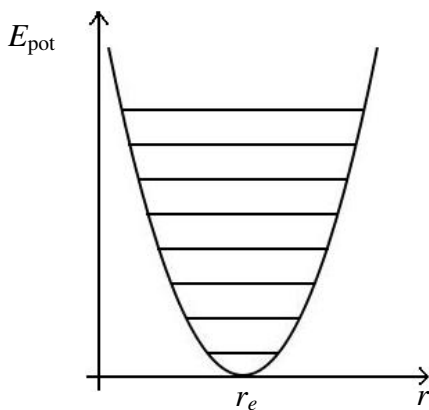
Kétatomos molekula esetén, ahol a molekulát alkotó két atom tömege m_1 és m_2 , m a redukált tömeget jelöli, az alábbi egyenlet áll fenn:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.1.-7.)$$

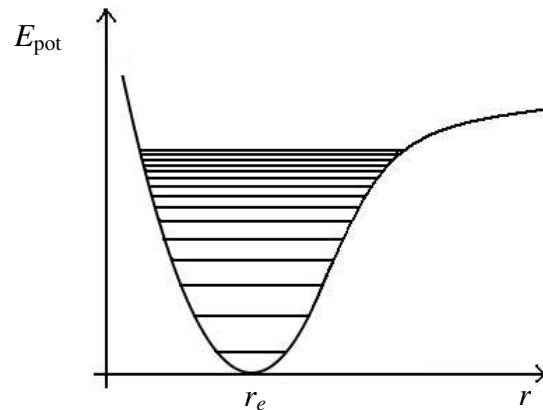
A harmonikus oszcillátor modell alapján a molekula potenciális energiáját megkaphatjuk az (3.1-1.) egyenlet integrálásával:

$$E_{pot.} = \frac{1}{2} D \cdot (r - r_0)^2 \quad (3.1.-8.)$$

ahol E_{pot} a potenciális energiát, D a rugóállandót, r a molekulát alkotó két atom távolságát, r_e pedig azt a távolságot jelöli, amely esetén E_{pot} minimális. Ennek a függvénynek a képe egy parabola (3.1.-2.a. ábra). A valóságban azonban a kémiai kötések nem követik a Hooke-törvényt, egy kötés adott nagysággal történő összenyomásához több energia szükséges, mint kinyújtásához, a potenciálgörbe azonban nem túl nagy E_{pot} értékek esetén általában jól közelíthető parabolával. Egy ilyen, valóságos esetet szemléltet az 3.1-2.b. ábra.



3.1.-2.a. ábra. Potenciálgörbe energiaszintekkel abban az esetben, ha a Hooke-törvény érvényes



3.1.-2.b. ábra. Potenciálgörbe energiaszintekkel abban az esetben, ha a Hooke-törvény nem érvényes

A klasszikus mechanikában egy harmonikus oszcillátor bármilyen amplitúdóval rezeghet, ami azt jelenti, hogy bármekkora energiát felvehet. Kvantummechanikai leírásokból azonban kiderül, hogy a molekulák csak meghatározott energiaszinteken létezhetnek. Ezeket a lehetséges energiaszinteket az alábbi képlet adja meg:

$$E = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1.-9.)$$

ahol v a rezgési kvantumszámot, ν a rezgési frekvenciát jelöli.

A fenti képletből következik, hogy létezik zérusponti energia, azaz $v = 0$ esetén sem 0 a rezgési energia. A fenti ábrán látható energiaszintek közül a legalsót ($v = 0$) alapállapotnak, a többit gerjesztett állapotnak nevezzük.

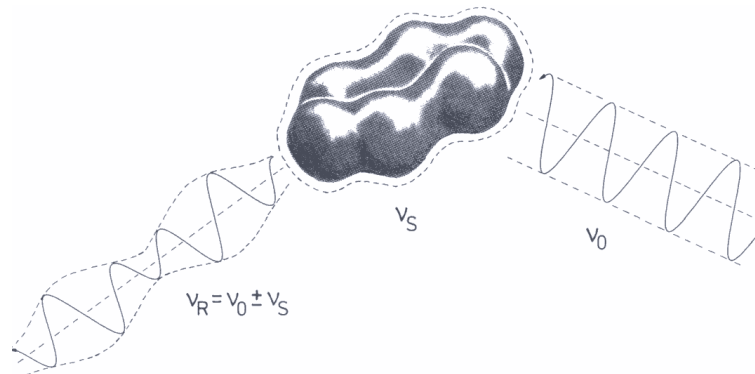
Kettőnél több atomot tartalmazó molekulák esetén is alkothatunk modelleket, amelyek segítségével a molekula rezgései leírhatók, ebben az esetben azonban már számolnunk kell a molekulát alkotó atomok közötti további kölcsönhatásokkal, az egyes kötések közötti csatolásokkal is. Ezen csatolások erőssége azonban függ a kötéserősségtől és a kölcsönhatásban résztvevő atomok tömegétől is (pl. a CH-rezgés az eltérő redukált tömeg miatt csak nagyon gyengén csatol a CC-rezgéssel). Ha adott molekularészleteket összetartó kötést jellemző kötéserősségi állandó értéke jelentősen eltér, akkor az említett molekularészletek között nem tapasztalunk erősebb csatolást. Ezek alapján léteznek úgynevezett karakterisztikus kötési- (illetve csoport-) frekvenciák, azaz adott funkciós csoportra, molekularészletre jellemző frekvenciaértékek.

A többatomos molekulák rezgési frekvenciáit ma már kvantumkémiailag számításokkal megfelelő pontossággal tudjuk számolni. Ez nagy segítséget nyújt például olyan esetekben, amikor több lehetőség közül kell eldöntenünk, hogy a vizsgált anyagunk pontosan milyen szerkezettel rendelkezik.

3.2. A Raman-szórás

Raman spektroszkópiai mérés során fényszóródás történik. Ez a szóródás kétféle lehet. Legnagyobb valószínűséggel a kölcsönhatás utáni fény frekvenciája és a molekula energiaállapota is megegyezik a kölcsönhatás előttivel. Ebben az esetben rugalmas szóródásról beszélünk, melynek neve Rayleigh-szóródás (3.2.-2.a. ábra). Az esetek kis hányadában azonban a molekularezgések hatására megváltozik a besugárzott fény

frekvenciája, valamint a molekula energiaállapota is, ekkor rugalmatlan szóródás történik. Ezt hívjuk Raman-szóródásnak, melyet a 3.2-1. ábra szemléltet.



3.2.-1. ábra. Raman-szóródás

Alapállapotú molekulával történő rugalmatlan ütközés esetén a fény kezdeti $h\nu_0$ energiájából $h\nu_s$ energiát elnyelhet a molekula, ezáltal gerjesztett állapotba kerül, míg a fény frekvenciája ν_R -re változik. Tehát fennáll az alábbi egyenlet:

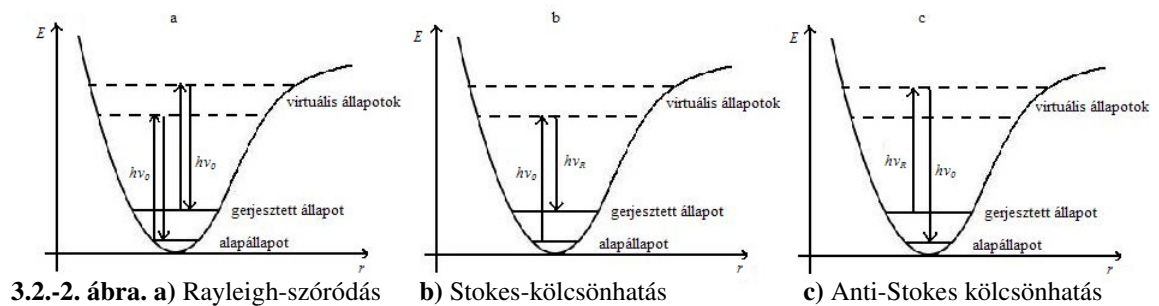
$$h\nu_R = h\nu_0 - h\nu_s \quad (3.2.-1.)$$

Ezt nevezzük Stokes-kölcsönhatásnak (3.2.-2.b. ábra).

Gerjesztett állapotú molekulával történő kölcsönhatás során a molekula alapállapotba kerülhet, ebben az esetben az előző jelöléseket alkalmazva az alábbi összefüggés teljesül:

$$h\nu_R = h\nu_0 + h\nu_s \quad (3.2.-2.)$$

Ezt anti-Stokes kölcsönhatásnak nevezzük (3.2.-2.c. ábra).



Termikus egyensúlyban a molekuláknak mindig kisebb hányada van gerjesztett állapotban, tehát a Raman spektroszkópiai mérések során gyakran csak a Stokes-átmenetek figyelhetők meg.

A fentiek mellett fontos megemlítenünk egy további kölcsönhatást is. Ha egy molekulát egy elektronátmenetének megfelelő energiájú fényel gerjesztünk, akkor a molekula alapállapotból gerjesztett elektronállapotba kerülhet. Ezen állapot élettartama azonban véges, sugárzással (emisszió) megszűnik, miközben a molekula visszakerül alapállapotba. Ezt nevezzük a fluoreszcencia jelenségének, melyet a 3.2.-3. ábra szemléltet. (S_0 az alapállapotot, S_1 az első gerjesztett elektronállapotot jelöli.).

3.2.-3. ábra. A fluoreszcencia jelensége

Mivel az alapállapotba való visszakerüléskor a molekula az alapállapot különböző rezgési szintjeit érheti el, ezért mind a fluoreszcencia, mind a Raman spektrumban több vonalat (illetve a vonalak által meghatározott burkológörbét) kapunk.

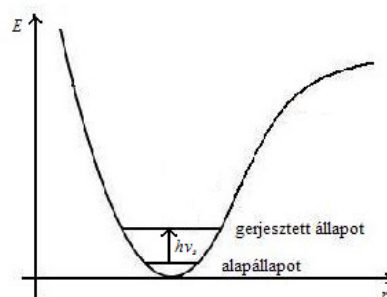
Fontos különbség azonban, hogy a Raman-szórás egy pillanatszerű folyamat, míg a fluoreszcencia hosszabb ideig tart. Fluoreszcencia esetén egy valós állapotból valós állapotba, míg Raman-szórás esetén valós állapotból virtuálisba, majd onnan ismét valóságba jutunk. A Raman-szóródásnál sokkal nagyobb valószínűséggel játszódik le a fluoreszcencia és sokkal szélesebb sávokat kapunk a spektrumban. Raman spektroszkópiai vizsgálat esetén megvalósulhat a fluoreszcencia jelensége is, ha az alkalmazott fényforrás energiája éppen egybeesik a vizsgált molekula alapállapotának

és gerjesztett állapotának energiakülönbségével. Ez gyakran megnehezíti a Raman spektroszkópiai vizsgálatokat.

3.3. A Raman és IR spektroszkópia összehasonlítása

A rezgési spektroszkópiák csoportjába tartozó IR, illetve Raman spektroszkópia igen szoros kapcsolatban áll egymással, emiatt az egyik módszer alkalmazása során fontos említést tennünk a másiktól is.

Mindkét esetben a molekulák rezgéseit gerjesztjük, ezzel az egyes rezgési szintek között hozunk létre átmeneteket, tipikusan a $\lambda = 2.5 - 1000 \text{ m}$ hullámhosszú és az ennek megfelel $h\nu = hc\tilde{\nu}$ energiájú ($\tilde{\nu} = 4000 - 10 \text{ cm}^{-1}$) tartományban. A gerjesztés módja azonban eltér. Hagyományos abszorpciós IR spektroszkópia esetén leggyakrabban egy folytonos spektrumú infravörös fényel sugárzunk be és a molekula gerjesztett állapotba kerülésekor bizonyos ν_s frekvenciáknál elnyel (3.3.-1.ábra). A mintán átjutó fény spektruma ezeknél a frekvenciáknál intenzitáscsökkenést mutat.



3.3.-1.ábra. Az abszorpciós infravörös spektroszkópiai mérés során bekövetkező változás

Ezzel szemben Raman spektroszkópia esetén egy monokromatikus sugárzás segítségével gerjesztjük a molekulát, mely egy virtuális állapoton keresztül kerül gerjesztett állapotba, megváltoztatva ezzel a monokromatikus fény frekvenciáját.

Mindkét módszer esetén vannak olyan rezgések, amelyek aktívak, azaz a spektroszkópiai vizsgálatok során észlelhetők és vannak, amelyek inaktívak, vagy tiltottak, ezeket a vizsgálatok során nem észleljük. Az ún. kiválasztási szabályok szolgálnak annak eldöntésére, hogy egy adott rezgés a fentiek közül melyik csoportba tartozik. Egy rezgés IR-aktív, ha a molekula dipólusmomentuma a rezgő mozgás közben megváltozik, tehát:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (3.3-1.)$$

ahol μ a molekula dipólusmomentumát, q a rezgés normálkoordinátáját jelöli.

Abban az esetben, ha a molekula polarizálhatósága megváltozik a rezgés mozgás közben, azaz:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \quad (3.3.-2.)$$

ahol α a polarizálhatóságot, q az elz höz hasonlóan a rezgés normálkoordinátáját jelöli, akkor a rezgés Raman-aktív.

Továbbá van néhány, részben a fentiekből eredő, első sorban gyakorlati különbség is a két mérési módszer között:

- A légköri víznek és CO₂-nak a Raman mérések során nincs zavaró hatása, mivel a víz és CO₂ ugyan Raman-aktív, de gáz halmazállapotú anyag lévén nagyon kis intenzitású jelet ad, míg infravörös spektroszkópia esetén az ebből eredő jelet sem szabad összetévesztenünk a minta jeleivel.
- A Raman spektroszkópia költség- és tapasztalatigénye, illetve körülményessége miatt az analitikában az IR spektroszkópiánál kevésbé elterjedt.
- Számos anyag esetében fellépő nehézségek (pl.: fluoreszcencia jelensége) miatt az infravörös spektroszkópia a Raman-nál szélesebb körben alkalmazott.

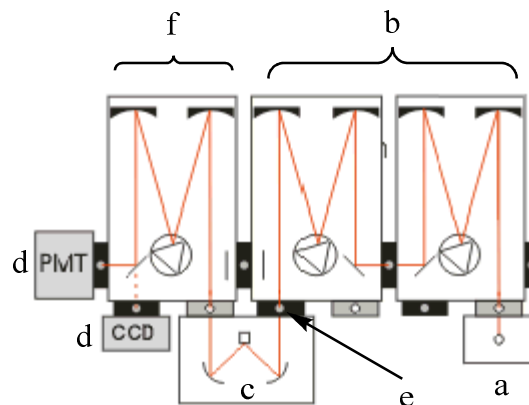
3.4. A Raman spektrométerek felépítése és csoportosítása

A Raman spektroszkópiai vizsgálatok során alkalmazott spektrométerek működési elvük alapján két nagy csoportba sorolhatók. A spektrométerek általánosan fényforrásból, analizátorból, valamint detektorból állnak. Az analizátor működése alapján megkülönböztetünk diszperziós és Fourier-transzformációs készülékeket.

3.4.1. Diszperziós készülékek

A diszperziós készülékek esetében a fényforrás korábban higanyos lámpa volt, mely vonalas spektrummal rendelkezik, ebből a vizsgálatokhoz első lépésként

monokromátorral vagy szóró segítségével monokromatikus fényt kell előállítani. Napjainkban már többnyire lézereket használnak fényforrásként, így nincs szükség egyéb, a fényforrást monokromatikusá alakító berendezésre. A monokromatikus fény a mintára vetül, az onnan szóródó fényt egy gyújtólencse gyűjti össze. A Rayleigh-szóródásból, valamint a kiindulási lézertől eredő jelek kiszűrését követően a fényt monokromátorral „bontják fel”. A detektor fotoelektronsokszorozócső vagy félvezető detektor. (Az utóbbiak közé tartozik a térbeli felbontásra – például Raman-mikroszkóp – is alkalmazható CCD – Charge-Couple Device – is). Az eddig leírtakat ábrázolja vázlatosan a 3.4.1.-1. ábra.

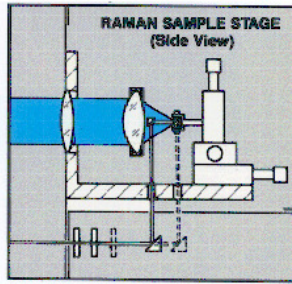


3.4.1.-1.ábra. Diszperziós Raman spektrométer vázlatos rajza

Jelölések: a=vonalas spektrumú fényforrás, b=monokromátor higanyüz lámpához, c=mintatartó, d=detektor, e=monokromatikus fényforrás, f=szóró fény felbontására szolgáló monokromátor

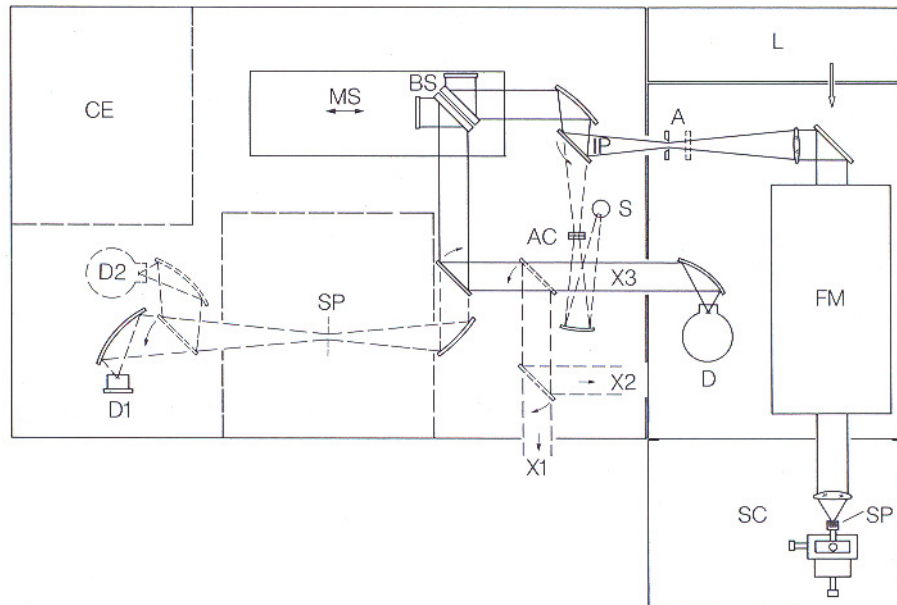
3.4.2. Fourier-transzformációs készülékek

Napjainkban – különösen a nagy hullámhosszú lézerefény esetében – a Fourier-transzformációs Raman készülék is széles körben elterjedtek. A fényforrás ebben az esetben egy lézer, melynek fényét a 3.4.2.-1. ábrán látható módon vezetik a mintára.



3.4.2.-1.ábra. A lézer és a minta kölcsönhatása Fourier-transzformációs készülék esetén

A lencsék által gyjtött szórt fényt egy ún. holografikus sz r n vezetik keresztül a Rayleigh-szóródásból és a makroszkopikus szóródásból keletkez sugarak kisz rése céljából, majd egy interferométer segítségével „felbontják”. Ezt követ en ér el a fény detektorhoz, ami ugyanaz lehet, mint a diszperziós készülékek esetén. Az el bbiekben leírtakat a 3.4.2.-2. ábra szemlélteti.



3.4.2.-2.ábra. IR és FT-Raman készülék sematikus rajza.

Jelölések: L=lézer, FM=filter modul, SC=mintatartó kamra, SP=minta helye, A=rés, BS=sugárosztó, MS=mozgatható tükör, D=detektor, CE=irányító elektronika

4. Mátrixizolációs technika¹⁰

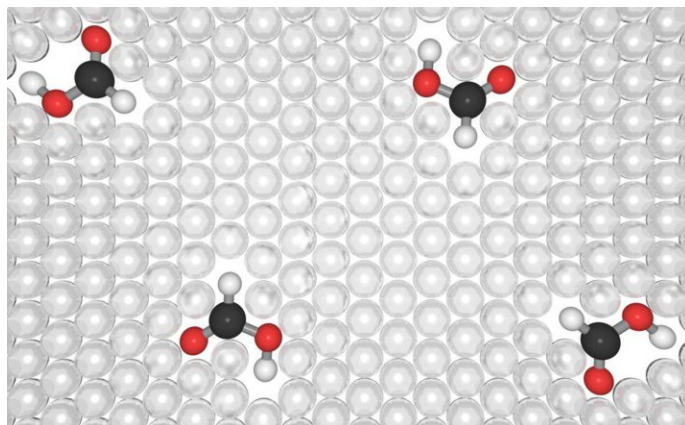
4.1. Előzmények, általános ismertetés

A 19. század végén a cseppfolyós levegő elállítása lehetőséget nyújtott egyes anyagok alacsony hőmérsékleten történő tanulmányozására. Ezen korai, egyszerű kísérletek során – a vizsgálandó mintát egy folyékony nitrogént tartalmazó Dewar-edénybe mártották, majd röntgensugarakkal, vagy UV-fénnyel világították ki – azt találták, hogy néhány szerves anyag, amely szobahőmérsékleten nem foszforeszkál, ilyen alacsony hőmérsékleten fényt bocsát ki. A 20. század első évtizedeiben végzett további kísérletek a lehűtött és megfagyott anyagok rossz optikai minősége miatt első sorban emissziós kísérletekre korlátozódtak. Az 1930-as években azonban Gilbert Lewis és munkatársai találtak egy olyan keveréket (EPA; éter, izopentán és etanol 5:5:2 arányú keveréke), melyet megfagyasztva átlátszó, jó optikai tulajdonságokkal rendelkező anyagot kaptak. Ezt sokáig széles körben alkalmazták, első sorban reaktív részecskék tanulmányozására.

A ma elterjedten használt fagyott nemesgáz mátrix első alkalmazása George Pimentel nevéhez fűződik.¹¹ is reaktív részecskék tanulmányozására használta, napjainkban azonban számos elnevezés miatt stabil molekulák vizsgálatára is használják (pl.: konformációs vizsgálatoknál).

4.2. A mátrix

A mérés során alapvető cél az, hogy a vizsgálandó anyag molekulái a mátrixban egymástól távol, izoláltan helyezkedjenek el. Ehhez legalább 1:1000 molarányban kell lennie a vizsgált anyagnak és a mátrixalkotó gáznak, ekkor a molekulák 92 %-a izoláltan helyezkedik el.¹² Ebben az ideális megközelítésben a molekulák elhelyezkedését a 4.2.-1. ábra szemlélteti.



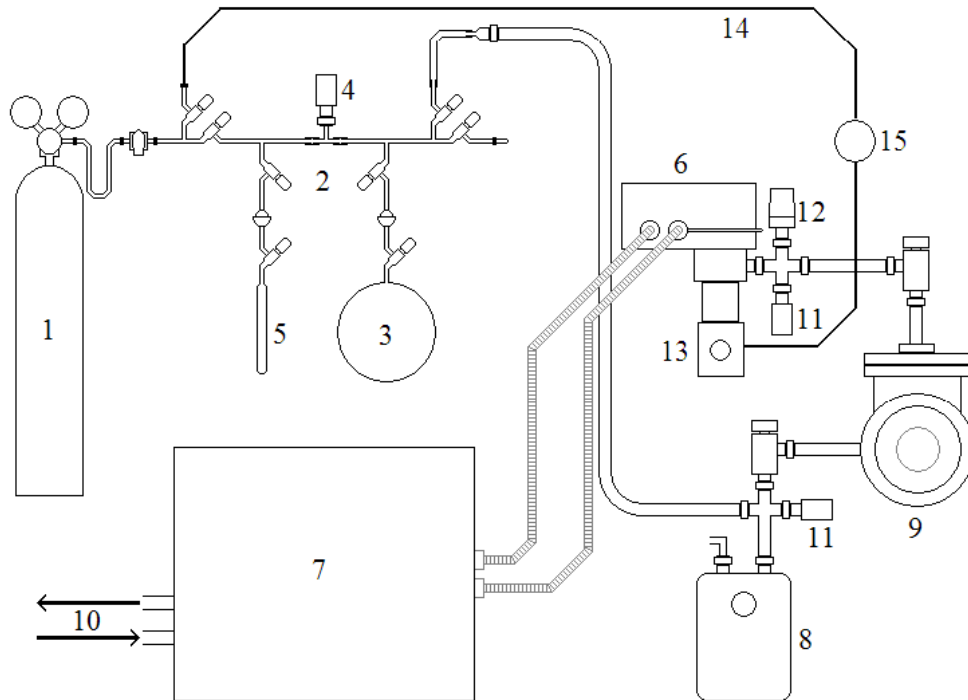
4.2.-1.ábra. Mátrixban izolált molekulák

A jó mátrix el állítása során azonban számos nehézséggel kell szembenéznünk. A vizsgálandó anyag és a nemesgáz elegyét egy ún. hidegablakra fagyasztjuk ki, ehhez a kifagyasztás el tt el kell állítanunk a kívánt anyagmennyiség arányú elegyet. Legegyszer bb esetben a vizsgálandó anyagunk annyira illékony, hogy egy „vákuum line”-ban normál nyomásmérési technikával létre tudjuk hozni a megfelel elegyet. Abban az esetben azonban, ha az anyag tenziója kicsi, egyéb megoldáshoz kell folyamodnunk. Ilyen lehet a minta melegítése, ezzel el segítve annak párologását, vagy a minta direkt a hidegablakra történ párologtatása és ráfagyasztása egy id ben a mátrixot alkotó gázzal.

További nehézséget jelenthetnek a mátrixban végbemen reakciók. Nem kell en híg keverék esetén el fordulhat az, hogy egy mátrix-üregbe több molekula is befagy, ekkor ezek aggregátumokat képezhetnek. Kialakulhat kölcsönhatás a mátrix és az anyag között, szerencsére azonban ezek nemesgázok esetén igen gyengék. A mátrixban végbe mehet reakció melegítés hatására is, hiszen a merev rács néhány K-nel történ melegítése már eredményezhet olyan változásokat, amelyek hatására az eddig izolált kisebb részecskék közelebb tudnak kerülni, reagálni képesek egymással. Ezt a módszert azonban gyakran ki is használják, így nemcsak mint negatív tényez t, hanem mint reakciók szándékos véghezvitelére alkalmas lehet séget is számításba kell venni.

4.3. A mátrixizolációs berendezés felépítése

A fentiek ismeretében nézzük meg, hogyan néz ki a kísérlet során alkalmazott mátrixizolációs berendezés! Ennek vázlatos rajzát mutatja a 4.3.-1. ábra.



4.3.-1. ábra. A mátrixizolációs berendezés felépítésének vázlatos rajza

Az ábrán 1-es számmal jelölt gázpalack tartalmazza a nemesgázt, mely a mérések többségében argon. A 2-es szám a mintael készít -rendszert, esetünkben egy „vákuum line”-t jelöl. Ez egy kb. 1 dm^3 térfogatú lombikot (3) is tartalmaz, amelyben kell en nagy g znyomással rendelkez minta esetén a minta és a nemesgáz keveredése történik. Abban az esetben viszont, ha a mérend anyagunk g znyomása kicsi, akkor csak pufferalackként m ködik, vagyis a beeresztett gázmennyiség és a beeresztési sebesség nyomon követését szolgálja. A 4-es számmal jelölt piezo nyomásmér segítségével tudjuk nyomon követni, hogy a mintánkból mennyi párologott el, illetve ehhez milyen mennyiség nemesgázt kevertünk. A „vákuum line”-hoz tartozik egy kis mintatartó is (5), melyet kell en nagy g znyomással rendelkez anyag esetén tudunk tárolásra használni. A mátrix leválasztásához szükséges alacsony h mérsékletet ($\sim 10 - 20 \text{ K}$) egy hélium-kriosztát állítja el (6), ennek kompresszorát jelöli a 7-es, a h t víz ki- és beáramlását a 10-es szám. Ilyen alacsony h mérséklet fenntartásához a h teni kívánt részeket vákuum alatt tartjuk, mely a h szigetelést biztosítja. A vákuum másik feladata, hogy az idegen anyagokat (pl.: leveg) távol tartja. A mérések során az elért nyomás kisebb, mint 10^{-5} mbar , melyet egy kétfokozatú rotációs el vákuumszivattyú (8) – amely egyben a mintael készít rendszerhez is csatlakozik – és egy turbomolekuláris szivattyú (9) biztosít. A szivattyúk által létrehozott vákuum ellen rzésére szolgálnak a

11-es és 12-es számmal jelzett Pirani, illetve Penning nyomásmérők. Mindezek felül a vákuumrendszerhez tartozik egy folyékony nitrogénnel hűtött csapda is, mellyel a mátrix felmelegítése során felszabaduló esetlegesen korrozív anyagok csapdáztatók. A mérőfejet jelöli a 13-as szám, ezen belül található a minta leválasztására szolgáló felület. Ennek hőmérsékletét egy szilícium diódahőmérő segítségével követhetjük nyomon, a mintatartót pedig elektromos fűtőszál segítségével fűtjük. A minta elhelyezését a mérőfejet egy hajlékony fémcsatlakozás köti össze (14). Ezen keresztül történik a „vákuum line”-ban elhelyezett gázelegy mérőfejhez vezetése. A gázáram egy áramlásszabályozó (15) segítségével szabályozható.

5. Mérési eredmények

5.1. Mátrixizolációs Raman mérések körülményei korábbi vizsgálatokban

Mérési eredményeim tárgyalása előtt tekintsük át röviden az irodalomban fellelhető mátrixizolációs Raman mérések körülményeit!

Az elmúlt pár évtizedben számos mátrixizolációs Raman mérést végeztek.¹³⁻¹⁵ Ezen mérések során fényforrásként argonion-lézert használtak, aminek a hullámhossza 532 nm. A lézer teljesítményét 10 mW és 1000 mW között változtatták, a kis intenzitású jeleket csak nagy teljesítményű lézer alkalmazása esetén észlelték. A minta/mátrix arányt az 1:100 – 1:500 tartományban változtatták, ami az általában mátrixizolációs IR mérések esetén alkalmazott 1:1000 – 1:10000 aránynál a mintára nézve töményebb. A gyenge Raman-effektus miatt mégis töményebb mátrixot kellett alkalmazni. A leválasztás tipikusan 17 – 20 K hőmérsékleten történt. 17 K alatt a mátrix repedezetté, 20 K fölött opálossá, rossz optikai tulajdonságúvá vált. Leválasztási felületként polírozott alumíniumot, rezet, illetve ezüstözött rezet használtak. Ezek közül legjobb mátrixot ezüstözött réz alkalmazása esetén kaptak.

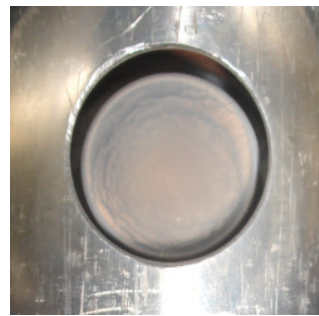
5.2. Hasonlóságok és eltérések az eddigi mérésektől

A fentiekben alkalmazott körülményektől az ELTE-n található berendezés több tekintetben is eltér. Az általam használt FRA 106 FT-Raman spektrométerben Nd:YAG lézer található, melynek hullámhossza 1064 nm, teljesítménye pedig 0 – 500 mW között változtatható. Mivel az észlelt jel intenzitása a hullámhossz negyedik hatványával fordítottan arányos,⁹ ezért kétszer akkora hullámhosszú lézerfény alkalmazása esetén az intenzitás kb. a 16-od részére csökken. Így a módszerünkkel végzett vizsgálatok esetén gyakran hosszabb mérési idő szükséges ahhoz, hogy megfelelő legyen a (mérési idő négyzetgyökével arányos) jel/zaj viszony, és így észlelhetővé váljanak a kis intenzitású

jelek. Ugyanakkor a nagyobb hullámhossznak elnye, hogy (ellentétben a kisebb hullámhosszú lézerekkel) a fluoreszcencia – mint zavaró tényez – kevésbé játszhat szerepet. Mivel a lézer teljesítményének maximuma 500 mW, ezért a kisebb intenzitású jelek észlelése emiatt is nehezebb volt. Ilyen teljesítmény esetén azonban nagyobb eséllyel kerülhet el a mátrix lézer okozta felmelegedése. A minta leválasztása egy házilag gyártott és polírozott, 14 mm átmérj alumínium korongra történt (5.2.-1. ábra).



a)



b)

5.2.-1. ábra. a) Fémkorong, melyre a minta leválasztása történik b) Fémkorong a leválasztott mintával

5.3. A mérések során előforduló nehézségek

Az alkalmazott technikából következően adódott néhány, már a mérések előtt ismert nehézség, amit a mérések elkezdéséhez meg kellett oldani, vagy a mérések közben figyelembe kellett venni. A mátrixizolációs berendezéshez tartozó mérőfej mérete lényegesen meghaladja a spektrométerhez gyárilag tartozó optika fókusz távolságát, így a vizsgált minta a gyárilag tervezetthez képest távolabb helyezkedik el a lencserendszertől. Emiatt a spektrométerben található győjtőoptikát ki kellett cserélni a gyárinál nagyobb fókusz távolságú lencsére. Bár az optika névleges fókusz távolsága ismert, meg kellett győződnie arról, hogy az optika és a mérőfej közötti optimális távolság valóban megfelel-e a névleges fókusz távolságnak.

A mérés során fontos, hogy külső fényforrás – háttérzaj, laborvilágítás – ne jusson be a mérőfejhez. Abban az esetben, amikor a spektrométer gyári mintatartójába tesszük a vizsgálandó anyagot, ez a védelem a mintatér fedelének lehajtásával történik. Esetemben azonban a berendezés nagysága miatt sötétítésként egy fekete szín

szövetdarabot használtam, amellyel minden mérés során betakartam a mér fejet, ügyelve arra, hogy a szövet a lézersugár útjába ne lógjon bele.

Továbbá fontos, hogy mérés közben a lézer teljesítményét a lehet ségekhez mérten alacsonyan tartjuk, ezzel elkerülve a mátrix egészének, vagy egy részének a felmelegítését. Ugyanis egy 750 mW-os lézer is kb. 3 K-es hőmérsékletemelkedést képes okozni,¹⁶ ami már nagymértékben megváltoztathatja a mátrix szerkezetét. Méréseim során a már fent említett Raman-effektus gyengesége miatt a lézert legtöbbször 500 mW-os teljesítményre állítva használtam.

A fentiek mellett fontos megemlíteni, hogy egy mátrixizolációs Raman mérés egy teljes napot igénybe vesz, emiatt az optimálás igen hosszú és időigényes folyamat. Abban az esetben, ha a vizsgált minta nem illékony, akkor a berendezést minden mérés után tisztítani kell. Ez minden alkalommal még egy napot igénybe vesz, ezzel jelentősen növelve a kísérletek idejét.

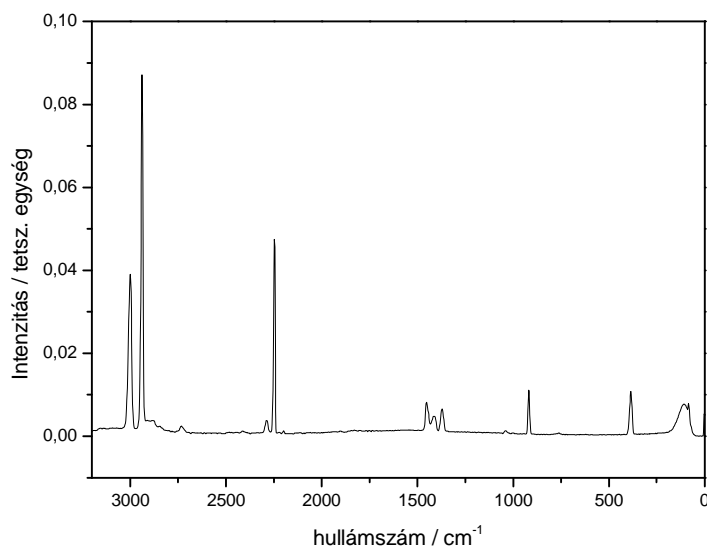
5.4. Megfelelő mérési körülmények keresése

5.4.1. A kísérlet során használt próbavegyület kiválasztása

A mátrixizolációs Raman mérések megfelelő körülményeinek feltérképezéséhez acetonnitrillel (CH_3CN) végeztem méréseket. A választás oka az volt, hogy a laboratóriumunkban korábban vizsgált tiadiazolok bomlásakor ez a vegyület is keletkezik,¹⁻⁵ így ezekhez a mérésekhez kiegészítő információként szolgál ennek az anyagnak a spektruma. Emellett a molekulában található CH és CN nyújtási rezgések Raman intenzitása viszonylag nagy. Ez a szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú anyag ($T_{\text{olv.}} = 228 \text{ K}$, $T_{\text{forr.}} = 355 \text{ K}$)¹⁷ kell legyen illékony, így a mintának a mátrixalkotóval történő keverése kényelmesen a „vákuum line”-ban történhetett. Ez megkönnyítette a munkát, továbbá jól reprodukálható mátrixot lehetett leválasztani. Az illékony minta másik előnye az volt, hogy nem kellett a mátrixizolációs berendezést minden másnap tisztítani. Ezekon felül az acetonnitril vizsgálata során korábbi mátrixizolációs IR mérések¹⁸ segítséget jelentettek a felvett spektrumok jeleinek asszignálásában.

5.4.2. A mérőfej és az optika közötti távolság optimalizálása

Első lépésként a spektrométer optikájától való optimális távolságot kerestem meg. Szilárd, illetve folyadék minta szobahőmérsékleten történő mérése során a mintatartó elektronikusan vezérelhető pozicionálójával kereshetjük meg az optikától való optimális távolságot. Mátrixizolációs mérés során azonban a mérőfej mérete miatt a megfelelő távolságot a mátrixizolációs berendezést tartó kocsi mozgásával és rövid (10 – 20 scan) mérések segítségével, a csúcsok intenzitásának követésével határoztam meg. Ehhez a tiszta, 0 °C-ra hűtött anyagot 120 másodpercig választottam le 8 K hőmérsékleten, majd a mérőfej és a spektrométer optikája közötti távolságot változtattam, miközben követtem a jelek intenzitásértékét. Legintenzívebb jelet a mérőfej és az optika közötti 25 mm-es távolság esetén értem el. Ebben az esetben a kapott spektrum az 5.4.2.-1. ábrán látható. (A jelekhez tartozó hozzárendeléseket az 5.4.8.-1. táblázat tartalmazza.)



5.4.2.-1. ábra. Tiszta CH₃CN Raman spektruma 8 K hőmérsékleten

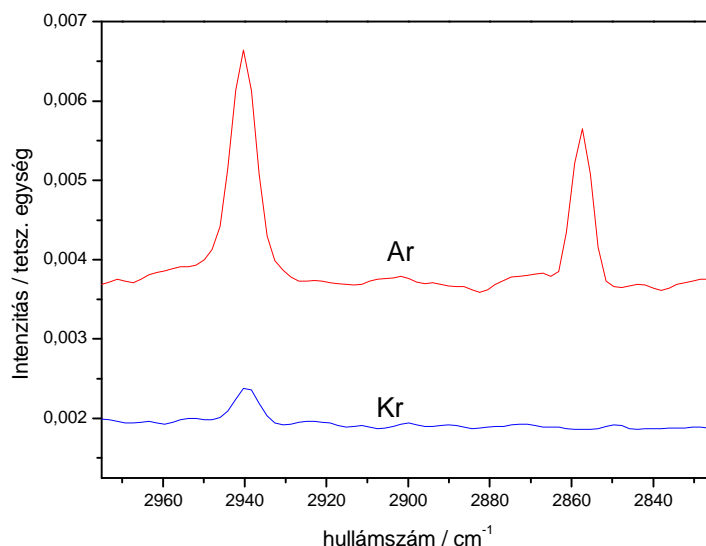
5.4.3. Mátrix/minta arány

A közel ideálisnak tekinthető 1:1000 arány helyett a mérések során egy nagyságrenddel nagyobb, azaz 1:100 arányban tartalmazta a mintát a mátrix. Ez az – irodalomban is használt – érték ugyan nem ideális, de ennél nagyobb hígítás esetén a

gyenge Raman-effektus miatt olyan kis intenzitású jeleket kaptam volna, amelyek nem, illetve csak nehezen szűrhetők ki a zajból.

5.4.4. Mátrixalkotó kiválasztása

Mátrixalkotó nemesgázként kriptont, illetve argont próbáltam ki. Az 5.4.4.-1. ábrán látható spektrumokat a minta és a mátrixalkotó nemesgáz 1:100 arányú keverékéből 7,2 mmol mennyiségűt 20 K hőmérsékleten leválasztva vettem fel, 500 mW teljesítményű lézerrel 4 cm^{-1} felbontással. A tapasztalt különbséget a $2975 - 2825\text{ cm}^{-1}$ tartományban az 5.4.4.-1. ábra szemlélteti. Mivel az Ar esetén jobb minőségű mátrixot kaptam, ezért mátrixalkotóként a továbbiakban argont használtam.



5.4.4.-1.ábra. Acetonitril/Kr mátrix (alsó spektrum), ill. acetonitril/Ar mátrix (felső spektrum, elcsúsztatva: +0,003 intenzitás egységgel) mátrixizolációs Raman spektrumának részlete. A spektrumok 1:100 acetonitril:nemesgáz arány, 20 K hőmérséklet és 7,2 mmol keverék leválasztása után, 4 cm^{-1} felbontással készültek. A spektrumok felvételéhez 500 mW teljesítményű lézert alkalmaztam. (A jelekhez tartozó hozzárendeléseket az 5.4.8.-1. táblázatban adom meg.)

5.4.5. Optimális leválasztási hőmérséklet keresése

A leválasztás során fontos volt megtalálni a megfelelő hőmérsékletet, amely még kellően magas ahhoz, hogy jó optikai tulajdonságokkal rendelkezzen, ugyanakkor már elegendően alacsony ahhoz, hogy a diffúziót még kellően gátló mátrixot kapjunk. Ezt a

h mérsékletet a leválasztás és a mérés teljes ideje alatt fenn is kellett tartani. 8, 15, 17, 18, illetve 20 K h mérsékleten választottam le 1:100 hígítású CH₃CN/Ar keveréket. Szemmel láthatóan a legtisztább, legjobban áttetsző mátrixot 18 K h mérsékleten kaptam. Ezt a tapasztalati ténytet a mérések során kapott spektrumok, valamint korábbi kísérletek – melyek szerint 17 K-nél alacsonyabb h mérsékleten a mátrix repedezetté, 20 K-nél magasabb h mérsékleten rossz optikai tulajdonságúvá válik^{13,19} – is alátámasztották. Ezen okok miatt a további leválasztások 18 K h mérsékleten történtek.

5.4.6. A leválasztott anyag mennyisége

A leválasztás során kevés leválasztott keverék esetén a spektrumokban kis intenzitású jeleket kapunk. Túl sok keverék esetén pedig az elérni kívánt közel sík felület helyett kúp keletkezik, melynek csúcsát a spektrométer lézerével igen nehéz eltalálni. Abban az esetben pedig, ha a kúpnak nem a csúcsát, hanem az oldalát találjuk el, akkor a szóródó fény a detektor hatósugarán kívül esik. Továbbá a kifagyasztás és a mérés közben a mérő fejet el kell fordítani (a kifagyott minta helyzetét 1 függően 90, illetve 180°-kal), így túl magas kúp esetén az a fej fordítása közben fizikailag sérülhet, ami meghiúsíthatja mérésünket. Egy ilyen esetet szemléltet az 5.4.6.-1. ábra.



5.4.6.-1. ábra. Túl nagy mátrix-kúp, a mérő fej elfordítása után

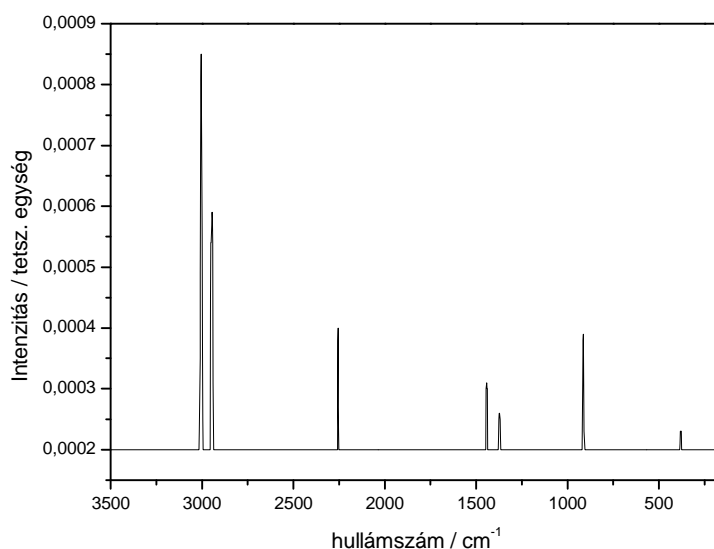
Ezeket figyelembe véve 15–25 mmol mennyiségű keverék adódott a legmegfelelőbbnek. Az optimális tartomány azonban erősen függ a mátrix minőségétől is. Jó minőségű, jó optikai tulajdonságokkal rendelkező mátrix esetén hasznos és értelmes sok mintát leválasztani. Rossz optikai tulajdonságokkal rendelkező mátrix esetén azonban csak azt a minimális mennyiséget érdemes leválasztani, amellyel már végezhető mérés.

5.4.7. Optimális beeresztési sebesség, a leválasztás ideje

A mérésekhez meg kellett keresni az ideális beeresztési sebességet is. Túl lassú beeresztés esetén a leválasztás akár egy napig is eltarthat, túl gyors mintabeeresztés esetén pedig az Ar gyenge hővezetési képessége miatt rossz minőségű, mikrokristályokból álló mátrixot kapunk. Ezeket figyelembe véve a keverék beeresztési sebességét kb. 0,05 mmol/perc-nek választottam, amely sebességgel a fent említett mennyiség leválasztása kb. 5 – 8 órát vett igénybe.

5.4.8. Acetonitril mátrixizolációs Raman spektruma

Az optimális leválasztási és mérési paramétereket alkalmazva a legszebb spektrumot 25 mmol 1:100 arányú CH₃CN/Ar mintának 18 K hőmérsékletre 0,05 mmol keverék / perc beeresztési sebességgel történő leválasztása során kaptam. A spektrum 500 mW teljesítményű lézerrel, 4 cm⁻¹ felbontással készült, 6000 scan felvétellel. (5.4.8.-1.ábra).



5.4.8.-1.ábra. Acetonitril mátrixizolációs Raman spektruma 1:100 acetonitril:nemesgáz arány, 18 K hőmérséklet és 25 mmol keverék leválasztása után, 500 mW teljesítményű lézert alkalmazva, 4 cm⁻¹ felbontással, 6000 scan felvétellel. A spektrum a háttérzajoktól és a laboratóriumi világítás zajától korrigált.

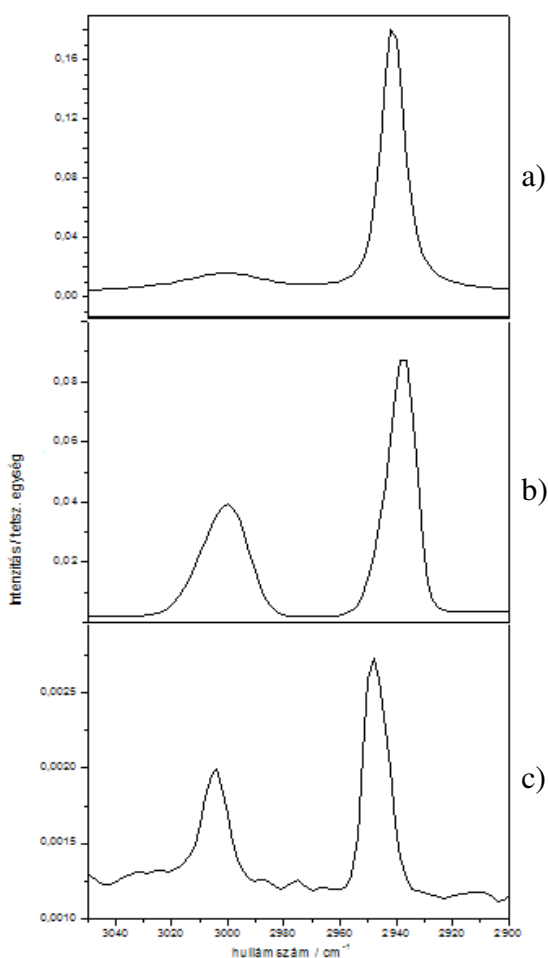
A jelekhez tartozó hozzárendeléseket a 18. referencia alapján az 5.4.8.-1. táblázatban adom meg.

5.4.8.-1.táblázat. A jelekhez tartozó hozzárendelések az acetonitril Raman spektrumában

Hullámszám / cm^{-1}		Asszignáció
Tiszta, szilárd anyag	Mátrixizolt anyag	
3000	3004	antiszimmetrikus CH nyújtás
2938	2948	szimmetrikus CH nyújtás
2248	2256	szimmetrikus CN nyújtás
1453	1443	antiszimmetrikus CH_3 hajlítás
1371	1373	szimmetrikus CH_3 hajlítás
918	916	szimmetrikus CC nyújtás
385	385	CCN hajlítás

5.4.9. Különböző mérési körülmények összehasonlítása

Az acetonitril különböző körülmények között felvett spektrumának részletét szemlélteti az 5.4.9.-1. ábra.



5.4.9.-1. ábra. Acetonitril Raman spektrumának részlete különböző mérési körülmények alkalmazása esetén. **a)** Szobah mérsékleten mért spektrum **b)** 8 K h mérsékleten a tiszta, szilárd anyagról készült spektrum **c)** Mátrixban 1:100 acetonitril/nemesgáz arány mellett, 18 K h mérséklet és 25 mmol keverék leválasztása után készült spektrum. Mindhárom spektrum ugyanazzal a spektrométerrel, 500 mW teljesítmény lézer használatával, 4 cm^{-1} felbontással készült.

A három spektrum esetén fontos különbségek figyelhetők meg, amelyeket a bal oldali sáv szemléltet jobban. Az a)-val jelölt spektrumot folyékony acetonitrilben szobahőmérsékleten vettem fel. Ebben az esetben a sáv szélességek nagyok, ami egymáshoz közelebb eső jelek esetén azok összeecsúszását eredményezheti. A b)-vel jelölt spektrum a tiszta, szilárd anyagról készült. Ebben az esetben a sáv szélesség csökkent, azonban ez a sáv szélesség tovább csökkenthető mátrixizolációs módszer alkalmazásával (c)-vel jelölt spektrum). Emellett a jel/zaj viszony tovább javítható lenne a felbontás, valamint a mátrix/minta arány növelésével. Az előbbi a hosszú mérési idő, az utóbbi pedig a gyenge Raman-effektus miatt azonban korlátozó tényező. Továbbá a jobb oldali (kisebb hullámzámmal levő) sávon jól látszik, hogy a sáv maximumának helye jelentősen eltér a tiszta anyag és a mátrixizolált minta között. Ez – csakúgy, mint a sáv kiszélesedés – a tiszta, kondenzált mintában levő erősebb intermolekuláris kölcsönhatások következménye.

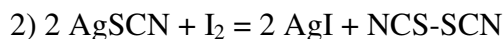
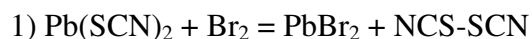
5.5. Dirodán és fotolízistermékei

5.5.1. A vizsgált anyagról

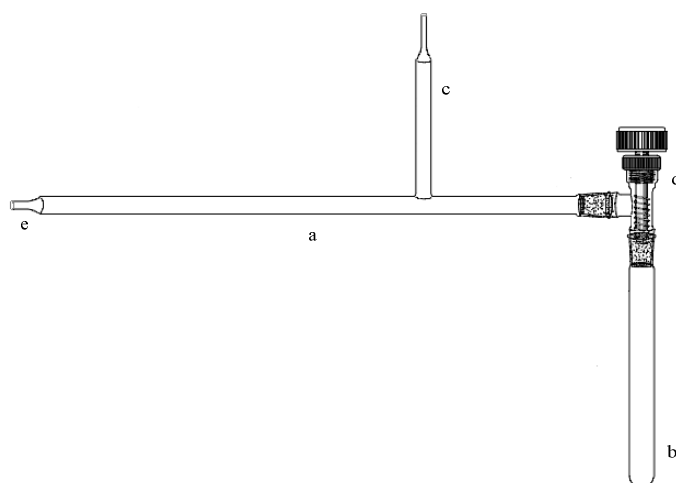
A megfelelő mátrixizolációs Raman mérési körülmények megtalálása után dirodánnal (NCSSCN) végeztem kísérleteket, mivel ennek a molekulának az infravörös spektroszkópiai vizsgálata során kapott jelei gyengék, így Raman spektruma fontos kiegészítő információkat szolgáltat. Továbbá a kis intenzitású IR-sávok asszignálásában, és így a vegyület egyértelmű azonosításában is segítséget nyújt annak Raman spektruma. Az anyag instabilitása és polimerizációs hajlama miatt vizsgálatakor kézenfekvő a mátrixizolációs módszer használata.

5.5.2. Az anyag előállítása

A dirodánt laboratóriumunkban korábban mátrixizolációs IR spektroszkópai módszerrel vizsgálták.⁵ A vegyület előállítása az irodalom alapján két reakcióval lehetséges:^{20–23}



A dirodánt a mátrixizolációs Raman kísérlethez úgy állítottam elő, ahogy azt a mátrixizolációs IR mérésekhez is előállították laboratóriumunkban, a 2-es reakciót használva. Mivel az anyag szobahőmérsékleten nem stabil, gyorsan polimerizál, ezért közvetlenül a kifagyasztás előtt kell előállítani.^{24, 25} Ehhez az 5.5.2.-1. ábrán látható eszközt használtam.



5.5.2.-1. ábra. Dirodán előállítására szolgáló eszköz.
(A betűk jelentését lásd a szövegben.)

Az ábrán a)-val jelölt, kb. 30 cm hosszú üvegcsőben helyeztem elő az AgSCN-ot. Mivel a reakció az AgSCN felületén megy végbe, ezért a felület növelésének céljából üveggyapottal keverve helyeztem a csőbe a kiindulási anyagot. A felületi reakciónak és a színes melléktermék keletkezésének köszönhetően az AgSCN színének változása mutatta a reakció előrehaladását. A b)-vel jelölt kis kémcső tartalmazta a szilárd I₂-ot. Az argont a c) csövön keresztül engedtem a rendszerbe. Ebben az esetben az áramlásszabályozó segítségével csak az argon beeresztésének sebességét tudtam változtatni, a mátrix/minta arány azonban nem volt pontosan mérhető. A minta beáramlási sebességét a d)-vel jelölt csap állításával, valamint a b) kémcső

h mérsékletének és ezáltal a jó d g znyomásának változtatásával tudtam szabályozni. Az e)-vel jelölt csatlakozó segítségével kapcsoltam az eszközt a mérő fejhez. Az AgSCN fényérzékenysége miatt az ábrán látható eszköz egészét a mérések alatt alumínium fóliával borítottam be.

5.5.3. A vizsgálat körülményei

A vizsgálatok során a d)-vel jelölt csap különböző mértékű kinyitásával, valamint a b) kémcséknek a leválasztás során különböző hőmérsékletre történő termosztálásával próbáltam minél szebb mátrixot előállítani. Emellett a leválasztás során az Ar beeresztési sebességét is változtattam. A legoptimálisabbnak a b) kémcsék 0 °C-ra termosztálása és az Ar 0,75 mmol/óra sebességgel történő beeresztése adódott. Ilyen körülmények között 220 percen keresztül választottam le 18 K hőmérsékleten. A mérést 500 mW teljesítményű lézerrel végeztem 4 cm⁻¹ felbontással, összesen 30000 scan-t átlagolva, ami 15 óra mérési időnek felel meg.

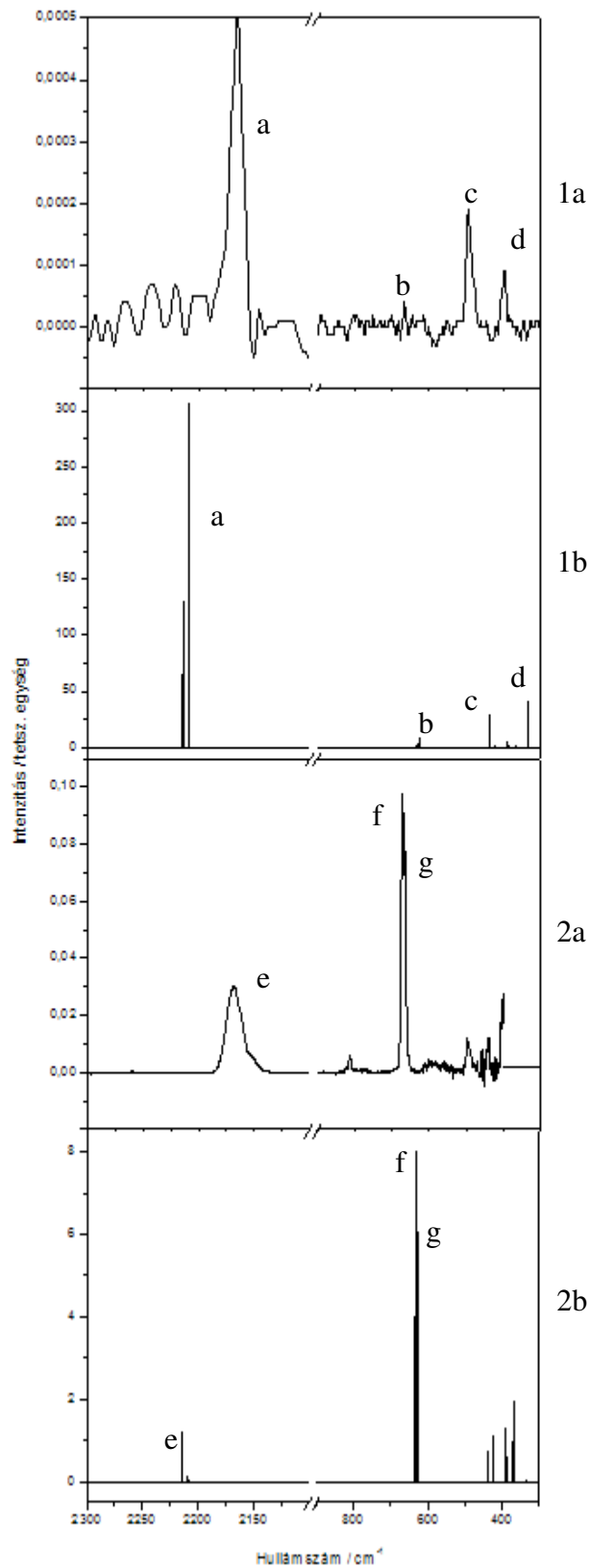
5.5.4. A számolt és a mért IR és Raman spektrum összehasonlítása

A Raman spektroszkópiai méréshez kapcsolódóan témavezetem által (B3LYP/6-31G* szinten) elvégzett kvantumkémiai számítások is rendelkezésre álltak az előállított anyag azonosításához és a spektrumasszignációhoz. A számítás során kapott adatok az 5.5.4.-1. táblázat tartalmazza.

5.5.4.-1.táblázat. Az NCSSCN számított IR és Raman spektrumában a sávok helye, relatív intenzitásértéke, a megfelelő hozzárendelések, valamint a felvett mátrixizolációs IR (MI IR) és mátrixizolációs Raman (MI Raman) spektrumokban a sávok helye

Hullámszám / cm ⁻¹			Számolt rel.int. érték		Hozzárendelés
Mért MI IR	Mért MI Raman	Számított	IR	Raman	
--	--	44	2,4	9,0	CSSC torzió
--	--	123	0,0	13,6	szimm. CSS hajlítás
--	--	142	6,5	9,6	antiszimm. CSS hajlítás
--	398	335	0,0	41,4	szimm. SCN hajlítás
--	--	369	2,0	0,8	antiszimm. SCN hajlítás
--	--	389	1,3	4,7	szimm. SCN hajlítás
--	--	422	1,1	0,4	antiszimm. SCN hajlítás
--	495	438	0,7	29,5	SS nyújtás
667	666	627	6,1	9,0	szimm. SC nyújtás
672	--	633	8,0	3,3	antiszimm. SC nyújtás
--	2165	2209	0,1	305,7	szimm. CN nyújtás
2168	--	2214	1,2	130,1	antiszimm. CN nyújtás

A számolt IR és Raman spektrumokat, valamint a felvett mátrixizolációs IR és mátrixizolációs Raman spektrumokat az 5.5.4.-1. ábra mutatja.

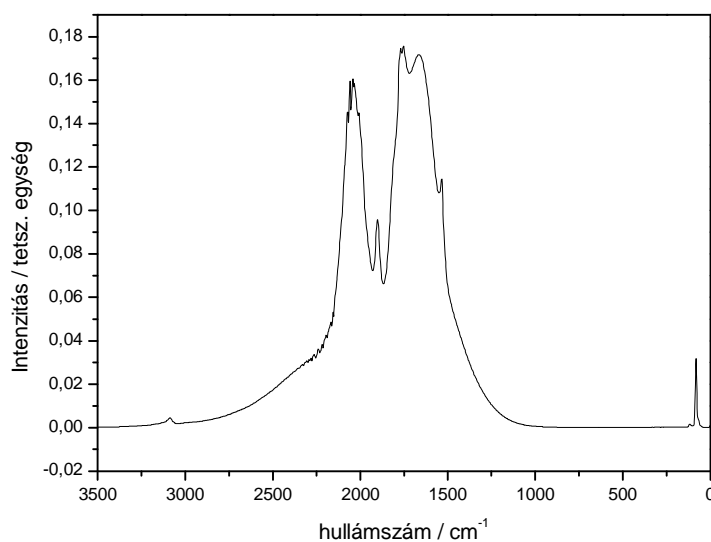


5.5.4.-1.ábra. NCSSCN számolt Raman (1b) és IR spektruma (2b), valamint mátrixizolációs Raman (1a) és mátrixizolációs IR spektruma (2a). A spektrumok 0 °C-ra termosztált jód, 18 K-re 0,75 mmol/óra Ar beeresztési sebességgel történ kb. 3,5 órás leválasztás után lettek felvéve. A használt lézer teljesítménye 500 mW volt, a spektrumok felbontása 4 cm⁻¹. Mátrixizolációs Raman mérés esetén 30000 scan, mátrixizolációs IR mérés esetén 1000 scan felvétele történt. Az azonos betűk az azonos jelekhez tartoznak.

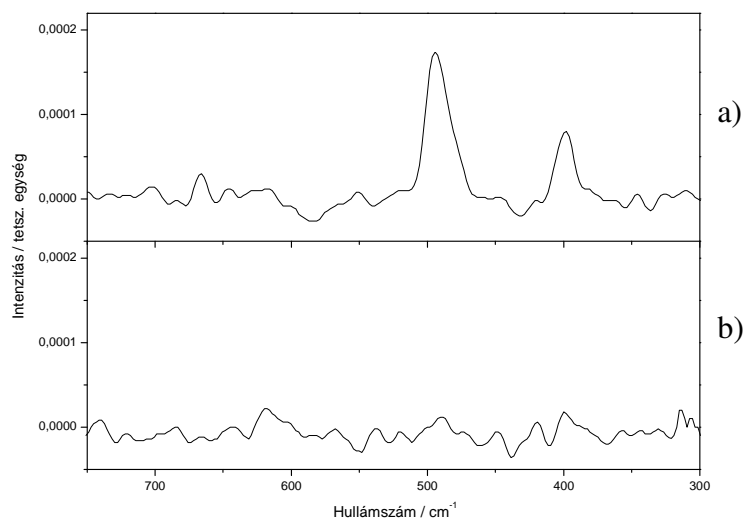
Az ábrákon jól látható, hogy a mért és a számított spektrumok jó egyezést mutatnak, továbbá jól kitűnik az is, hogy bizonyos sávok csak az IR, míg bizonyos sávok csak a Raman spektrumban jelennek meg, amely jól mutatja a Raman spektroszkópiai vizsgálatok szükségét és hasznát.

5.5.5. A dirodán fotolízistermékei

A dirodánból fotolízis segítségével izomereit is megkíséréltem el állítani. Az el állított dirodánt higany z lámpa és egy a mér fejre szerelhet , a higany z lámpa különböző hullámhosszú emissziós vonalai közül csak a 313 nm hullámhosszút átenged sz r segítségével fotolizáltam. A kapott termék spektrumában a dirodán jelei nem láthatók (ezt az 5.5.5.-2. ábra szemlélteti), azonban széles sávok megjelenését tapasztaltam, mely utalhat polimerképz désre, de okozhatja fluoreszcencia is. 66 óra fotolízis után a terméket a nagy intenzitású széles sávok miatt 100 mW teljesítmény lézerrel 4 cm^{-1} felbontással vizsgáltam összesen 68000 scan felvételével, ami 34 óra mérési id nek felel meg. Ekkor az 5.5.5.-1. ábrán látható spektrumot kaptam.



5.5.5.-1. ábra. Az NCSSCN/Ar mátrix 313 nm-rel 66 órán át történő fotolizálása után mért mátrixizolációs Raman spektrum. A spektrumot 100 mW teljesítmény lézerrel 4 cm^{-1} felbontással vettem fel, összesen 68000 scant átlagolva.



5.5.5.-2. ábra. a) Az NCSSCN/Ar mátrix Raman spektruma, melyet 0 °C-ra termosztált jó esetben, 18 K-en 0,75 mmol/óra Ar beeresztési sebességgel történt kb. 3,5 órás leválasztás után mértem. A spektrum felvételekor 500 mW teljesítmény lézert használtam. b) Az el bbi a) mátrix 313 nm-rel 66 órán át történ fotolízálása után mért mátrixizolációs Raman spektrum. A spektrumot 100 mW teljesítmény lézerral vettem fel. Mindkét spektrum felbontása 4 cm^{-1} .

Mátrixizolációs IR mérések alapján feltételezhető az NCSSCN izomerizációja SCNNCS-é 313 nm hullámhosszú fényrel történ fotolízis hatására. Ezt egyelőre a fotolízis során megjelen széles sáv miatt mátrixizolációs Raman méréssel (még) nem sikerült bizonyítani.

6. Összefoglalás és kitekintés

Tudományos diákköri feladatomban az volt, hogy – a rendelkezésünkre álló m szerparkra – kísérletileg meghatározzam a mátrixizolációs Raman mérések optimális körülményeit, részletesen kitérve a mintabeeresztés és a mérés egyes lépéseire. A mérések során előforduló nehézségekre igyekeztem megoldást találni. Az optimális leválasztási és mérési paramétereket acetonitril próbavegyület segítségével határoztam meg, majd ezeket alkalmazva dirodánnal végeztem további kísérleteket. Munkám eredményeképpen lehetőség nyílik az ELTE-n mátrixizolációs Raman mérések elvégzésére. Ezen eredmények lehetőséget teremtenek további új, akár instabil vegyületek vizsgálatára és azonosítására abban az esetben, ha ahhoz nem elegendő a mátrixizolációs IR mérés.

Jövőbeli terveim között szerepel a P_4O_{10} molekula mátrixizolációs Raman spektroszkópiai vizsgálata, az anyag nagy Raman-aktivitása és érdekes, szimmetrikus szerkezete miatt. Az eddigi mérések során a leválasztási felületet egy alumínium korong szolgálta. A jövőben tervezem réz, illetve ezüstözött réz korong alkalmazását is mátrixizolációs mérések során, ugyanis korábbi mérések szerint ezek alkalmazása esetén jobb minőségű mátrixizolációs Raman spektrum vehető fel.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek e dolgozat elkészítését. Köszönöm témavezet mnek, Tarczay Györgynek, hogy számomra érdekes témát adott, munkámat ötleteivel, jótanácsaival segítette. Köszönettel tartozom neki a mérésekhez kapcsolódó kvantumkémiai számítások elvégzéséért és a dolgozat gondos átolvasásáért, hibáinak kijavításáért. Köszönöm témavezet mnek, Bazsó Gábornak a dirodánhoz kapcsolódó mérésekben nyújtott segítségét, jótanácsait, valamint a dolgozat megírásához szükséges programok használatában nyújtott segítségét. Köszönöm Koltai András I. évfolyamos Kémia BSc. hallgatónak az acetonitrilhez kapcsolódó mérésekben nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom továbbá Pacsai Bálint II. éves Kémia BSc. hallgatónak a dolgozat ábráinak elkészítésében nyújtott segítségéért. Köszönöm szüleimnek, barátaimnak támogatásukat és biztatásukat.

8. Hivatkozások

- [1] E. Mátyus; G. Magyarfalvi; G. Tarczay, *J. Phys. Chem.*, **2007**, A111, 450.
- [2] T. Pasinszki; M. Krebsz; G. Bazsó; G. Tarczay, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6100.
- [3] T. Pasinszki; G. Bazsó; M. Krebsz; G. Tarczay, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 9458.
- [4] M. Krebsz; B. Hajgató; G. Bazsó; G. Tarczay, *Australian J. Chem.* nyomtatásban
- [5] T. Pasinszki; M. Krebsz; G. Bazsó; G. Tarczay, publikálatlan eredmények
- [6] <http://www.biology-online.org>
- [7] http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/altkem/
- [8] C. V. Raman; K. S. Krishnan, *Nature*, **1928**, 121, 501.
- [9] Schrader, Bernhard, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**.
- [10] Dunkin, I. R., *Matrix-Isolation Techniques*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [11] Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel G. C., *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1943.
- [12] Stephen Cradock; A.J. Hinchcliffe, *Matrix isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- [13] Barnes, A. J.; Bignall, J. C.; Purnell C. J., *Journal of Raman Spectroscopy*, **1975**, 4, 159-164.
- [14] D. S. King; J. C. Stephenson, *Optics and Laser Technology*, **1980**, 12, 97-98.
- [15] Cheol Ho Choi; Miklos Kertesz; Sergey Dobrin; Josef Michl, *Theor Chem Acc.*, **1999**, 102, 196-206.
- [16] Nibler, J. W.; Coe, D. A., *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 3237.
- [17] <http://webbook.nist.gov>
- [18] Hack Sung Kim; Kwan Kim, *Bull Korean Chem. Soc.*, **1992**, 13, 520-526.
- [19] Schulze, W.; Kolb, D. M., *J. Chem. Soc. Faraday II* **1974**, 70, 1098.
- [20] F. Cataldo, *Polyhedron*, **2000**, 19, 681-688.
- [21] F. Cataldo, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1997**, 7, 35.
- [22] Ayman W. Erian; Sherif M. Sherif, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 7957-8024.
- [23] Söderbäck, E., *Ann.* **1919**, 419, 217.
- [24] Cecil E. Vanderzee; Arvin S. Quist, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1238-1242.

- [25] Colin J. Burchell; Petr Kilian; Alexandra M. Z. Slawin; J. Derek Woolins; Karla Tersago; Christian Van Alsenoy; Frank Blockhuys, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 710-716.
- [26] James O. Jensen, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2005**, 714, 137-141.