

# Fysikaalisen kemian syventävät työt

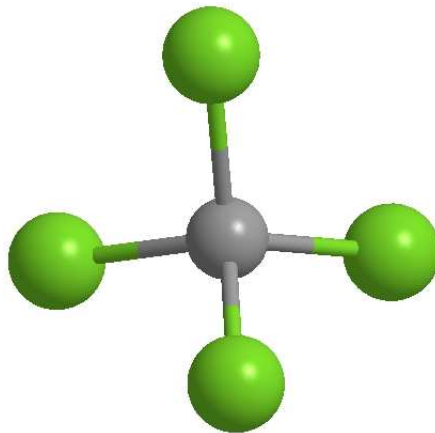
## $\text{CCl}_4$ -molekyylin Ramanspektroskopia

Tiina Kiviniemi

11. huhtikuuta 2008

### 1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutustua käytännön Ramanspektroskopiaan sekä molekyylien normaalivärahdyksen symmetrian käyttämiseen spektrianalyysin apuna. Tutkittavana molekyylinä on hiilitetrakloridi,  $\text{CCl}_4$ , 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  $\text{CCl}_4$ :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:

- Värähdys-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 normaalivärähdysmoodit 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 normaalivärähdysten 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  $\text{CCl}_4$  on valmiina kyvetissä ja assistentti auttaa mittauksissa. Muista pitää mittauksista omaa mittauspöytäkirjaa! Näytteelle tehdään seuraavat mittaukset:

- Matalamman erotuskyvyn Stokes-Ramanspektri: hila  $1200 \text{ mm}^{-1}$ , spektrin keskikohta  $550 \text{ nm}$ , 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.  $460 \text{ cm}^{-1}$ ) intensiteetti, jonka jälkeen käännetään polarisaattoria  $90$  astetta ja mitataan laserin polarisaatiota vastaan kohtisuoraan polaroituneen sironnan spektri.
- Korkeamman erotuskyvyn Stokes-Ramanspektri: hila  $2400 \text{ mm}^{-1}$ , keskikohta  $545 \text{ nm}$ , 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 halu-

tessasi kirjallisuudesta hakemaasi hiilitetrakloridin IR-spektriä (liitä selostukseen hakemasi spektri tai viite siihen). Tarkimmat arvot intensiteeteille saat määrittämällä piikkien pinta-alat (esim. Origin-ohjelmalla: Piirrä haluamasi piikki kuvaajaan, valitse Analysis-valikosta Calculus → 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.  $780\text{ cm}^{-1}$  havaitaan kaksi piikkiä. Tutki sen jälkeen korkeammalla erotuskyvyllä mitattua n.  $459\text{ cm}^{-1}$ :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 tutkimuksissasi vain joko Stokes- tai anti-Stokes-spektrin, kumman valitsisit?

## Viitteet

- [1] P. W. Atkins ja R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*, 3. painos (1997) Oxford University Press, Oxford, UK, s. 320–322 ja 341–353.
- [2] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*, 4. painos (2004) John Wiley & Sons, Ltd, England, luvut 4 ja 6.

- [3] Dennis P. Strommen. “Specific Values of the Depolarization Ratio in Raman Spectroscopy – Their Origins and Significance”, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 803–807.
- [4] 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.