

# Contents

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>II</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>2</b>
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
<b>3 Versuchsdurchführung und -auswertung</b>	<b>9</b>
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 . . . . .	10
3.2 Probenanalyse . . . . .	11
3.2.1 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen . . . . .	11
3.2.2 Tetrachlormethan . . . . .	12
3.2.3 Chloroform und Deuteriochloroform . . . . .	13
<b>Bibliographie</b>	<b>17</b>

## List of Figures

2.1	Intensitätsdiagramm der beiden Polarisationsrichtungen $i_1$ und $i_2$ der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Streuwinkels $\theta$ . [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 $\sim 668$ nm-Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers.	11
3.3	Messpunkte der $\sim 668$ nm-Maxima der Heliumlampen-Spektren bei verschiedenen Integrationszeiten (vgl. Abb. 3.2) und lineare Regression.	12
3.4	Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel $\varphi$ gedrehten Winkel und ohne Kerbfilter.	13
3.5	Spektrum der $\text{CCl}_4$ -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung.	14
3.6	Spektren der $\text{CCl}_4$ -Probe mit Polarisationsfilter in Nullstellung $\theta = 0^\circ$ und im Drehwinkel $\theta = 90^\circ$ .	14
3.7	Mögliche Schwingungen eines tetraedischen $\text{XY}_4$ -Moleküls.	15
3.8	Spektren von $\text{CHCl}_3$ (a) und $\text{CDCl}_3$ (b) mit Polarisationsfilter in Nullstellung und um $90^\circ$ gedrehtem Filter.	16

## 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

# **1 Einleitung**

Mithilfe des *Raman-Effekts* kann zum Beispiel die Struktur von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen analysiert werden. Neben dieser Anwendung in der Chemie und Biologie findet der *Raman-Effekt* auch in der Biomedizin, sowie der Biotechnologie und Pharmazie seine Anwendung.

## 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  $\lambda_0$  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  $\phi$  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  $\lambda_0$ , so sieht man dass das Verhältnis der  $h\nu_0$  zur Ruheenergie des Elektrons  $m_0c^2$  dem Verhältnis  $\lambda_c/\lambda_0$  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  $\lambda_S$  und  $\phi$ , bei bekanntem  $m_0$ ,  $\lambda_c$  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:

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

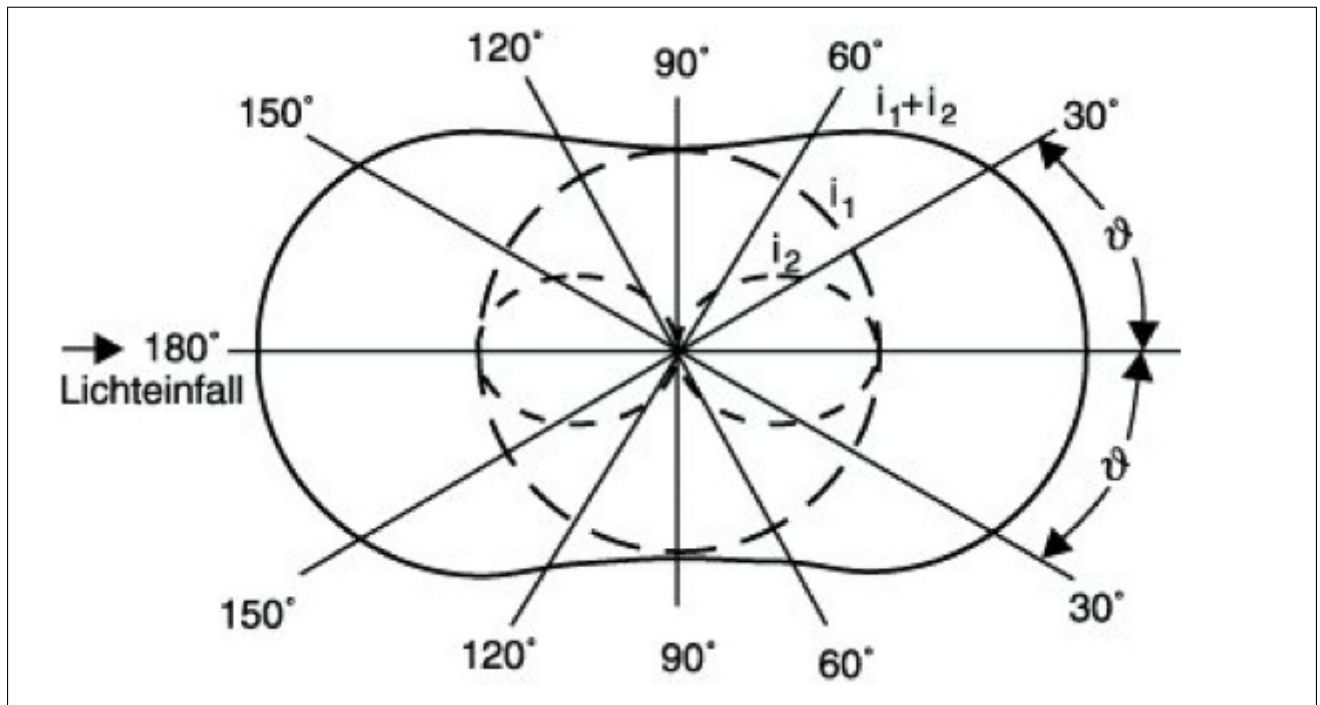
mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Damit Rayleigh-Streuung auftreten kann müssen die Streuer unregelmäßig verteilt sein, da eine feste Phasenbeziehung zwischen den Streuwellen und der einfallenden Strahlung besteht. Aus der zufälligen Verteilung der Streuer folgt die Inkohärenz des gestreuten Lichts.

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Rayleigh-Streuung, mit  $V$  als Gasvolumen,  $N$  als Teilchendichte,  $n(\lambda)$  als Wellenlängen abhängiger Brechungsindex und  $\theta$  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  $\theta$ . [3]

Wenn ein unpolarisierter Strahl der Intensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda$  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  $\alpha$ , dem Streuwinkel  $\theta$  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  $\lambda^{-4}$  abhängt wird blaues Licht ca. 10 mal stärker gebrochen als rotes Licht, was wie am Anfang erwähnt zur Färbung des Himmels führt.

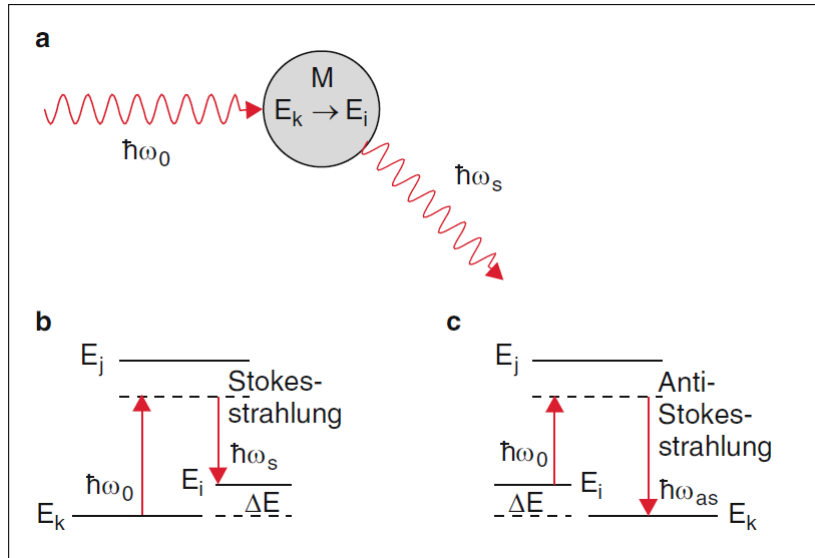
[2] [14] [3]

### 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  $\lambda_0$ , der Rayleigh-Streuung. Die Stokes-Strahlung entsteht auf der langwelligen Seite von  $\lambda_0$  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]

$\lambda_0$ , 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

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

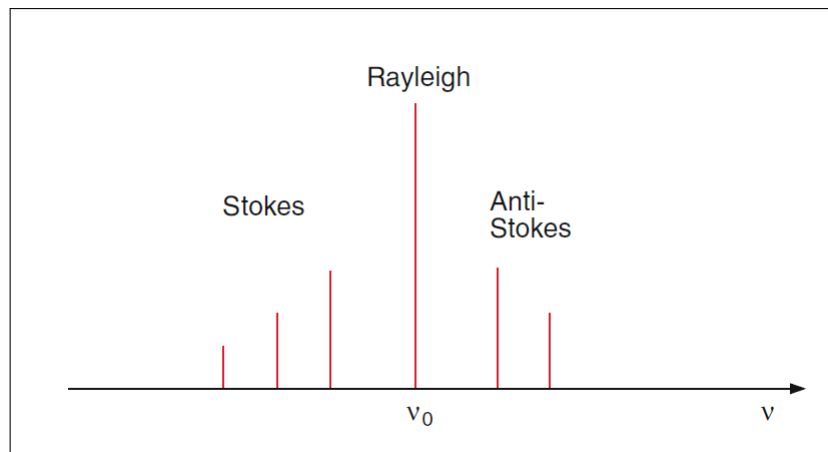
Der erste Term beinhaltet das intrinsische Dipolmoment des Moleküls während der Anteil des zweiten Terms mit der Molekülschwingung oszilliert. Dieser ist für das Infrarotspektrum verantwortlich. Die letzten beiden Teile geben den Anteil des Dipolmomentes an, der durch die einfallende Welle induziert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

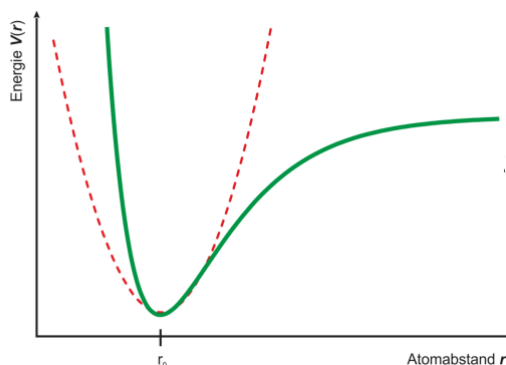
$$\rho = \frac{3\gamma'^2}{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2} \quad (2.13)$$

mit  $\alpha'$  als isotroper und  $\gamma'$  als anisotroper Anteil.  $\rho$  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  $\omega$  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  $\Delta r$ , als Auslenkung vom Gleichgewichtspunkt, wird nun mithilfe der Dissoziationsenergie  $D$  und einer molekülspezifischen Konstante  $\alpha$  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

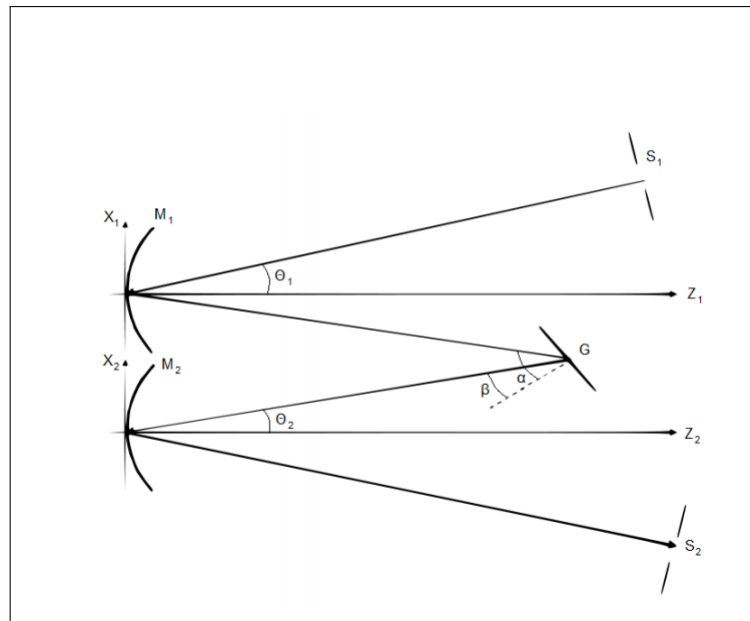
### Nd:Yag-Laser:

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**

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Schritte der Versuchsdurchführung und die jeweilige Analyse parallel beschrieben.

### **3.1 Vorbereitende Messungen**

#### **3.1.1 Dunkelspektrum**

Das Spektrometer zeichnet auch ohne Einschalten des Lasers bereits Signale auf. 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 zu 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. 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 Unsicherheiten aufgrund der Messunsicherheiten der verwendeten Geräte selbst noch respektiert werden. Dementsprechend stimmen die gemessenen Wellenlängen der charakteristischen Linien der Lichtquellen, vor Allem unter Berücksichtigung der Breite der Gaussglocken, hinreichend präzise mit den Literaturwerten überein, um keine weiteren Korrekturen vornehmen zu müssen.

Natürlich ist der Nd:YAG-Laser. 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.

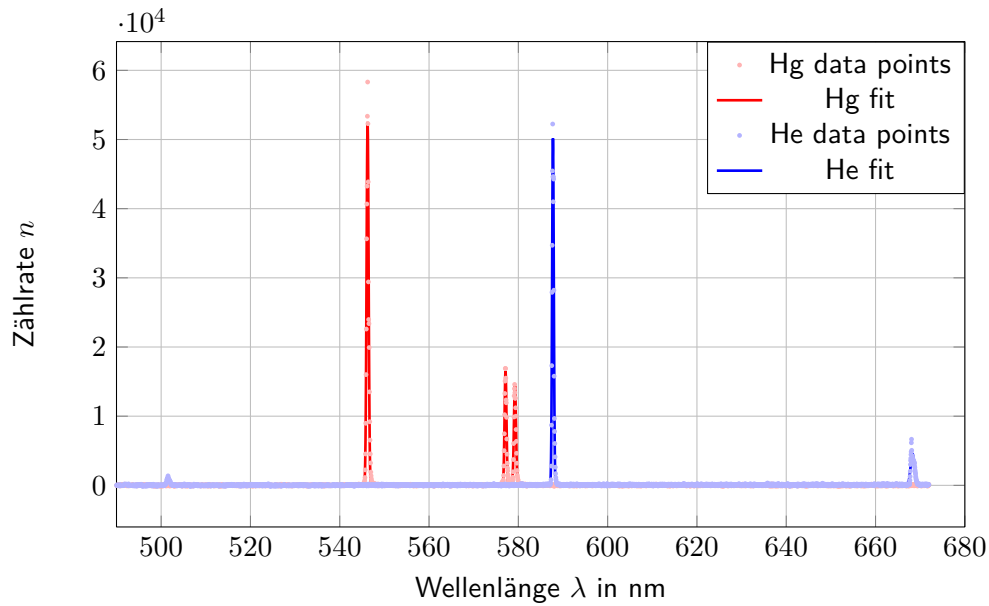


Figure 3.1

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

### 3.1.3 Linearität des Spektrometers

Das Spektrometer zählt unter Verwendung von Dioden die, nach Wellenlänge sortierten, einfallenden Photon. 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. 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.

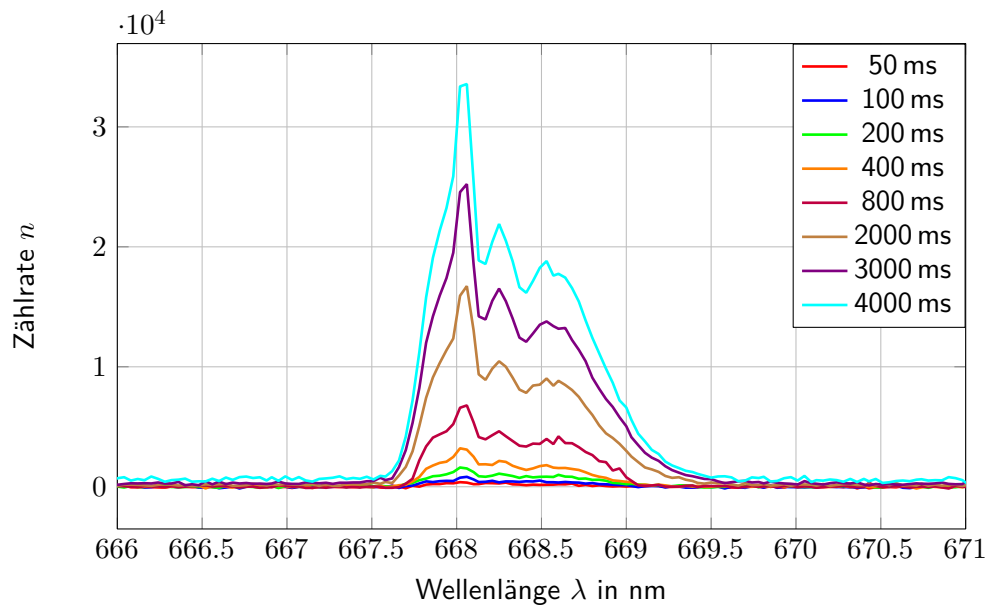
Die Zählrate der lokalen  $\sim 668$  nm-Maxima der Spektren werden mithilfe von *Python* aus den Rohdaten extrahiert, dieses Mal ohne die Verwendung eines Fits. Aufgetragen über den Integrationszeiten ergibt sich, wie erwartet, ein linearer Zusammenhang, wie in Abb. 3.3 abgebildet ist. Die Gleichung 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 3.4 zeigt Spektren des Handys mit und ohne Kerbfilter im Strahlengang. Dabei ist der Kerbfilter in der Nullposition  $\varphi = 0$  um  $90^\circ$  gegen den Strahlengang gedreht. Die weiteren Drehwinkel sind als Drehung gegen



**Figure 3.2** Spektren der  $\approx 668\text{ nm}$ -Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers. Für weitere Ausführungen siehe Abschnitt 3.1.3

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.

## 3.2 Probenanalyse

In diesem Abschnitt sollen die Spektren der gemessenen Proben analysiert werden und damit Rückschlüsse auf die auftretenden Molekülschwingungen gezogen werden. Hierzu werden zunächst anhand eines einfachen harmonischen Oszillator Modells zweier Atome die zu erwartenden Raman-Verschiebungen in Abhängigkeit der beteiligten Elemente bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Im Anschluss folgt die Betrachtung der aufgezeichneten Spektren und die Zuordnung derer Maxima zu Molekülschwingungen.

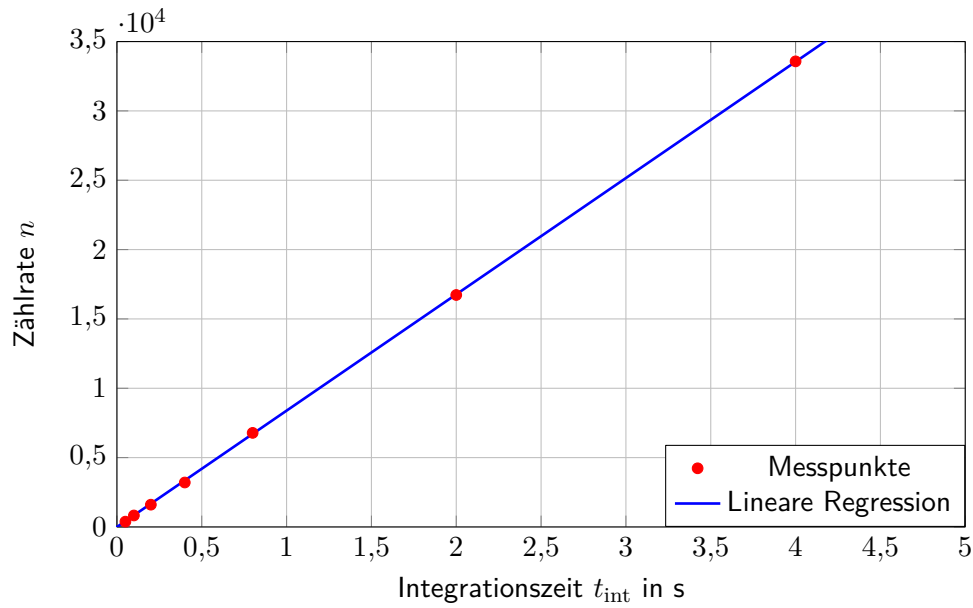
### 3.2.1 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen

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 eingestrahnten Lichts  $\lambda_0$  und der Wellenlänge der Raman-Maxima  $\lambda$ , liegt. Mit Gleichung (2.15) ergibt sich die Bindungsenergie des harmonischen Oszillators zu

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



**Figure 3.3** Messpunkte der  $\sim 668\text{ nm}$ -Maxima der Heliumlampen-Spektren bei verschiedenen Integrationszeiten und lineare Regression gemäß Gleichung (3.1).

**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

wobei  $\mu$  wie zuvor die reduzierte Masse ist und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass die Bindungsenergie für andere Atome gleich groß ist, folgt der Zusammenhang

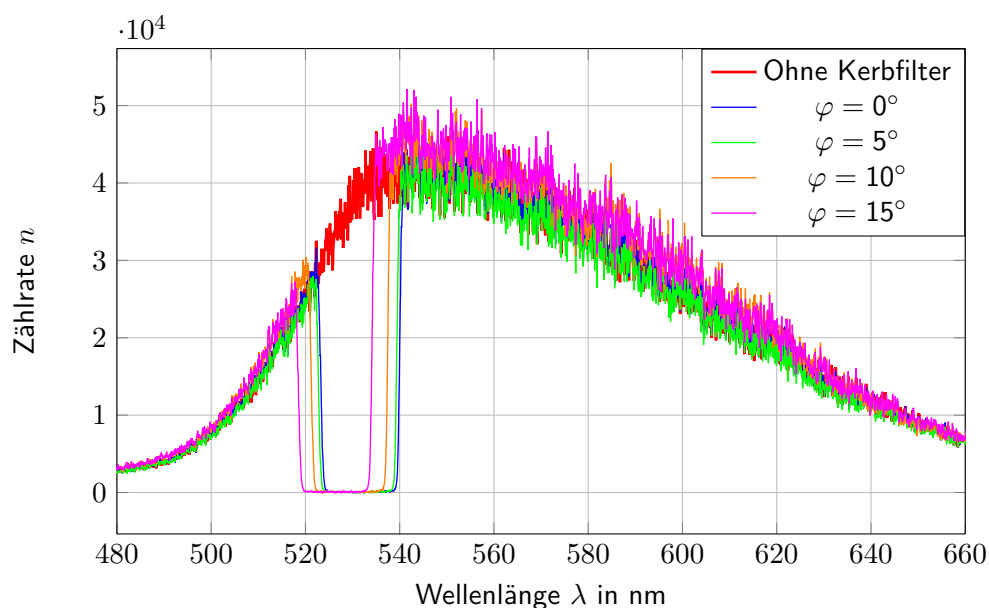
$$\nu_{\text{Atom1-Atom2}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H-H}}}{\mu_{\text{Atom1-Atom2}}}} \cdot \nu_{\text{H-H}}. \quad (3.2)$$

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

### 3.2.2 Tetrachlormethan

Abbildung 3.5 zeigt das Spektrum der Tetrachlormethan-Probe ( $\text{CCl}_4$ ) mit eingesetztem Polarisationsfilter. Der Winkel  $\theta_{\text{pol}}$  gibt hierbei den Drehwinkel des Polarisationsfilter an, wobei  $\theta = 0^\circ$  die Nullpolarisationsstellung bezeichnet. Bei letzter Einstellung sind alle Raman-Maxima sichtbar, symmetrische und nicht-symmetrische. 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 die 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 3.6 zeigt nun den positiven Bereich der Raman-Verschiebung der  $\text{CCl}_4$ -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und der um  $90^\circ$  gedrehten Stellung. Insgesamt sind für die Nullpo-



**Figure 3.4** Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel  $\varphi$  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  $\varphi$ .

larisationsstellung 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 eines Dupletts gehört.

Nun lässt sich aufgrund der in Abschnitt 3.2.1 berechneten theoretischen Raman-Verschiebung von  $988 \frac{1}{\text{cm}}$  für eine einfache C-Cl-Bindung das Maximum bei  $\sim 1533 \frac{1}{\text{cm}}$  als Fundamentalschwingung ausschließen. Damit verbleiben noch vier oder fünf Maxima.

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

Abbildung 3.7 zeigt die möglichen Schwingungen eines  $\text{XY}_4$ -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 und es sind insgesamt vier Fundamentalschwingungen zu erwarten. Die einzige symmetrische Schwingung ist die Schwingung  $\nu_1$ , welche somit dem Maximum bei  $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$  zugeordnet werden kann.

Weiter lässt sich die Streckschwingung eines C-Cl-Paares als Superposition der  $\nu_{3i}$ ,  $i \in \{a, b, c\}$  darstellen. Für die Streckschwingung wurde in Abschnitt 3.2.1 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  $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$  zur den entarteten  $\nu_{3i}$  Schwingungen aus Abb. 3.7, trotz der großen Abweichung von über  $200 \frac{1}{\text{cm}}$ , rechtfertigen. Schließlich liegt wechselwirken bei der Überlagerung der Schwingungen mehr als nur die beiden für die Streckschwingung betrachteten Atome.

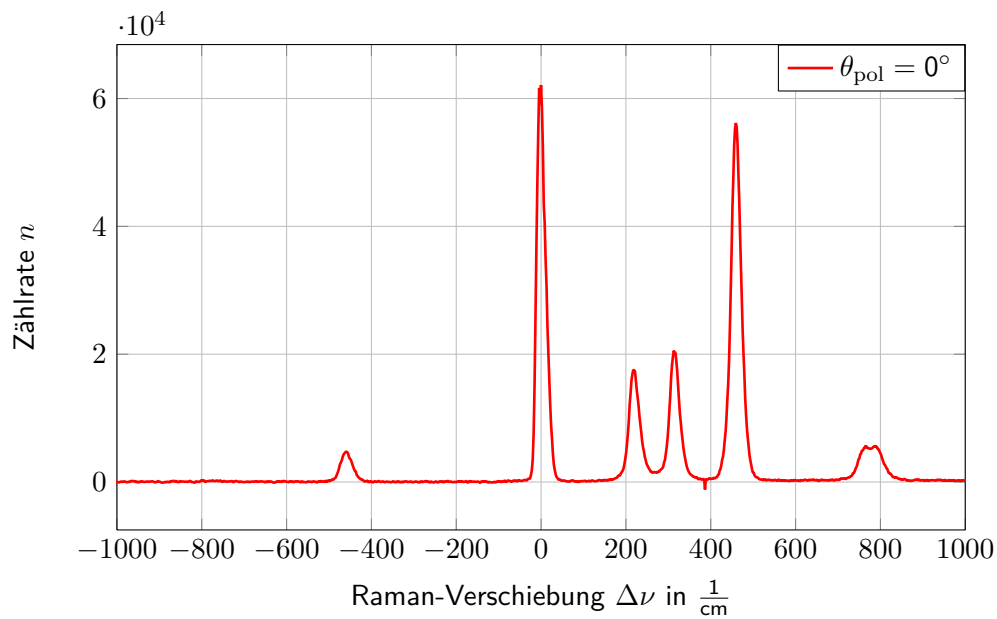
Die verbleibenden beiden Schwingungen können an dieser Stelle noch nicht zugeordnet werden.

### 3.2.3 Chloroform und Deuteriochloroform

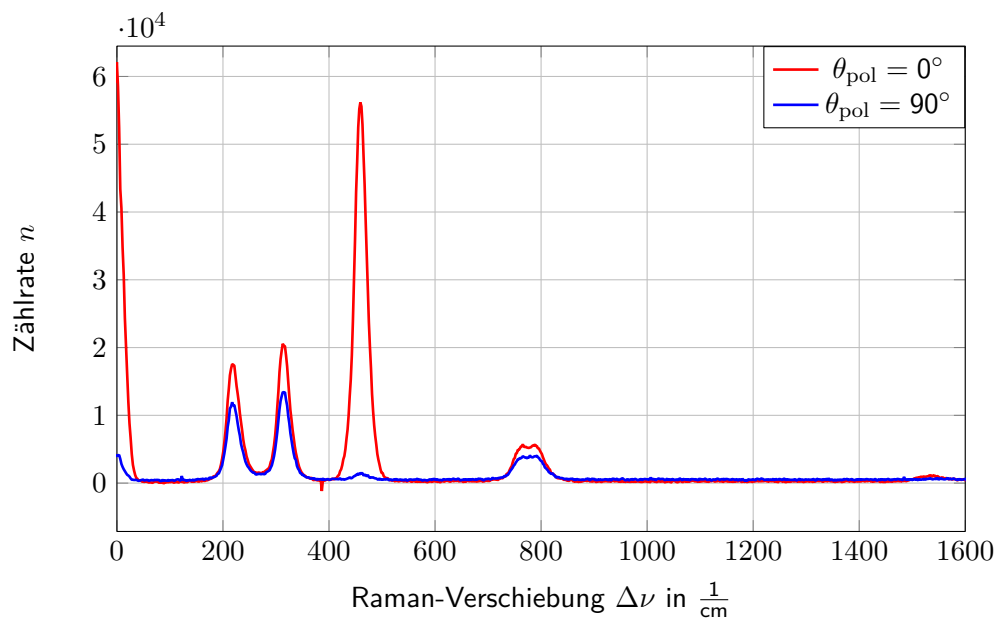
Abbildung 3.8 zeigt die Spektren von Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ). Im Vergleich der jeweiligen Spektren mit Polarisationsfilter in Nullstellung und um  $90^\circ$  gedrehter Stellung fällt sofort auf, dass drei der sechs für beide Moleküle erscheinenden Maxima zu symmetrischen Schwingungen gehören.

j

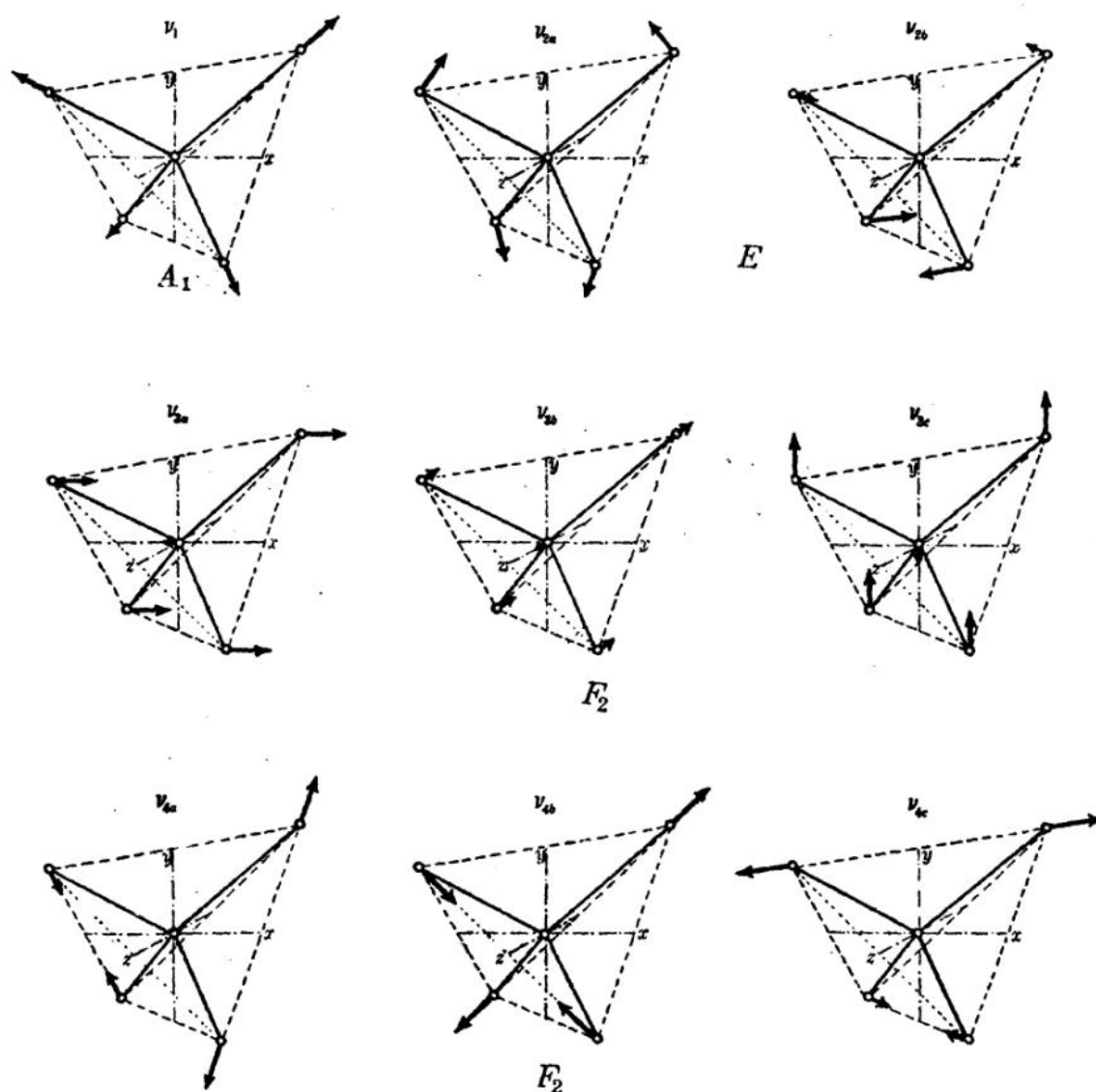




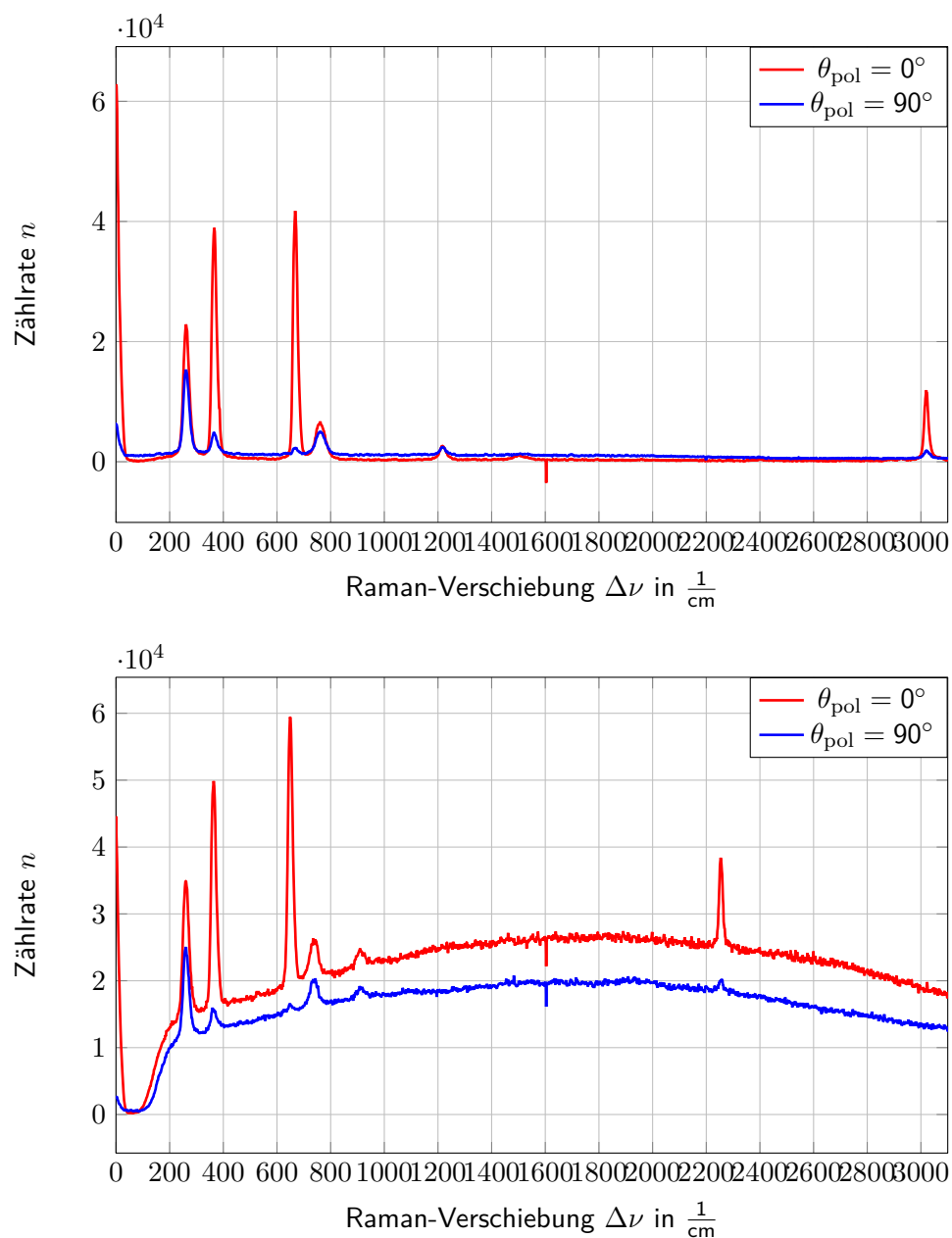
**Figure 3.5** Spektrum der  $\text{CCl}_4$ -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung. Die Raman Linien treten klar als Maxima hervor, welche symmetrisch nach links, bzw. rechts relativ zum Rayleigh-Maximum ( $\Delta\nu = 0 \frac{1}{\text{cm}}$ ) verschoben sind. Das Nichterscheinen einiger Maxima auf negativer Seite geht auf die Unterdrückung durch den Kerbfilter zurück.



**Figure 3.6** Spektren der  $\text{CCl}_4$ -Probe mit Polarisationsfilter in Nullstellung  $\theta = 0^\circ$  und im Drehwinkel  $\theta = 90^\circ$ . Aufgrund der Symmetrie von Stokes- und Anti-Stokes-Maxima ist nur die positive Seite des Spektrums dargestellt. Das Verschwinden des  $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ -Maximums bei gedrehtem Polarisationsfilter zeigt, dass die zugehörige Schwingung symmetrisch ist (und die anderen, nichtverschwindenden nicht symmetrisch).



**Figure 3.7** Mögliche Schwingungen eines tetraedischen  $XY_4$ -Moleküls. Offenbar sind die Schwingungen der zweiten und dritten Zeile energetisch entartet (vgl. Abschnitt 3.2.2). [6]



**Figure 3.8** Spektren von  $\text{CHCl}_3$  (a) und  $\text{CDCl}_3$  (b) mit Polarisationsfilter in Nullstellung und um  $90^\circ$  gedrehtem Filter. Drei der jeweils, bei Nullpolarisationsstellung auftretenden sechs Maxima, verschwinden bei gedrehtem polarisationsfilter und gehören damit symmetrischen Molekülschwingungen an.

## 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](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. *Rayleigh-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](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>.