

Anyagszerkezet vizsgálati laboratóriumi gyakorlat

Raman spektroszkópia, Raman optikai aktivitás mérése

Mérés időpontja: 2016.11.14.

Mérést végző hallgatók:

- Juhász Levente
- Kórádi Zoltán
- Musza Alexandra
- Ódor Éva
- Papp Szabolcs
- Romanenko Alekszej
- Róth Csaba
- Tóth Tünde
- Török Máttyás
- Ugi Dávid

Bevezetés, elméleti háttér

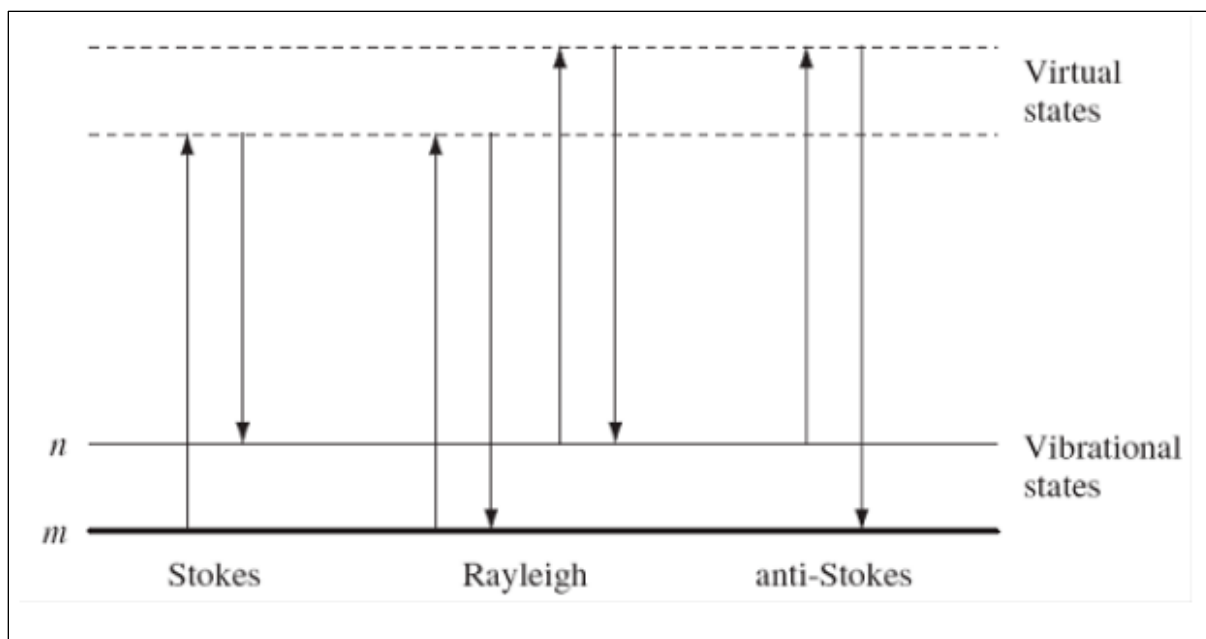
A Raman spektroszkópia a rezgési spektroszkópiai módszerek közé tartozik. Míg az infravörös spektroszkópia esetén a kötés mentén megváltozó dipólusmomentum játszik szerepet, a Raman spektroszkópia esetén a megváltozó polarizálhatóság (α) lényeges. Ebből következik, hogy homonukleáris kétatomos molekulának is van Raman spektruma.

A rezgési állapotok közötti átmenet elméleti kémiai leírása a következő:

$$P_{\nu,\nu'} = |\langle \Psi_{\nu} | \hat{\alpha} | \Psi_{\nu'} \rangle|^2 \quad (1)$$

Az (1) egyenletben $P_{\nu,\nu'}$ az átmenet valószínűsége, $\hat{\alpha}$ a polarizálhatóság tenzora, Ψ pedig az egyes rezgési állapotok hullámfüggvénye. Az (1) egyenletből látható, hogy az átmenet megengedett, ha a polarizálhatóság a rezgési koordináta (Q) mentén változik, illetve, ha a két állapot közötti különbség 1 (a kvantumszám csak egyet változhat). Ez természetesen csak harmonikus közelítésben igaz, és a spektrumban ezek a fundamentális sávok dominálnak. Anharmonicitás esetén – kisebb intenzitással ugyan –, de megjelennek az ún. felhangok is, ahol a kvantumszám változása több, mint egy.

Magának a Raman-effektusnak a rugalmatlan szórás az alapja, melyben a gerjesztés hatására egy elektrongerjesztett állapot alakul ki, amiből végül az alapállapot egy gerjesztett rezgési szintjére jutunk. Az 1. ábrán a szórás három alapvető fajtája látható. A rugalmas szórást, mely nem szolgáltat Raman-információt, Rayleigh-szórásnak nevezzük. Ezt a spektrométerben egy ún. notch-szűrő szűri ki, így nem jut a detektorra. A kétfajta rugalmatlan szórásból a Stokes a jellemzőbb.



1. ábra: a szórások fajtái

A Raman-effektus mindössze 10^{-4} nagyságrendű hatás, ezért gyenge. Ahhoz, hogy igazán jól mérhető legyen, az UV tartományban kellene dolgoznunk, de az UV-lézer nagyon roncsoló hatású lenne, ezért a gyakorlatban a $\lambda = 532$ nm-es zöld fényű NdY-vanadát lézert használják. Természetesen ezt a fajta lézert is óvatosan kell kezelni, hiszen maximális teljesítménye $P = 2$ W, ami már veszélyes.

A Raman-spektroszkópia egyik almodszere a Raman optikai aktivitás, melyben egy királis molekula és a polarizált fény kölcsönhatását vizsgáljuk. A spektrométerben először síkban polarizált fény jön létre, melyet egy $\lambda/2$ -es retarder depolarizál. Ez később cirkuláris polarizáción megy keresztül, végül ez az, ami az optikailag aktív anyaggal találkozik. A „sima” Raman spektrumot és a ROA-t egyszerre tudjuk mérni. A ROA spektrum felvételekor konvenció, hogy a jobbra polarizált fényből vonjuk ki a balra polarizált fényt, éppen fordítva, mint a VCD esetében.

A Raman-spektroszkópia szilárd, folyadék és gáz halmazállapotú minták esetén is alkalmazható. A ROA mérés esetén azonban a folyadék halmazállapot javasolt, mivel így kiszűrhető az esetleges anizotrópia, mely szilárd mintában felléphet.

A mérési paraméterek közül a méréstartomány, az expozíciós idő és a teljesítmény jelentős. A használt spektrométer méréstartománya $2600-100$ cm^{-1} -ig változik. Általános elmondható, hogy nagyobb expozíciós idő és teljesítmény vizes minták esetén lényeges.

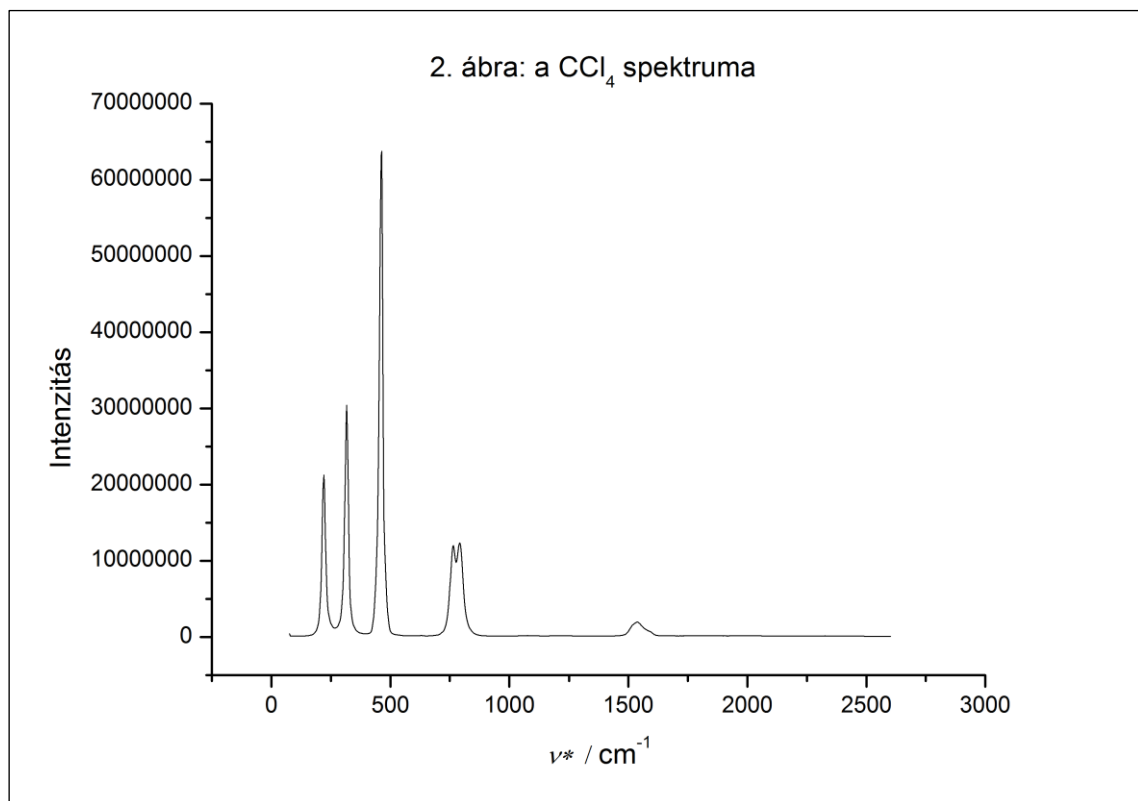
A jel detektálására CCD kamerát használunk, melyet egy Peltier elem hűt $T = -60$ °C-ra. A spektrum felbontását a kamera felbontása, az üvegszál keresztmetszete és az optikai rács együttesen határozza meg. A spektrum felvételekor két fő zavaró tényező van: ha a minta fluoreszkál, illetve a kozmikus részecskék. Előbbi esetében a problémát az okozza, hogy a fluoreszcencia átfed a spektrum méréstartományával, így elfedi azt, meghamisítja a mérést. Kozmikus részecskék bejutása a detektorba egy hirtelen felvillanó jelet okoz, ám míg a fluoreszcencia hatása nem kiküszöbölhető, a kozmikus részecskék által meghamisított scan kidobható.

A Raman-spektroszkópiát, illetve a ROA-t a gyógyszeriparban és a biopolimerek (fehérjék, DNS...) vizsgálatára használják. Anyagtudományi felhasználása kialakulóban van, királis nanocsövek, -nanorészecskék vizsgálatára használják.

Mért spektrumok

1) Szént-tetraklorid

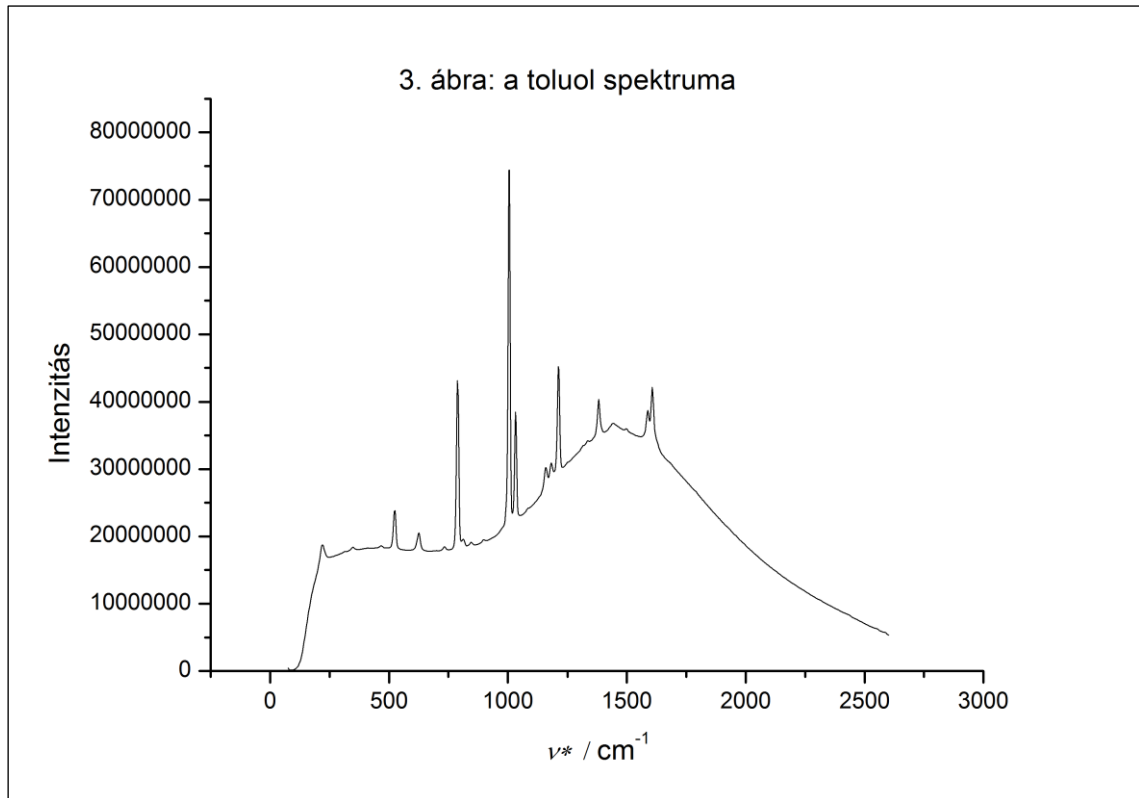
A 2. ábrán a szén-tetraklorid spektruma látható. A spektrumon balról jobbra a következők figyelhetők meg: C-C kötések nyújtási rezgései, a C-C kötések deformációs rezgései, a C-Cl kötés rezgései.



2. ábra: a CCl₄ spektruma

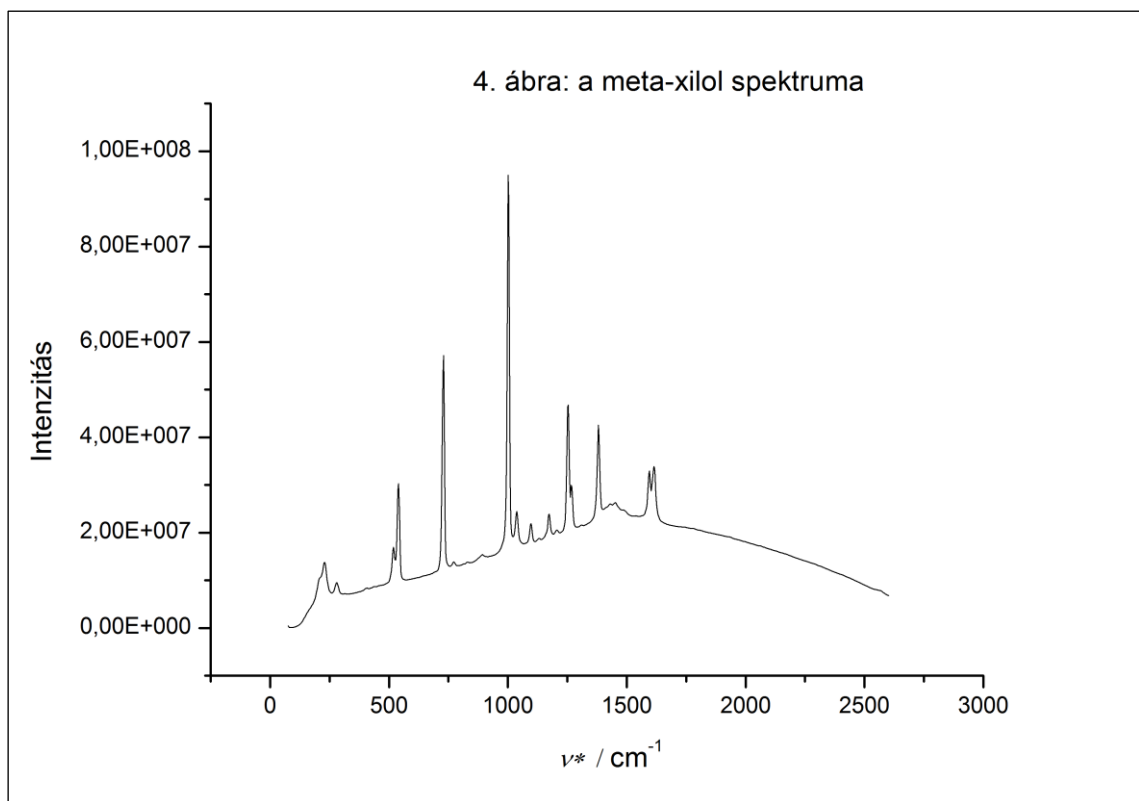
2) Toluol

A toluol spektrumán, jobb oldalon erősen látszódik a fluoreszcencia hatása (meredeken lefutó görbe). A fluoreszcencia szerencsére nem akadályozza meg a spektrum értékelhetőségét. A spektrum baloldalán jól látszódnak az alifás rezgések, középen, $\nu^*=1100 \text{ cm}^{-1}$ körül az aromás gyűrű rezgései, a jobb oldalon pedig a CH₃-csoport rezgései.



3. ábra: a toluol spektruma

3) *Meta-xilol*

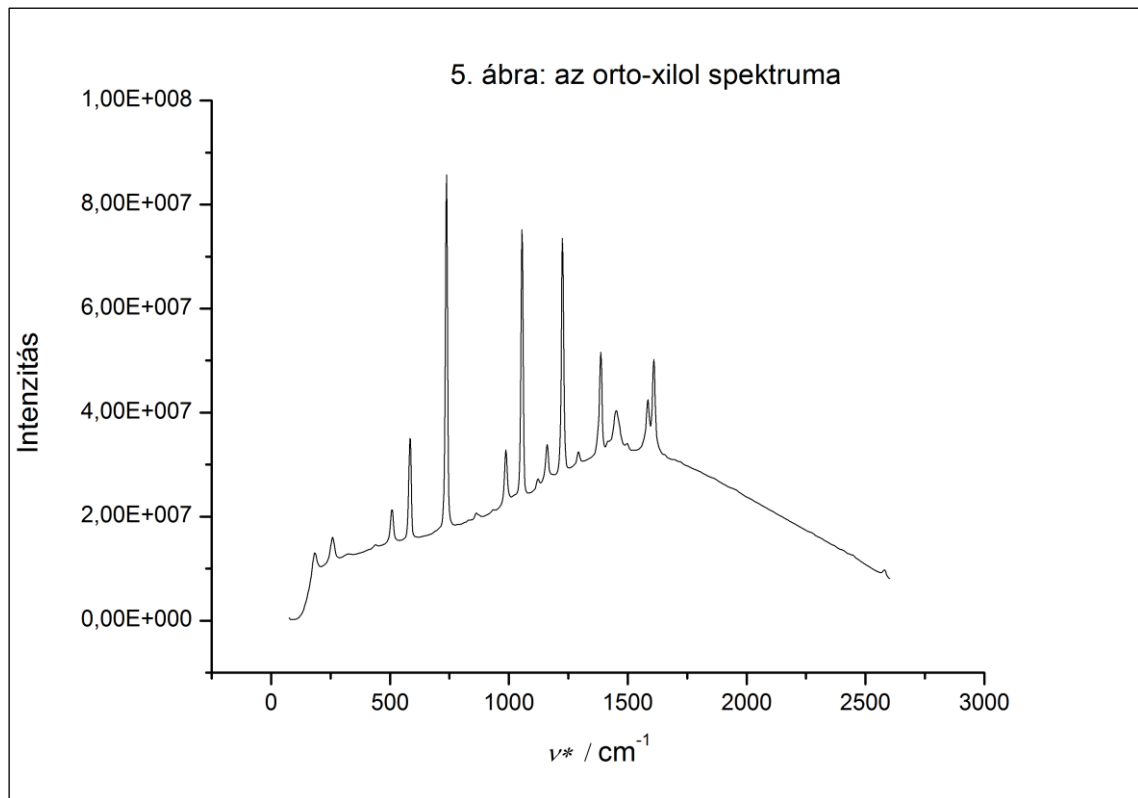


4. ábra: a meta-xilol spektruma

A meta-xilol spektrumán is látszódik egy kis fluoreszcencia. A spektrum maga hasonlít a toluoléra, az alifás rezgések nagyobb intenzitással látszódnak (ennek magyarázata valószínűleg abban keresendő, hogy két metilcsoport van a molekulában).

4) *Orto-xilol*

Az orto-xilol spektrumán a legtöbb csúcs helye megegyezik a meta-xiloléval, ám azok intenzitása jelentősen eltér. Az aromás rezgések tartományában egy csúcs hiányzik.

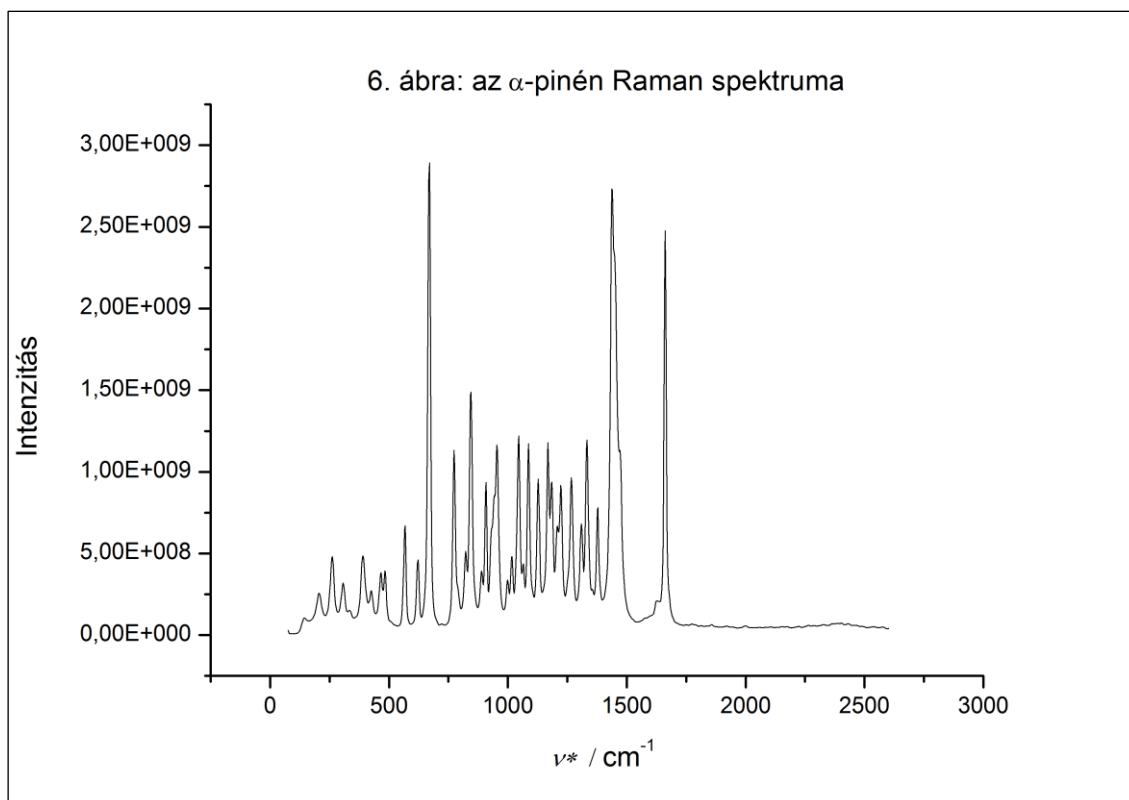


5. ábra: az orto-xilol spektruma

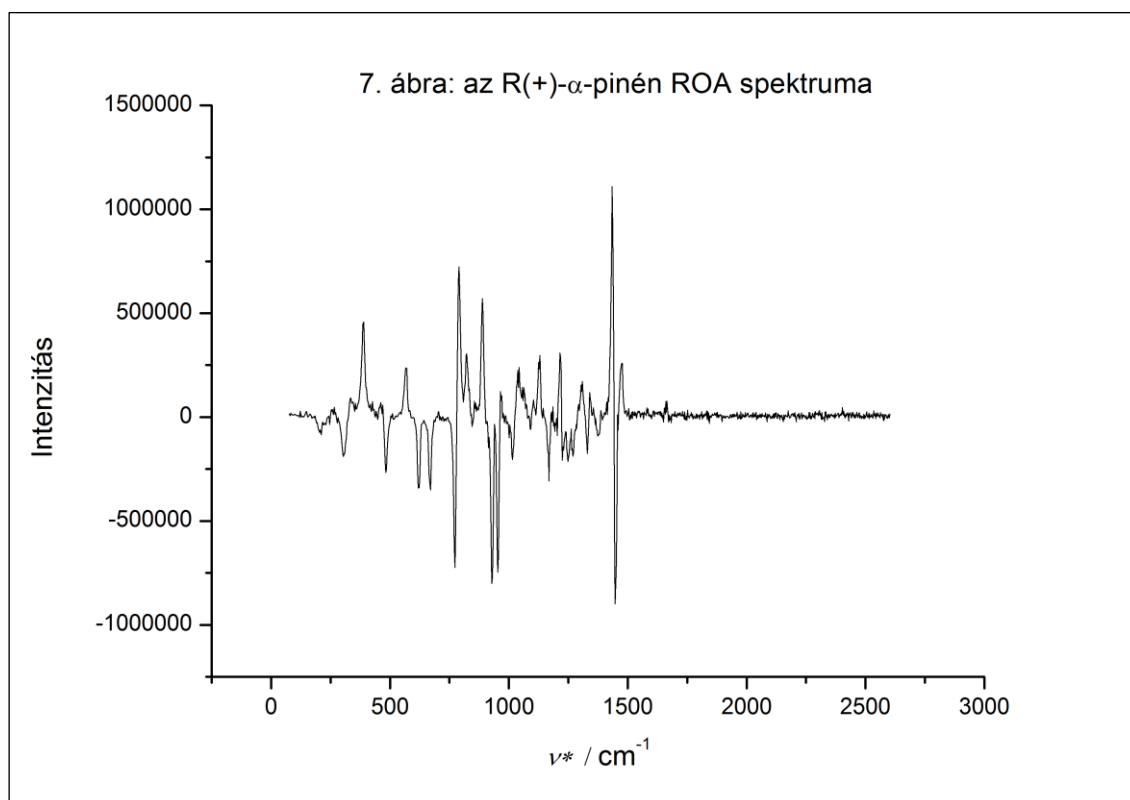
5) *R(+)- α -pinén*

Az α -pinén Raman spektruma mindkét enantiomer esetben megegyezik, ez a 6. ábrán látható. Tekintve, hogy ez a vegyület jóval összetettebb, mint a korábban vizsgáltak, maga a spektrum is sokkal bonyolultabb, rengeteg csúcs látható. A gyűrűben lévő kettős kötés rezgése is megfigyelhető a spektrum közepén.

Az *R(+)*-enantiomer jobbra forgat, ennek ROA spektruma a 7. ábrán látható.



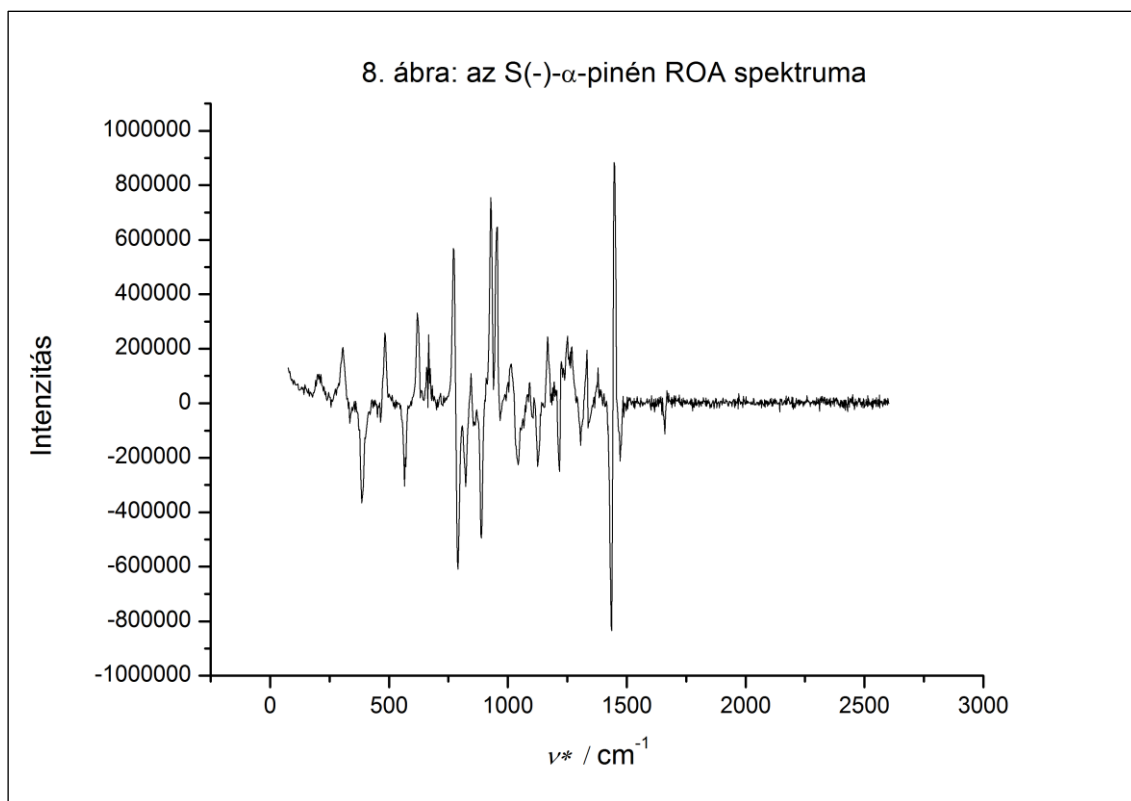
6. ábra: az α -pinén Raman spektruma



7. ábra: az R(+)- α -pinén ROA spektruma

6) *S(-)- α -pinén*

A várakozásnak megfelelően ennek az enantiomernek ugyanolyan intenzitáseloszlású spektruma van, mint az *R(+)*-nak, hiszen az abszolút forgatóképesség mindkét enantiomer esetében megegyezik. A spektrum tengelyes tükörképe a 7. ábrán láthatónak.



8. ábra: az *S(-)- α -pinén* ROA spektruma

Forrás

[1] Szalay Péter: *Fizikai kémia (4): Elméleti kémia*, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2014.

http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/elmkemI/ElmKemI_teljes_2014.pdf

[2] Tarczay Gy., Vass E., Góbi S., Magyarfalvi G.: *Rezgési optikai aktivitás – Abszolút konfiguráció és konformáció meghatározása*, Magyar Kémiai Folyóirat, 2013.

https://www.researchgate.net/profile/Sandor_Gobi/publication/267751150_Rezgesi_optikai_aktivitas_-_

[Abszolút konfiguráció és konformáció meghatározása Vibrational Optical Activity and the Determination of Absolute Configurations and Conformation in Hungarian/links/545937220cf2cf516483ccea.pdf?origin=publication_list](https://www.researchgate.net/publication/267751150_Rezgesi_optikai_aktivitas_-_Abszolut_konfiguracio_es_konformacio_meghatarozasa_Vibrational_Optical_Activity_and_the_Determination_of_Absolute_Configurations_and_Conformation_in_Hungarian/links/545937220cf2cf516483ccea.pdf?origin=publication_list)