

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

Kamarás Katalin

MTA Szilárdtestfizikai Kutató Intézet

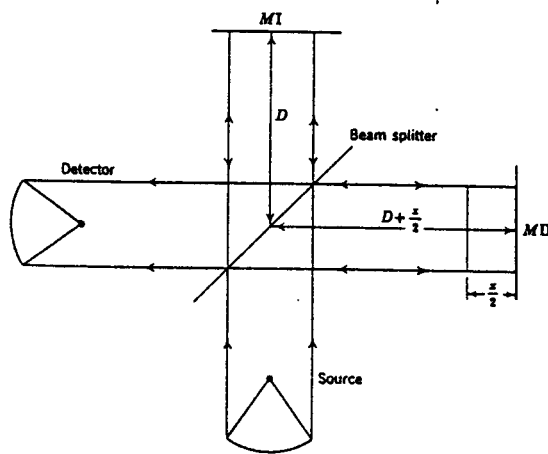
Bevezetés

Minden optikai spektroszkópiai mérés lényege fényintenzitás meghatározása a frekvencia függvényében, azaz polikromatikus fény felbontása összetevőire. A mintával kölcsönhatásba került fény spektrális eloszlása különbözni fog a beeső fénytől; az eltérésből következtetünk a minta jellemzőire.

A jelenlegi mérés célja egy speciális spektroszkópiai módszer, a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) bemutatása. Mivel a jelenleg gyártott kereskedelmi infravörös berendezések már szinte kizárólag ezen az elven működnek, az alapfogalmak megértése nélkülözhetetlen a rutin feladatok megoldásához is. A mérés során végigtekintjük azokat a lépéseket, amelyek az interferogramtól a spektrumig vezetnek, valamint az azokban használatos paraméterek megválasztásának hatását a spektrumra. Végül a kvalitatív analitikai alkalmazást próbáljuk ki fullerén (C_{60}) származékokon.

Az FTIR spektrométer

Az FTIR műszer alapja egy Michelson interferométer (1. ábra), amely a beeső fényt két sugárra bontja, az egyik egy álló, a másik egy mozgó tükörről verődik vissza. A mért jel a fényintenzitás a két tükör közti optikai útkülönbség függvényében: $I(x)$.

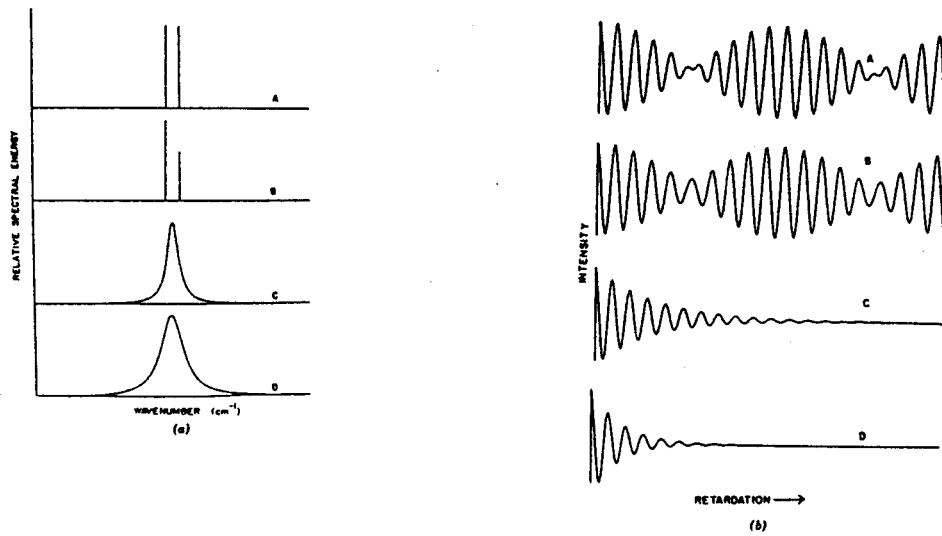


1. ábra. Michelson interferométer [1]

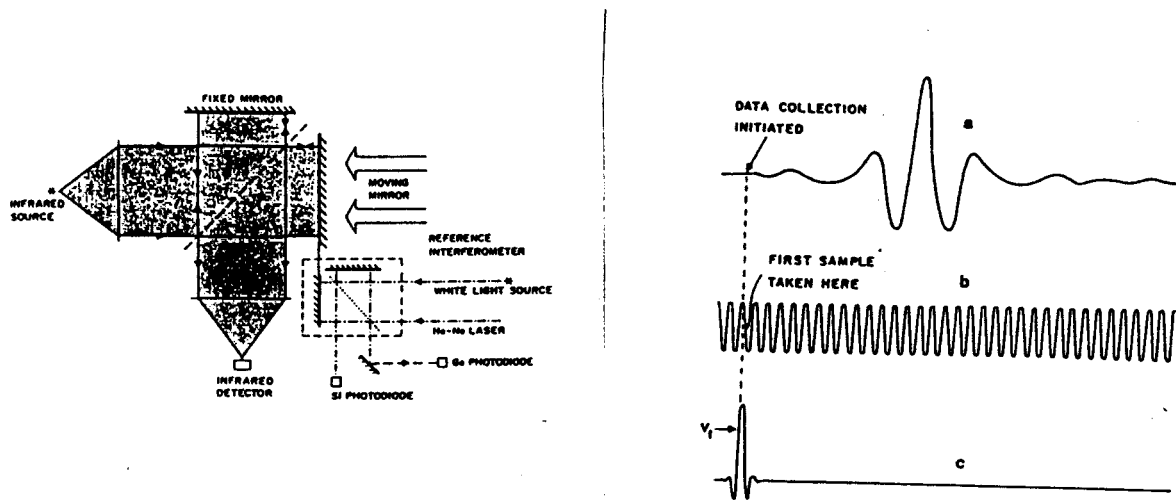
A spektrum (azaz a detektorra eső fényintenzitás a frekvencia függvényében) ennek a jelnek a Fourier-transzformáltja:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (1)$$

Monokromatikus fényforrás interferogramja tiszta cosinus függvény, széles sávú fényforrások (pl. a kereskedelmi műszerekben használt SiC „Globar”), nulla retardációnál intenzív csúcsot mutatnak, de a nagyobb retardációs értékeknél (az interferogram *szárnyaiban*) megjelenő szerkezet is lényeges információt hordoz (2. ábra).



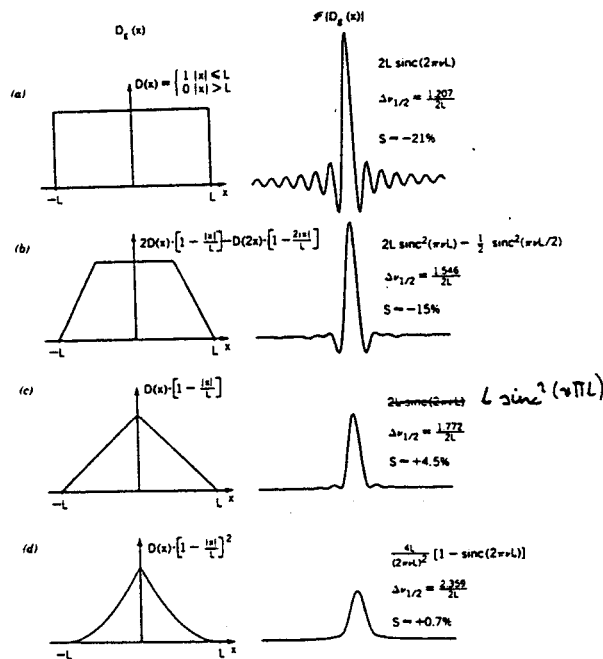
2. ábra. Különböző spektrális eloszlásokhoz tartozó interferogramok [2]



3. ábra. Balra: Kiegészítő interferométerek Michelson típusú készülékben. Jobbra: a rendszerrel felvett interferogramok (a: infravörös sugár, b: He-Ne lézer, c: fehér fény) [2].

A gyakorlatban az (1) egyenletet csak közelítésekkel alkalmazhatjuk, hiszen a tükör maximális úthossza és a mérés lépésköze is véges:

$$I(\nu) = \Delta x \sum_{-M}^M I(m\Delta x) \cos(2\pi\nu m\Delta x) \quad (2)$$



4. ábra. Monokromatikus spektrumvonalhoz tartozó instrumentális jelalak (A), valamint különböző apodizációs függvények hatása (B-D). [2]

azaz $2M + 1$ mérési pontot veszünk fel $2M\Delta x$ úthosszon.

Az optikai útkülönbség mérésére egy külön interferométer van beépítve a spektrométerbe (3. ábra). Ennek fényforrása egy He-Ne lézer (frekvencia $\sim 15800 \text{ cm}^{-1}$), a hozzá tartozó interferogram pedig egy cosinus függvény. Az infravörös detektor akkor vesz fel új mérési pontot, ha a lézerdetektorra eső fényintenzitás nulla (az útkülönbség a fél hullámhossz egész számú többszöröse). A kisegítő interferométeren keresztülmegy egy „fehér” (széles spektrális eloszlású) fénysugár is, aminek az interferogramja igen éles maximumot ad. Ennek a maximumnak a helye beállítható, és ezt használjuk az adatgyűjtés megindítására.

A véges úthossz annak felel meg, hogy az interferogram és egy $f(x)$ ún. *boxcar függvény* konvolúcióját vesszük: $f(x) = 1$, ha $-M\Delta x < x < M\Delta x$, 0 ezen az intervallumon kívül. Az ilyen függvény Fourier-transzformációjának eredménye az *instrumentális jelalak*:

$$I(\nu) = 2M\Delta x \frac{\sin(2\pi\nu M\Delta x)}{2\pi\nu M\Delta x} = 2M\Delta x \operatorname{sinc}(2\pi\nu M\Delta x) \quad (3)$$

A *sinc* függvény a 4.A ábrán látható. A vonalspektrum helyett egy véges szélességű sávot kapunk, továbbá kisebb amplitúdójú, de negatív értékeket felvevő oszcillációkat. Ez utóbbiak kiküszöbölésére használjuk az *apodizációs eljárást*: az interferogram átalakítása előtt egy más alakú függvénnyel való konvolúciót végzünk el. Néhány lehetséges apodizációs függvényt mutat a 4. ábra. Az apodizáció eredménye a spektrumvonal kiszélesedése és a mellékmaximumok/minimumok csökkenése, illetve eltűnése.

A maximális úthossz határozza meg a *spektrális felbontást*:

$$\Delta\nu_{\min} = \frac{1}{2M\Delta x}$$

A spektrum képének javítása és az egyes vonalak jobb megkülönböztetése céljából használatos az ún. *zero-filling technika*: a Fourier-transzformáció előtt az interferogram

x-intervallumát n -szeresére növeljük (n a „zero-filling factor”), és a hiányzó értékeket nullának definiáljuk. (Ezt azért tehetjük meg, mert a kérdéses intervallumban az intenzitás már elhanyagolható, ld. 2. ábra). Az eljárás lényegében egy olyan interpoláció, ami hatékonyabb, mintha a transzformált spektrumot interpolálnánk. A későbbi adatfeldolgozás (pl. illesztés) során észben kell tartani, hogy az így előállított spektrum csak n -edrészben tartalmaz mért pontokat.

A lépésköz határozza meg a maximális mérhető frekvenciát:

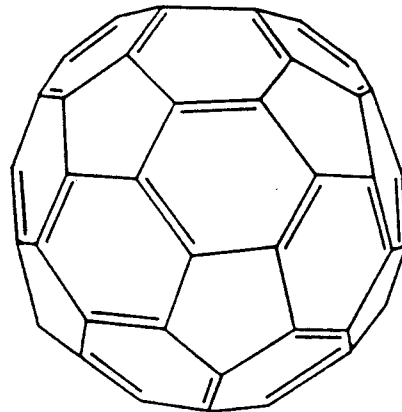
$$\nu_{max} = 1/2\Delta x$$

A ν_{max} -nál magasabb frekvenciájú komponensek hamis csúcsokat okoznak az észlelt spektrumban (*alias szerkezet*), ezért gondoskodni kell ezek kiszűréséről. Ha a fényforrás intenzitása, vagy a detektor érzékenysége ν_{max} felett elhanyagolható, akkor nincs szükség külön szűrőre; a Bruker készülékben egy elektronikus szűrő (*low-pass filter*) alkalmazható erre a célra.

A jelfeldolgozás utolsó lépése a *fáziskorrektúra*. Az interferogram origójának meghatározásakor fellépő bizonytalanság, valamint diszperzív elemek jelenléte a fényútban ugyanis ahhoz vezethet, hogy a tényleges optikai útkülönbség eltér a (2) egyenletben szereplő értéktől. Ennek következményei a *fázishibák*: a tiszta cosinus tagokból álló interferogramban látszólag sinusos tagok is fellépnek. A korrekció egy komplex inverz Fourier-transzformáción alapuló algoritmussal végezhető el.

A Fourier-transzformációt, az apodizációt és a fáziskorrektúrákat a mérőprogram automatikusan elvégzi.

Fulleridionok oxidációs állapotának meghatározása

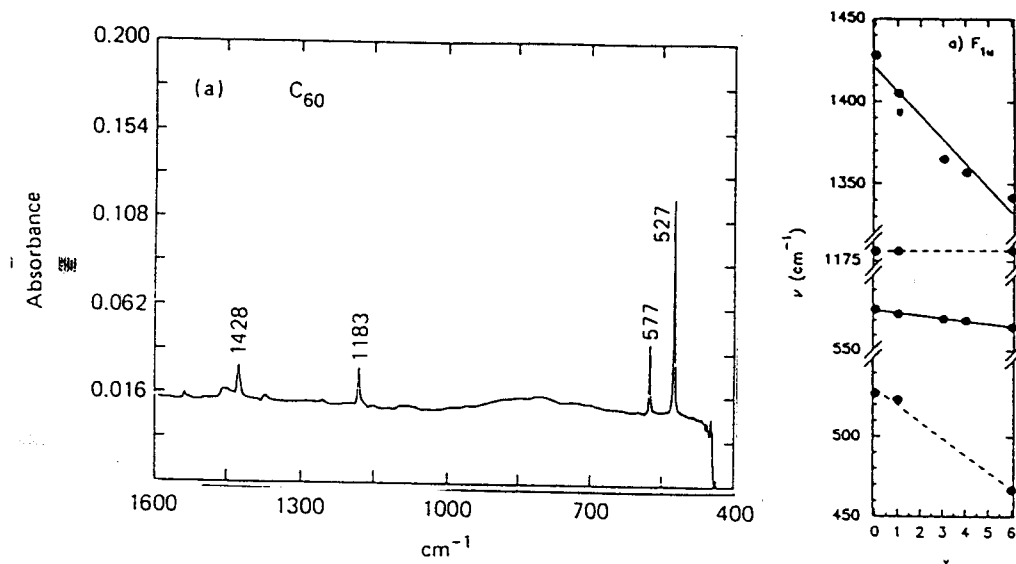


5. ábra. C₆₀ molekula

A fullerének a szénnek 1985-ben előállított új módosulatai, amelyekben a szénatomok zárt, gömbszerű felületeket alkotnak. A fullerének közül a legismertebb a C₆₀ (5. ábra). Az izolált C₆₀ molekula pontcsoportja ikozaéderes (I_h), az egyik legmagasabb szimmetriájú pontcsoport. Normálkoordináta-analízisből kiszámolható, hogy egy ilyen molekulában

négy rezgés lesz infravörös-aktív (mindegyik háromszorosan degenerált) és 10 Raman-aktív. A C_{60} infravörös spektruma a 6. ábrán látható.

A C_{60} molekula kémiai reakciókban elektronakceptoroként viselkedik, fémekkel ionos sókat (*fullerideket*) alkot, amelyekben 1-6 közötti töltésű anionként van jelen. A rezgési frekvenciák az iontöltéstől függenek (6. ábra), így a spektrumból meghatározható a fulleridsó összetétele.



6. ábra. C_{60} infravörös abszorpciós spektruma [3], és az infravörös aktív F_{1u} módusok frekvenciájának függése az oxidációs állapottól [4].

Mintaelőkészítés

A mérendő pormintából alkálihalogenid (KBr, KCl) pasztillát készítünk. Ez az eljárás egyrészt az erősen abszorbeáló anyag hígítására szolgál, másrészt a részecskéken történő fényszórást mérsékli. A pasztillakészítés során az anyagot kb. 10 kbar nyomáson átkristályosítjuk. Ezáltal átlátszó réteget kapunk. Az alkálisók transzmissziója a teljes infravörös tartományban közel 100 %, esetleges elnyelési sávok víznyomoktól származhatnak (az anyagok higroszkóposak!). A mérés során először a tiszta alkálihalogenid pasztilla spektrumát vesszük fel (háttér). Ezt követően mérjük meg a mintát, a kettő hányadosa a *transzmissziós spektrum*. A transzmisszióból számolt *abszorpció* a koncentrációval arányos (*Lambert-Beer törvény*):

$$A = -\log T = \epsilon cl \quad (4)$$

(c a koncentráció, l az optikai úthossz, jelen esetben a pasztilla vastagsága, ϵ az *abszorpció*s *koeficiens*). Kvalitatív azonosításra az abszorpciós maximumok helyét használjuk.

Elvégzendő feladatok:

1. Készítsen tiszta KBr pasztillát. Vegye fel az egysugaras spektrumot különböző mérési paraméterekkel (változtassa a felbontást, az apodizációs függvényt és a zero-

filling faktort). Figyelje meg az 1600 cm^{-1} körüli O-H rezgések tartományában a spektrum képét. Mely paraméterek befolyásolják észrevehetően a spektrumot?

2. Készítsen pasztillát a C_{60} por és KBr keverékéből. Induljon ki tetszőleges mennyiségből (figyelmeztetés: nagyon kevésre lesz szükség!), és a spektrumvonalak kapott intenzitásától függően változtassa a koncentrációt. Hasonlítsa össze a kapott spektrumot az irodalomban mérttel.
3. Mérje meg az ismeretlen Rb_xC_{60} pasztilla spektrumát. (Referenciaként KCl-t használjon.) Az $F_{1u}(4)$ módus alapján állapítsa meg, hogy a C_{60} milyen oxidációs állapotban van jelen. Mit mondhatunk a molekula szimmetriájáról az $500 - 700\text{ cm}^{-1}$ tartomány vizsgálata alapján?

Irodalom

- [1] K. D. Möller, W. G. Rothschild: Far-Infrared Spectroscopy. Wiley-Interscience, 1971.
- [2] P. R. Griffiths, J. A. deHaseth: Fourier Transform Infrared Spectrometry. Wiley-Interscience, 1986.
- [3] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, M. S. de Vries: Chem. Phys. Lett. **179**, 181 (1991).
- [4] T. Pichler, R. Winkler, H. Kuzmany: Phys. Rev. B **49**, 15879 (1994).