

Praktikum z experimentálních metod biofyziky a chemické fyziky II.

Vypracoval: Jana Čurdová, Martin Kříž, Vít Marek.

Dne: 8.5.2003

Úloha: 9

Základy Ramanovy spektroskopie

Anotace:

Úloha seznamuje se základními charakteristikami Ramanova jevu a způsobem měření Ramanových spekter. Je demonstrována činnost a použití výkonového argonového laseru a CCD detekčního systému. V rámci úlohy se provádí měření a vyhodnocení poloh a intenzit linií Ramanova Stokesova a anti-Stokesova rozptylu a jejich porovnání s Rayleighovým rozptylem. Dále je měřeno standardní Ramanovo spektrum neznámé látky a prováděna její identifikace pomocí atlasu vibračních spekter.

Teorie:

Při ozáření vzorku monochromatickým zářením lze ve spektru rozptýleného záření pozorovat kromě budící čáry také slabší linie. Ty jsou nezávislé na vlnové délce budícího záření a jsou charakteristické pro rozptylující látku. Frekvence těchto čar jsou dány přechody mezi stacionárními stavy molekuly. Pozorovatelné posuvy vůči budící frekvenci jsou dány přechody $1 \rightarrow 2$, kdy se frekvence zvyšuje (Stokesova oblast) a přechody $2 \rightarrow 1$ (anti-Stokesova oblast).

$$h\nu_R = h\nu_0 \mp (E_2 - E_1) \quad (1)$$

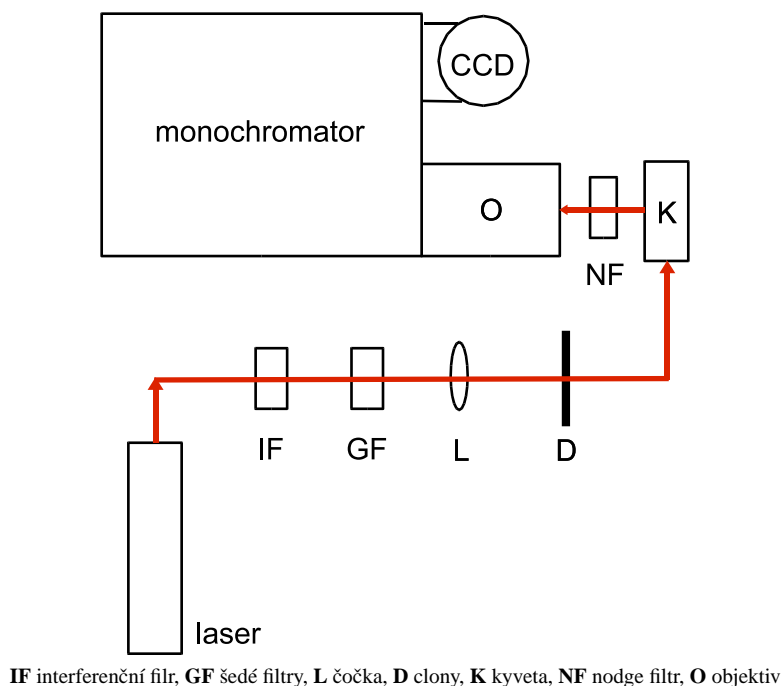
kde ν_R je frekvence rozptýleného záření a ν_0 frekvence dopadajícího záření. Pro obsazení hladin platí podle Boltzmanova zákona

$$\frac{S_S}{S_{AS}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2)$$

kde S_S je integrální intenzita Stokesova píku, S_{AS} je integrální intenzita anti-Stokesova píku, ΔE energetická vzdálenost hladin při přechodu, k_B Boltzmanova konstanta ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T je teplota ($T = 293 \text{ K}$).

Popis aparatury:

Schéma aparatury pro měření Ramanova rozptylu je zakresleno na obrázku 1. Jako zdroj záření byl použit argonový výkonový iontový laser. Na jeho výstupu bylo polarizované záření o vlnové délce 514,5 nm. Do cesty paprsku byl vložen pásmový interferenční filtr (IF) pro spektrální vyčištění záření. Pomocí šedých filtrů (GF) s propustností 1% byla snížena intenzita svazku. Dále následuje čočka (L) s ohniskovou vzdáleností $f=50 \text{ cm}$ pro zúžení svazku. Ten po průchodu clonami (D) vstupuje dnem květy (K) do vzorku. Rozptýlené záření je pod úhlem 90° vedeno přes nodge filtr (potlačení excitační vlnové délky) do objektivu (O) a monochromátoru. Ten má konstrukci typu Tzerny-Tuner s ohniskovou vzdáleností 60 cm a mřížkou 1200 vrypů na 1 mm. Záření je detekováno pomocí CCD o rozměru 1024×256 pixelů.



Obrázek 1: Schéma měřící aparatury pro Ramanův rozptyl

Výsledky měření a diskuse:

Při měření Ramanových spekter neznámé látky byl nastaven expoziční čas na 1 s s provedením deseti akumulací dat. Na vzorek dopadal světelný výkon 67 mW. Pomocí neonové výbojky bylo změřeno kalibrační spektrum, které později posloužilo k přiřazení vlnočtů jednotlivým pixelům CCD detektoru. Monochromátor byl nastaven pro pozorování oblasti Ramanova rozptylu látky. Rozptylová spektra jsme změřili bez použití nodge filtru (obrázek 2 nahoře) a s nodge filtrem (obrázek 2 dole). Ve druhém případě se podařilo potlačit pružný rozptyl budícího záření natolik, že vidíme Ramanovo spektrum neznámé látky. Spektra na obrázcích jsou již korigována na pozadí a výstřelový šum. Jednotlivými liniemi ve spektru jsme proložili Lorentzovy křivky. Tak jsme určili i integrální intenzity jednotlivých linií ve spektru.

Bez použití nodge filtru je integrální intenzita centrálního píku (Rayleighův rozptyl) $S_1 = 3496000$. S použitím nodge filtru klesá na $S_2 = 64200$, tedy více než padesátkrát. Integrální intenzita druhého Stokesova píku (315 nm) je $S_3 = 954200$. Integrace byla prováděna v rozmezí $-10 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Poměr integrální intenzity Rayleighova rozptylu k Ramanově rozptylu je při použití nodge filtru asi 1/15.

V tabulce 1 jsou zaznamenány polohy a integrální intenzity linií. Dosazením do vztahu (2) jsme určili poměry integrálních intenzit a odpovídající poměry obsazení podle Boltzmanova zákona. Jejich odlišnost je pravděpodobně způsobena nepřesností určení integrálních intenzit při fitování Lorentzovkami.

Podle atlasu spekter [1] jsme nakonec identifikovali neznámou látku jako CCl_4 , viz. tabulka 2. Shoda s tabulkovými hodnotami je velmi dobrá.

Tabulka 1: Posuvy vrcholů píků při HPLC od začátku měření

Pík	σ [cm ⁻¹]	S	$\frac{S_S}{S_{AS}}$	$e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$
3	-460	0.149		
2	-314	0.362		
1	-218	0.556		
1	219	1.711	3.1	2.9
2	315	2.08	5.77	4.7
3	461	2.64	17.7	9.6

kde σ jsou vlnočty, S integrální intenzity, $\frac{S_S}{S_{AS}}$ poměr integrálních intenzit pro Stokesovu a anti-Stokesovu oblast, $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ teoretické hodnoty podle Boltzmanova zákona.

Tabulka 2: Porovnání naměřených a tabulkových linií pro CCl₄.

$\sigma_{measure}$ [cm ⁻¹]	σ_{tab} [cm ⁻¹]
219	218
314	314
460	459
761	762
	768*
789	790
	797*
1536	1539
	1550*

kde σ jsou vlnočty, * slabé linie

Závěr:

Během měření jsme se seznámili s aparaturou pro měření Ramanova rozptylu. Změřili jsme kalibrační spektrum a spektrum neznámé látky. Její posuvy jsou zaznamenány v tabulce 2. Podle atlasu spekter [1] jsme látku identifikovali jako CCl₄.

Reference

- [1] Bernard Schrader *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds (SE)*, 1989, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, ISBN 3-527-26969-X