

Fysikaalisen kemian syventävät työt

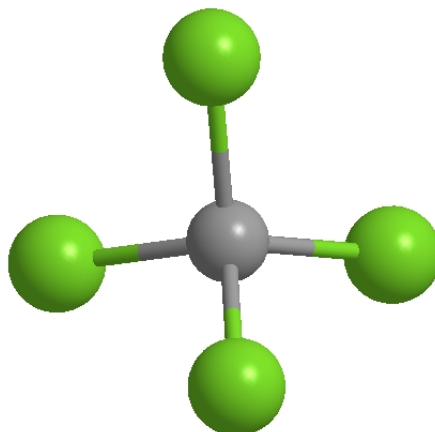
CCl_4 -molekyylin Ramanspektroskopia

Tiina Kiviniemi

15. huhtikuuta 2014

1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutustua käytännön Ramanspektroskopiaan sekä molekyylien normaalivärahdyksen symmetrian käyttämiseen spektrianalyysin apuna. Tutkittavana molekyylinä on hiilitetrakloridi, CCl_4 , jolle mitataan Stokes-Ramanspektri sekä siihen liittyvä depolarisaatioinformaatio. Spektristä tunnistetaan ja nimetään eri värahdyssiirtymät sekä määritetään kunkin värahdyksen depolarisaatiosuhde. Lisäksi tutkitaan spektrin hienorakennetta ja hahmotellaan CCl_4 :n anti-Stokes-Ramanspektri.



2 Mittaukseen valmistautuminen

Ennen varsinaista mittausta on hyvä perehtyä työn teoriaan eli selvittää käytetyn mittausten perusteet ja ennakoida mittauksesta saatavia tuloksia. Tätä työtä varten selvitä *ennen* laboratoriomittauksia:

- Värehdys-Ramanspektroskopian perusteet (ramanprosessin mekanismi, valintasäännöt, mittausjärjestelyt/vaatimukset).
- IR- ja Ramanspektroskopian erot/samankaltaisuudet - millä perusteilla valitsisit jommankumman tekniikoista?
- Mitä depolarisaatiosuhde tarkoittaa Ramanspektroskopiassa ja mitä hyötyä sen mittaamisesta on?
- Hahmottele hiilitetrakloridin normaalivärehdysmoodit ja selvitä niiden symmetriat sekä Raman- ja IR-aktiivisuudet (pisteryhmän T_d karakteritaulukko alla).

Taulukko 1: T_d -pisteryhmän karakteritaulukko

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z) $(\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

Kirjoita tältä pohjalta myös työselostuksen teoriaosuus. Selostuksessa on esitettävä normaalivärehdysten symmetrioiden lisäksi myös miten ne on määritetty.

3 Mittaukset

Ramanmittaukset tehdään Nanoscience Centerin laserlaboratorion Ramanlaitteistolla. Tutustutaan aluksi Ramanlaitteistoon ja sen olennaisiin osiin. Mittausta varten näyte, nestemäinen CCl_4 on valmiina kyvetissä ja ohjaaja auttaa mittauksissa. Muista pitää mittauksista omaa mittauspöytäkirjaa! Näytteelle tehdään seuraavat mittaukset:

- Matalamman erotuskyvyn Stokes-Ramanspektri: hila 1200 mm^{-1} , spektrin keskikohta 550 nm , raon leveys $100 \mu\text{m}$. Spektriin kerätään 10 mittausta 1 sekunnin keräysajalla/mittaus. Kalibraationa käytetään vain spektrometrin omaa kalibraatiota.
- Depolarisaatiospektrit (\parallel ja \perp) samoilla asetuksilla. Laitetaan polarisaattori filterin ja monokromaattorin väliin. Mitataan ensin laserin polarisaation kanssa samansuuntainen Ramansironna maksimoimalla kolmannen vyön (n. 460 cm^{-1}) intensiteetti, jonka jälkeen käännetään polarisaattoria 90 astetta ja mitataan laserin polarisaatiota vastaan kohtisuoraan polaroituneen sironnan spektri.
- Korkeamman erotuskyvyn Stokes-Ramanspektri: hila 2400 mm^{-1} , keskikohta 545 nm , raon leveys $50 \mu\text{m}$, 10 mittausta 1 s keräysajalla.

Spektrit saat laboratoriosta mukaasi ascii-tiedostoina analyysiä varten. Mittausten lisäksi piirrä Ramanlaitteistosta kaaviokuva, jossa näkyvät kaikki mittauksen kannalta olennaiset komponentit ja selitä mihin mitäkin mittauslaitteiston osaa tarvitaan.

4 Tulosten analyysi

Määritä matalamman erotuskyvyn Ramanspektristä piikkien paikat ja intensiteetit. Niitä siirtymät perustellen. Voit käyttää siirtymien nimeämisessä apuna mm. määrittämiäsi siirtymien IR- ja Ramanaktiivisuuksia, mittaamaasi depolarisaatiodataa sekä

halutessasi kirjallisuudesta hakemaasi hiilitetrakloridin IR-spektriä (liitä selostukseen hakemasi spektri tai viite siihen). Tarkimmat arvot intensiteeteille saat määrittämällä piikkien pinta-alat (esim. Origin-ohjelmalla: Valitse haluamasi data taulukosta, sitten Analysis-valikosta Mathematics → Integrate. Huomaa että ohjelma laskee pinta-alan $y = 0$ -arvosta lähtien eli mahdollinen tausta pitää poistaa ennen integrointia). Vertaa piikkien paikkoja kirjallisuusarvoihin (esim. NIST) ja kommentoi kalibraation tarkkuutta. Miten kalibraatiota voisi parantaa?

Laske depolarisaatiospektreistä piikkien depolarisaatiosuhteet ottaen harkintasi mukaan huomioon mahdollinen spektrin tausta ja vertaa tuloksia teorian ennustamiin arvoihin kullekin piikille. Selitä mahdolliset huomaamasi erot.

Tarkastele spektrin hienorakennetta. Selitä miksi alueella n. 780 cm^{-1} havaitaan kaksi piikkiä. Tutki sen jälkeen korkeammalla erotuskyvyllä mitattua n. 459 cm^{-1} :n vyötä ja selitä, mistä sen hienorakenne johtuu. Näkyykö matalamman erotuskyvyn spektrissä kyseisen piikin kohdalla “vihjeitä” korkeammalla erotuskyvyllä havaitusta hienorakenteesta?

Hahmottele mittausdatan perusteella, miltä samasta näytteestä mitattu anti-Stokes-spektri näyttäisi (piikkien paikat ja intensiteetit). Voisiko Ramanspektrin “molempien puolien” mittaamisesta olla käytännössä jotakin hyötyä? Jos voisit mitata tutkimuksisiasi vain joko Stokes- tai anti-Stokes-spektrin, kumman valitsisit?

Viitteet

- [1] A. M. Lesk. *Introduction to Symmetry and Group Theory for Chemists*, 1. painos (2004), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NLD, luvut 6,7 ja 10.
- [2] P. W. Atkins ja R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*, 3. painos (1997) Oxford University Press, Oxford, UK, s. 320–322 ja 341–353.

- [3] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*, 4. painos (2004) John Wiley & Sons, Ltd, England, luvut 4 ja 6.
- [4] R. Schäfer ja P. C. Schmidt. *Methods in Physical Chemistry*, 2. painos (2012) Wiley-VCH, Somerset, NJ, USA, luku 13.
- [5] Dennis P. Strommen. “Specific Values of the Depolarization Ratio in Raman Spectroscopy – Their Origins and Significance”, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 803–807.
- [6] Monty L. Fetterolf ja Jack G. Goldsmith. “An Interactive Dry Lab Introduction to Vibrational Raman Spectroscopy Using Carbon Tetrachloride” *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 1276–1277.