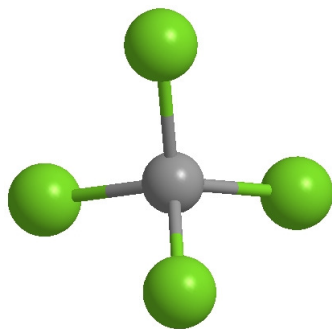


# Hiilitetrakloridin Ramanspektri

[Työ C2, rakennespektroskopia, 2 op]



Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

KEMS4800 – Optisen spektroskopian työt

Työohje, 2017–2018

## Tiivistelmä

Työssä havainnoidaan miten värähdysspektroskopian avulla voidaan tutkia molekyylien rakenneparametreja. Mittaukset tehdään  $\text{CCl}_4$ -molekyylille Nanotiedekeskuksen laboratoriotiloissa.

## 1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutustua käytännön Ramanspektroskopiaan sekä molekyylien normaalivärähdyksen symmetrian käyttämiseen spektrianalyysin apuna. Tutkittavana molekyylinä on hiilitetrakloridi,  $\text{CCl}_4$ , jolle mitataan Stokes-Ramanspektri sekä siihen liittyvä depolarisaatioinformaatio. Spektristä tunnistetaan ja nimetään eri värähdyssiirtymät sekä määritetään kunkin värähdyksen depolarisaatiosuhde. Lisäksi tutkitaan spektrin hienorakennetta ja hahmotellaan  $\text{CCl}_4$ :n anti-Stokes-Ramanspektri.

## 2 Teoria

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

- Selvitetään värähdysspektroskopian perusteet eli Ramanprosessin mekanismi, valintasäännöt, mittausjärjestelyt ja -vaatimukset.
- Selvitetään IR- ja Ramanspektroskopian erot ja samankaltaisuudet sekä millä perusteilla valitaan jompi kumpi tekniikoista.
- Selvitetään mitä depolarisaatiosuhde tarkoittaa Ramanspektroskopiassa ja mitä hyötyä sen mittaamisesta on.
- Hahmotellaan hiilitetrakloridin normaalivärähdyksmoodit ja selvitetään niiden symmetriat sekä Raman- ja IR-aktiivisuudet. Taulukossa 1 on esitetty pisteryhmän  $T_d$  karakteritaulukko.

Taulukko 1:  $T_d$ -pisteryhmän karakteritaulukko

$T_d$	I	8 $C_3$	3 $C_2$	6 $S_4$	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	$(T_x, T_y, T_z) (\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

Työselostuksen teoriaosuus kirjoitetaan tältä pohjalta. Selostuksessa on esitettävä normaaliväriähdysten symmetrioiden lisäksi myös miten ne on määritetty.

### 3 Työn suoritus

Ramanmittaukset tehdään Nanotiedekeskuksen (NSC) laserlaboratorion Raman-laitteistolla. Tutustutaan aluksi Ramanlaitteistoon ja sen olennaisiin osiin. Mittausta varten nestemäinen  $CCl_4$  laitetaan 10 mm:n näytekyvetiin. Mittauksista pidetään 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  $\perp$ ) mitataan samoilla asetuksilla. Laitetaan polarisaattori suotimen 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 laboratorion mukaan ascii-tiedostoina analyysiä varten. Mittausten lisäksi piirrä Ramanlaitteistosta kaaviokuva, jossa näkyvät kaikki mittauksen kannalta olennaiset komponentit ja selitä mihin mitäkin mittaustalaitteiston osaa tarvitaan.

## 4 Tulosten tarkastelu

Määritä matalamman erotuskyvyn Ramanspektristä piikkien paikat ja intensiteetit. Nimeä siirtymät perustellen. Voit käyttää siirtymien nimeämisessä apuna mm. määrittämiäsi siirtymien IR- ja Ramanaktiivisuuksia, mittaamaasi depolarisaatio-dataa 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.  $780 \text{ cm}^{-1}$  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. Lesk, A. M., *Introduction to Symmetry and Group Theory for Chemists*, 1. painos, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, luvut 6,7 ja 10.
2. Atkins, P. W. ja Friedman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, 3. painos, Oxford University Press, Oxford, 1997, ss. 320–322 ja 341–353.
3. Hollas, J. M., *Modern Spectroscopy*, 4. painos, John Wiley & Sons, 2004, luvut 4 ja 6.
4. Schäfer, R. ja Schmidt, P. C., *Methods in Physical Chemistry*, 2. painos, Wiley-VCH, Somerset, 2012, luku 13.
5. Strommen, D. P., Specific Values of the Depolarization Ratio in Raman Spectroscopy – Their Origins and Significance, *J. Chem. Educ.*, **1992**, *69*, 803–807.
6. Fetterolf, M. L. ja Goldsmith, J. G., An Interactive Dry Lab Introduction to Vibrational Raman Spectroscopy Using Carbon Tetrachloride, *J. Chem. Educ.*, **1999**, *76*, 1276–1277.