

Raman-Effekt

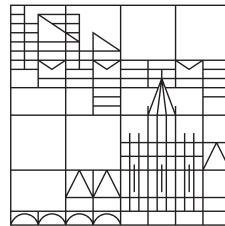
Fortgeschrittenenpraktikumsbericht

vorgelegt von

Hermann Böttcher & Jannik Dornseiff

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Sektion
Fachbereich Physik

Tutor: Cornelius Beckh

Konstanz, 2018

Abstract

During the experiment, the characteristic lines of chloromethanes and carbon rings were observed using Raman-spectroscopy. For the chloromethanes, most of the lines could be associated with specific vibrations of the molecules. Resonances with a difference in Raman-shift down to $\Delta\nu = 80 \frac{1}{\text{cm}}$ could be resolved. Furthermore, the temperature of a sulfur sample at room temperature has been determined to be 19 °C using Raman-spectroscopy. Last, the concentration of ethanol in an unknown ethanol-water-mixture has been derived to be 29 %, again using the Raman-effect.

Contents

Abstract	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Streuung	2
2.1.1 Compton-Streuung	2
2.1.2 Rayleigh-Streuung	3
2.1.3 Raman-Streuung	4
2.2 Schwingung im Molekül	6
2.3 Komponenten des Versuchsaufbaus	7
3 Versuchsdurchführung und -auswertung	9
3.1 Vorbereitende Messungen	9
3.1.1 Dunkelspektrum	9
3.1.2 Kalibrierung des Spektrometers	9
3.1.3 Linearität des Spektrometers	10
3.1.4 Kerbfilter	11
3.2 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen	11
3.3 Chlormethane	13
3.3.1 Tetrachlormethan	13
3.3.2 Chloroform und Deuterochloroform	15
3.3.3 Dichlormethan	17
3.4 Kohlenstoffringe	18
3.5 Temperaturbestimmung von kristallinem Schwefel	18
3.6 Bestimmung eines Ethanol-Wasser-Mischungsverhältnisses	21
3.7 Fazit	23
Bibliographie	24

List of Figures

2.1	Intensitätsdiagramm der beiden Polarisationsrichtungen i_1 und i_2 der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . [3]	4
2.2	a) Streuprozess des Photons an einem Molekül; b) Energieniveaus des Moleküls bei Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung. [5]	5
2.3	Relative Position der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Intensitätsmaxima zueinander, über Frequenz aufgetragen, mit Stokes im niederfrequenten und Anti-Stokes im höher frequenten Bereich. [5]	6
2.4	Die Energie aufgetragen über dem Atomabstand. Die gestrichelte Linie zeigt den harmonischen und die grüne den anharmonischen Oszillator. [9]	7
2.5	Schematische Darstellung eines Czerny-Turner-Monochromators [11].	8
3.1		10
3.2	Spektren der ~ 668 nm-Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers und Auftragung der Maxima-Werte mit linearer Regression.	11
3.3	Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel φ gedrehten Winkel und ohne Kerbfilter.	12
3.4	Spektren der CCl_4 -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und in der dazu orthogonalen Position.	13
3.5	Mögliche Schwingungen eines tetraedischen Moleküls.	14
3.6	Spektren zur Analyse von CHCl_3 und CDCl_3 .	16
3.7	Aufgezeichnete Spektren von CH_2Cl_2 und mögliche Schwingungen des Moleküls.	19
3.8	Spektren der Kohlenstoffwasserstoff-Ringe und deren molekulare Struktur.	20
3.9	Spektrum von kristallinem Schwefel.	21
3.10	Spektren von Ethanol-Wasser-Mischungen mit bekannten Ethanol-Konzentrationen c_{Ethanol} und einer Mischung unbekannter Konzentration, sowie lineare Regression des Zählratenverhältnisses von Ethanol und Wasser Maximum der verschiedenen Proben.	22

List of Tables

3.1	Experimentelle und Literaturwerte ([7]) der charakteristischen Linien der Quecksilberdampf- lampe und der Heliumlampe.	10
3.2	Theoretische Raman-Verschiebung verschiedener Atomkombinationen auf Grundlage des harmonischen Oszillator Modells unter Voraussetzung der H-H-Bindungsenergie.	12
3.3	Zuordnung der Maxima der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 zu den zugehörigen Molekülschwingungen.	17

1 Einleitung

Als *Raman-Streuung* oder *Raman-Effekt* bezeichnet man die inelastische Streuung von Photonen an Molekülen. Sie wurde 1928 von C. V. Raman nachgewiesen und nach diesem benannt. Der Effekt wird bei der *Raman-Spektroskopie* ausgenutzt um Materialeigenschaften bezüglich der Struktur zu untersuchen und kann außerdem, wie im folgenden Versuch, zur Temperaturbestimmung eines Stoffes genutzt werden. Aufgrund der aufschlussreichen Anwendung zu Strukturanalysen findet die *Raman-Spektroskopie* vor Allem in der Chemie und Biologie seine Anwendung. Auch die Biomedizin, sowie der Biotechnologie und Pharmazie nutzen den *Raman-Effekt* zur Charakterisierung von synthetisierten Molekülen (z.B. Wirkstoffen in Medikamenten).

2 Grundlagen

2.1 Streuung

Für die Untersuchung von Atomen und Molekülen werden oft Streuprozesse verwendet. Drei der wichtigsten sind die Compton-Streuung, die Rayleigh-Streuung und die in diesem Versuch verwendete Raman-Streuung.

2.1.1 Compton-Streuung

Der 1922 von Arthur Holly Compton entdeckte Compton-Effekt nutzt die Teilcheneigenschaften von Photonen aus und ist damit auch immer wieder ein Musterbeispiel für den Welle-Teilchen Dualismus des Lichtes. Bei diesem Streuprozess trifft Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ_0 auf ein Material. Dabei wird ein Teil der Photonen mit einer größeren Wellenlänge $\lambda_S > \lambda_0$ gestreut. Die Wellenlängenverteilung hängt dabei primär vom Streuwinkel und nur sekundär vom Streumaterial ab.

Um diesen Effekt zu erklären betrachtet man ein Photon der Energie $E = h\nu$ und dem Impuls $p = \hbar k$, das elastisch mit einem schwach gebundenen Elektron zusammenstößt. Wir nehmen an, dass die Bindungsenergie des Elektrons $E_B \ll h\nu$ und dass das Elektron sich vor dem Stoß in Ruhe befand. Damit gilt für die Impulserhaltung:

$$h\nu_0 + e^- \rightarrow h\nu_S + e^-(E_{kin}) \quad (2.1)$$

Da die Photonen sich natürlich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen und auch das gestoßene Elektron eine hohe Geschwindigkeit besitzt muss relativistisch gerechnet werden. Des Weiteren werde angenommen, dass die Photonen aus der x-Richtung einfallen und in die x-y-Ebene gestreut werden. Daraus folgt für den Energiesatz mit $\beta = v/c$:

$$h\nu_0 = h\nu_S + E_{kin}^e \quad (2.2)$$

$$E_{kin}^e = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} - m_0 c^2 = (m - m_0) c^2 \quad (2.3)$$

Durch die Impulsbetrachtung erhält man:

$$\hbar k_0 = \hbar k_S + p_e \quad (2.4)$$

mit

$$p_e = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2.5)$$

Mit ϕ als Winkel zwischen Einfalls- und Streurichtung erhält man nach einigen Umformungsschritten aus Gleichung (2.2) und Gleichung (2.4) die Compton-Streuformel:

$$\lambda_S - \lambda_0 = 2\lambda_c \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (2.6)$$

mit

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 2,4262 \times 10^{-12} \text{ m} \quad (2.7)$$

als Compton-Wellenlänge des Elektrons. Diese zeigt die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_S - \lambda_0$ bei dem Streuwinkel $\phi = \pi/2$.

Dividiert man die Compton-Wellenlänge durch λ_0 , so sieht man dass das Verhältnis der $h\nu_0$ zur Ruheenergie des Elektrons m_0c^2 dem Verhältnis λ_c/λ_0 entspricht.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{h}{m_0c\lambda_0} = \frac{h\nu_0}{m_0c^2}$$

Damit lässt sich durch Messung von λ_S und ϕ , bei bekanntem m_0 , λ_c und h bestimmen. Falls an etwas anderem als Elektronen gestreut wird, wie zum Beispiel Protonen oder Neutronen, kann, mit dem Literaturwert von h auch die Ruhemasse des Streuers bestimmt werden.

[5]

2.1.2 Rayleigh-Streuung

Die zweite wichtige Streuung ist die Rayleigh-Streuung. Diese ist eine elastische Streuung von Licht an Teilchen, die viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes und aufgrund ihrer Entfernung nicht miteinander wechselwirken. Sie tritt daher vor allem in Gasen, wie zum Beispiel Luft auf. Die Rayleigh-Streuung ist dafür verantwortlich, dass der Himmel tagsüber blau und am Abend orange ist. Rayleigh-Streuung kann auch auftreten wenn die Streuer in einer Flüssigkeit gelöst sind oder sich als Fremdatome in Festkörpern befinden.

Die einfallenden Photonen regen die Elektronen in den Streuern an. Dadurch entsteht ein Dipolmoment, das als Hertzscher Dipol wieder Wellen der gleichen Wellenlänge aussendet. Für das Dipolmoment gilt:

$$p = \alpha E \quad (2.8)$$

mit der Polarisierbarkeit α . Damit Rayleigh-Streuung auftreten kann müssen die Streuer unregelmäßig verteilt sein, da eine feste Phasenbeziehung zwischen den Streuwellen und der einfallenden Strahlung besteht. Aus der zufälligen Verteilung der Streuer folgt die Inkohärenz des gestreuten Lichts.

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Rayleigh-Streuung, mit V als Gasvolumen, N als Teilchendichte, $n(\lambda)$ als Wellenlängen abhängiger Brechungsindex und θ als Streuwinkel, ergibt sich

$$\sigma(\theta) = \frac{2\pi^2 V}{N\lambda^4} (n^2(\lambda) - 1)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.9)$$

Hierbei ist die rechte Seite der Gleichung die Rayleighsche Streufunktion.

Die Streustrahlung besteht aus einem senkrecht (i_1) und einem parallel (i_2) polarisierten Anteil. i_1 ist proportional zur eins in der zweiten Klammer und i_2 ist proportional zu $\cos^2 \theta$. Damit ist $i_2 = 0$ für $\theta = \pi/2, 3\pi/2$, daraus folgt, dass das Streulicht vollständig polarisiert ist. Demnach ist das Streulicht für $i_1 = i_2$, bei $\theta = 0, \pi$, unpolarisiert.

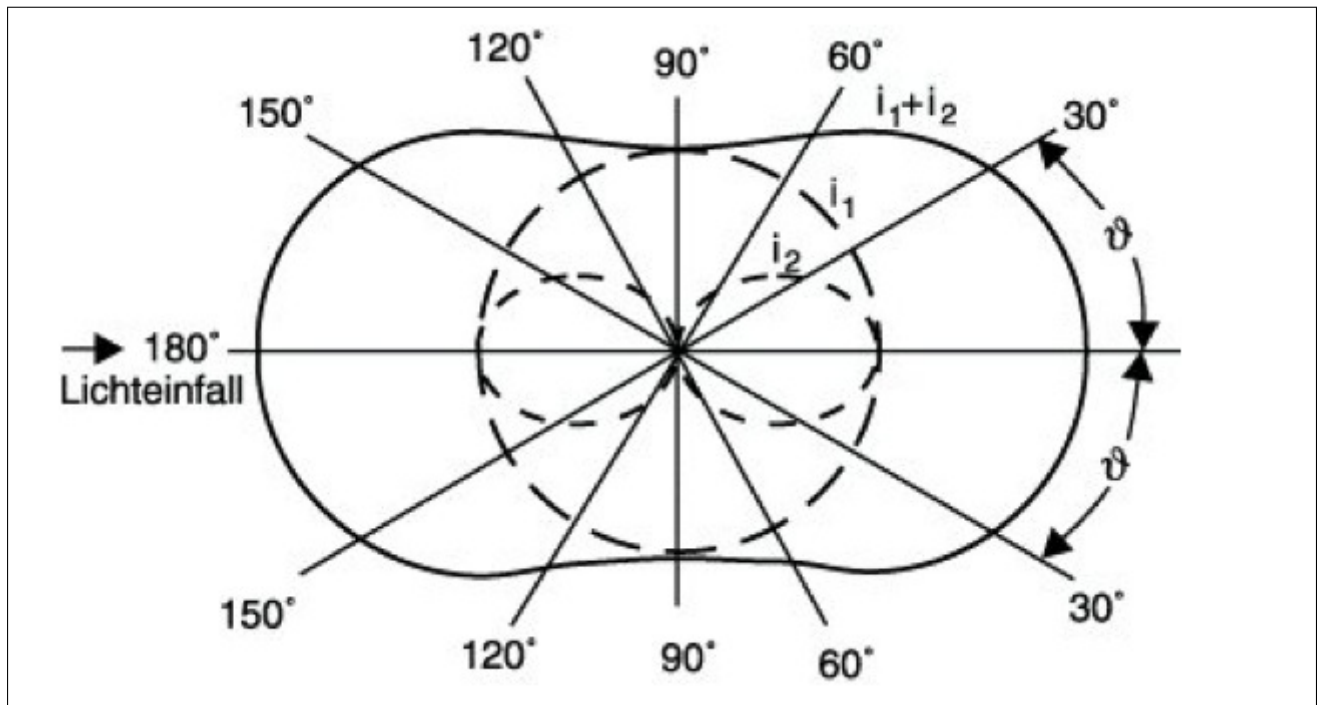


Figure 2.1 Intensitätsdiagramm der beiden Polarisationsrichtungen i_1 und i_2 der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . [3]

Wenn ein unpolarisierter Strahl der Intensität I_0 und der Wellenlänge λ auf ein Molekül trifft, so gilt für die Intensität der gestreuten Strahlung:

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.10)$$

mit der Polarisierbarkeit α , dem Streuwinkel θ und dem Abstand vom Streuer R .

Den totalen Streuquerschnitt erhält man indem man $\sigma(\theta)$ über alle Streurichtungen integriert. Wird dieser durch V dividiert folgt der Rayleighsche Streukoeffizient.

$$b = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} [n^2(\lambda) - 1]^2$$

Da die Streuintensität stark von λ^{-4} abhängt wird blaues Licht ca. 10 mal stärker gebrochen als rotes Licht, was wie am Anfang erwähnt zur Färbung des Himmels führt.

[2] [14] [3]

2.1.3 Raman-Streuung

Bei der Raman-Streuung findet nun ein inelastischer Streuprozess an Molekülen statt. Die Raman-Streuung ist deutlich schwächer als die Rayleigh-Streuung, erlaubt aber auch mehr Rückschlüsse auf die Struktur der streuenden Moleküle. Beim Raman-Effekt hebt ein Photon der Energie $\hbar\omega_0$ ein im Streumolekül gebundenes Elektron vom Anfangszustand E_k in den höheren Zustand E_i . Das dabei gestreute Photon hat nun die Energie $\hbar\omega_s$ und es gilt

$$\Delta E = \hbar(\omega_0 - \omega_s) = E_i - E_k$$

Wird nun monochromatisches Licht auf die Molekülprobe gelenkt, sieht man im Spektrum noch andere Strahlungen, zusätzlich zur elastisch gestreuten Wellenlänge λ_0 , der Rayleigh-Streuung. Die Stokes-Strahlung entsteht auf der langwelligen Seite von λ_0 durch Rotations-Schwingungs-Energiedifferenzen der Moleküle. Des Weiteren entsteht Strahlung auf der kurzwelligen Seite von

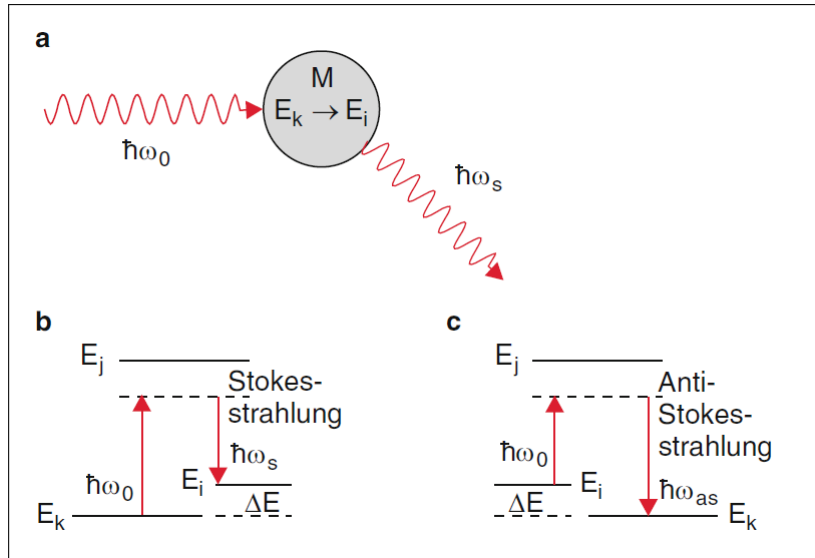


Figure 2.2 a) Streuprozess des Photons an einem Molekül; b) Energieniveaus des Moleküls bei Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung. [5]

λ_0 , wenn die streuenden Moleküle bereits angeregt sind und in den Grundzustand zurückfallen (vgl. Abb. 2.4).

Bei der klassischen Beschreibung des Raman-Effektes überlagert sich das induzierte Dipolmoment der Rayleigh-Streuung aus Gleichung (2.8) mit einem bereits vorhandenen Dipolmoment des Moleküls p_{el}^0 zu

$$p_{el} = p_{el}^0 + \tilde{\alpha}E,$$

$$p_{el} = -e \sum_i r_i + e \sum_k Z_k R_k.$$

Mit r_i als Elektronen- und R_k als Kern-Koordinaten. Die schnelle Elektronenbewegung wird herausgemittelt und die Kern-Auslenkung $Q_k = |R_k - R_k^0|$ für kleine Amplituden als harmonische Schwingung betrachtet $Q_n(t) = Q_{n0} \cdot \cos \omega_n t$. Mit einer Taylorentwicklung und einigen Umformungen folgt

$$p_{el} = p_{el}^0 + \sum_n \left(\frac{\partial p_{el}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos \omega_n t + \tilde{\alpha}(0) E_0 \cos \omega t + \left(\sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos(\omega \pm \omega_n) t \right) \frac{E_0}{2}. \quad (2.11)$$

Der erste Term beinhaltet das intrinsische Dipolmoment des Moleküls während der Anteil des zweiten Terms mit der Molekülschwingung oszilliert. Dieser ist für das Infrarotspektrum verantwortlich. Die letzten beiden Teile geben den Anteil des Dipolmomentes an, der durch die einfallende Welle induziert wird.

Die Stärke des dritten Terms (Rayleigh-Streuung) hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküls gegenüber der Richtung des Wellenvektors E_0 . Die Amplitude der Stokes- ($\omega - \omega_n$) und Anti-Stokes-Streuung ($\omega + \omega_n$) hängt von der Polarisierbarkeit im Verhältnis zur Kernausslenkung ($\partial \alpha_{ij} / \partial Q_n$) ab. Man kann aus der Verschiebung der Stokes- und Anti-Stokes-Linien die Schwingungsfrequenzen des Moleküls bestimmen. Höhere Schwingungsordnungen treten bei genügend hoher Auflösung mit abnehmender Intensität auf. Das Verhältnis von Stokes und Anti-Stokes lässt sich mithilfe der Boltzmann-Verteilung in einer quantenmechanischen Betrachtung bestimmen. Diese liefert das Ergebnis

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\omega - \omega_n)^4}{(\omega + \omega_n)^4} \exp(-\hbar \omega_n / k_B T), \quad (2.12)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Somit kann aus dem Stokes-, Anti-Stokes-Verhältnis die Temperatur der Moleküle bestimmt werden.

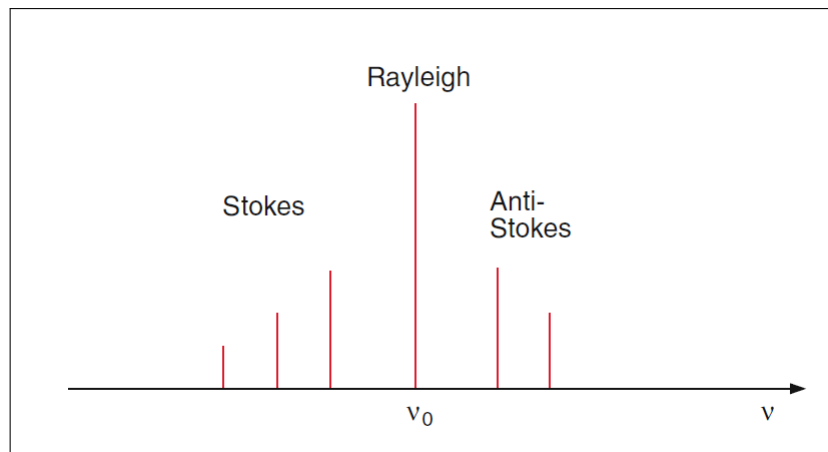


Figure 2.3 Relative Position der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Intensitätsmaxima zueinander, über Frequenz aufgetragen, mit Stokes im niederfrequenten und Anti-Stokes im höher frequenten Bereich. [5]

Des Weiteren verschwindet für homonukleare Moleküle das IR-Spektrum, da $\partial p_{el}/\partial Q_n = 0$, aber das Raman-Spektrum ($\partial \tilde{\alpha}/\partial Q \neq 0$) bleibt erhalten. Aus der Raman-Komponente ($\partial \tilde{\alpha}/\partial Q$) kann man die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Normalkoordinaten bestimmen. Daraus folgen dann wiederum die Ladungsverschiebungen und Rückstellkonstanten der Molekülschwingungen. Vergleicht man IR und Raman-Spektroskopie, so stellt man einige Unterschiede fest. Beim Raman-Effekt wird das Photon nur gestreut, während es bei der IR-Spektroskopie vom Molekül absorbiert wird. Die Vibration des Moleküls ist Raman-Aktiv, wenn sie eine Veränderung in der Polarisierbarkeit bewirkt, daher wird kein permanentes Dipolmoment benötigt. Dagegen heißt eine Vibration IR-Aktiv, wenn sie eine Veränderung im Dipolmoment bewirkt. Außerdem kann bei der IR-Spektroskopie die Probe nicht in Wasser gelöst werden, da Wasser nur eine sehr geringe Durchlässigkeit für IR-Licht hat. Für die Schwingungen der Moleküle gilt: Symmetrische Valenzschwingung, IR-inaktiv/ Raman-aktiv; antisymmetrische Valenzschwingung, IR-aktiv/ Raman-inaktiv; zwei Deformationsschwingungen, IR-aktiv/ Raman-inaktiv.

Über den Depolarisationsgrad der Raman-Linien können Aussagen über die Symmetrie der Schwingungsmoden getroffen werden. Der Depolarisationsgrad ist definiert durch:

$$\rho = \frac{3\gamma'^2}{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2} \quad (2.13)$$

mit α' als isotroper und γ' als anisotroper Anteil. ρ liegt also für die Raman-Linien im Wertebereich: $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$. Für $\rho = 0$ sind die Moleküle vollständig isotrop ($\gamma' = 0$) und die Raman-Linien sind vollständig polarisiert. Für $\rho = \frac{3}{4}$ sind die Moleküle vollständig anisotrop ($\alpha' = 0$) und die Raman-Linien sind vollständig depolarisiert. $\rho < \frac{3}{4}$ nur bei der Existenz von totalsymmetrischen Eigenschwingungen wegen $\alpha'^2 > 0$. Also kann man aus dem Depolarisationsgrad Rückschlüsse auf die Molekülstruktur treffen.

[10] [1]

2.2 Schwingung im Molekül

Moleküle besitzen drei Translations-Freiheitsgrade und drei Rotations-Freiheitsgrade. Zusätzlich hat ein Molekül noch Freiheitsgrade durch Schwingungen der Bindungen zwischen den Atomen. Je nach Bindung und Molekül sind Streckungen und Stauchungen möglich und zudem Schwingungen orthogonal zur Bindungsrichtung. Damit kann eine von der Anzahl der Bindungen und Bindungsart abhängige Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden zu den Translations- und Rotations-Freiheitsgraden

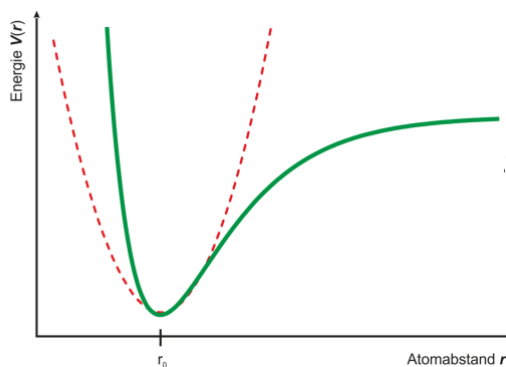


Figure 2.4 Die Energie aufgetragen über dem Atomabstand. Die gestrichelte Linie zeigt den harmonischen und die grüne den anharmonischen Oszillator. [9]

hinzukommen. Die einfachste Schwingung ist der harmonische Oszillator zwischen zwei Atomen. Sei n die Schwingungsquantenzahl, k die Federkonstante, $m_{1/2}$ die Massen der Atome und ω die Kreisfrequenz der Schwingung, dann gilt

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{k(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (2.14)$$

Die Regel für die Schwingungsübergänge lautet $\Delta n = \pm 1$ und der Abstand zwischen den Energieniveaus ist identisch. Für die Frequenz gilt

$$\omega = \sqrt{k/\mu}, \quad (2.15)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Für reale Moleküle muss der harmonische Oszillator angepasst werden, da die Bindungskräfte eine unbegrenzte Dehnung und die Abstoßungskräfte zwischen den Atomen eine unbegrenzte Stauchung verhindern. E in Abhängigkeit von Δr , als Auslenkung vom Gleichgewichtspunkt, wird nun mithilfe der Dissoziationsenergie D und einer molekülspezifischen Konstante a beschrieben.

$$E = D_e[e^{-\alpha\Delta r} - 1]^2 = \hbar\omega(\frac{1}{2} + n) - \alpha\hbar\omega(\frac{1}{2} + n)^2 + \dots \quad (2.16)$$

Den Verlauf des (An)harmonischen Oszillators sieht man in Abb. 2.4. Beim anharmonischen Oszillator sind die Niveaus nicht mehr äquidistant und für die Auswahlregel gilt $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

[9]

2.3 Komponenten des Versuchsaufbaus

Nd:Yag-Laser:

Der in diesem Versuch verwendete Laser besteht aus einem Neodymium (Nd) dotierten Yttrium-Aluminium-Garnet (YAG) Kristall. Der Nd:YAG-Laser ist ein 4-Niveau Diodenlaser, das heißt der Laserkristall wird gleichzeitig als Resonator verwendet, wie es für Diodenlaser typisch ist. Der Laser emittiert eigentlich Licht der Wellenlänge 1064 nm, wird die Wellenlänge mithilfe einer Frequenzverdopplung auf 532 nm verkürzt, um sichtbares grünes Licht zu erhalten.

[8]

Kerbfilter:

Ein Kerbfilter, kann eine Bestimmte Frequenz aus einem Spektrum filtern. In diesem Versuch wird er verwendet um den Rayleigh-Peak zu schwächen, da dieser, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt,

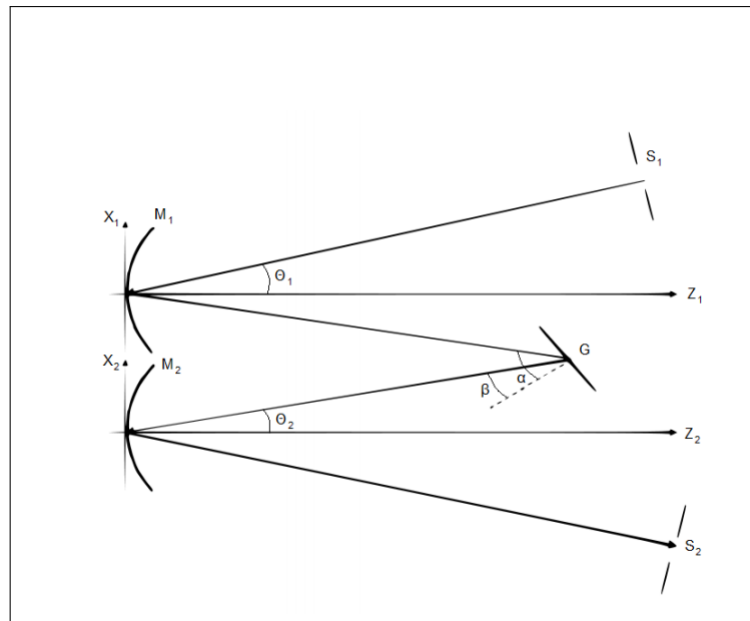


Figure 2.5 Schematische Darstellung eines Czerny-Turner-Monochromators [11].

viel stärker ist als die Raman-Peaks.
[13]

Czerny-Turner Spektrometer:

Da die Fotodioden des CCD-Sensors die Intensität des gesamten Spektrums messen würden und nicht für eine bestimmte Wellenlänge, muss ein Spektrometer eingesetzt werden. In diesem Versuch wird ein Czerny-Turner Spektrometer verwendet um die verschiedene Wellenlängen durchzufahren.

Wird das Czerny-Turner-Spektrometer als Monochromator verwendet, wird es wie in Abb. 2.5 aufgebaut. Der Lichtstrahl tritt durch den Spalt S_1 ein, wird vom Kollimator Spiegel M_1 kollimiert und auf das Gitter G reflektiert. Von dort fällt der Strahl auf den Kameraspiegel M_2 , dieser fokussiert das Spektrum in der Fokalebene. In dieser Ebene steht auch der Austrittsspalt, durch den das Licht nach draußen fällt. Das Gitter kann durch einen Schrittmotor gedreht werden. Damit kann die Intensität in Abhängigkeit der Gitterstellung aufgetragen werden. Die Skala kann über bekannte Wellenlängen kalibriert werden. [11]

Charge coupled Devices (CCD):

Der CCD-Sensor wird am Ende des Spektrometers nach S_2 aufgebaut und misst die Lichtintensität. Das Bauteil ist aus mehreren Fotodioden aufgebaut. Je mehr Dioden desto besser die Bildauflösung und je größer die einzelnen Dioden, desto höher die Lichtempfindlichkeit.

[12]

3 Versuchsdurchführung und -auswertung

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser der Laserklasse 4, welcher auf eine Glasphiole fokussiert ist, welche wiederum die zu untersuchende Probe enthält. Das entstehende Streulicht (nicht der Laserstrahl selbst) wird mit einer Sammellinse auf ein Spektrometer (CCD-Sensor) kollimiert. Hierbei können ein Polarisationsfilter und ein drehbar montierter Kerbfilter zwischengeschaltet werden.

3.1 Vorbereitende Messungen

Zur Auswertung der erfassten Daten sind einige vorbereitende Messungen notwendig. Das Dunkelspektrum muss berücksichtigt, das Spektrometer kalibriert und dessen Linearität überprüft und der Einfluss des Kerbfilters betrachtet werden.

3.1.1 Dunkelspektrum

Durch eine Messung ohne eingeschalteten Laser fällt auf, dass das Spektrometer bereits Signale aufzeichnet, das sogenannte Dunkelspektrum. Dies liegt in diesem Falle nicht am Streulicht anderer Lichtquellen im Raum, wie durch das Ausbleiben von Veränderungen im Signal während dem Ein- und Ausschalten von prominenten Lichtquellen wie der Deckenleuchte leicht bewiesen werden kann. Vielmehr kommt es in der Ladungsträgerzone der Dioden zu spontanen Elektron-Loch-Paar-Bildungen, welche als Photonen registriert werden. Mit dem zur Auswertung verwendeten Programm wird deshalb bei jeder Änderung der Integrationszeit während der Versuche ein neues Dunkelspektrum aufgezeichnet, das heißt mit geblocktem Laserstrahl einmal die Integrationszeit durchlaufen. Dieses Dunkelspektrum subtrahiert das Programm dann von jedem weiteren aufgenommenen Spektrum automatisch, sodass der Untergrund weitgehend bereinigt ist.

3.1.2 Kalibrierung des Spektrometers

Um die Wellenlängen-, bzw. Frequenz-Kalibrierung des Spektrometers zu prüfen und gegebenenfalls zu korrigieren werden zwei Messungen mit in der Literatur hinreichend präzise charakterisierten Lichtquellen durchgeführt. Hierbei ist keine Probe im Strahlengang positioniert. Die aufgezeichneten Spektren einer Quecksilberdampf Lampe und einer Heliumlampe sind in Abb. 3.1 abgebildet. Die charakteristischen Linien treten hier verbreitert in Erscheinung. Es liegen die Dopplerverbreiterung, die Verbreiterung durch die natürliche Linienbreite, sowie die linear mit dem Dampfdruck ansteigende Druckverbreiterung vor. Prominent ist hierbei die Dopplerverbreiterung. Wegen der gaussförmigen Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeit der Gasatome können die verbreiterten Linien zu Bestimmung der Position der Maxima mit Gaussfits approximiert werden. Diese sind ebenfalls in Abb. 3.1 aufgetragen. Die so gemessenen Linienpositionen mitsamt der aus [7] entnommenen Literaturwerte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die bei den experimentellen Werten angegebenen Unsicherheiten sind lediglich die Fehler der Fitparameter. Diese sind natürlich deutlich zu klein, wenn die Messunsicherheiten der verwendeten Geräte selbst noch respektiert werden. Dementsprechend stimmen die gemessenen Wellenlängen der charakteristischen Linien der Lichtquellen, vor Allem unter

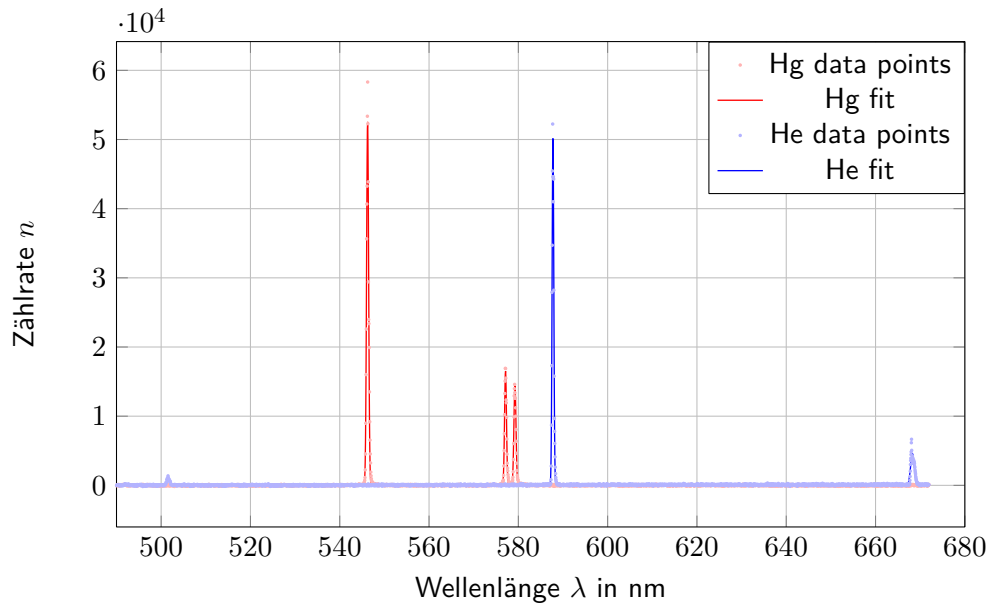


Figure 3.1

Table 3.1 Experimentelle und Literaturwerte ([7]) der charakteristischen Linien der Quecksilberdampfampe und der Heliumlampe zum Prüfen der Kalibrierung des Spektrometers. Für die weitere Interpretation siehe Abschnitt 3.1.2

	Hg				He	
λ_{exp} [nm]	546,075	576,961	579,067	501,569	587,562	667.815
λ_{lit} [nm]	546,237(1)	577,128(2)	579,241(3)	501,572(41)	587,752(01)	668,274(09)

Berücksichtigung der Breite der Gaussglocken, hinreichend präzise mit den Literaturwerten überein. Es müssen an dieser Stelle keine weiteren Korrekturen vorgenommen werden.

Natürlich ist der Nd:YAG-Laser ebenfalls eine geeignet Lichtquelle zur Kalibrierung. Ein Spektrum ohne Streuer wurde aber nicht aufgezeichnet und so soll hier vorab darauf verwiesen werden, dass das Maximum der Rayleigh-Streuung bezüglich der Raman-Verschiebung in allen späteren Messungen auf $\sim 0 \frac{1}{\text{cm}}$ liegt und damit aufgrund der Einstellung des verwendeten Analyseprogramms bei 532 nm. Dies bestätigt wiederum die zuvor gemachte Behauptung, dass das Spektrometer hinreichend präzise für dieses Experiment kalibriert ist.

3.1.3 Linearität des Spektrometers

Das Spektrometer zählt unter Verwendung von Dioden die einfallenden Photonen, welche nach Wellenlänge sortiert sind. Bei zeitlich konstanter Lichtquelle sollte also die Zahl n der registrierten Photonen pro wellenlänge linear zunehmen. Um dies zu überprüfen, sind in Abb. 3.2 die Spektren der Heliumlampe für verschiedene Integrationszeiten aufgetragen, wiederum ohne Probe im Strahlengang. An dieser Stelle ist zu beachten, dass das Spektrometer 16 Bit basiert ist und damit eine Zählrate von $2^{16} \approx 65000$ nicht überschreiten kann.

Die Zählrate der lokalen $\sim 668 \text{ nm}$ -Maxima der Spektren werden mithilfe von *Python* aus den Rohdaten extrahiert, dieses Mal ohne die Verwendung eines Fits. Aufgetragen über den Integrationszeiten ergibt sich, wie erwartet, ein linearer Zusammenhang, wie in Abb. 3.2(b) abgebildet ist.

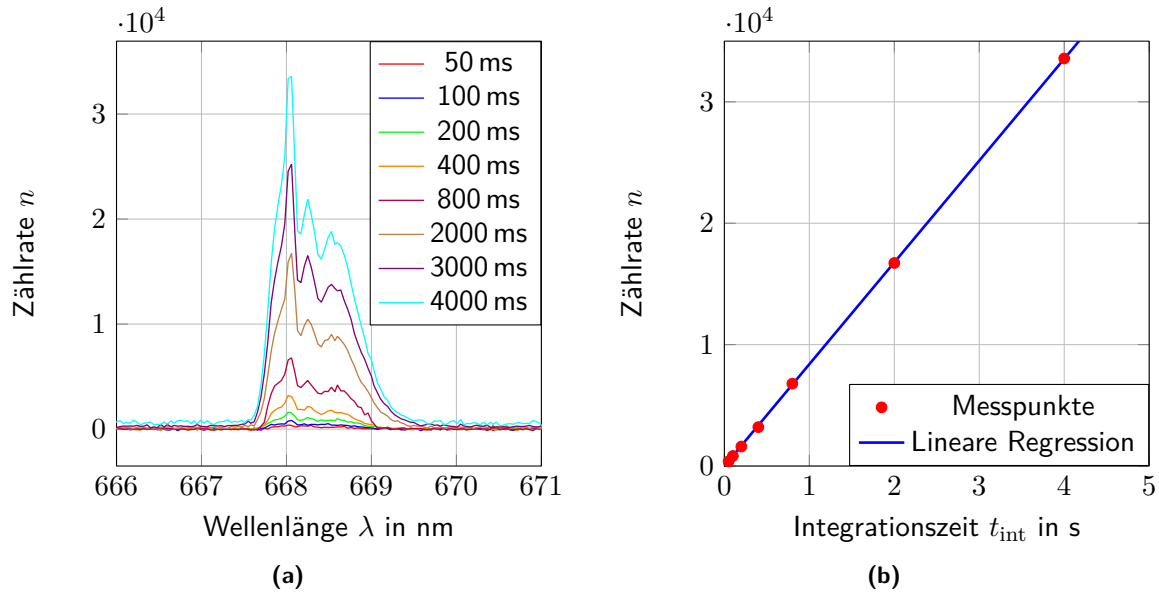


Figure 3.2 (a) Spektren der ~ 668 nm-Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers. (b) Messpunkte der ~ 668 nm-Maxima der Heliumlampen-Spektren bei verschiedenen Integrationszeiten und lineare Regression gemäß Gleichung (3.1). Für weitere Ausführungen siehe Abschnitt 3.1.3

Die Gleichung der linearen Regression durch den Ursprung ist

$$n(t_{\text{int}}) = 8,386(1) \frac{1}{\text{ms}} \cdot t_{\text{int}}. \quad (3.1)$$

Messpunkte und Regression liegen übereinander, was die Linearität des Spektrometers unterhalb der Sättigungsgrenze bestätigt.

3.1.4 Kerbfilter

Um die Breite und Position des Wellenlängenbereichs, welchen der Kerbfilter blockt, zu messen, wird eine Handytaschenlampe als breitbandige Lichtquelle genutzt. Abbildung 3.3 zeigt Spektren des Handys mit und ohne Kerbfilter im Strahlengang. Dabei ist der Kerbfilter in der Nullposition $\varphi = 0$ um 90° gegen den Strahlengang gedreht. Die weiteren Drehwinkel sind als Drehung gegen die Nullposition gemessen und aufgrund der Messung mittels Millimeterpapier stark Messunsicherheitsbehaftet ($\delta\varphi = \pm 1^\circ$). Durch die Drehung des Kerbfilters (Dünnschichtfilter) vergrößert sich die vom Licht zu transmittierende Schichtdicke und damit verschieben sich die geblockten Wellenlängen zu kleineren Werten. Hierbei ist die Verschiebung nach einfacher Geometrie unabhängig von der Drehrichtung. Die Breite des geblockten Wellenlängenintervalls wird in den folgenden Analysen eine Rolle spielen, da neben dem Rayleigh-Maximum auch Raman-Linien unterdrückt werden. Wichtig an dieser Stelle ist, dass Flanken des Bereichs der unterdrückten Wellenlängen in Abb. 3.3 sehr steil sind. So kommt es abseits des offensichtlichen Bereiches zu keinen Intensitätsänderungen der Linien.

3.2 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen

Zunächst soll anhand eines einfachen harmonischen Oszillator Modells zweier Atome die zu erwartenden Raman-Verschiebungen in Abhängigkeit der beteiligten Elemente abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 3.2).

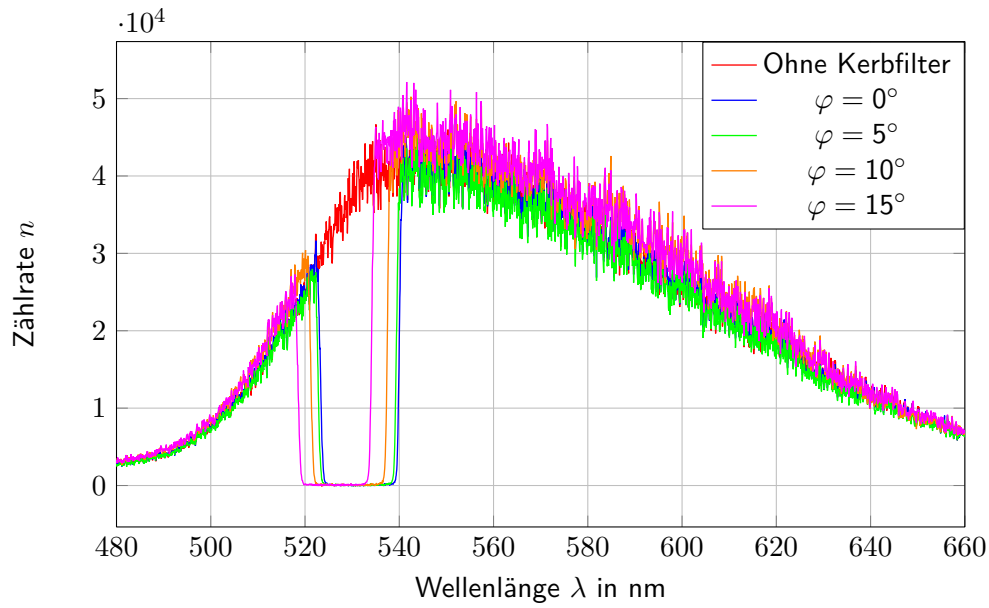


Figure 3.3 Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel φ gedrehten Winkel und ohne Kerbfilter. Relevant ist die Verschiebung des durch den Kerbfilter entstehende Minimum des Transmissionsspektrum und dessen Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen mit größer werdendem φ .

Als Basis der theoretischen Erwartung dient die Streckschwingung einer H-H-Bindung, deren Raman-Verschiebung nach [6] bei

$$\nu_{\text{H-H}} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} = 4160 \frac{1}{\text{cm}},$$

mit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts λ_0 und der Wellenlänge der Raman-Maxima λ , liegt. Mit Gleichung (2.15) ergibt sich die Bindungsenergie des harmonischen Oszillators zu

$$E = \frac{\mu}{2} \omega^2 x_0^2 = \frac{\mu}{2} \left[2\pi c \underbrace{\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)}_{=\nu} \right]^2 x_0^2$$

wobei μ wiederum die reduzierte Masse ist und c die Lichtgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass die Bindungsenergie für andere Atome gleich groß ist, folgt der Zusammenhang

$$\nu_{\text{Atom1-Atom2}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H-H}}}{\mu_{\text{Atom1-Atom2}}}} \cdot \nu_{\text{H-H}}. \quad (3.2)$$

Damit ergeben sich die in Tabelle 3.2 aufgeführten Raman-Verschiebungen für ausgewählte Atombindungen, welche in folgender Analyse relevant sind. Zur Berechnung wurden die in [4] aufgeführten Atommassen verwendet.

Table 3.2 Theoretische Raman-Verschiebung verschiedener Atomkombinationen auf Grundlage des harmonischen Oszillator Modells unter Voraussetzung der H-H-Bindungsenergie. Die Werte wurden mit der Raman-Verschiebung einer H-H-Bindung $\nu_{\text{H-H}} = 4160 \frac{1}{\text{cm}}$ [6] und den in [4] aufgeführten Atommassen nach Gleichung (3.2) berechnet.

	C-H	C-D	C-Cl	C-C	O-H	C-O	N-O
$\Delta\nu$ [nm]	3063	2249	988	1206	3033	1128	1081

3.3 Chlormethane

In diesem Abschnitt werden die Spektren der betrachteten Chlormethane analysiert. Ziel ist die Zuordnung der auftretenden Raman-Linien zu den Molekülschwingungen. Weiter wird bei Austausch eines oder mehrerer Atome in einem Molekül vorherzusagen. Dies geschieht mithilfe des eingeführten harmonischen Oszillator Modells.

Die Messungen wurden mit Kerbfilter im Strahlengang des Streulichtes zur Unterdrückung des Rayleigh-Maximums und zusätzlich dem Polarisationsfilter zur Determinierung des Polarisationsgrades der Raman-Linien durchgeführt.

3.3.1 Tetrachlormethan

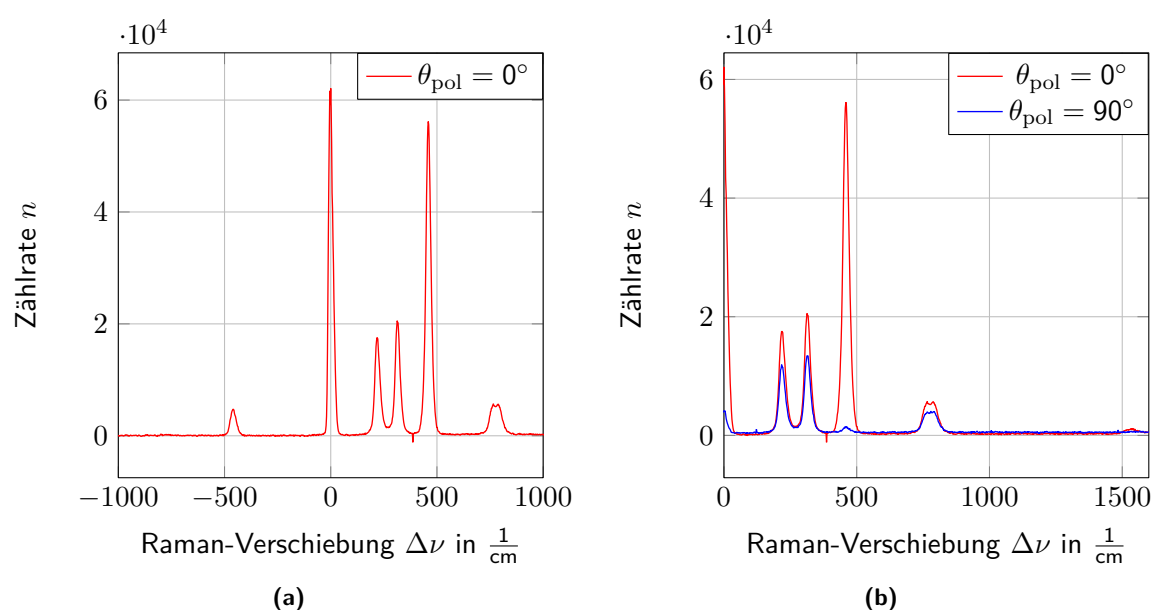


Figure 3.4 Spektren der CCl₄-Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und in der dazu orthogonalen Position. (a) zeigt nur das Spektrum mit Polarisationsfilter in der Nullstellung für negative und positive Werte der Raman-Verschiebung. (b) vergleicht lediglich den positiven Teil der Raman-Verschiebung-Achse mit Polarisationsfilter in beiden Stellungen.

Abbildung 3.4 zeigt das Spektrum der Tetrachlormethan-Probe (CCl₄) mit eingesetztem Polarisationsfilter. Der Winkel θ_{pol} gibt hierbei den Drehwinkel des Polarisationsfilter an, wobei $\theta = 0^\circ$ die Nullpolarisationsstellung bezeichnet. Bei letzter Einstellung sind alle Raman-Maxima sichtbar, polarisierte zu symmetrischen Schwingungen gehörige und depolarisierte. Weiter liegt der Kerbfilter im Strahlengang um das prominente Maximum der Rayleigh-Streuung zu schwächen. Da der Wellenlängenbereich, welcher durch den Kerbfilter unterdrückt wird, recht breit ist (vgl. Abschnitt 3.1.4), verschwinden hierdurch auch einige der Raman-Maxima auf der linken Seite (negative Raman-Verschiebung) des Rayleigh-Maximums. Da die Stokes- und Anti-Stokes-Maxima aber symmetrisch um das Rayleigh-Maximum verteilt liegen, reicht es für die Charakterisierung der Raman-Linien eine Seite zu betrachten.

Abbildung 3.4(b) zeigt nun den positiven Bereich der Raman-Verschiebung der CCl₄-Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und der um 90° gedrehten Stellung. Insgesamt sind für die Nullpolarisationsstellung sechs oder sieben Raman-Maxima zu erkennen. An dieser Stelle ist noch unklar, ob das Maximum des Signals bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$ zu einem einzelnen Singulett oder zwei dicht beieinanderliegenden Linien (im Abstand $\Delta\nu \approx 20 \frac{1}{\text{cm}}$) eines Dupletts gehört.

Nun lässt sich aufgrund der in Abschnitt 3.2 berechneten theoretischen Raman-Verschiebung von

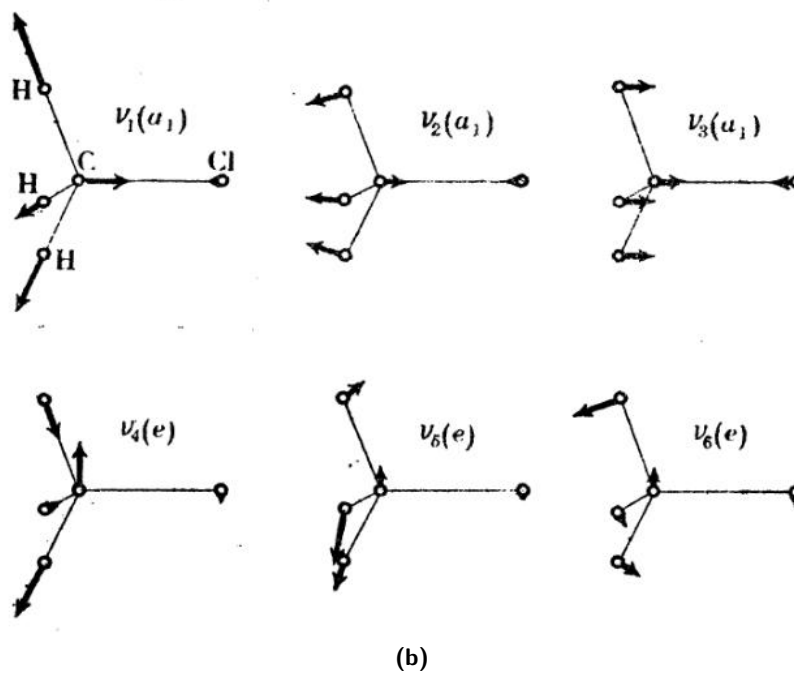
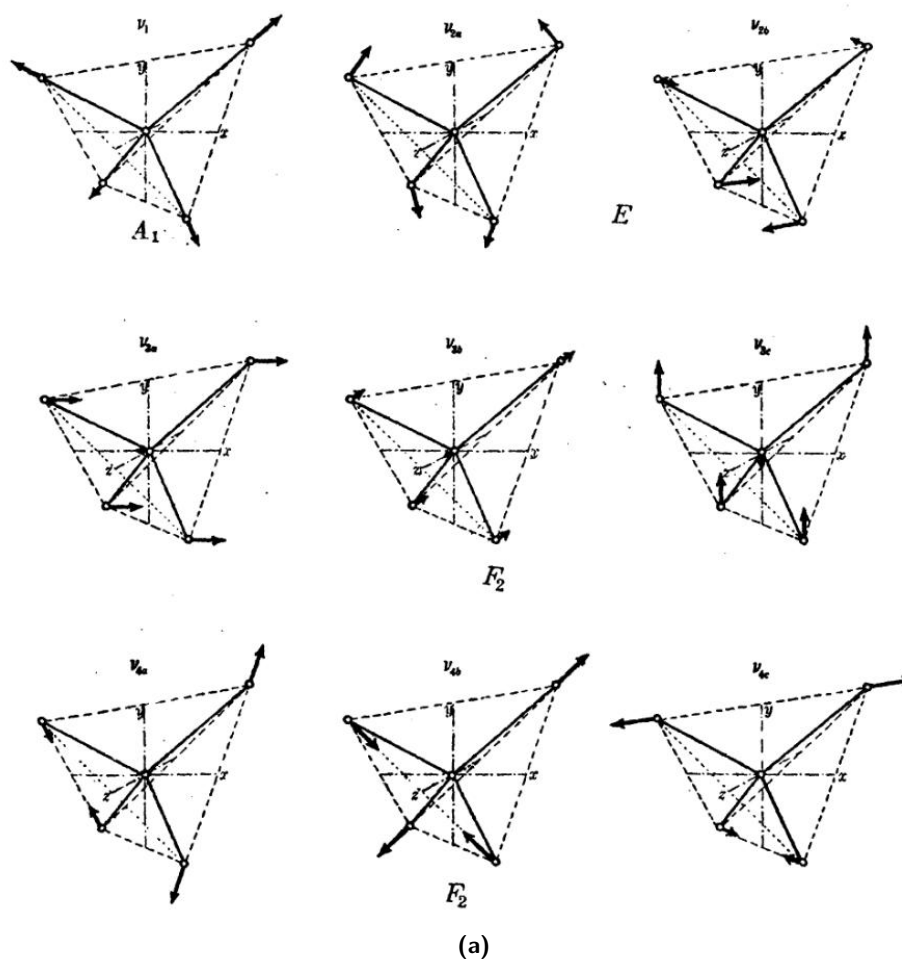


Figure 3.5 Mögliche Schwingungen eines tetraedischen Moleküls. (a) zeigt die Schwingungen für ein XY_4 -Molekül, (b) die eines CH_3Cl -Moleküls. Offenbar sind die Schwingungen der zweiten Zeile in (a) energetisch entartet (vgl. Abschnitt 3.3.1). [6]

988 $\frac{1}{\text{cm}}$ für eine einfache C-Cl-Bindung das Maximum bei $\sim 1533 \frac{1}{\text{cm}}$ als Fundamentalschwingung ausschließen (bei allen anderen Schwingungen sind mehr Atome oder schwere Atome beteiligt). Damit verbleiben noch vier oder fünf Maxima.

Bei Betrachtung des Spektrum mit $\theta = 90^\circ$ fällt auf, dass nur das Maximum bei $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ polarisiert, die zugehörige Schwingung also symmetrisch ist, während alle anderen depolarisiert sind.

Abbildung 3.5(a) zeigt die möglichen Schwingungen eines XY_4 -Moleküls (X, Y seien Elemente). Offensichtlich sind drei Schwingungen in der zweiten, bzw. dritte Zeile mit Drehungen und Spiegelungen an Ebenen ineinander überführbar. Das heißt, die Schwingungen sind dreifach entartet. Weil auch die Schwingungen ν_{2j} , $j \in \{a, b\}$, zweifach entartet sind, erwartet man insgesamt vier Fundamentalschwingungen. Die einzige symmetrische Schwingung ist die Schwingung ν_1 , welche somit dem fast vollständig polarisierten Maximum bei $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ zugeordnet werden kann.

Weiter lässt sich die Streckschwingung eines C-Cl-Paares als Superposition der ν_{3i} , $i \in \{a, b, c\}$ darstellen. Für die Streckschwingung wurde in Abschnitt 3.2 eine Raman-Verschiebung von $\nu_{\text{C-Cl}} = 988 \frac{1}{\text{cm}}$ abgeschätzt. Aufgrund des für die Abschätzung verwendeten vereinfachten Modells lässt sich hiermit die Zuordnung des Maximums bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$ zu den entarteten ν_{3i} Schwingungen aus Abb. 3.5(a), trotz der großen Abweichung von über $200 \frac{1}{\text{cm}}$, rechtfertigen. Schließlich wechselwirken bei der Überlagerung der Schwingungen mehr als nur die beiden für die Streckschwingung betrachteten Atome.

Die verbleibenden beiden Schwingungen können an dieser Stelle noch nicht zugeordnet werden.

3.3.2 Chloroform und Deuteriochloroform

Abbildung 3.5(b) zeigt die möglichen Schwingungen eines CH_3Cl -Moleküls. Aufgrund der gleichen Anordnung der Atome sind die Schwingungen für die hier untersuchten CHCl_3 - und CDCl_3 -Moleküle die gleichen. Die erste Zeile (ν_1 , ν_2 , ν_3) enthält symmetrische Schwingungen.

In Abb. 3.6(a) sind die Spektren von CCl_4 und CHCl_3 mit Polarisationsfilter in Nullposition zu sehen. Zunächst fällt auf, dass CHCl_3 eine zusätzliche Raman-Linie bei $\sim 3020 \frac{1}{\text{cm}}$ aufweist. Dieses kann mittels der in Abschnitt 3.2 durchgeführten Abschätzung der Streckschwingung der C-H-Bindung zugeordnet werden. Ein Blick auf Abb. 3.6(c) verrät, dass das Maximum fast vollständig polarisiert ist und deshalb der Schwingung ν_3 aus Abb. 3.5(b) zugeordnet wird.

Weiter bleibt das bei CCl_4 bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$ beobachtete Maximum, leicht verschoben zu $\sim 668 \frac{1}{\text{cm}}$, erhalten. Auch dieses ist fast vollständig polarisiert. Damit gehört das Maximum zu einer symmetrischen Schwingung.

Nun ist nach Abschnitt 3.3.1 klar, dass das Maximum bei $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ des CCl_4 -Spektrums zur symmetrischen Schwingung ν_1 aus Abb. 3.5(a) gehört. Durch das Ersetzen eines Cl-Atoms durch ein H-Atom verringert sich nun im Modell eines harmonischen Oszillators (an dieser Stelle mit mehr als zwei beteiligten Atomen) die relative Masse der beteiligten schwingenden Atome zum Kleineren und damit der Wurzel-Vorfaktor aus Gleichung (3.2) zum Größeren. Auch wenn die Formel nur für einen Oszillator mit zwei Schwingern gilt, lässt sich hiermit die Erwartung begründen, dass die Raman-Verschiebung dieser symmetrischen Schwingung beim CHCl_3 -Molekül (und auch beim CDCl_3 -Molekül) größer ist, als beim CCl_4 -Molekül. Damit lässt sich das polarisierte Maximum bei $\sim 668 \frac{1}{\text{cm}}$ der Schwingung ν_1 aus Abb. 3.5(b) zuordnen.

Hiermit verbleibt nur noch eine symmetrische Schwingung im CHCl_3 -Spektrum (bei $\sim 366 \frac{1}{\text{cm}}$), welche durch das Ausschlussverfahren als Schwingung ν_2 aus Abb. 3.5(b) identifiziert werden kann.

Die beiden depolarisierten Maxima bei $\sim 1208 \frac{1}{\text{cm}}$ und $\sim 218 \frac{1}{\text{cm}}$ können nur auf die nicht-symmetrischen Schwingungen eingeschränkt werden.

Die Erwartung, dass die energetisch entarteten Schwingungen des CCl_4 -Moleküls durch das Ersetzen eines Cl-Atoms durch ein H-Atom aufgehoben würde, ist nur eingeschränkt erfüllt worden. Es ist ein zusätzliches Maximum zu beobachten, jedoch wären eigentlich noch mehr zu erwarten. Vermutlich sind diese von anderen Raman-Linien überlagert, sodass die zusätzlichen Linien mit dem

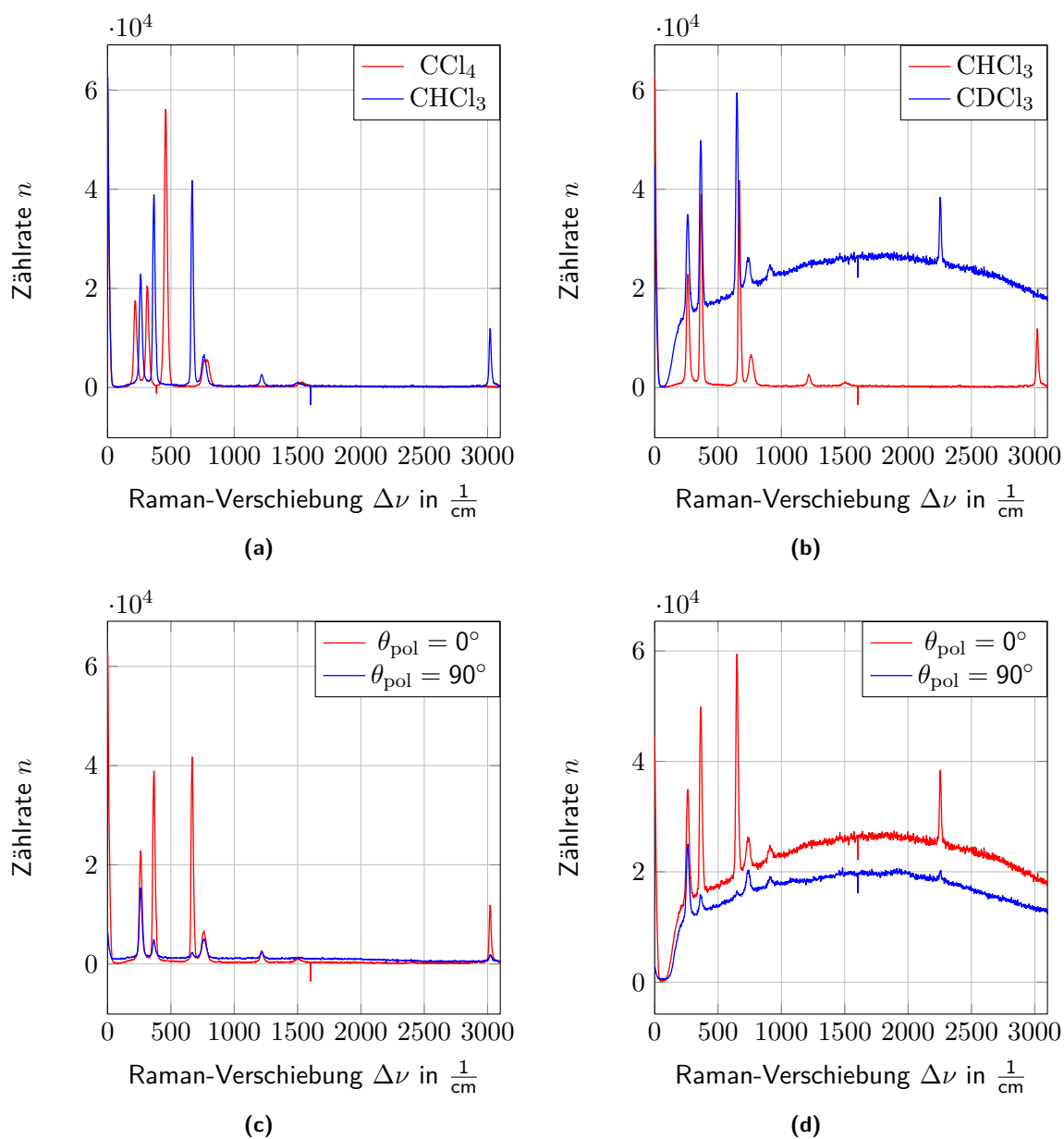


Figure 3.6 Spektren zur Analyse von CHCl_3 und CDCl_3 . (a) vergleicht das in Abschnitt 3.3.1 analysierte Spektrum von CCl_4 mit dem von CHCl_3 , (b) vergleicht CHCl_3 und CDCl_3 , alle Messungen mit Polarisationsfilter in Nullstellung. (c) und (d) dienen der Determinierung der Symmetrie der Schwingungen von CHCl_3 und CDCl_3 jeweils durch Vergleich der Spektren mit Polarisationsfilterwinkel $\theta = 0^\circ, 90^\circ$.

Versuchsaufbau nicht aufgelöst werden können.

Table 3.3 Zuordnung der Maxima der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 zu den zugehörigen Molekülschwingungen. Die Herleitung der Zuordnung ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, die Bezeichnungen der Schwingungen aus Abb. 3.5 entnommen.

CHCl_3			CHCl_3		
$\Delta\nu$ [$\frac{1}{\text{cm}}$]	Schwingung	Symmetrisch	$\Delta\nu$ [$\frac{1}{\text{cm}}$]	Schwingung	Symmetrisch
218	ν_4/ν_5	nein	218	ν_4/ν_5	nein
366	ν_2	ja	366	ν_2	ja
668	ν_1	ja	649	ν_1	ja
760	ν_4/ν_5	nein	740	ν_4/ν_5	nein
1208	ν_6	nein	902	ν_6	nein
3020	ν_3	ja	2249	ν_3	ja

Abbildung 3.6(d) zeigt den Vergleich der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 bei Polarisationsfilter in Nullstellung. Das beim CHCl_3 -Molekül der C-H-Streckschwingung zugeordnete Maximum wird beim CDCl_3 -Molekül durch ein Maximum an der Stelle $\sim 2249 \frac{1}{\text{cm}}$ ersetzt. Dies stimmt mit der für die C-D-Streckschwingung abgeschätzte Raman-Verschiebung überein und kann wegen der Symmetrie der zugehörigen Schwingung (vgl. Abb. 3.6(d)), wie auch die C-H-Streckschwingung, der Schwingung ν_3 aus Abb. 3.5(b) zugeordnet werden. Die auftretende Verschiebung durch Ersetzen eines Wasserstoff-Atoms durch ein Isotop des Wasserstoff-Atoms nennt man *Isotopen-Verschiebung*.

Die drei Maxima bei den kleinsten Raman-Verschiebungen sind bei beiden Spektren unverschoben. Dies zeigt, dass bei den zugehörigen Schwingungen das H- bzw. D-Atom eine vernachlässigbare Rolle spielen. Damit wird zunächst das Maximum bei $\sim 366 \frac{1}{\text{cm}}$, in Einklang mit der vorherigen Zuordnung, als Schwingung ν_2 identifiziert. Weiter erfüllen die Schwingungen ν_4 und ν_5 das Kriterium der prominenten Unabhängigkeit vom H-, bzw. D-Atom, womit die zu nicht-symmetrischen Schwingungen gehörenden Maxima von CHCl_3 , bzw. CDCl_3 bei $\sim 1208 \frac{1}{\text{cm}}$, bzw. $\sim 902 \frac{1}{\text{cm}}$ der Schwingung ν_6 zugeordnet werden können.

Die Maxima des CDCl_3 Spektrums bei $\sim 649 \frac{1}{\text{cm}}$ und $\sim 739 \frac{1}{\text{cm}}$ werden analog zum CHCl_3 -Molekül ν_1 und einer der verbleibenden beiden Schwingungen der zweiten Zeile von Abb. 3.5(b) zugeordnet. Auffällig hierbei ist die Verschiebung um $\sim 10 \frac{1}{\text{cm}}$ zu einer kleineren Raman-Verschiebung durch das Ersetzen des H- mit einem D-Atom. Dieses Phänomen ist Teil der oben eingeführten *Isotopen-Verschiebung*.

Die gesamte Zuordnung der Maxima der beiden Moleküle ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

3.3.3 Dichlormethan

Zunächst wird das Spektrum von Dichlormethan (CH_2Cl_2) mit Polarisationsfilter in Nullstellung mit dem Spektrum von CHCl_3 verglichen (vgl. Abb. 3.7(a)). Offenbar spaltet das Maximum der C-H-Streckschwingung bei $\sim 3020 \frac{1}{\text{cm}}$ zu zwei Maxima auf. Eines davon, das prominente, ist weiterhin fast vollständig polarisiert, das andere ist teilweise depolarisiert (vgl. Abb. 3.7(b)). Das polarisierte Maximum lässt sich hiermit der symmetrischen Schwingung ν_1 , das depolarisiert der zur CCl_2 -Ebene antisymmetrischen Schwingung ν_6 in Abb. 3.7(c) zuordnen.

Weiter erscheint bei $\sim 2830 \frac{1}{\text{cm}}$ ein bisher nicht beobachtetes vollständig polarisiertes Maximum. Die restlichen Maxima im Bereich der Raman-Verschiebung $\Delta\nu < 1500 \frac{1}{\text{cm}}$ erscheinen verschoben. Sichtbar ist, dass die C-Cl-Streckschwingung bei $\sim 705 \frac{1}{\text{cm}}$ weiter als fast vollständig polarisiertes Maximum bestehen bleibt (ν_3 in Abb. 3.7(c)). Da Streckschwingungen hochenergetischer als Biegeschwingungen sind, kann so geschlossen werden, dass die C-Cl₂-Vibrationen bei niedrigeren Raman-Verschiebungen zu finden sein müssen. Jedoch bleibt nur ein teilweise depolarisiertes Maximum bei $\sim 282 \frac{1}{\text{cm}}$ im aufgenommenen Spektrum, während zwei Vibrationen zu zuzuordnen sind.

3.4 Kohlenstoffringe

Die Messungen der Kohlenstoffringe erfolgten analog zu denen der Chlormethane.

Die Molekülstrukturen der untersuchten Kohlenstoffringe Benzol (C₆H₆), Cyclohexan (C₆H₁₂) und Nitrobenzol (C₆H₅NO₂) sind in Abb. 3.8 dargestellt. Der bei jedem der Moleküle auftretenden innere Kohlenstoffring lässt eine starke Raman-Linie bei entsprechend der C-C-Streckschwingung bei $1206 \frac{1}{\text{cm}}$ (vgl. Abschnitt 3.2) erwarten. Weiter enthalten alle Moleküle mindestens fünf C-H-Bindungen, sodass außerdem deren Streckschwingung als Maximum in den Spektren bei 3063 percm (vgl. Abschnitt 3.2) zu erwarten ist.

Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 3.8 abgebildet. Sowohl für C₆H₆, als auch für C₆H₅NO₂ sind die Raman-Linie der C-H-Streckschwingung an erwarteter Stelle zu finden. Lediglich beim C₆H₁₂-Molekül treten anstelle der einzelnen Linie zwei, zu etwas kleineren Raman-Verschiebungen verschobene, Maxima auf. Mit einem Abstand von $\Delta\Delta\nu \approx 80 \frac{1}{\text{cm}}$ sind diese gerade noch auflösbar und können als die beiden Streckschwingungen der CH₂-Moleküle identifiziert werden.

Da die C-H-Streckschwingung symmetrisch ist, muss das Maximum stark polarisiert sein. Entsprechend werden die Maxima des Benzolrings bei $\sim 994 \frac{1}{\text{cm}}$, des Cyclohexanrings bei $\sim 801 \frac{1}{\text{cm}}$ und des Nitrobenzolrings bei $\sim 1003 \frac{1}{\text{cm}}$ dieser Schwingung zugeordnet. Bei letzter ist nicht auszuschließen, dass einer der anderen Maxima in diesem Bereich der Raman-Verschiebung der Richtige ist, da alle größtenteils polarisiert sind. Jedoch ist die Molekularstruktur der von Benzol so ähnlich, dass eine äquivalente Raman-Verschiebung zu erwarten ist. Die zugeordnete Streckschwingung wird als Streckung des Rings bezeichnet, da sich bei gleichphasigem Schwingen der C-C-Bindungen der Durchmesser des Rings ändert.

Abbildung 3.8 zeigt die Spektren der Kohlenstoffringe Benzol (C₆H₆), Cyclohexan (C₆H₁₂) und Nitrobenzol (C₆H₅NO₂).

3.5 Temperaturbestimmung von kristallinem Schwefel

Ab hier ist der Polarisationsgrad der Raman-Linien nicht mehr von Interesse, weshalb alle folgenden Messungen mit Polarisationsfilter in Nullstellung durchgeführt wurden.

Durch das Verhältnis der Zählraten von Stokes- und Anti-Stokes-Maximum der prominenten Eigenschwingung von Schwefel soll hier die Temperatur des kristallinen Schwefels bestimmt werden. Dazu werden die Maxima bei $\sim \pm 470 \frac{1}{\text{cm}}$ des in Abb. 3.9 betrachtet. Aufgrund der Breite der Maxima und des Umstandes, dass das Rayleigh-Maximum nicht genau auf $\nu = 0 \frac{1}{\text{cm}}$ liegt, wird ein Fehler von

$$\delta\nu = \pm 10 \frac{1}{\text{cm}}$$

angenommen.

Das Umformen von Gleichung (2.12) nach der Temperatur T ergibt unter Verwendung von

$$\omega_n = 2\pi c \Delta\nu_{\text{Stokes}}$$

und der Kreisfrequenz der Laserstrahlung

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_L},$$

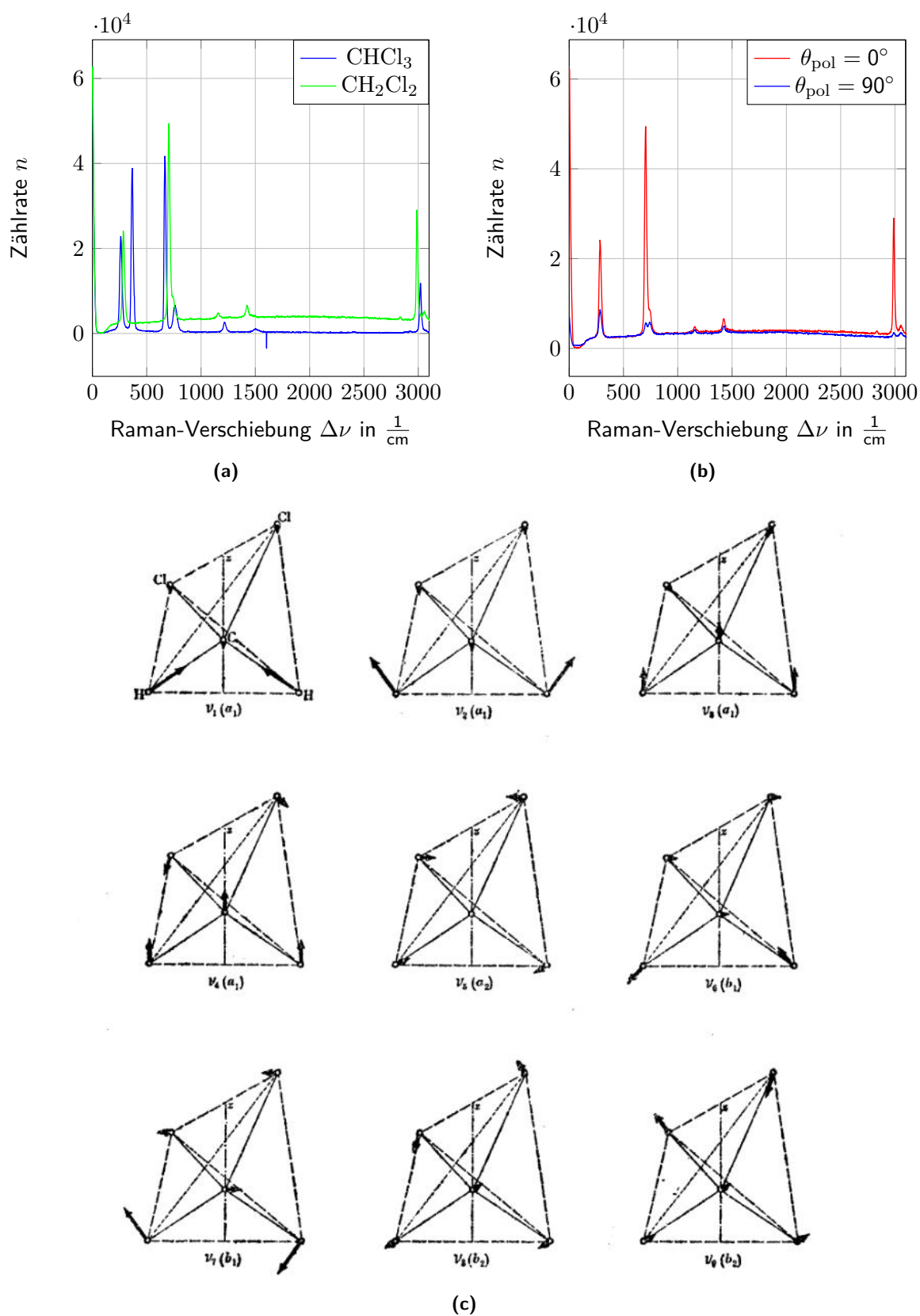


Figure 3.7 (a) Aufgezeichnete Spektren von CH_2Cl_2 im Vergleich mit CHCl_3 , jeweils mit Polarisationsfilter in Nullstellung. (b) Spektren von CH_2Cl_2 mit Winkel des Polarisationsfilter $\theta = 0^\circ, 90^\circ$. (c) Mögliche Schwingungen des CH_2Cl_2 -Moleküls. [6]

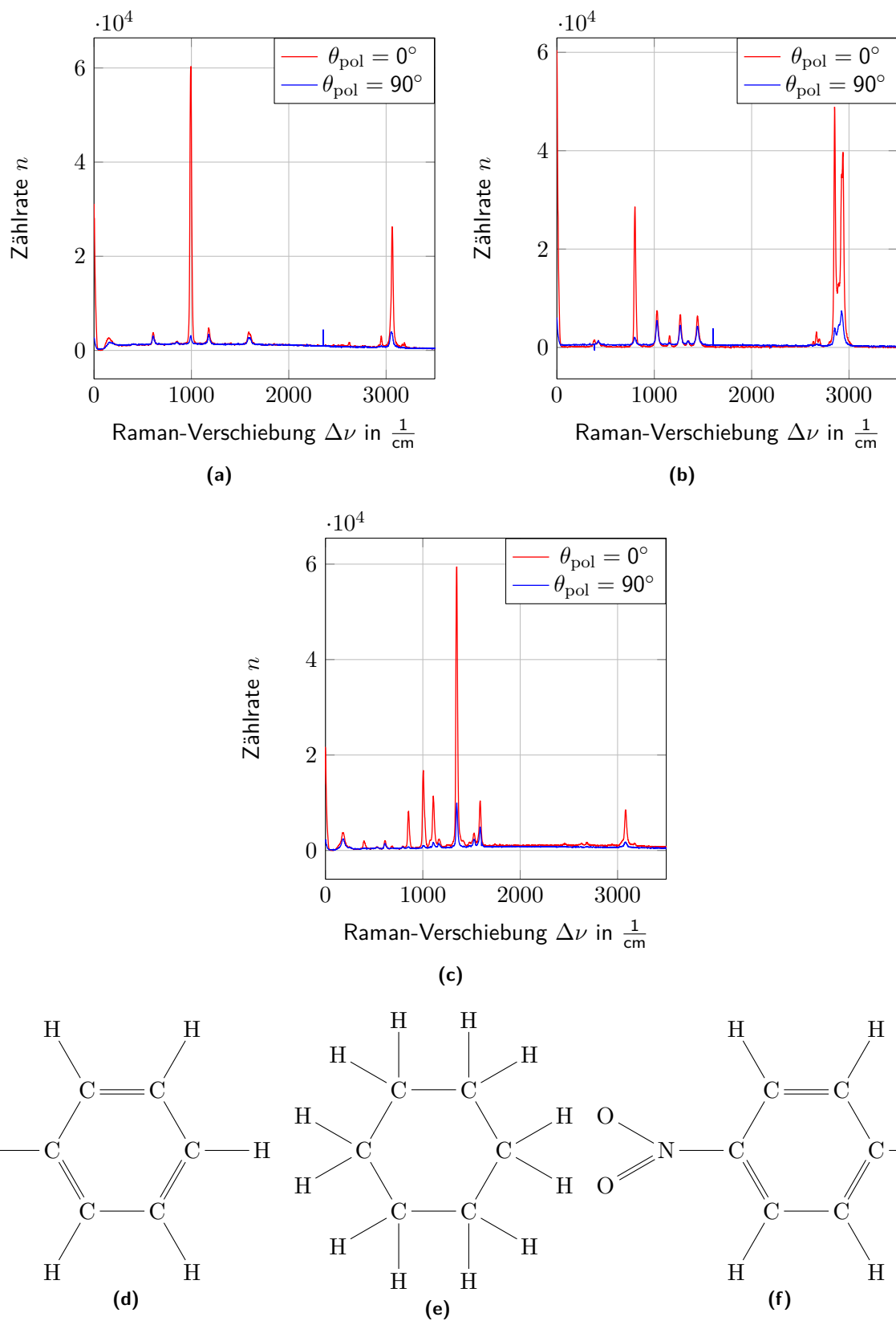


Figure 3.8 Spektren der Kohlenstoffwasserstoff-Ringe (a) C_6H_6 ((d)), (b) C_6H_{12} ((e)), (c) $C_6H_5NO_2$ ((f)).

mit $\lambda_L = 532 \text{ nm}$, gerade

$$T = \frac{h\Delta\nu c}{k_B \ln \left[\frac{N_{\text{Stokes}}}{N_{\text{Anti-Stokes}}} \left(\frac{\frac{1}{\lambda_L} - \Delta\nu_{\text{Stokes}}}{\frac{1}{\lambda_L} + \Delta\nu_{\text{Stokes}}} \right)^4 \right]} = 21 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann-Konstante und

$$N_{\text{Stokes}} = \int_{\Delta\nu=450}^{\Delta\nu=500} \Delta n(\Delta\nu') d\Delta\nu',$$

$$N_{\text{Anti-Stokes}} = \int_{\Delta\nu=-500}^{\Delta\nu=-450} \Delta n(\Delta\nu') d\Delta\nu'.$$

Während eine Änderung des Zählratenverhältnisses von $\pm 10\%$ mit einer Temperaturänderung von $\Delta T \approx 13^\circ\text{C}$ einhergeht, ändert eine 10 %-ige Änderung der Raman-Verschiebung die Temperatur bereits um $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$. Die entsprechende Änderung der Wellenlänge des Lasers ändert die Temperatur lediglich um $\Delta T \approx 3^\circ\text{C}$.

Aufgrund der Symmetrie von Anti-Stokes- und Stokes- Maximum ist die mögliche Verschiebung der Raman-Linie jedoch sehr beschränkt. Es ist wegen der Abweichung von $\Delta\nu < 4 \frac{1}{\text{cm}}$ mit einer maximalen Temperaturänderung von $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ zu rechnen.

Da das Verhältnis der Zählraten mittels Integrationen über die Breite der Maxima berechnet wurde, ist der zu erwartende Fehler ebenfalls gering. Damit sind die Messunsicherheiten an dieser Stelle als gering anzunehmen (sie sollten wenige $^\circ\text{C}$ nicht überschreiten).

Das Ergebnis stimmt außerdem mit der Raumtemperatur, welche erfahrungsgemäß in den Räumlichkeiten bei ungefähr $T_{\text{Raum}} = 22^\circ\text{C}$ liegt, überein.

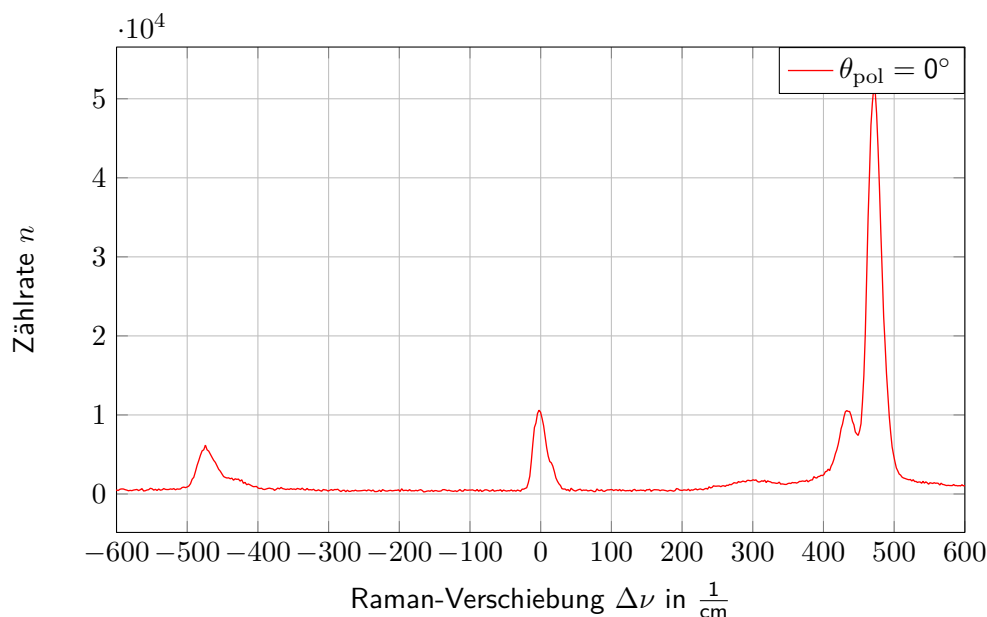


Figure 3.9 Spektrum von kristallinem Schwefel. Wichtig für die Auswertung sind die Zählraten der prominenten Stokes- und Anti-Stokes-Maxima.

3.6 Bestimmung eines Ethanol-Wasser-Mischungsverhältnisses

Zur Bestimmung einer unbekannten Konzentration c_{Ethanol} in einer Ethanol-Wasser-Mischung werden zunächst die Spektren von purem Ethanol bzw. Wasser mit dem Spektrum der fraglichen Probe verglichen. Das Verhältnis der Höhe der Maxima führt zu einer Abschätzung der Konzentration auf

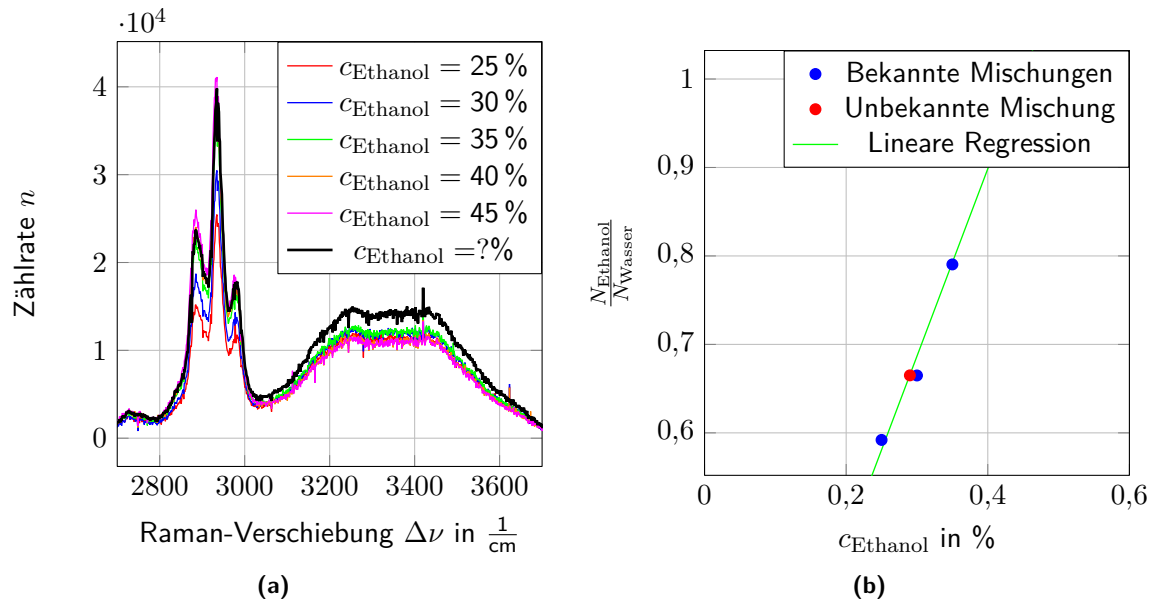


Figure 3.10 Spektren von Ethanol-Wasser-Mischungen mit bekannten Ethanol-Konzentrationen c_{Ethanol} und einer Mischung unbekannter Konzentration, sowie lineare Regression des Zählratenverhältnisses von Ethanol und Wasser Maximum der verschiedenen Proben. (a) Spektren der verschiedenen Mischungen. Offenbar fällt die Konzentration der unbekannten Mischung in den Rahmen der bekannten. (b) Lineare Regression der Zählratenverhältnisse von Ethanol und Wasser Maximum für die verschiedenen Proben zur Einordnung der unbekannten Mischung (Korrektur der Ethanolkonzentration bereits berücksichtigt, vgl. Abschnitt 3.6).

$c_{\text{Ethanol}} \approx 40\%$. Da aufgrund der verschiedenen Dichten von Ethanol und Wasser das Verhältnis der Höhe der Maxima nicht linear verläuft, werden nun mehrere Mischungen bekannter Konzentration zwischen 25 % und 55 % vermessen. Hierbei muss beachtet werden, dass das verwendete Ethanol als Industriethanol einige Prozent Wasser enthält. Aufgrund der üblichen Handelsprodukte ist der Wassergehalt hier mit $c_{\text{Wasser}} = 5\%$ abgeschätzt.

Wie schon in Abschnitt 3.5, sind die Zählraten $N_{\text{Ethanol/Wasser}}$ mit einem Integral berechnet. Für das Maximum von Ethanol wurden die Integrationsgrenzen $2850 \frac{1}{\text{cm}}$ und $3000 \frac{1}{\text{cm}}$ gewählt, für das Maximum von Wasser $3200 \frac{1}{\text{cm}}$ und $3450 \frac{1}{\text{cm}}$.

Die so erhaltenen Messpunkte sind inklusive der Korrektur der Ethanolkonzentration in Abb. 3.10(b) abgebildet. Hierbei wurden die Messpunkte für $c_{\text{Ethanol}} = 50\%, 55\%$ weggelassen, da diese durch Messfehler Zählratenverhältnisse von $\sim 0,1$ erbringen. Dies sind physikalisch auszuschließen.

$$c_{\text{Ethanol}} = 29\%$$

ergibt sich durch Lösen der linearen Regression

$$\frac{N_{\text{Ethanol}}}{N_{\text{Wasser}}} = 0,051\,26(484)\% + 2,1181(135)\% \cdot c_{\text{Ethanol}}$$

an der Stelle $\frac{N_{\text{Ethanol}}}{N_{\text{Wasser}}} = 0,6654$. Da die Fehler der Regressionsparameter viel zu gering sind, um die Messunsicherheiten des Experiments wiederzuspiegeln, wurde hier auf eine Fehlerfortpflanzung verzichtet. Eine Variation des Zählratenverhältnisses $\frac{N_{\text{Ethanol}}}{N_{\text{Wasser}}}$ führt zu einer Abweichung von $\sim \pm 3\%$, während eine mögliche Abweichung des angenommenen Wasseranteils im Ethanol sich im Ergebnis kaum bemerkbar macht. Der Abweichung von den anfänglich angenommenen 40 % könnte die Nichtlinearität von Zählratenverhältnis und Ethanolkonzentration zugrunde liegen.

3.7 Fazit

Bei allen Messungen konnten die prominenten charakteristischen Merkmale der Spektren der Moleküle beobachtet werden. Weiter wurden lediglich simple Molekülstrukturen betrachtet. Trotzdem war die Zuordnung der Maxima in den Spektren zu den Schwingungen der Moleküle anhand der Raman-Spektroskopie schwierig und nicht immer eindeutig. Dies liegt nicht zuletzt an der Linienbreite der Maxima. Vor Allem durch Dopplerverbreiterung eng beieinanderliegender Maxima waren ebenjene nicht auflösbar, so lag der engste aufgelöste Abstand während des Experiments bei $80 \frac{1}{\text{cm}}$. Durch eine dopplerfreie Messung könnte das Auflösungsvermögen des Experiments signifikant verbessert werden.

Dank der Abschätzung, welche durch das Modell des harmonischen Oszillators für Streckschwingungen möglich war, konnten aber die auftretenden Streckschwingungen zweier Nachbaratome in den Molekülen fast immer zugeordnet werden. Die Zuordnung war lediglich bei vielen dicht nebeneinander liegenden Maxima und Atomen, die mit dem Atompaar in Wechselwirkung standen und dadurch für eine Verschiebung sorgten, nicht eindeutig.

Bibliography

- [1] Chempedia Autoren. *Molekülschwingungen*. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/molekuelenschwingungen.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/schwspek/mol_spek/ir3_1/dreiatomlinear_m19ht0300.vscml.html.
- [2] cosmos-indirekt Autoren. *Rayleigh-Streuung*. URL: <https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Rayleigh-Streuung>.
- [3] Spektrum Autoren. *Raleigh-Streuung*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/optik/rayleigh-streuung/2774>.
- [4] Schwab D.J. Tsai J.J. Coursey J.S. and R.A Dragoset. Atomic Weights and Isotopic Compositions (ver. 4.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/Comp> [2018, Decembre 02]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- [5] Wolfgang Demtröder. "Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper". In: ed. by Wolfgang Demtröder. Springer Spektrum, 2015.
- [6] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Ed. by Gerhard Herzberg. D. Van Nostrand Company, Inc, 1956.
- [7] A. Kramida et al. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov> [2018, November 28]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- [8] W. Luhs. *Diode pumped Nd:YAG Laser*. MEOS GmbH. 1992.
- [9] Dr. Christian Merten. *Schwingungsspektroskopie*. 2018. URL: http://www.ruhr-uni-bochum.de/chirality/mam/content/2_infrarot_teil1.pdf.
- [10] Dr. Mehboob Peeran. *Comparison of Raman and IR Spectroscopy*. URL: <http://www.chemvista.org/ramanIR4.html>.
- [11] Daniel P. Sablowski. *Grundlagen des Czerny-Turner Spektrometers*. 2015.
- [12] Wikipedia. *CCD-Sensor* — *Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*. [Online; Stand 23. November 2018]. 2018. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=CCD-Sensor&oldid=180762731>.
- [13] Wikipedia. *Kerbfilter* — *Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*. [Online; Stand 23. November 2018]. 2018. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kerbfilter&oldid=179875493>.
- [14] Wikipedia. *Rayleigh scattering* — *Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*. [Online; Stand 23. November 2018]. 2018. URL: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=CCD-Sensor&oldid=180762731>.