

Fortgeschrittenen Praktikum

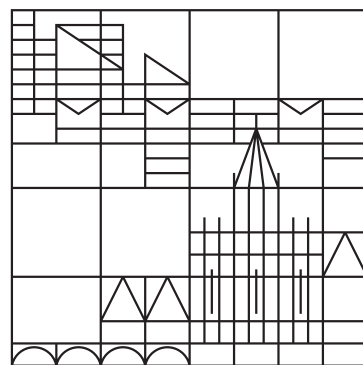
Schriftliche Ausarbeitung

Raman-Streuung

Andreas Liehl
Maximilian Russ

Betreuer: Axel Herguth

Universität
Konstanz



Konstanz, den 06.03.2014

Abstract

In this experiment we investigate the method of raman spectroscopy to identify molecular vibrations and their origin. For the theoretical description we use a basically classical treatment which considers most of the necessary aspects. The leftover aspects, which are only described by quantum mechanical treatment are named, but not derived. In the experiment we investigate and analyze the structure of tetrahedral molecules by regarding the maxima in the raman spectra and their splitting if the symmetry is broken. Furthermore, we examine the vibration of different kinds of carbon rings and we use raman spectroscopy to identify an unknown concentration of ethanol by comparing the intensities. Moreover we investigate the asymmetry of the Stokes and the Anti-Stokes line of Sulfur to compute the temperature. Finally, we'll use all the collected knowledge and use raman spectroscopy for identifying a unknown substance.

Die folgende schriftliche Ausarbeitung ist von beiden Autoren zu etwa gleichen Teilen angefertigt worden.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 4 |
| 2 | Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Klassische Streutheorie | 4 |
| 2.1.1 | Compton-Streuung | 4 |
| 2.1.2 | Rayleigh-Streuung | 4 |
| 2.1.3 | Schwingungs-Ramaneffekt | 6 |
| 2.1.4 | Rotations-Ramaneffekt | 8 |
| 2.1.5 | Depolarisationsgrad | 10 |
| 2.2 | Moleküleigenschaften | 11 |
| 2.2.1 | Molekülschwingung als Harmonischer Oszillator | 11 |
| 2.2.2 | Molekülschwingung als Anharmonischer Oszillator | 12 |
| 2.2.3 | Eigenschwingungen | 13 |
| 2.3 | Optische Komponenten des Versuchsaufbaus | 15 |
| 2.3.1 | Festkörperlaser | 15 |
| 2.3.2 | Kerbfilter | 15 |
| 2.3.3 | Spektrometer mit CCD-Sensor | 16 |
| 3 | Experiment | 17 |
| 3.1 | Versuchsaufbau | 17 |
| 3.2 | Versuchsdurchführung | 18 |
| 3.2.1 | Kalibrierung des Versuchsaufbaus | 18 |
| 3.2.2 | Analyse verschiedener Substanzen | 19 |
| 4 | Auswertung | 20 |
| 4.1 | Experimentelle Untersuchung der Versuchskomponenten | 20 |
| 4.1.1 | Spektrometer | 20 |
| 4.1.2 | Kerbfilter | 21 |
| 4.2 | Abschätzung der Bindungsschwingungen | 22 |
| 4.3 | Tetraeder-Moleküle | 23 |
| 4.4 | Kohlenwasserstoff-Ringe | 29 |
| 4.5 | Ethanolkonzentrationsbestimmung einer unbekannten Probe | 31 |
| 4.6 | Bestimmung der Temperatur durch die Stokes- und Anti-Stokes-Linie von Schwefel | 34 |
| 4.7 | Bestimmung eines unbekannten Stoffes | 35 |
| 4.8 | Fehlerbetrachtung | 37 |
| 5 | Fazit | 38 |

1 Einleitung

Die Ramanstreuung ist heute ein nicht mehr wegzudenkendes Verfahren zur Analyse von anorganischen und organischen Substanzen hauptsächlich in der Chemie und der Biologie. Des Weiteren kann mit dieser die Molekülstruktur genau untersucht werden. Im Gegensatz zur VIS Spektroskopie, in welcher elektronische Übergänge betrachtet werden, untersucht man bei der Ramanspektroskopie die Schwingungen der Atombindungen im Molekül. Experimentell entdeckt und untersucht wurde die Ramanstreuung 1928 vom indischen Physiker C.V. Raman und er erhielt dafür 1930 auch den Nobelpreis, obwohl sie schon einige Jahre zuvor theoretische vermutet wurde.

2 Grundlagen

2.1 Klassische Streutheorie

2.1.1 Compton-Streuung

Als Comptoneffekt bezeichnet man die inelastische Streuung von Licht an Elektronen, bei welcher Gesamtenergie- und Impuls erhalten bleibt. Das Photon gibt dabei Energie an das Elektron ab, wodurch das Elektron aus dem Atom emittiert wird. Der Energieübertrag ΔE hängt dabei vom Streuwinkel ϑ ab. Für die Änderung der Wellenlänge $\Delta\lambda$ nach dem Stoß gilt nun:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot c} \cdot (1 - \cos \vartheta) \quad (1)$$

wobei $\Delta\lambda$ die Wellenlängendifferenz der Strahlung vor dem Stoß und nach dem Stoß ist und ϑ die Änderung der Bewegungsrichtung des Photons beschreibt. Die Konstante, die von der Ruhemasse m_0 des Elektrons, der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planckschen Wirkungsquantum abhängt $\lambda_C = \frac{h}{m_0 \cdot c}$ bezeichnet man als Comptonwellenlänge. Dadurch wird nun unterschieden, ob das Photon das Elektron nur "streift" ($\vartheta = 0^\circ$) oder ob es das Elektron frontal ($\vartheta = 180^\circ$) stößt. Die maximale Wellenlängenänderung erfolgt also für $\vartheta = 180^\circ$, wo das Photon quasi reflektiert wird und die maximale Energie übergibt. Für die Energie E' nach dem Stoß folgt dann:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} \cdot (1 - \cos \vartheta)} \quad (2)$$

Entnommen aus [1]

2.1.2 Rayleigh-Streuung

Als **Rayleigh-Streuung** bezeichnet man die elastische Streuung von Licht an Molekülen, welche viel kleiner sind als die verwendete Wellenlänge des Lichts λ_0 . Die Moleküle werden durch die ankommende elektromagnetische Welle (EM-Welle) zu Schwingungen angeregt, wodurch diese als Hertzscher Dipol angesehen werden können.

Zur Beschreibung verwenden wir im Folgenden ein raumfestes Koordinatensystem X,Y,Z.

Aus negativer Y-Richtung laufe eine in XZ-Richtung polarisierte ebene EM-Welle mit Wellenlänge λ_0 auf ein Molekül bei (0,0,0) ein. Des Weiteren besitze das Molekül kein permanentes Dipolmoment. Für die elektrische Feldstärke folgt

$$E = E_0 \cos \left[\omega_0 \left(t - \frac{Y}{c} \right) \right], \quad (3)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , der Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ und dem Betrag der elektrischen Feldstärke E_0 . Die Atome des Moleküls werden in Schwingungen mit der Erregerfrequenz ω_0 versetzt, wodurch ein elektrisches Dipolmoment

$$M = \alpha E \quad (4)$$

erzeugt wird, wobei α die Polarisierbarkeit des Moleküls bezeichnet. Unter der Annahme eines Hertzschen Dipols folgt für die Intensität $I = \frac{2}{3c^3} \overline{\ddot{M}^2}$, wobei $\overline{\ddot{M}^2}$ die zeitliche Mittelung der zweiten Ableitung des elektrischen Dipolmoments bezeichnet. Für ein isotropes Molekül ist α ein Skalar und somit folgt für die Intensität

$$I = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \alpha^2 E_0^2. \quad (5)$$

Für ein anisotropes Molekül ist α ein Tensor, sodass für die i -te Komponente ($i = x, y, z$) des elektrischen Dipolmoments

$$M_i = \sum_{j} \alpha_{ij} E_j \quad (6)$$

gilt, wobei $i, j = x, y, z$ ist. Im Folgenden werden nur nicht optisch drehende Moleküle betrachtet. Dazu verwenden wir das molekülfeste Koordinatensystem x, y, z , wie in Abbildung 1 zu sehen ist. Die Polarisierungstensor α lässt sich nun auf Hauptachsenform transformieren mit den Diagonaleinträgen α_x, α_y und α_z . Als weitere Vereinfachung beschränken wir uns nur auf Moleküle mit einer Symmetrieachse, wodurch zwei Diagonaleinträge von α identisch, in unserer Rechnung $\alpha_x = \alpha_z$, sind. Daraus ergibt sich für die elektrischen Dipolmomente im raumfesten Koordinatensystem

$$\begin{aligned} M_X &= (\alpha_x - \alpha_y) \sin \varphi \cos \vartheta E_Z \\ M_Y &= (\alpha_y - \alpha_x) \cos \varphi \cos \vartheta E_Z \\ M_Z &= (\alpha_x \cos^2 \vartheta + \alpha_y \sin^2 \vartheta) E_Z. \end{aligned} \quad (7)$$

Die entsprechenden Intensitäten ergeben sich durch die zeitliche Mittelung und eine zusätzliche räumliche Mittelung (Integrieren über alle Winkel), wobei die Moleküle als nicht rotierend angenommen werden (rotierende Moleküle werden in 2.1.4 beschrieben). Die zusätzliche räumliche Mittelung ist dadurch motiviert, dass die Intensität aus der Streuung an einer Vielzahl von Molekülen mit unterschiedlichen Drehungen erfolgt, wodurch

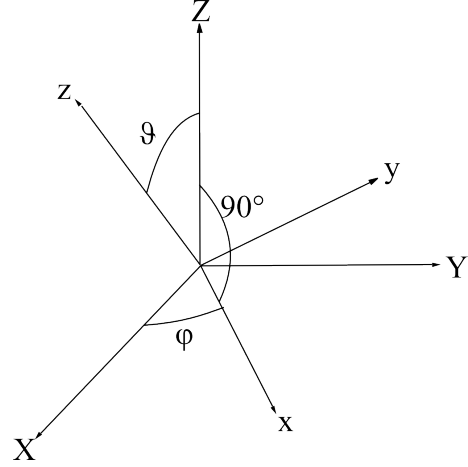


Abbildung 1: Die Abbildung zeigt den Zusammenhang des raumfesten Koordinatensystems X, Y, Z mit dem molekülfesten Koordinatensystem x, y, z durch die Winkel φ, ϑ

die räumliche Mittelung als Integration über alle mögliche Winkelkonfigurationen berechnet werden kann. Da die Berechnungen recht lang sind, wird hier auf diese verzichtet und sofort zum Ergebnis übergegangen

$$\begin{aligned}
I_X = I_Y &= \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \frac{1}{15} \gamma_0^2 E_0^2 \\
I_Z &= \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{4}{45} \gamma_0^2 \right] E_0^2 \\
I = I_X + I_Y + I_Z &= \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{2}{9} \gamma_0^2 \right] \quad (8)
\end{aligned}$$

wobei $\alpha_0 = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$ und die **Anisotropie** $\gamma_0^2 = [(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2]/2$ ist. Der Term mit γ_0 wird auch Anisotropiestrahlung genannt, da sich für $\gamma_0 = 0$ die gleiche Streuintensität wie für den isotropen Fall (5) ergibt.

2.1.3 Schwingungs-Ramaneffekt

Als **Schwingungs-Ramaneffekt** bezeichnet man die inelastische Streuung von Licht an schwingenden Molekülen. Dabei wird Energie zwischen Photonen und der Schwingungsmoden ausgetauscht. Dadurch ergeben sich im Spektrum zusätzlich zur elastischen Rayleighstreuung um $\omega \pm \omega_{\text{vib}}$ verschobene Linien, welche **Stokes** ($\omega - \omega_{\text{vib}}$) und **Anti-Stokes** ($\omega + \omega_{\text{vib}}$) Linien genannt werden.

Im Falle der Rayleigh-Streuung wurden nicht schwingende Moleküle betrachtet. Im Folgenden soll jedoch gezeigt werden, dass eine Eigenschwingung der Moleküle zu einer Frequenzveränderung des Streulichts bezüglich des Erregerlichts führt. Des Weiteren soll hier noch ein zusätzliches permanentes Dipolmoment P betrachtet werden, wodurch sich Gleichung (4) zu $M = \alpha E + P$ erweitert. Als Ansatz dafür führen wir eine abstandsabhängige Polarisation $\alpha = \alpha(R)$ vom Abstand R der schwingenden Atome ein. Unter Annahme einer kleinen Auslenkung kann die Polarisation und das permanenten Dipolmoment P in einer Taylorreihe

$$\alpha(R) = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R=R_0} (R - R_0) + \mathcal{O}((R - R_0)^2) \quad (9)$$

$$P(R) = P_0 + \left. \frac{\partial P}{\partial R} \right|_{R=R_0} (R - R_0) + \mathcal{O}((R - R_0)^2) \quad (10)$$

entwickelt werden, wobei durch die Schwingung $R = R(t)$ zeitabhängig wird:

$$R(t) = R_0 + q \cos(\omega_{\text{vib}} t). \quad (11)$$

Hierbei beschreibt R_0 den mittleren Atomabstand und q die maximale Auslenkung. Aus den obigen Gleichungen, (3) und (4) folgt

$$M = \left[\alpha(R_0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R=R_0} (q \cos(\omega_{\text{vib}} t)) \right] E_0 \cos \left[\omega_0 \left(t - \frac{Y}{c} \right) \right] + P_0 + \left. \frac{\partial P}{\partial R} \right|_{R=R_0} q \cos(\omega_{\text{vib}} t). \quad (12)$$

Terme mit $\alpha(R_0)$ entsprechen der elastischen Rayleigh-Streuung. Die Terme mit $\left. \frac{\partial P}{\partial R} \right|_{R=R_0}$ entsprechen einer Dipolstrahlung im Infrarotbereich und entstehen durch die Schwingung

des permanenten Dipolmoments. Dieser Effekt wird in der Infrarotspektroskopie ausgenutzt.

Die restlichen Terme können mithilfe von Additionstheoremen als Superposition der Summe und der Differenz $\omega \pm \omega_{\text{vib}}$ als

$$M_{\text{vib}}(t) = \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial R} E_0 q [\cos(\omega - \omega_{\text{vib}})t + \cos(\omega + \omega_{\text{vib}})t] \quad (13)$$

dargestellt werden und werden als Schwingungs-Ramaneffekt der ersten Ordnung bezeichnet. Höhere Ordnungen $\pm 2\omega_{\text{vib}}$, $\pm 3\omega_{\text{vib}}$, usw. des Schwingungs-Ramaneffekts treten mit abnehmender Intensität auf. Diese entstehen durch die restliche Anharmonizität der Polarisation, d.h. die Terme der Taylorentwicklung von $\alpha(R)$ der n -ten Ordnung. Dabei bezeichnet man die um ω_{vib} verringerten Frequenzen im Spektrum als Stokes-Linien und die um ω_{vib} erhöhten als Anti-Stokes-Linien. Des Weiteren sei festzuhalten, dass der Schwingungs-Ramaneffekt nur bei einer nicht verschwindenden Abhängigkeit der Polarisation vom Abstand der Atome abhängt, also wenn $\frac{\partial \alpha}{\partial R}|_{R=R_0} \neq 0$ gilt. Im Weiteren soll dies als **Raman-aktiv** bezeichnet werden. Später soll noch gezeigt werden, dass dies bei zweiatomigen Molekülen immer der Fall ist und bei mehratomigen Molekülen die Art der Schwingung von Bedeutung ist.

Betrachtet man die Intensitäten der Stokes- bzw. der Anti-Stokes-Linien, so kann klassisch eine 1:1 Verteilung hergeleitet werden. Dazu verfährt man analog zur Rayleigh-Streuung und betrachtet den zeitlichen Mittelwert der zweiten Ableitung des elektrischen Dipolmoments. Experimentell ist die Intensität der Anti-Stokes-Linien um ein Vielfaches schwächer als die Stokes-Linien, wie in Abbildung 2 zu sehen ist. Dies lässt sich erst durch eine quantenmechanische Betrachtung erklären. Auf eine genaue quantenmechanische Betrachtung werde hier verzichtet und kann in der angegebenen Literatur nachgelesen werden. Jedoch werden die Ergebnisse der Intensitätsverteilung kurz angesprochen.

Quantenmechanisch handelt es sich hierbei um eine inelastische Photonenstreuung, bei

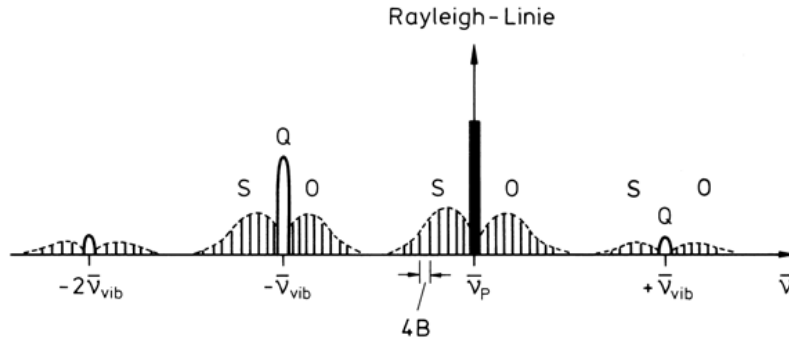


Abbildung 2: Die Abbildung zeigt das Spektrum des Schwingungs-Ramaneffekts kombiniert mit dem Rotations-Ramaneffekt. Man kann deutlich die geringere Intensität des Schwingungs-Ramaneffekts der höheren Ordnung erkennen. Auffallend ist die deutlich geringere Intensität der Anti-Stokes-Linien des Schwingungs-Ramaneffekts, welche erst durch eine quantenmechanische Betrachtung erklärt werden können. Zusätzlich zu den Schwingungs-Linien treten zu beiden Seiten die jeweils um $\pm \omega_r$ verschobenen Linien des Rotations-Ramaneffekts auf, welche hier mit S und O bezeichnet wurden. Quelle [2]

welcher die Stokes-Linien einen Übergang einer Schwingungsquantenzahl ν im Grundzustand in einen angeregten Zustand beschreibt und dabei die Energie $\Delta\omega$ abgegeben wird. Die Anti-Stokes-Linien beschreiben den umgekehrten Vorgang in welcher Energie durch den Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand frei wird und vom Photon aufgenommen wird. Nun lassen sich auch die unterschiedlichen Intensitäten, welche proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit erklären. Da die Übergangsenergien größer sind als die im Experiment herrschende thermische Energie $k_B T$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül im angeregten Zustand befindet, gering, was bei diesen Temperaturen ($T \approx 300\text{K}^\circ$) durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben wird. Für das Verhältnis der Intensitäten folgt dann

$$\eta = \frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\omega + \omega_{\text{vib}}}{\omega - \omega_{\text{vib}}} \right)^4 \exp \left(-\frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{k_B T} \right) \quad (14)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B .

Bevor wir jedoch zum nächsten Kapitel übergehen, sollen hier noch die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Schwingungs-Ramanspektroskopie und der Infrarotspektroskopie kurz dargestellt werden. Beide Techniken untersuchen die Schwingungsübergänge von Molekülen, wobei bei beiden jedoch unterschiedliche Schwingungen im Spektrum auftauchen, sodass die Bedingungen für Raman aktiv und infrarot aktiv unterschiedlich sind. Bei kleinen einfachen Molekülen gilt das sogenannte Ausschlussprinzip der beiden Techniken, d.h. wenn eine Molekülschwingung Raman aktiv ist, ist sie gleichzeitig infrarot inaktiv und umgekehrt. Bei komplexeren Molekülen mit geringer Symmetrie ist dies nicht mehr der Fall. Weiterhin sind ionische Bindungen infrarot aktiv, während kovalente Bindungen Raman aktiv sind, weil kovalenten Bindungen kein permanentes Dipolmoment besitzen. Somit ist Wasser stark infrarot aktiv, jedoch kaum Raman aktiv, wodurch in Wasser gelöste Moleküle beim Ramaneffekt gut sichtbar sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich Ramanspektroskopie und Infrarotspektroskopie durch das Ausschlussprinzip ergänzen und beide Techniken für eine komplette Betrachtung des Moleküls erforderlich sind.

2.1.4 Rotations-Ramaneffekt

Bei der Rotations-Raman-Streuung handelt sich es um inelastische Streuung, bei welcher Energie zwischen den Photonen des einstrahlenden Lichts und der Rotationsenergie ausgetauscht wird. Das resultierende Streulicht besitzt eine um $\pm 2\omega_r$ verschobene Kreisfrequenz, welche im Spektrum als Stokes- und Anti-Stokes Linien bezeichnet werden, wie in Abbildung 2 zu sehen ist. Im Fall der Rayleigh-Streuung wurden nicht rotierende optisch einachsige Moleküle betrachtet. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass eine Eigendrehung der Moleküle zu einer Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts führt. Wir betrachten analog eine aus -Y einfallende EM-Welle im raumfesten Koordinatensystem X, Y, Z auf ein sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit drehendes Molekül. Eine Umrechnung vom molekülfesten Koordinatensystem ins Raumfeste erfolgt durch die drei Eulerwinkel ψ, φ, ϑ , welche in Abbildung 3 eingezeichnet sind. Definiert man die z -Achse als Eigendrehachse des Moleküls, so stellt man fest, dass φ und ϑ bei einer Drehung konstant bleiben und sich allein α verändert. Da eine konstante Winkelgeschwindigkeit angenommen wird, ergibt sich $\psi = \omega_r t + \delta$ mit der Kreisfrequenz ω_r und der Startphase

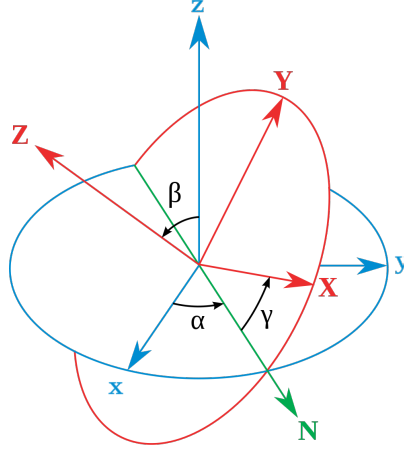


Abbildung 3: Die Abbildung zeigt die zur Umrechnung benötigten Eulerwinkel, wobei für $\alpha = \psi$, $\beta = \vartheta$, und $\gamma = \varphi$ gilt. Quelle [3]

δ . Für das elektrische Dipolmoment im raumfesten Koordinatensystem erhält man

$$\begin{aligned} M_X &= \frac{(\alpha_x - \alpha_y)}{2} [\sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta + \cos \varphi \sin \vartheta \sin 2\psi + \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cos 2\psi] E_Z \\ M_Y &= \frac{(\alpha_y - \alpha_x)}{2} [\cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta - \sin \varphi \sin \vartheta \sin 2\psi + \cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cos 2\psi] E_Z \\ M_Z &= \left[\alpha_x \cos^2 \vartheta + \alpha_y \sin^2 \vartheta + \frac{\alpha_x - \alpha_y}{2} \sin^2 \vartheta \cos 2\psi \right] E_Z. \end{aligned} \quad (15)$$

Terme in welchen ψ nicht vorkommt entsprechen elastischer Streuung, da in diesen das elektrische Dipolmoment mit der selben Frequenz ω oszilliert mit der es angeregt wird. Die restlichen Terme enthalten $\cos[2(\omega_r t + \delta)] \cos \omega t$ oder $\sin[2\omega_r t + \delta)] \cos \omega t$, welche durch Additionstheoreme als Superposition der Summe $\omega + 2\omega_r$ und der Differenz $\omega - 2\omega_r$ der beiden Erregerfrequenz ω und der Rotationsfrequenz ω_r dargestellt werden können. Analog wie zuvor ergibt sich die Intensität durch eine Mittelung des elektrischen Dipolmoments M . Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei der Mittelung die verschiedenen Frequenzen nicht vermischt werden. Der Anteil mit unveränderter Frequenz wird **reine Rayleighlinie** genannt und ergibt sich zu

$$\begin{aligned} I_{X_{\text{Ray}}} &= I_{Y_{\text{Ray}}} = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \frac{1}{60} \gamma_0^2 E_0^2 \\ I_{Z_{\text{Ray}}} &= \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{1}{45} \gamma_0^2 \right] E_0^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Die Summe der Intensität beider frequenzverschobenen Rotationslinien wird auch **Intensität der Flügel** genannt und ergibt sich zu

$$\begin{aligned} I_{X_{\text{Fl}}} &= I_{Y_{\text{Fl}}} = 3I_{X_{\text{Ray}}} \\ I_{Z_{\text{Fl}}} &= 4I_{X_{\text{Ray}}} \end{aligned} \quad (17)$$

Die Summe aller Intensitäten ergibt wieder (8). Man kann erkennen, dass der Rotations-Ramaneffekt nur bei Molekülen mit einer Anisotropie $\gamma_0 > 0$ auftritt.

Kombiniert man nun die beiden Raman-Effekte, betrachtet also Streuung an sich drehenden und schwingenden Moleküle, so kann man beobachten, dass zusätzlich zu den Schwingungslinien auf beiden Seiten jeweils Rotationslinien zu erkennen sind, welche in der Abbildung 2 als S und O bezeichnet werden. Diese stellen die jeweiligen Stokes- und Anti-Stokes-Linien des Rotations-Ramaneffekts der bereits verschobenen Schwingungslinien dar. Bei Schwingungslinien der höheren Ordnungen werden diese jedoch aufgrund der geringen Intensitäten kaum beobachtet.

In diesem Versuchsaufbau befinden sich die untersuchten Stoffe in einer Flüssigkeit. Dadurch sind die einzelnen Moleküle aneinander gekoppelt, wodurch die mittlere Stoßzeit kleiner ist, als die Dauer der Drehung. Somit tritt der Rotations-Ramaneffekt in diesem Versuch nicht auf.

2.1.5 Depolarisationsgrad

Eine wichtige Rolle spielt der **Depolarisationsgrad** des gestreuten Lichts bei der Raman-spektroskopie, da dadurch die verschiedenen Symmetrien der Eigenschwingungen der Moleküle unterschieden werden können. Dazu betrachten wir wie bisher eine aus negativer Y-Richtung einfallende EM-Welle. Dessen elektrische Feldstärke sei in Z-Richtung polarisiert. In X-Richtung stehe ein Analysator, welcher einmal senkrecht und parallel zur Z-Achse ausgerichtet wird. Dazu definieren wir den Quotient [4]

$$\rho = \frac{I_Y}{I_Z} \quad (18)$$

als Depolarisationsgrad. Im Folgenden soll zuerst der Polarisationsgrad der Rayleigh-Streuung, ohne Eigendrehung der Moleküle, untersucht werden und danach gezeigt werden, dass eine Rotation der Moleküle keinen Einfluss auf den Polarisationsgrad der gesamten Intensität hat. Dies gilt nicht für die Intensität der Flügel (17).

Aus Gleichung (8) ergibt sich der Depolarisationsgrad zu

$$\rho = \frac{I_Y}{I_Z} = \frac{3\gamma_0^2}{45\alpha_0^2 + 4\gamma_0^2}. \quad (19)$$

Für polarisiertes Erregerlicht können folgende Maximalwerte auftreten:

- Für $\gamma_0^2 = 0$, also vollständig isotrope Moleküle ist $\rho = 0$ und die Linie ist **völlig polarisiert**.
- Analog gilt für $\alpha_0^2 = 0$ und $\gamma_0^2 \neq 0$, also vollständig anisotrope Moleküle, $\rho = \frac{3}{4}$ und die Linie ist **völlig depolarisiert**.
- Der Fall $\alpha_0^2 = \gamma_0^2 = 0$ kann nicht auftreten, da diese Linie Raman inaktiv ist und deshalb nicht auftritt.

Weiterhin kann man nun den Depolarisationsgrad der Intensität der Flügel untersuchen und erhält aus (17)

$$\rho = \frac{Y_{Fl}}{Z_{Fl}} = \frac{3}{4}. \quad (20)$$

Die Rotationsramanlinien sind also vollständig depolarisiert.

Eine allgemeine Beschreibung der Depolarisation des Schwingungs-Ramaneffekt bedarf

einer genauen Untersuchung der einzelnen Eigenschwingungen eines Moleküls, welche in Abschnitt 2.2.3 erklärt werden. Hier soll nur kurz anhand eines Beispiels erwähnt werden, dass die Ramanlinie der symmetrischen Schwingung nicht depolarisiert ist, währenddessen die antisymmetrische depolarisiert ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich durch eine symmetrische Schwingung die Symmetrie des Moleküls nicht ändert, wodurch sich die Polarisierung im Vergleich zu einem Molekül ohne Schwingung nicht ändert. Durch eine antisymmetrische Schwingung ändert sich jedoch die Symmetrie der Moleküle (wird meistens kleiner), wodurch diese Ramanlinie depolarisiert ist. Auf eine genauere Betrachtung wird hier jedoch verzichtet.

2.2 Moleküleigenschaften

Im Gegensatz zu Atomen bestehen Moleküle aus mehreren Atomen, sodass zu den üblich 3 Freiheitsgraden der Translation noch zusätzliche innere Freiheitsgrade hinzukommen. Ein Molekül kann demnach noch zusätzlich Freiheitsgrade besitzen, welche im Allgemeinen aus vielen Schwingungen und Rotationen bestehen. Im Folgenden betrachten wir zuerst zwei-atomige Moleküle und übertragen diese Erkenntnisse auf n -atomige Moleküle.

2.2.1 Molekülschwingung als Harmonischer Oszillator

Zuerst betrachten wir den einfachsten Fall einer Molekülschwingung in einem zwei-atomigen Molekül. Klassisch kann diese einfach Schwingung als zwei Punktmassen m_1 und m_2 , welche mit einer Feder gekoppelt sind, wie sie in Abbildung 4 dargestellt ist, beschrieben werden.

Unter der Annahme kleiner Auslenkung gehorche die Feder dem Hookschen Gesetz, besitzt also eine lineare Rückstellkraft $F_R = -k(x_1 + x_2)$, wobei k die materialspezifische Kopplungskonstante ist. Für die Bewegungsgleichungen der beiden Massen erhält man dann

$$\ddot{x}_i = -\frac{k}{\mu}x_i, \quad (21)$$

mit $i = 1, 2$ und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Addition

obiger Gleichung für $i = 1$ und $i = 2$ und Einführung der Verschiebung $q = x_1 + x_2$ erhält man die Differentialgleichung $\mu \ddot{q} = -kq$, welche die Lösung

$$q = q_0 \sin(\omega_{\text{vib}} t + \varphi) \quad (22)$$

besitzt. Die Frequenz ist dabei durch

$$\omega_{\text{vib}} = \sqrt{k/\mu} \quad (23)$$

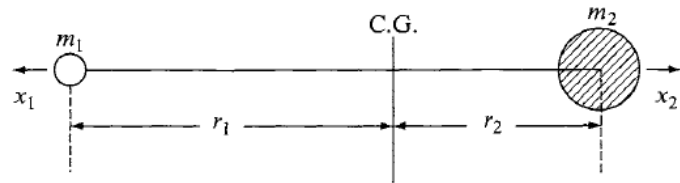


Abbildung 4: Klassisches Modell zur Veranschaulichung einer Schwingung eines zwei-atomigen Moleküls. Die beiden Massen m_1 und m_2 sind durch eine Feder gekoppelt und befinden sich am Ort x_1 oder x_2 . Quelle [5]

gegeben. Die potentielle Energie ist durch $V = \frac{1}{2}kq^2 = \frac{\omega_{\text{vib}}^2}{2}q_0^2\mu\sin^2(\omega_{\text{vib}} + \varphi)$ gegeben, welche einen parabelförmigen Verlauf zeigt. Die kinetische Energie ist durch den gleichen Term gegeben, wobei anstatt des Sinus ein Cosinus steht, wodurch die Summe der Energien konstant ist und Energieerhaltung gegeben ist.

Quantenmechanisch ergeben sich für den Harmonische Oszillator nur die Auswahlregeln ± 1 , womit die hier betrachtete harmonische Schwingung nicht Raman aktiv sein kann, da für diesen ein zweites Energieniveau gebraucht wird. Der Harmonische Oszillator kann also nur die Rayleigh-Strahlung beschreiben, sodass wir zur genaueren Beschreibung das Modell erweitern müssen.

2.2.2 Molekülschwingung als Anharmonischer Oszillator

Die bis jetzt betrachtete Näherung eines parabelförmigen Potentials tritt in Wirklichkeit jedoch nicht auf, denn ab einer bestimmten Energie, **Dissoziationsenergie** D_e genannt, wird die Bindung erst gelockert und anschließend zerstört. Dadurch ergibt sich eine flachere Kurve bei höheren Energien, welche durch das harmonische parabelförmige Potential nicht beschrieben werden kann. Als Abhilfe kann ein Anharmonische Oszillator betrachtet werden, welcher bei niedriger Energie durch den harmonischen angenähert werden kann. Als gute Beschreibung verwenden wir hierzu das Mörse-Potential

$$D_e [1 - \exp(-a(R - R_0))]^2 \quad (24)$$

mit dem Gleichgewichtsabstand R_0 der beiden Atome, wie in Abbildung 5 dargestellt ist. Die klassische Beschreibung hierfür ist jedoch schwierig, sodass nur gesagt werden soll, dass hierdurch Oberschwingungen mit der Frequenz $2\omega_{\text{vib}}$, $3\omega_{\text{vib}}$ usw. möglich sind. Des Weiteren ändert sich durch das Mörsepotential die Frequenz der Eigenschwingung zu etwas kleineren Werten gegeben durch

$$\tilde{\omega}_{\text{vib}} = \omega_{\text{vib}} \left[1 - \frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{4D_e} \right] \quad (25)$$

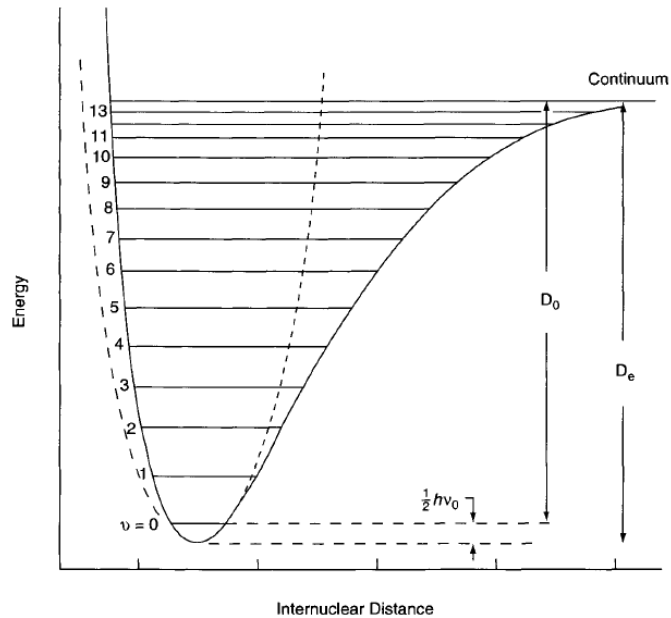


Abbildung 5: Potentialverlauf des Anharmonischen Oszillators, ausgedrückt durch das Mörse-Potential. Man kann deutlich die Dissoziationsenergie erkennen, bei welcher die Kurve abflacht. Des Weiteren ist gestrichelt der Verlauf des Harmonischen Oszillators eingezeichnet, welche bei kleinen Energien eine gute Näherung darstellt. Die Querlinien beschreiben die möglichen quantenmechanischen Zustände, welcher hier jedoch nicht von Bedeutung sind. Quelle [5]

was aus einer quantenmechanischen Betrachtung des Morsepotentials folgt. Die vorher genannten Oberschwingungen des Oszillators entsprechen quantenmechanisch den Auswahlregeln von ± 2 , ± 3 usw. Somit stellt der anharmonische Oszillator eine Erweiterung des harmonischen Oszillators wie er im vorherigen Abschnitt besprochen wurde dar.

2.2.3 Eigenschwingungen

Betrachtet man nun Moleküle mit mehr als zwei Atomen, kann man feststellen, dass diese im Gegensatz zu nur zwei Atomen viel mehr Schwingungsfreiheitsgrade besitzen. Diese **Schwingungsfreiheitsgrade** können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- Atome können in Bindungsrichtung schwingen, welche als **Valenz- oder Streck-schwingungen** bezeichnet werden.
- Die Atome können Schwingungen ausführen, bei welcher sich die Bindungswinkel der Moleküle ändern. Diese werden als **Deformationsschwingungen** bezeichnet.

Da die Moleküle eine Vielzahl von Schwingungen ausführen können, führen wir hier den Begriff der **Normalschwingung oder Eigenschwingung** des Moleküls ein. Jegliche Schwingung eines Systems kann als Superposition einer oder mehrerer Eigenschwingungen beschrieben werden. Um den Begriff Eigenschwingung besser zu verstehen, betrachten wir nun das bekannte zwei-atomige Molekül in harmonischer Näherung. Die Atome in diesen können nur auf eine Weise schwingen ohne den Schwerpunkt zu bewegen und zwar gegenphasig, bei welcher die Atome gegeneinander schwingen. Eine Eigenschwingung lässt demnach den Schwerpunkt eines Systems in Ruhe und kann angeregt werden, ohne dass eine andere Normalschwingung ebenfalls angeregt wird.

Für ein mehratomiges Molekül bekommt man die Anzahl der Eigenschwingungen durch die Anzahl der Freiheitsgrade eines Systems, wie bereits aus der Thermodynamik bekannt ist. Für ein n -atomiges System erhält man die Anzahl der Eigenschwingungen f aus der Anzahl der gesamten Freiheitsgrade $3n$ eines Systems abzüglich 3 Freiheitsgrade der Translation des Moleküls und 3, bzw. bei linearen Molekülen nur 2, weil die Rotation die

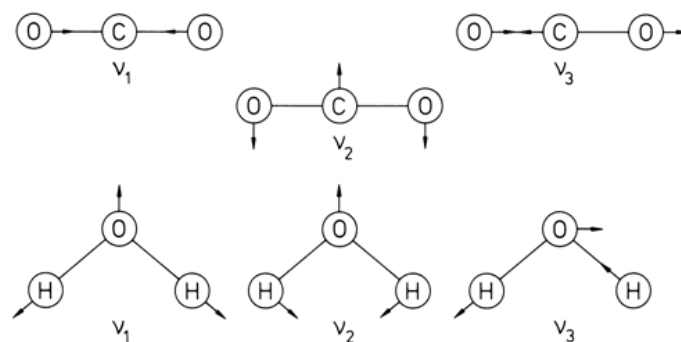


Abbildung 6: Darstellung der möglichen Eigenschwingungen von CO₂ (oben) und H₂O (unten). Die mittlere Eigenschwingung von CO₂ ist zweifach entartet, da diese ebenfalls aus der Zeichenebene heraus schwingen kann. Quelle [2]

Längsachse nicht zählt, Freiheitsgraden der Rotation des Moleküls, also:

$$f = 3n - 6 \text{ bzw. } 3n - 5. \quad (26)$$

Zur Veranschaulichung werde hier nun die Eigenschwingungen der beiden typischen Beispiele H_2O und CO_2 betrachten. Wasser H_2O hat nach obiger Formel $f_W = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ Schwingungs-Freiheitsgrade, welche in Abbildung 6 unten dargestellt sind. Die Eigenschwingungen bestehen aus zwei Streckschwingungen, wobei die eine symmetrisch ist, während die andere antisymmetrisch ist und einer Deformationsschwingung. CO_2 als lineares Molekül hat $f = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungs-Freiheitsgrade, welche in Abbildung 6 oben dargestellt sind. Zu beachten ist, dass die Deformationsschwingung zweifach entartet ist, d.h. doppelt gezählt werden muss, da sie sowohl nach oben und unten Schwingen kann, als auch orthogonal dazu aus der Zeichenebene heraus und hinein.

Wir erinnern uns an die Anforderung für eine Schwingung, damit diese Raman aktiv ist. Dazu muss sich die Polarisation α durch die Schwingung periodisch ändern. Dazu betrachten wir als Beispiel das Verhalten des Polarisationstensors bei der Schwingung des linearen Moleküls CO_2 . Zur Veranschaulichung betrachten wir dazu den **Polarisationsellipsoid**. Dieser ergibt sich, indem wir $1/\sqrt{\alpha_i}$ vom Mittelpunkt aus in alle Richtungen einzeichnen, was eine dreidimensionale Oberfläche ergibt.

In Abbildung 7 sind die verschiedenen Polarisationsellipsoiden bei negativer maximaler Auslenkung $-q$, bei keiner Auslenkung 0 und bei positiver maximaler Auslenkung $+q$ für die verschiedenen Eigenschwingungen des Moleküls dargestellt. Anzumerken ist, dass die mittlere Schwingung ν_3 zweifach entartet ist. Für das Verhalten der Polarisationsellipsoide bei den jeweiligen Eigenschwingungen gilt:

- Die oberste Schwingung ν_1 entspricht der symmetrischen Streckschwingung. Bei dieser kann man deutlich die Veränderung des Polarisationsellipsoides erkennen, welcher

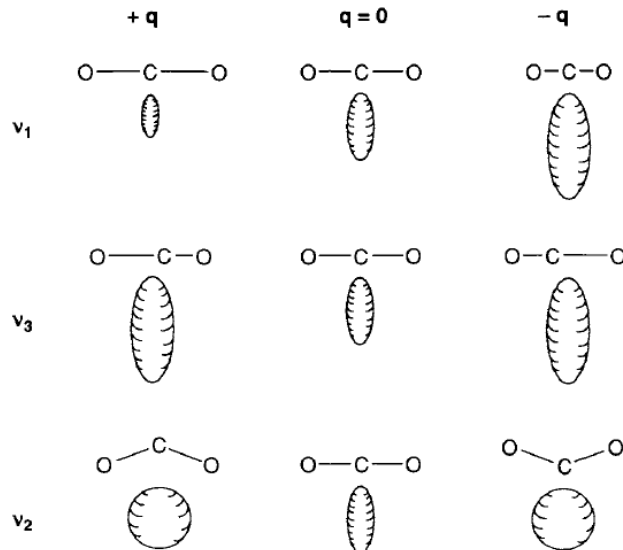


Abbildung 7: Änderung des Polarisationsellipsoids von CO_2 während den Eigenschwingungen. Quelle [5]

an Größe von $-q$ nach q zunimmt. Wichtig ist auch, dass der Polarisationsellipsoid bei beiden Extremwerten eine andere Form hat. Dadurch gilt für die Polarisierbarkeit $\left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R=0} \neq 0$, wodurch es sich um den Raman aktiven Fall handelt.

- Bei der mittleren Schwingung ν_3 handelt es sich um die antisymmetrische Streck-schwingung. Hier kann ebenfalls eine Veränderung des Polarisationsellipsoides festgestellt werden, jedoch hat der Ellipsoid bei beiden Extremwerten die gleiche Form. Dadurch ergibt sich bei einer kleinen Auslenkung um die Ruhelage 0 keine Änderung des Ellipsoides und ist dadurch nicht Raman aktiv.
- Die unterste Schwingung ν_2 entspricht der Deformationsschwingung und ist analog zu ν_3 ebenfalls nicht Raman aktiv.

Anhand des Polarisationsellipsoides während der Schwingung kann also bestimmt werden, ob eine Eigenschwingung Raman aktiv ist oder nicht. Dazu muss sich die Form des Ellipsoides während der Schwingung ändern und aufgrund der Auswertung von $\frac{\partial \alpha}{\partial R}$ in der Nähe der Ruhelage muss ebenfalls die Form an den beiden Extremwerten $\pm q$ ebenfalls unterschiedlich sein. Zu beachten ist, dass nicht nur die Größe des Ellipsoides von Bedeutung ist, sondern die Ausrichtung, also ein Drehung der Hauptachsen des Ellipsoides, was ebenso zu einer Veränderung von α führt.

2.3 Optische Komponenten des Versuchsaufbaus

2.3.1 Festkörperlaser

Für Raman-Streuung benötigt man Laserlicht mit einer hohen Intensität, da die gemessene Streuung um viele Größenordnungen kleiner als die des einfallenden Lichts ist. In diesem Versuch wird dazu ein Nd:YAG Festkörperlaser verwendet. Als aktives Medium wird hierbei ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall verwendet. Der Festkörper selber dient dabei nur als Trägermedium, die Besetzungsinversion selber spielt sich in den eindotierten Neodym-Ionen ab. Der Laser gehört zur Gattung der Vier-Niveau-Laser und emittiert Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Die typische Wellenlänge erhält der Laser erst durch eine Frequenzverdopplung, wodurch sich $\lambda = 532 \text{ nm}$ ergibt, was im grünen Bereich des Spektrums liegt. Entnommen aus [6]

2.3.2 Kerbfilter

Als Kerbfilter (engl: Notch filter) bezeichnet man einen Filter, welcher einen sehr engen Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des elektromagnetischen Spektrums rausfiltert. Da die Intensität der Raman-Streuung um viele Größenordnungen kleiner ist, als die Rayleigh-Streuung versucht man Letztere mithilfe dieses Filters zu unterdrücken. Da die Rayleigh-Streuung dieselbe Frequenz wie der verwendete Laser besitzt, kann diese durch einen Kerbfilter hoher Güte unterdrückt werden. Die Güte Q bezeichnet dabei den Kehrwert der Bandweite, also wie steil der Abfall der Absorptionskurve des Filters ist.

In diesem Versuch wird ein Dünnschicht-Interferenz-Kerbfilter verwendet, welcher aus vielen Schichten unterschiedlicher Dicke besteht und durch destruktive Interferenz das Signal

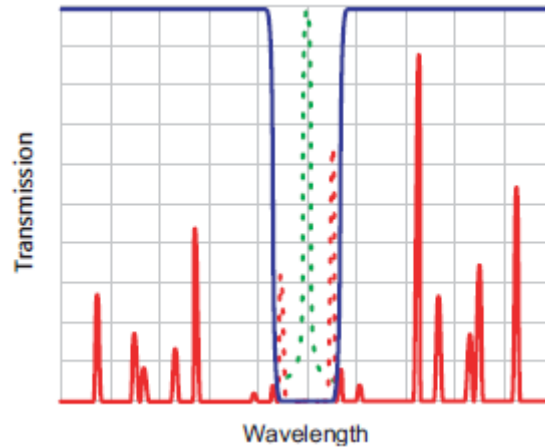


Abbildung 8: Transmissionsspektrum eines Kerbfilters mit hoher Güte, welcher eine bestimmte Wellenlänge herausfiltert. Durch den steilen Anstieg des Filterspektrums werden Ramanlinien mit geringer Verschiebung nicht ebenfalls unterdrückt. Quelle [7]

mit der gewünschten Wellenlänge λ unterdrückt, wie in Abbildung 8 gezeigt wird. Wichtig ist, dass die Transmission der übrigen Frequenzen nicht unterdrückt wird, da dadurch Rückschlüsse von der Intensität auf die Symmetrie des Moleküls nicht möglich wären.

2.3.3 Spektrometer mit CCD-Sensor

Zur Untersuchung des Spektrums des Lichts verwenden wir ein Spektrometer mit CCD-Sensor. Da das Licht mit verschiedenen Frequenzen untersucht werden muss, reicht eine Fotodiode nicht aus, da diese die Intensitäten des Licht aus dem gesamten Optischen Spektrum zusammen misst. Man braucht also zusätzlich noch eine räumliche Auftrennung des Lichts. Zur Auftrennung des Lichts verwenden wir dazu ein Spektroskop, wie es in Abbildung 9 dargestellt ist. Die wichtigsten Bauteile sind:

- Schlitz zur Begrenzung der Intensität und der optischen Auflösung (2)
- Filter, welcher Reststrahlung außerhalb eines einstellbaren Bereichs herausfiltert (3)
- Optisches Gitter, welches durch Interferenz das Licht in seine verschiedenen Frequenzen aufteilt
- Kollimator (4) und Sammelspiegel (6), welche dafür sorgen, dass nur das erste Maximum des Gitters weitergeleitet wird und der Strahlenverlauf parallel ist
- CCD basierte Lichtsensoren (8),

wobei die eingeklammerten Zahlen denen in Abbildung 9 entsprechen. Ein CCD-Sensor (Charge-coupled Device) ist eine photo-sensible Zelle, welche Licht durch den inneren Fotoeffekt detektiert. Die CCD-Zelle besteht aus einem Halbleiter, auf welchen eine optisch transparente, elektrisch isolierende Schicht aufgetragen wird und anschließend ein elektrischer Leiter mit einer Spannung im Bereich weniger Volt. Durch die Spannung wird ein elektrisches Feld gebildet, welches die Bandstruktur des Halbleiters verändert, sodass

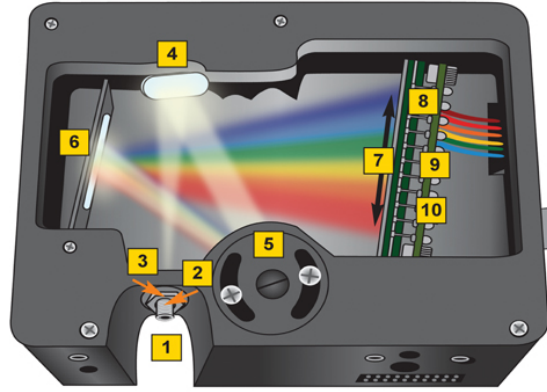


Abbildung 9: Einkommendes Licht wird durch die verschiedenen Spiegel auf ein optisches Gitter geleitet, welcher dieses in die einzelnen Wellenlängen aufteilt. Quelle [8]

bei diesem ein Potentialtopf entsteht. Photonen können nun Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband heben, wodurch diese sich im Potentialtopf sammeln. Durch eine Veränderung der angelegten Spannung wandern die Elektronen, wodurch ein sehr kleiner Stromstoß entsteht, welcher ausgelesen werden kann. Der Stromstoß ist proportional zur Anzahl der eintreffenden Photonen, da auch Photonen mit höherer Energie nur ein Elektron ins Leitungsband heben. Die restliche Energie der Photonen wird durch Gitterschwingungen in Wärme umgewandelt und ist nicht messbar. Für die Intensität der Photonen gilt dann

$$I = \hbar\omega N, \quad (27)$$

wobei $\hbar\omega$ die Energie der Photonen und N die Anzahl der Photonen ist.

3 Experiment

3.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchung der Ramanstreuung von unterschiedlichen Molekülen und Stoffen verwenden wir den in Abbildung 10 skizzierten Versuchsaufbau. Als Laserquelle dient ein frequenzverdoppelter Nd:Yag Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von bis zu 0,5 W, was der Laserklasse 4 entspricht. Fast der gesamte Aufbau ist durch einen Deckel abgeschirmt, welcher als Schutz vor unbeabsichtigten Laserreflexionen dient. Zusätzlich tragen die Versuchsteilnehmer die ganze Zeit über Vollschutzbrillen, welche gegen die verwendete Laserfrequenz abschirmen.

Der Strahlengang des bereits polarisierten Laserstrahls verläuft durch zwei Spiegel M_1 und M_2 sowie eine Linse, welche den Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Das Streulicht der Probe wird durch die gleiche Linse kollimiert und dringt durch den halb durchlässigen Spiegel. Durch den Polarisationsfilter, welcher hier nur als Analysator des Streulichts dient, kann nun der Polarisationsgrad der Ramanstreuung untersucht werden. Die um viele Größenordnungen intensivere Rayleigh-Streuung wird durch einen Dünnschicht-Interferenz-Kerbfilter, siehe 2.3.2, stark unterdrückt. Der Kerbfilter ist nicht komplett fest

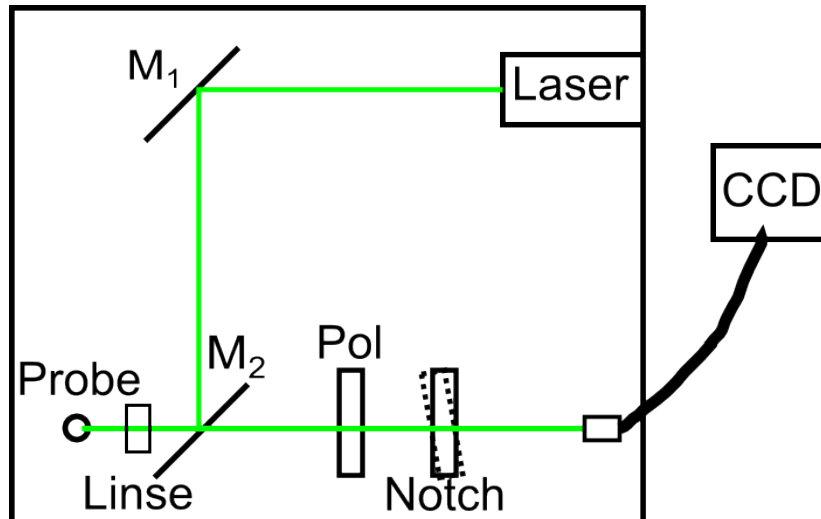


Abbildung 10: Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus.

montiert und lässt sich leicht drehen, sodass sich der herausgefilterten Wellenlängenbereich leicht verändern lässt.

Anschließend wird der Strahl durch ein Glasfaserkabel zum Spektrometer mit CCD Sensor (siehe 2.3.3) der Firma Ocean Optics weitergeleitet, welches das Spektrum aufzeichnet und via USB an einen PC weiterleitet. Das Spektrometer kann mithilfe einer Software gesteuert werden um unter anderen die Integrationszeit anzupassen, da maximal $2^{16} = 65536$ Photonen pro Pixel aufgezeichnet werden können.

3.2 Versuchsdurchführung

Der Ablauf des Experiments gliedert sich grob in zwei Teile. Im ersten Teil wird die grundlegende Funktionsweise der verschiedenen Komponenten und der Software untersucht. Das eigentliche Experiment findet erst im zweiten Teil statt, in welchem nacheinander das Spektrum verschiedener Proben aufgezeichnet wird.

3.2.1 Kalibrierung des Versuchsaufbaus

Im ersten Teil des Versuchs betrachten wir die einzelnen Komponenten des Experiments genauer und kalibrieren diese falls nötig. Dazu nehmen wir ein Spektrum mit ausgeschaltetem Laser auf und erkennen Dunkelsignale, welche in einer Messung stören. Die Software kann später das Dunkelspektrum vom aufgenommenen Spektrum subtrahieren, wodurch die Störsignale deutlich abgeschwächt werden.

Danach betrachten wir das Spektrometer etwas genauer und untersuchen die Linearität und die Kalibrierung der einzelnen Pixel. Die Linearität untersuchen wir, indem wir die Intensität des maximalen Peaks einer Quecksilberdampfampe für aufsteigende Integrationszeiten von 20 ms bis 170 ms aufnehmen und anschließend plotten. Dazu erhöhen wir die Intensität bewusst bis zur Sättigung bei circa 65000 Signalen des Detektors, welche durch die 16 bit Bauweise auf $2^{16} \approx 65000$ bedingt ist. Anschließend vergleichen wir die

Peak-Positionen der Quecksilberdampfampe und einer Helium-Lampe und mit ihren Literaturwerten, um eine falsche Kalibrierung des Spektrometers auszuschließen.

Im letzten Schritt verwenden wir ein kontinuierliches Spektrum einer Glühbirne, um den herausgefilterten Bereich des Kerbfilters zu erkennen. Wie bereits angesprochen lässt sich der Kerbfilter leicht drehen, wodurch sich der herausgefilterte Frequenzbereich leicht zu kleineren Wellenlängen verschiebt.

3.2.2 Analyse verschiedener Substanzen

Im eigentlichen Experiment untersuchen wir nacheinander verschiedene Stoffe und Stoffgruppen und speichern deren Raman-Spektrum in beiden Polarisationsrichtungen, um damit den Polarisationsgrad zu bestimmen.

Als erste Gruppe untersuchen wir verschiedene Tetraeder Moleküle, ausgehend vom symmetrischen Tetrachlormethan CCl_4 mit abnehmender Zahl von Chlor-Atomen und zunehmender Zahl von Wasserstoff-Atomen bis hin zu Dichlormethan CH_2Cl_2 . Zusätzlich untersuchen wir die Verschiebung der Peaks des Ramanspektrums durch das verwenden verschiedener Isotope von Wasserstoff H in der Form von Wasserstoff ^1H und Deuterium ^2D anhand des Moleküls CHCl_3 beziehungsweise CDCl_3 .

Als nächste Gruppe untersuchen wir die Kohlenwasserstoff-Ringe Benzen C_6H_6 , Nitrobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ und Cyclohexan C_6H_{12} wiederum in beiden Polarisationen.

Danach wird die Ethanol-Konzentration einer wässrigen Ethanol-Lösung bestimmt. Das Vorgehen war hier wie folgt:

- Zuerst wird das Spektrum der unbekannten Konzentration aufgenommen und dann mit dem Spektrum von 100% -igen Alkohol verglichen. Durch den Quotienten der Peakintensitäten wird eine grobe Abschätzung der Konzentration aufgestellt, was in unserem Fall ungefähr 11% ist.
- Danach stellen wir Vergleichsproben mit einer etwas niedrigeren Konzentration mittels eines fast 100% -igen Alkohols und destilliertem Wasser her. Dabei wird beachtet, dass die Lösung außerhalb des Glasröhrchens gemischt wurde, um eine homogene Verteilung zu bekommen.
- Die so hergestellten Proben werden dann mittels Ramanstreuung untersucht und mit dem Spektrum der unbekannten Konzentration verglichen. Wir verwenden eine 14% -ige, 11% -ige, 8% -ige und 6% -ige Lösung.

Im vorletzten Schritt zeichnen wir das Spektrum eines unbekannten Stoffes in beiden Polarisationsrichtungen auf, welchen wir in der Auswertung anhand der Ramanlinien identifizieren werden. Zuletzt untersuchen wir das Spektrum von festen Schwefel und drehen dabei den Kerbfilter so, dass sowohl die Stokes- als auch die Anti-Stokes-Linien im Spektrum gut zu erkennen sind. Durch den Vergleich der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linien lässt sich nun die Temperatur der Probe bestimmen.

4 Auswertung

4.1 Experimentelle Untersuchung der Versuchskomponenten

Im ersten Versuchsteil werden die einzelnen Komponenten des Experiments genauer untersucht, um die Genauigkeit der untersuchten Spektren zu ermitteln.

4.1.1 Spektrometer

Wellenlängenverschiebung In Abbildung 11 sind die Spektren von einer Helium-Lampe und einer Quecksilberdampfampe zu sehen, welche mithilfe des Spektrometers aufgezeichnet wurden. Beide Spektren enthalten diskrete Linien, welche mit den Literaturwerten verglichen werden, um die Unsicherheit des Spektrometers bezüglich der Wellenlänge zu bestimmen. Die diskreten Maxima sind zusammen mit den Literaturwerten in Tabelle 1 eingetragen und deren Abweichung bestimmt. Vergleicht man die Wellenlängen der gemessenen Werte mit den Literaturwerten erkennt man, dass die Differenzen $\Delta\lambda$ betragsmäßig maximal 0,07 nm betragen. Betrachtet man weiterhin die Breite der Peaks von circa 1 nm, so kann man diese kleine Abweichung vernachlässigen und wir verwenden als Fehler der Wellenlänge im weiteren Verlauf der Auswertung $\delta\lambda = 1$ nm.

Linearität Als nächstes überprüfen wir die Linearität des Spektrometers bezüglich der Intensität und der Integrationszeit der Aufnahme. Dazu untersuchen wir die Höhe des ersten Maximums ($\lambda = 546,1$ nm) von der Quecksilberdampfampe bei einer Integrationszeit von 20 ms bis 170 ms. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in ein Schaubild mit den Ablesefehlern eingetragen, was in Abbildung 12 zu sehen ist. Zusätzlich wurde durch die

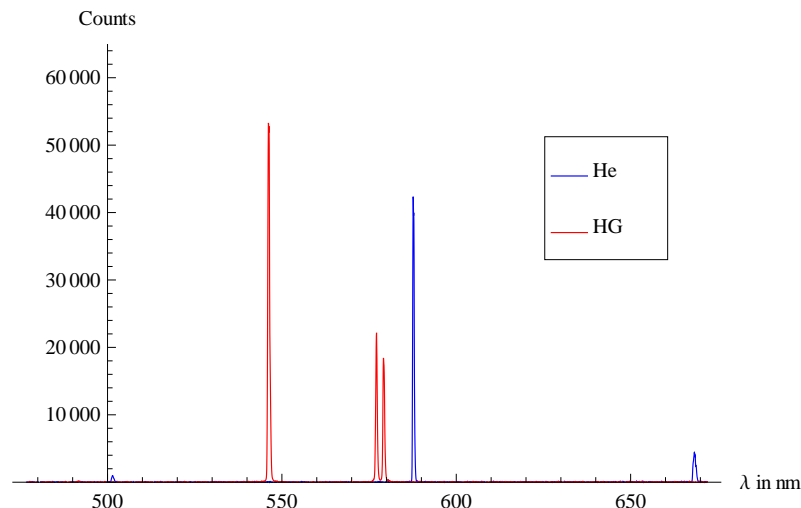


Abbildung 11: Darstellung der aufgenommenen Spektren einer Helium-Lampe (blau) und einer Quecksilberdampfampe (rot).

| Linie | He gelb | He rot | Hg grün | Hg orange 1 | Hg orange 2 |
|--------------------------------|---------|--------|---------|-------------|-------------|
| λ_{Exp} in [nm] | 587,6 | 668,3 | 546,1 | 577,1 | 579,1 |
| λ_{Lit} in [nm] | 587,64 | 667,6 | 546,07 | 576,96 | 579,07 |
| $ \Delta\lambda $ in [nm] | 0,04 | 0,07 | 0,03 | 0,05 | 0,04 |

Tabelle 1: Vergleich der aus Abbildung 11 entnommenen Peak-Positionen mit den Literaturwerten aus [9, 10]. Zusätzlich wurde die betragsmäßige Differenz $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Exp}} - \lambda_{\text{Lit}}$ zwischen Experimentelle Werten und den Literaturwerten angegeben.

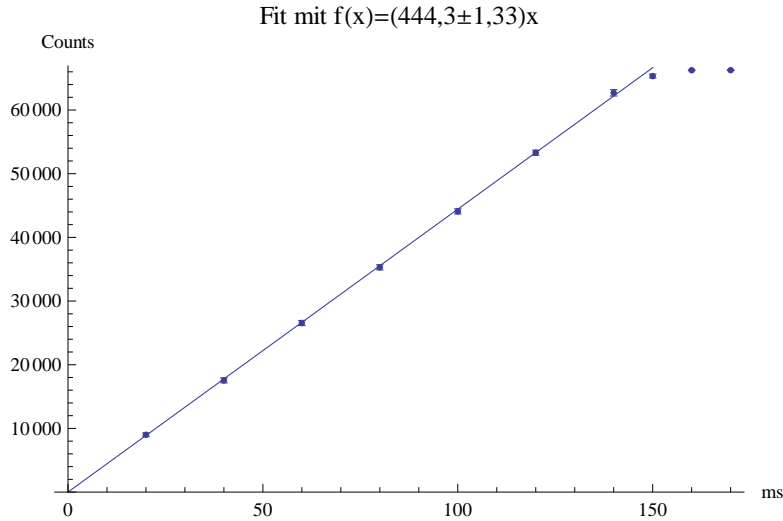


Abbildung 12: Darstellung der maximalen Peakhöhen C_{max} in Abhängigkeit der Integrationszeit t_{int} .

ersten 7 Datenpunkte eine Regressionsgerade gelegt. Man kann deutlich den linearen Anstieg der Intensität mit längerer Integrationszeit erkennen bis zu einem Wert von ungefähr 65000 Counts bei einer Integrationszeit von circa 140 ms. Ab diesem ist das Spektrometer gesättigt und detektiert keine weiteren auftreffenden Photonen mehr.

4.1.2 Kerbfilter

Bevor wir zur eigentlichen Auswertung kommen, betrachten wir noch kurz den im Versuch verwendeten Kerbfilter und die Auswirkungen einer leichten Drehung von letzterem. In Abbildung 13 sind zwei Schwarzkörperspektren einer Glühbirne mit zwei verschiedenen Winkeleinstellungen des Kerbfilters dargestellt. Durch die leichte Drehung des Kerbfilters um den Winkel ϕ ändert sich das herausgefilterte Frequenzspektrum leicht, da die effektive Wellenlänge λ' , senkrecht zum Kerbfilter, auf $\cos(\phi) \cdot \lambda$ verkürzt wird. Damit lassen sich nun die Ramanlinien in der Nähe der Rayleigh-Linie beobachten, die in senkrechter Ausrichtung des Kerbfilters ($\phi = 0$) von diesem herausgefiltert wurden.

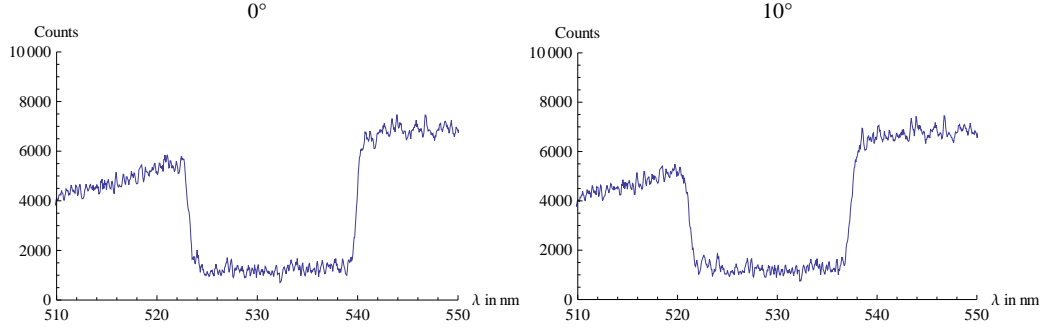


Abbildung 13: Aufgenommenes Schwarzkörperspektrum mit einem Kerbfilter bei zwei verschiedenen Winkeleinstellungen, links 0° und rechts -10°

4.2 Abschätzung der Bindungsschwingungen

Zur genauen Untersuchung der Ramanspektren benötigen wir zuerst eine Abschätzung für die Eigenfrequenzen verschiedener Bindungsschwingungen. Dazu betrachten wir die Streckschwingung der H-H-Bindung. Als gute Näherung erweist sich das im Grundlagenteil näher erläuterte Prinzip des harmonischen Oszillators. Anhand dieses Modell ermitteln wir die Bindungsstärke der H-H-Bindung, welche als grobe Abschätzung für weitere Bindungen dient. Dazu verwenden wir die Verschiebung der H-H-Schwingung als Grundlage, welche bei $\nu_{\text{H-H}} = 4160 \text{ cm}^{-1}$ [11] liegt, wobei die Verschiebung der Wellenlänge, auch Ramanshift oder hier auch Frequenz der Linie genannt, folgendermaßen definiert ist:

$$\nu = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (28)$$

mit der Wellenlänge $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ des anregenden Lichts und der Wellenlänge λ der verschobene Ramanlinie. Dadurch ergibt sich mithilfe der Gleichung (23) die Bindungsstärke k zu

$$k = \frac{1}{2} \mu (2\pi 4160 \text{ cm}^{-1})^2 = 3,42 \cdot 10^8 \text{ u cm}^{-2}. \quad (29)$$

Dabei wurde die reduzierte Masse $\mu = 1/2 \text{ u}$ der Wasserstoffbindung eingesetzt. Das Ergebnis ist in Wasserstoffmassen u und inversen Zentimetern angegeben. In Tabelle 2 sind die theoretischen Eigenfrequenzen verschiedener Atom-Bindungen angegeben. Dabei wurde dieselbe Bindungsstärke wie bei der H-H-Bindung verwendet und lediglich die reduzierte Masse beider Atomsorten verändert, welche aus den Atommassen aus [12] berechnet wurden. Die dazu jeweiligen Deformationsschwingungen sind im allgemeinen niedriger. Dadurch lassen sich nun im nachfolgenden die Bindungsschwingungen den Ramanlinien zuordnen.

| Atombindung | C-H | C-D | C-Cl | C-C | O-H | C-O | N-O |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| μ in [u] | 0,92 | 1,71 | 8,93 | 6 | 0,94 | 6,86 | 7,47 |
| ν_{theo} in [cm^{-1}] | 3061 | 2246 | 984 | 1200 | 3032 | 1123 | 1076 |

Tabelle 2: Berechnung der Schwingungsfrequenzen von verschiedenen Bindungen unter der Annahme einer Bindungsstärke von (29) mithilfe von Gleichung (23)

4.3 Tetraeder-Moleküle

In diesem Abschnitt untersuchen wir die Ramanspektren von Tetraeder Molekülen etwas genauer und bestimmen zu den Peaks des Ramanspektrums die dazugehörigen Molekülschwingungen. Dazu betrachten wir zuerst das Spektrum des symmetrischen CCl_4 Moleküls. Anschließend vergleichen wir dieses mit dem Spektrum des CHCl_3 Moleküls, bei welchem ein Chlor-Atom durch Wasserstoff ersetzt wurde und beobachten eine teilweise Aufhebung der Entartung von den Schwingungen. Dies führen wir durch die Betrachtung des Spektrums von CH_2Cl_2 fort.

Identifizierung der Ramanlinien von CCl_4 Abbildung 14 zeigt das Spektrum von Tetrachlormethan CCl_4 in beiden Polarisationsrichtungen an in einem Intervall von $\nu = 0\text{cm}^{-1}$ bis $\nu = 1000\text{cm}^{-1}$ an. Es sind deutlich vier Linien zu erkennen, wobei diese mehrfach entartet sein können. Zur Bestimmung der dazugehörigen Schwingung untersuchen

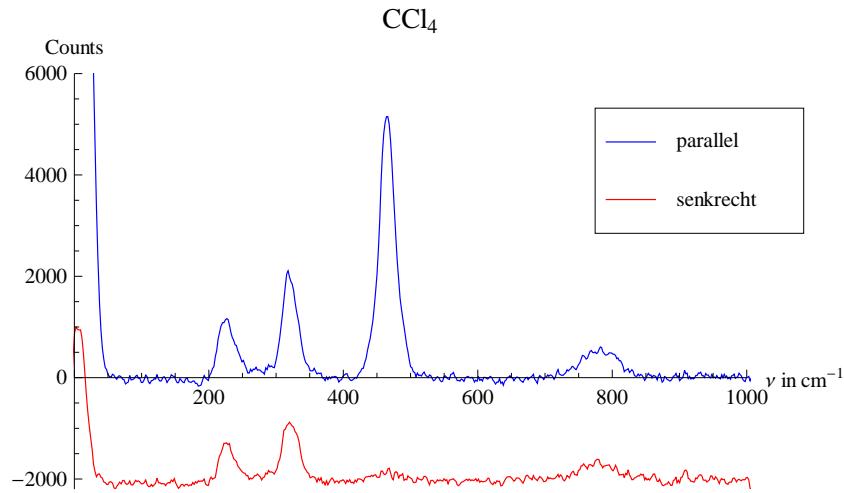


Abbildung 14: Die Abbildung zeigt die beiden Polarisierungen des Ramanspektrums von CCl_4 bei gleichen Integrationszeiten. Die Intensität des blauen (parallel polarisiert) Spektrums ist immer stärker als die des roten (senkrecht polarisiert), was auch bereits im Grundlagenteil erläutert wurde. Um die beiden Polarisationsrichtungen besser vergleichen zu können, wurde die y-Achse für das senkrechte polarisierte Spektrum reskaliert, dergestalt, dass der Nullpunkt um 2000 Counts nach unten verschoben ist.

| Linie | 226cm^{-1} | 317cm^{-1} | 466cm^{-1} | 782cm^{-1} |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| I_{para} | 1165 | 2108 | 5152 | 605 |
| I_{senk} | 713 | 1120 | 214 | 390 |
| $\rho = \frac{I_{\text{senk}}}{I_{\text{para}}}$ | 0,61 | 0,53 | 0,04 | 0,64 |

Tabelle 3: Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ der Ramanlinien von CCl_4 nach Gleichung (18).

wir zuerst den Depolarisationsgrad ρ der Linien nach (18). Aus den Ergebnissen des Polarisationsgrades in Tabelle 3 erhält man, dass die Linie bei $\nu_{466} = 466\text{cm}^{-1}$ fast völlig polarisiert ist, während die anderen drei Linien stark depolarisiert sind. Durch die Analyse der möglichen möglichen Eigenschwingungen eines symmetrischen Tetraeder-Moleküls, die in Abbildung 15 dargestellt sind, kann die depolarisierte Linie ν_{466} als einzige symmetrischen Eigenschwingung $\nu_1(a_1)$ identifiziert werden. Bei dieser symmetrischen Streck-schwingung schwingen alle Chlor-Atom radial nach außen, während das Kohlenstoffatom in Ruhe bleibt.

Die drei depolarisierten Linien bei $\nu_{226} = 226\text{cm}^{-1}$, $\nu_{317} = 317\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{782} = 782\text{cm}^{-1}$ sind schwieriger zuzuordnen. Es wurde bereits erwähnt, dass die Streck-schwingung im Allgemeinen den höchsten Ramanshift aufweist. In einem tetraedrischen Molekül sind noch zusätzlich drei antisymmetrische Streck-schwingungen der C–Cl-Bindung möglich, wobei diese noch keine Eigenschwingungen darstellen. Die drei antisymmetrischen Streck-schwingungen der einzelnen C–Cl-Bindung können jedoch als Superposition der drei Eigenschwingungen ν_3 dargestellt werden, sodass diese dreifach entartete Eigenschwingung der am stärksten verschobenen Ramanlinie bei ν_{782} zugeordnet werden kann. Jedoch ist der Ramanshift um ca 200cm^{-1} niedriger als in Tabelle 2 berechnet, was dadurch erklärt werden kann, dass die Eigenschwingungen nicht direkt den Streck-schwingungen der Bindung entsprechen und der Einfluss der anderen Atome in die Berechnung mit einfließen müsste.

Die Vermutung ist nun, dass die Ramanlinie ν_{317} der ebenfalls dreifach entarteten Eigenschwingung ν_4 entspricht, da die Intensität dieser höher ist und somit mehr Schwingungen möglich sind, was jedoch nur ein schwaches Argument ist, da die Intensität der ebenfalls dreifach entarteten Eigenschwingung geringer ist. Eine genaue Zuordnung kann deswegen zu diesem Zeitpunkt noch nicht gemacht werden, da zusätzliche Informationen nötig sind. Es soll jedoch bereits erwähnt werden, dass die Ramanlinie bei ν_{317} tatsächlich die dreifach entartete Eigenschwingung ν_4 darstellt und die Biegungsschwingungen der C–Cl-Bindung darstellen.

Identifizierung der Ramanlinien von CHCl_3 und CH_2Cl_2 und Aufspaltung der Entartung Am auffälligsten ist die neu hinzugekommene Ramanlinie bei $\nu_{3022} = 3022\text{cm}^{-1}$ und die drei sehr starken Ramanlinien bei $\nu_{226} = 226\text{cm}^{-1}$, $\nu_{371} = 371\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{673} = 673\text{cm}^{-1}$ beim Spektrum von CHCl_3 . Des Weiteren sind schwach noch zwei Linien bei $\nu_{774} = 774\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{1225} = 1225\text{cm}^{-1}$ zu erkennen. Betrachtet man nun zusätzlich den Depolarisationsgrad dieser Linien findet man drei fast vollständig polarisierte Linien und drei fast vollständig depolarisierte Linien.

Betrachtet man nun das Spektrum von CH_2Cl_2 , so kann man fünf Linien erkennen, eine starke polarisierte Linie bei $\nu_{2996} = 2996\text{cm}^{-1}$, eine sehr schwache depolarisierte Linie bei $\nu_{1437} = 1437\text{cm}^{-1}$, eine schwache depolarisierte Linie bei $\nu_{738} = 738\text{cm}^{-1}$, eine starke polarisierte Linie bei $\nu_{709} = 709\text{cm}^{-1}$ und eine starke depolarisierte Linie bei $\nu_{266} = 266\text{cm}^{-1}$. Vergleicht man dies mit Spektren aus anderen vergleichbaren Experimenten [11] so fehlt

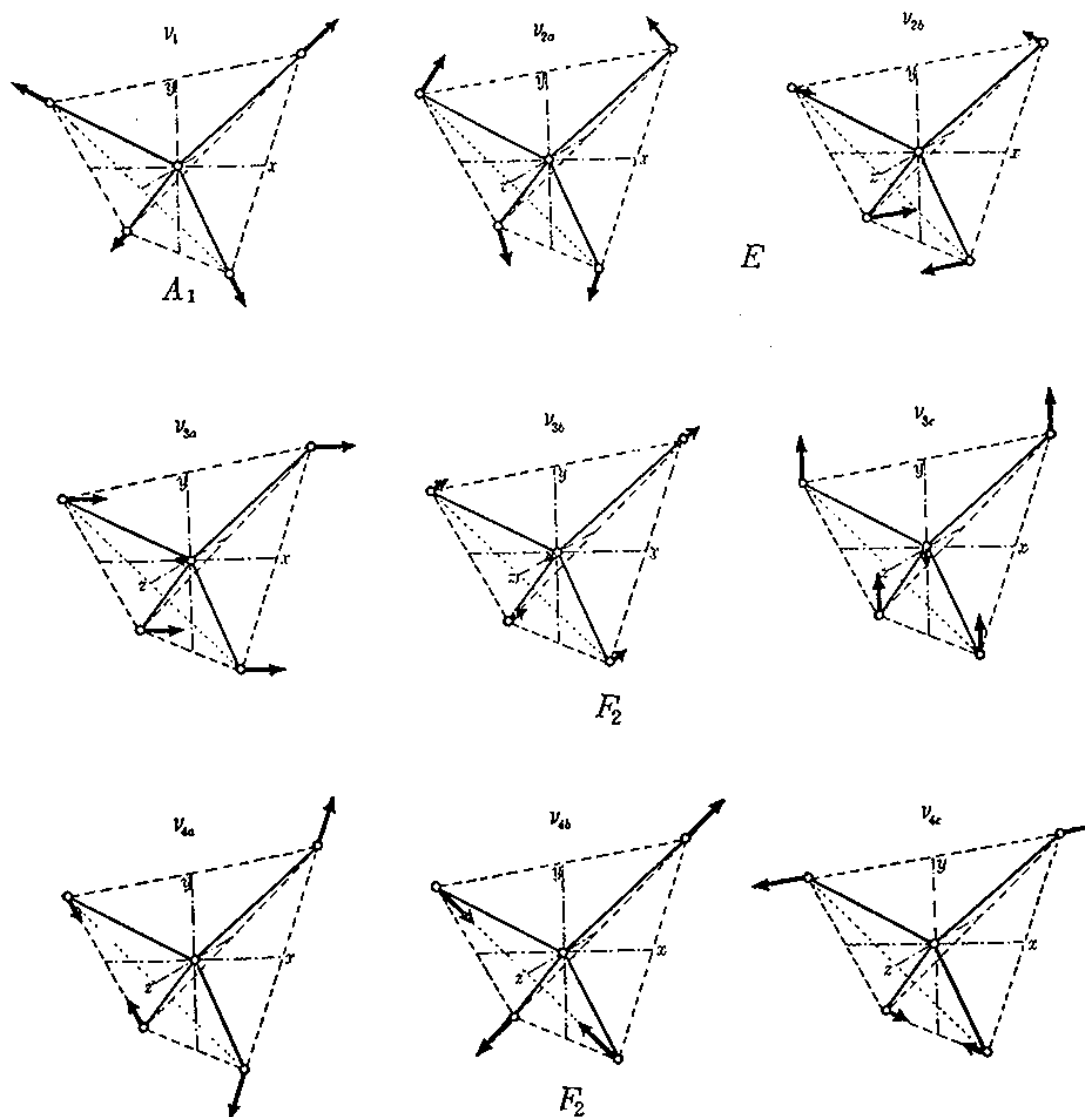


Abbildung 15: Darstellung der möglichen Eigenschwingungen eines symmetrischen Tetraeder-Moleküls, also mit einem Atom X in der Mitte und vier gleichen Atomen Y an jeder Ecke. Zu Erkennen sind 9 Eigenschwingungen, wobei eine Schwingung zweifach entartet ist und zwei Eigenschwingungen dreifach entartet sind. Die Eigenschwingung ν_1 ist als einzige symmetrisch, bei der alle Y-Atome radial nach außen schwingen. Abbildung entnommen aus [11]

hier hauptsächlich die Ramanlinie der antisymmetrischen Streckschwingung der C–H-Bindung, welche depolarisiert ist. Diese wird jedoch von der viel stärkeren Ramanlinie der symmetrischen Streckschwingung überlagert.

Zuerst betrachten wir die vollständig polarisierte Linie ν_{3022} von CHCl_3 , welche sich beim Vergleich mit den Werten in Tabelle 2 als die symmetrische Streckschwingung der C–H-

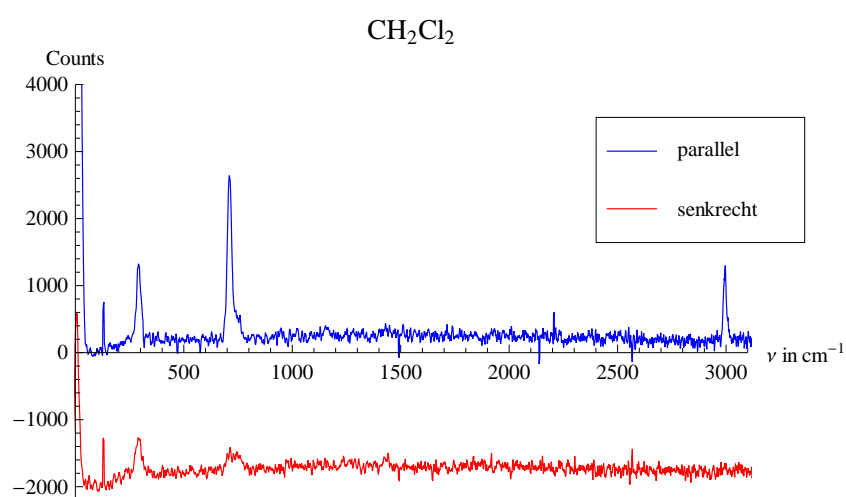
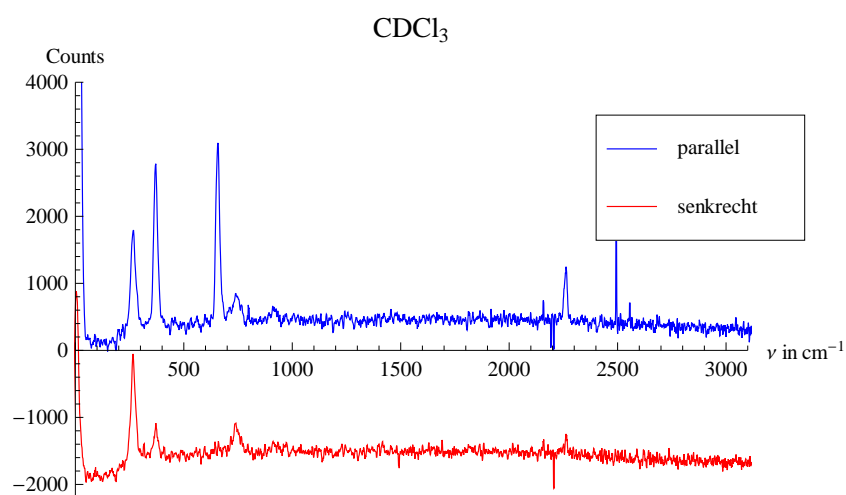
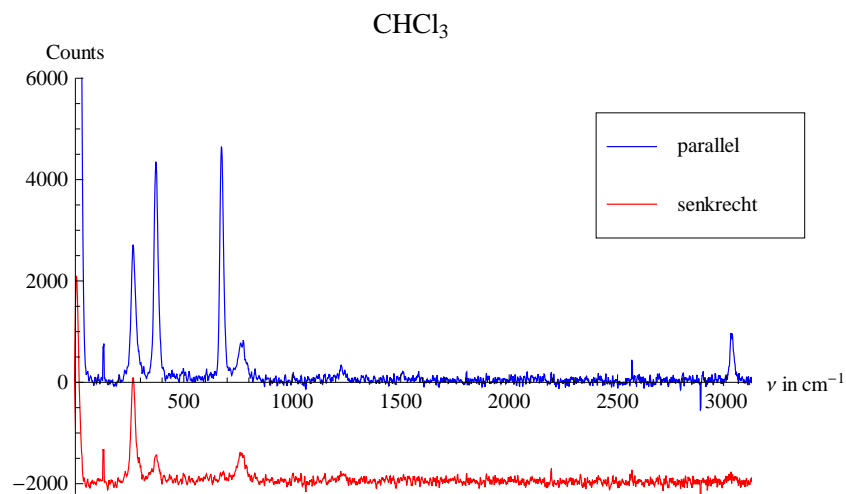


Abbildung 16: Darstellung der Spektren von CHCl_3 (oben), CDCl_3 (mitte) und CH_2Cl_2 (unten) in beiden Polarisationsrichtungen wie in Abbildung 14

Bindung identifizieren lässt. Im Spektrum von CH_2Cl_2 lässt sich diese Linie ebenfalls erkennen. Die fehlende depolarisierte Linie bei ungefähr ν_{3022} , die beobachtete bei ν_{3022} bilden zusammen mit der Ramanlinie bei ν_{1437} die drei Ramanlinien der Schwingung von CH_2 , welche eine symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung und eine Biegungsschwingung als Eigenschwingungen besitzt, da die Biegungsschwingung im Allgemeinen eine niedrigere Frequenz besitzt, wie bereits im Grundlagenteil erwähnt wurde.

Des Weiteren kann man argumentieren, dass die Linie der symmetrischen Schwingung des Tetraeders ν_1 , bei welcher alle Atome radial nach außen schwingen, durch das Austauschen eines Chlor-Atoms mit Wasserstoff zu leicht höheren Werten verschoben werden muss, während jedoch der Depolarisationsgrad und die Intensität ungefähr gleich bleiben sollte. Die leichte Erhöhung der Frequenz entsteht durch den Massenunterschied. Aufgrund $\nu \propto \frac{1}{\mu}$ muss die Frequenz ν der Ramanlinien zunehmen, da μ abnimmt. Dadurch lässt sich nun die polarisierte Linie ν_{673} obiger Schwingung zuordnen. Diese symmetrische Schwingung kann jedoch in dem in Abbildung 16 gezeigten Spektrum von hier CH_2Cl_2 nicht mehr beobachtet werden.

Betrachtet man nun die drei Ramanlinien ν_{738} , ν_{709} und ν_{290} von CH_2Cl_2 und vergleicht sie mit den restlichen Schwingungen, erkennt man eine Analogie zur Schwingung von CH_2 : eine polarisierte und eine depolarisierte Streckschwingung und eine Biegungsschwingung mit einem geringeren Ramanshift. Dadurch lassen sich die drei Linien der Schwingung von CCl_2 zuordnen, welche analog zu den oben diskutierten Schwingungen von CH_2 ist, wobei nun die reduzierte Masse etwas höher ist. Außerdem fehlen noch drei sehr schwache Linie im Bereich von ungefähr 800cm^{-1} bis 1200cm^{-1} [11], welche in Abbildung 17 als gestrichelte Linien eingetragen wurden, und eine Drehschwingung und zwei Schwingungen der CCl_2 -Gruppe und der CH_2 -Gruppe zueinander enthalten, welche in dem von uns aufgenommenen Spektrum jedoch nicht erkennbar sind. Auf eine nähere Betrachtung der genauen Art der Schwingungen wird hier jedoch verzichtet. Vermutlich werden diese Schwingungen vom sehr starken Hintergrundrauschen oder der Fluoreszenz im Spektrum überdeckt, da aus [11] zu entnehmen ist, dass diese Linien sehr schwach sind.

Fasst man diese Ergebnisse zusammen und fügt die bei uns nicht beobachteten Linien ein, tauchen also bei CHCl_3 sechs Linien und bei CH_2Cl_2 9 Linien, wobei bei uns wie erwähnt nur fünf Linien beobachtet wurden, im Gegensatz zu den vier Linien bei CCl_4 auf. Durch die Ersetzung eines Eckpunkts des Tetraeders durch Wasserstoff verringert sich die Symmetrie des Moleküls und die jeweils dreifach entarteten Eigenschwingungen ν_3 und ν_4 spalten sich zu zwei Linien auf, wobei eine der resultierenden immer noch zweifach entartet ist. Diese Aufspaltung wurde in Abbildung 17 graphisch dargestellt, wobei hier nicht beobachtete Linien aus [11] zur Vollständigkeit als gestrichelte Linien ergänzt wurden. Die dreifach entarteten Streckschwingungen und Biegeschwingungen von CCl_4 spalten sich beim Übergang zu CHCl_3 also auf, wobei die Streckschwingung der C–H-Bindung eine deutlich höhere Ramanverschiebung besitzt was auf die geringere reduzierte Masse zurückzuführen ist. Beim Übergang von CHCl_3 zu C_2Cl_2 sinkt die Symmetrie des Moleküls weiter und die nun zweifach entarteten Schwingungen spalten sich komplett auf. Anschaulich kann dies am besten anhand der Schwingung ν_{1225} gezeigt werden, welche sich in eine Mischschwingung und die symmetrische Schwingung des CH_2 -Moleküls aufspaltet.

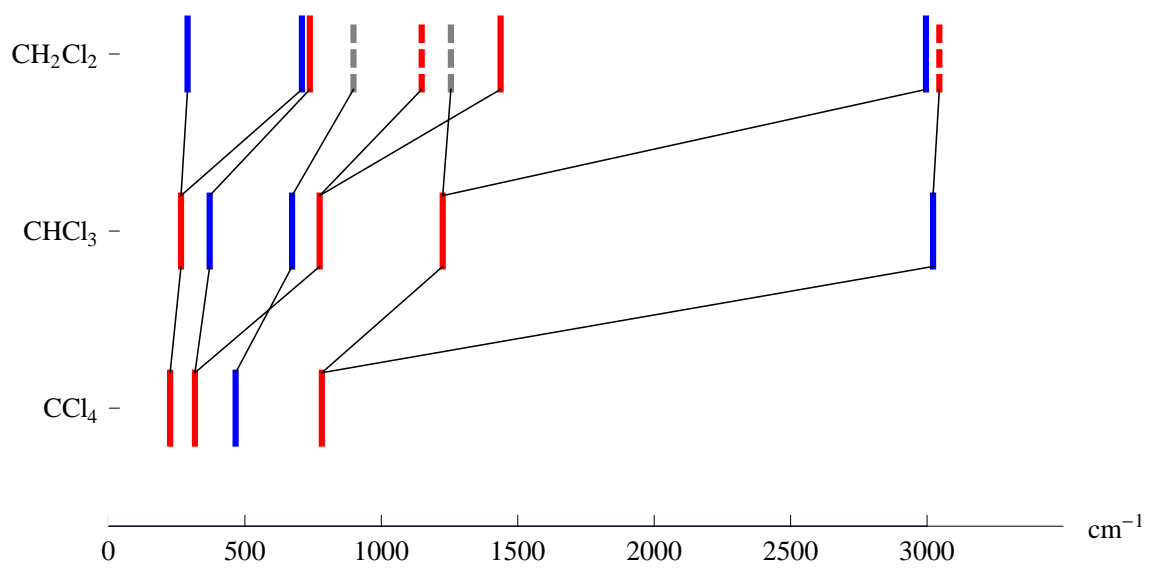


Abbildung 17: Darstellung der Ramanlinien und deren Aufspaltung der Entartung von CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , wobei blaue Linien vollständig polarisierte Linien, rot völlig depolarisierte Linien und der Depolarisationsgrad bei grauen Linien nicht angegeben ist. Die jeweils gestrichelten Linien konnten bei uns nicht beobachtet werden und sind aus [11] entnommen, um die Aufspaltung zu verdeutlichen.

Isotopen-Shift Bevor wir zu der nächsten Stoffklasse, den Kohlenstoffringen, übergehen, überprüfen wir die Genauigkeit der Abschätzung der in Tabelle 2 berechneten Werte indem wir die Spektren von Chloroform CHCl_3 und schwerem Chloroform CDCl_3 (beide in Abbildung 16 dargestellt) vergleichen. Beide Moleküle haben die gleiche Struktur bis auf die Tatsache, dass bei CDCl_3 das Wasserstoff Isotop Deuterium anstelle von normalen Wasserstoff im Molekül enthalten ist. Die experimentell beobachteten Ramanlinie der C-H- und der C-D-Streckschwingung liegen bei $\nu_{\text{C-H}} = 3022\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C-D}} = 2262\text{cm}^{-1}$. Vergleicht man dies mit den theoretischen Werten aus Tabelle 2 ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung der experimentell beobachtbaren Daten mit dem einfachen Modell eines Harmonischen Oszillators. Die Differenz $\Delta\nu = |\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{theo}}|$, welche maximal $\Delta\nu = 39\text{cm}^{-1}$ ist, erklärt sich dadurch, dass die anderen Atome ebenfalls einen kleinen Einfluss auf die Schwingungen haben und das Modell stören. Korrekterweise müssten diese in die Rechnung miteinbezogen werden, auf was hier jedoch verzichtet wurde.

4.4 Kohlenwasserstoff-Ringe

Als nächstes untersuchen wir die Bindungsschwingungen der Gruppe der zyklischen Kohlenwasserstoffe, genaugenommen von Benzol C_6H_6 , Cyclohexan C_6H_{12} und Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, anhand deren Ramanspektren. Die aufgezeichneten Spektren sind in Abbildung 18 dargestellt. Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Auswertung betrachten wir zunächst die Molekülstruktur der Kohlenwasserstoff-Ringe, welche in Abbildung 19 dargestellt ist, wobei bei Nitrobenzol anstelle eines H-Atoms die Nitrogruppe NO_2 sitzt. Demnach bestehen die Ringe aus gleichmäßigen Sechsecken, bei der jeder Eckpunkt durch ein Kohlenstoffatom besetzt ist, an welchen die jeweiligen Wasserstoff-Atome und die Nitrogruppe anheften. Dadurch wird eine starke polarisierte Ramanlinie bei circa $\nu = 1200\text{cm}^{-1}$, welche der Streckschwingung der C-C-Atome zuzuordnen ist, und eine starke polarisierte Linie bei ca 3000cm^{-1} erwartet, welche der Streckschwingung der C-H-Bindung zuzuordnen ist, wie sie zuvor bei den Tetraeder-Molekülen beobachtet wurde.

Die symmetrische Streckschwingung der C-H-Bindung lässt sich bei allen drei Molekülen beobachten. Ebenfalls kann der sehr niedrige Depolarisationsgrad festgestellt werden. Bei Cyclohexan findet man sogar zwei leicht zueinander verschobene Ramanlinien, was darauf hindeutet, dass mindestens zwei H-Atome vorhanden sind, wie bereits bei CH_2Cl_2 festgestellt wurde. Dazu betrachtet man wiederum die Streckschwingungen von CH_2 , welche symmetrisch und antisymmetrisch sind. Hier wurden jedoch nur zwei stark polarisierte Ramanlinien beobachtet, wobei die schwächere antisymmetrische Schwingung vermutlich analog zu CH_2Cl_2 überdeckt wurde, sodass hier mindestens drei Wasserstoff-Atome vermutet werden. Dies wird auch durch das Modell des Moleküls verifiziert.

Jedoch findet man bei allen drei Molekülen keine starke Ramanlinie der Streckschwingung der C-C-Bindung bei den erwarteten $\nu = 1200\text{cm}^{-1}$. Bei Benzol und schwächer bei Nitrobenzol findet man diese bei circa $\nu = 1000\text{cm}^{-1}$, während bei Cyclohexan eine schwache Linie ebenfalls bei circa $\nu = 1000\text{cm}^{-1}$ auftaucht. Vergleicht man allerdings den Depolarisationsgrad dieser Linien, so ist dieser bei den Benzolen sehr gering im Gegensatz zu Cyclohexan. Allerdings findet man bei diesem bei circa $\nu = 820\text{cm}^{-1}$ eine starke Linie, welche stark polarisiert ist. Diese typische starke Linie im Bereich von 800cm^{-1} bis 1000cm^{-1} identifizieren wir somit als das Strecken des Rings, wie es in der Literatur häufig genannt wird. Der Unterschied in der Frequenz ist vermutlich von der Bindungsstärke

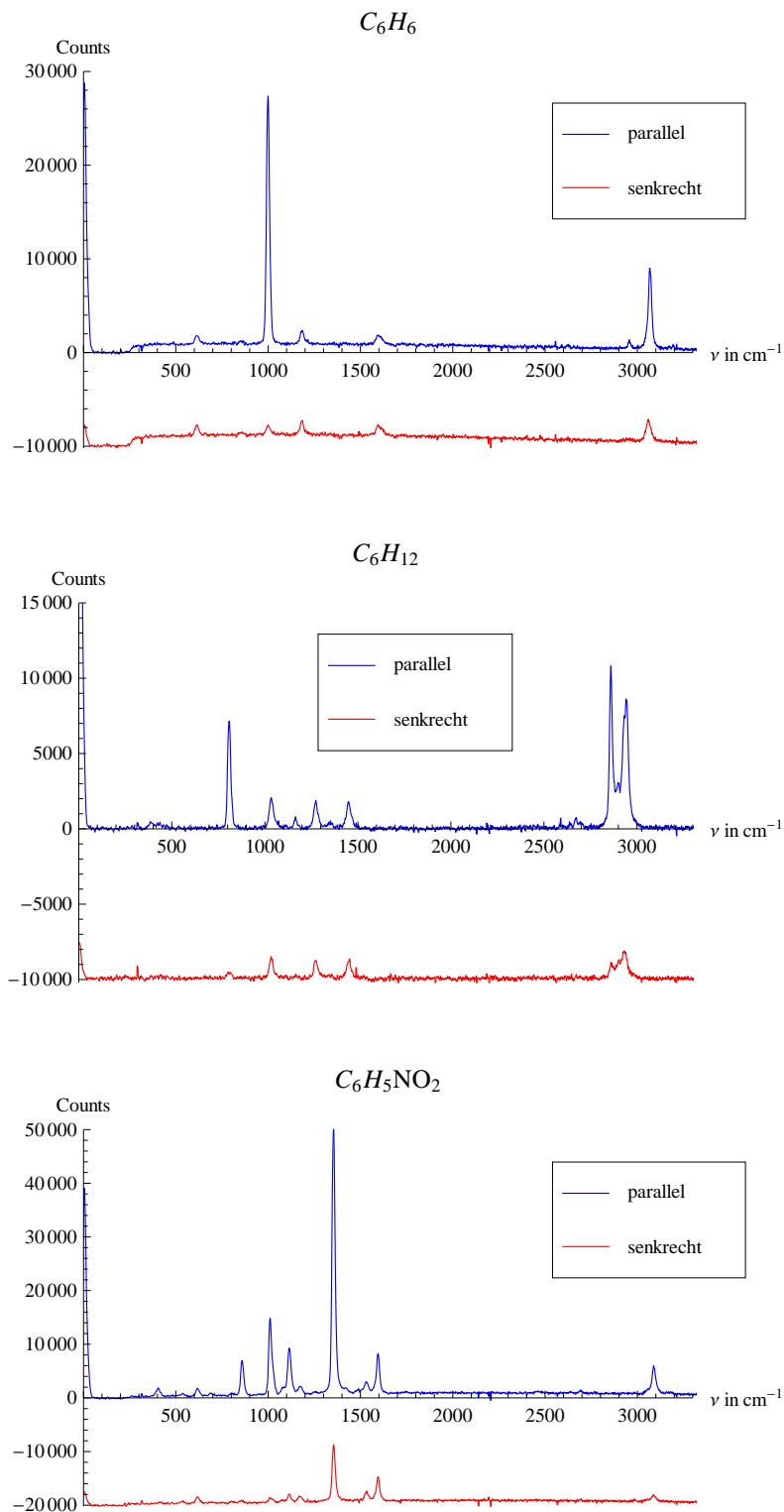


Abbildung 18: Darstellung der Spektren von Benzol C_6H_6 (oben), Cyclohexan C_6H_{12} (mitte) und Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (unten) in beiden Polarisationsrichtungen, wobei zum besseren Vergleich der beiden Polarisierungen das senkrecht polarisierte Spektrum der ersten beiden Ringe um 10000 und von Nitrobenzol um 20000 Counts verschoben ist.

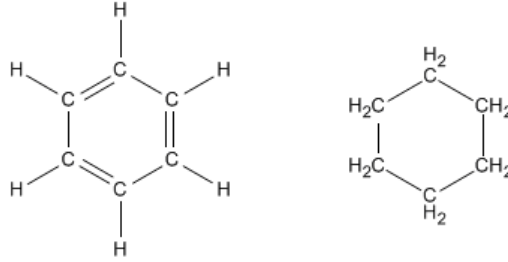


Abbildung 19: Molekülstruktur von Benzol C_6H_6 (links) und Cyclohexan C_6H_{12} (rechts). Die Kohlenstoff-Atome sitzen jeweils auf den Eckpunkten des Sechsecks. Cyclohexan hat im Vergleich zu Benzol doppelt so viele Wasserstoff-Atome, da die Kohlenstoffe untereinander nur Einfachbindungen eingehen, während bei Benzol jede zweite eine Doppelbindung ist. [13]

abhängig. Die Bindungsstärke von Benzol ist bedingt durch dessen Mesomerie, welche dazu führt, dass die Doppelbindungen zwischen den C-Atomen vertauschen, höher als bei einer normalen C–C-Bindung. Dies erhöht die Stabilität der Bindung, damit auch die Bindungsstärke und die Frequenz der Bindungsschwingung. Der Grund dafür soll hier jedoch nicht weiter erläutert werden und an dieser Stelle auf weiterführende Literatur der Chemie [14, 15] verwiesen werden.

Dadurch lassen sich die starken Linien von Nitrobenzol im Bereich von 1200cm^{-1} bis 1400cm^{-1} der Nitro-Gruppe und deren Brechung der Symmetrie von Benzol zuordnen. Vergleichen wir die Linien $\nu_{1120} = 1120\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{1354} = 1354\text{cm}^{-1}$ mit den Streck-schwingungen aus Tabelle 2, können wir erstere als symmetrische Streckschwingung von der N–O-Bindung identifizieren, da diese Linie in senkrechter Polarisation gar nicht mehr auftritt. Die Linie bei ν_{1354} -Linie ist vermutlich die antisymmetrische Streckschwingung enthalten, da der Depolarisationsgrad nur $\rho_{\nu_{1354}} = 0,22$ beträgt. Dies soll hier jedoch nicht näher behandelt werden.

4.5 Ethanolkonzentrationsbestimmung einer unbekannten Probe

In diesem Abschnitt benutzen wir die Ramanspektroskopie zur Bestimmung einer unbekannten Konzentration von Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ gelöst in Wasser H_2O . Dazu untersuchen wir die Intensität der drei Ethanol-Ramanlinien bei circa $\nu_{\text{E}1} \approx 2900\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{E}2} \approx 2950\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{E}3} \approx 3000\text{cm}^{-1}$ für unterschiedliche Konzentrationen von Ethanol. In Abbildung 21 ist das Ramanspektrum im engen Bereich um die eben genannten Ramanlinien für drei unterschiedliche Konzentrationen aufgetragen. Die drei Ramanspektren können direkt verglichen werden, da bei diesen immer die gleiche Integrationszeit von 40 s benutzt wurde. Die beiden Vergleichsproben wurden manuell als Lösungen mit $c_1 = 0,06$ bzw. $c_2 = 0,08$ Ethanol-Konzentration hergestellt, indem ein Volumen V_E an Ethanol und ein Volumen V_W an Wasser vermischt wurden. Die Ethanol-Konzentration c berechnet sich dann als Quotient des Volumens des hinzugefügten Ethanols und des Gesamtvolumens der Lösung, also

$$c = \frac{V_E}{V_E + V_W}.$$

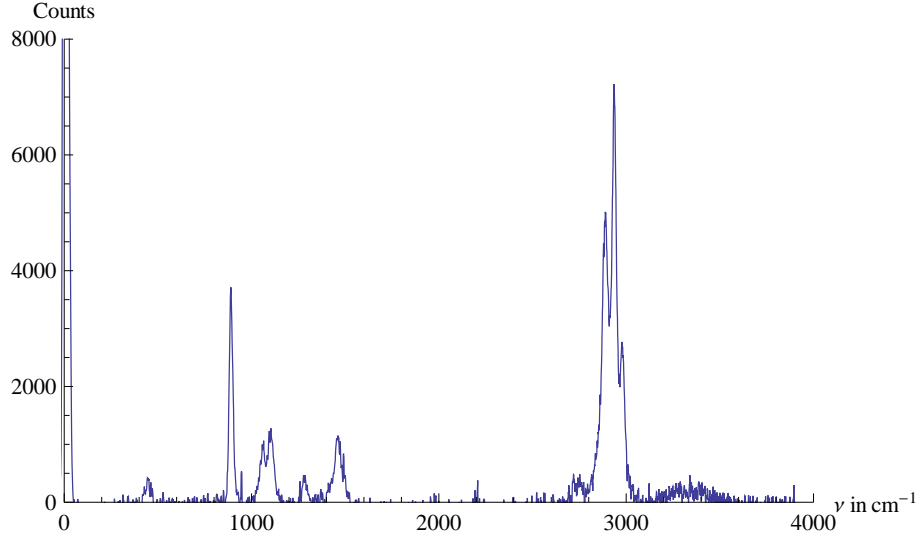


Abbildung 20: Ramanspektrum von "reinem" Ethanol.

Beim Herstellen der Lösung wurde jedoch davon ausgegangen, dass der verwendete Ethanol kein Wasser enthält. Am Spektrum des "reinen" Ethanols (siehe Abbildung 20) wird jedoch deutlich, dass diese Annahme nicht ganz korrekt ist. Dies wird im Spektrum an der nicht verschwindenden Intensität im Bereich von 3000cm^{-1} bis 4000cm^{-1} deutlich und es sei von daher für die Ethanol-Konzentration des "reinen" Ethanols $c_0 = 0,9 \pm 0,1$ angenommen. Der Fehler von c_0 wurde hier bewusst als sehr hoch angenommen, damit mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, dass der tatsächliche Wert innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Eine genaue Bestimmung der Ethanol-Konzentration im "reinen" Ethanol wäre deutlich aufwendiger und darauf wird an dieser Stelle verzichtet, da dieser Fehler für die spätere Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Ethanol-Konzentration der unbekannten Probe ohnehin nur schwach ins Gewicht fällt.

Die Konzentration der hergestellten Lösungen muss dann wie folgt korrigiert werden

$$c = \frac{c_0 V_E}{V_E + V_W} \quad (30)$$

und deren Fehler berechnet sich gemäß den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung:

$$\begin{aligned} \delta c &= \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial c_0} \delta c_0\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_E} \delta V_E\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_W} \delta V_W\right)^2} \\ &= c \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta c_0}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{V_W}{V_W + V_E} \delta V_E\right)^2 + \left(\frac{\delta V_W}{V_E + V_W}\right)^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Damit ergibt sich die tatsächliche Konzentration der Lösungen zu $c_1 = 0,054 \pm 0,007$ und $c_2 = 0,072 \pm 0,011$. Wie anhand Abbildung 21 zu erkennen, liegt die Lösung mit unbekannter Ethanol-Konzentration ziemlich genau in der Mitte zwischen den beiden Testlösungen mit - bis auf Messunsicherheit - bekannter Ethanol-Konzentration. Es kann damit die Ethanol-Konzentration der unbekannten Lösung auf $c_{\text{unb}} = 0,065 \pm 0,018$ bzw.

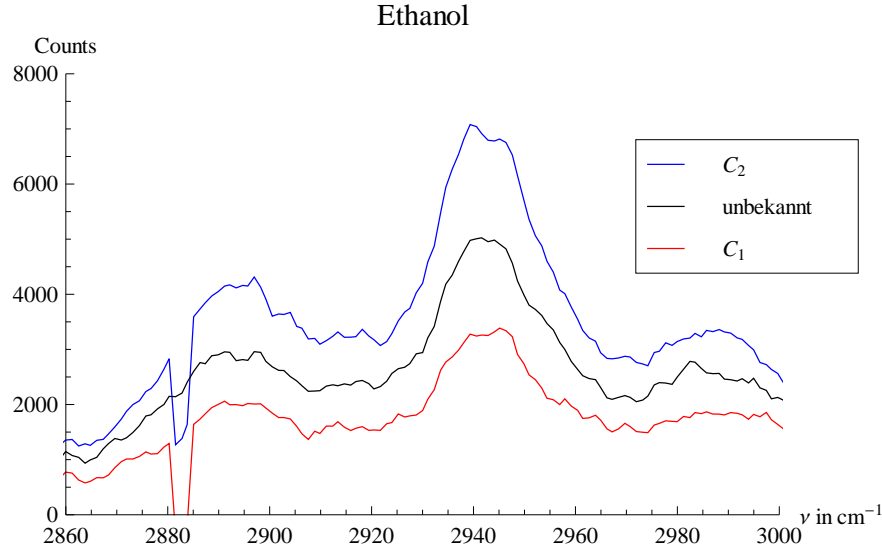


Abbildung 21: Darstellung der Ramanspektren von Wasser-Ethanol-Gemischen mit Konzentrationen $c_1 = (0,054 \pm 0,007)$ (rot), $c_2 = (0,072 \pm 0,011)$ (blau) und einer unbekannten Konzentration (schwarz).

$(6,5 \pm 1,8) \%$ abgeschätzt werden kann. Der Fehler von 1,8% wurde dabei geschätzt und orientiert sich an den gemäß den Fehlergrenzen von c_1 und c_2 kleinst- bzw. größtmöglichen Werten.

Eine Fehlerquelle, die in dieser Rechnung nicht berücksichtigt wurde, ist die Homogenität der Lösung. Zwar wurde bei der Herstellung darauf geachtet, die Probe zuerst zu mischen und anschließend in den Probenbehälter zu füllen, jedoch kann die Homogenität der Lösung nicht garantiert werden.

Als eine weitere Fehlerquelle ist die Intensität der Ramanspektren proportional zur Laserintensität und dadurch auch proportional zur Laserleistung, welche gewissen Schwankungen unterliegt. In unserem Versuch waren diese Schwankungen sogar so groß, dass die Laserschwelle teilweise unterschritten wurde und wir dadurch die Laserleistung erhöhen mussten. Dadurch lassen sich die Spektren von reinem Alkohol (siehe 20) und die der unbekannten Konzentration 21 nicht direkt vergleichen, da zwischendurch die Betriebsspannung des Lasers erhöht wurde, welche nicht proportional zur Laserleistung ist. Für eine bessere Messung müsste man die Intensität der Ramanlinien von Ethanol mit der Intensität des Wasserhügels vergleichen und nur dieses Verhältnis betrachten, welches unabhängig von der Laserleistung ist. Da das Ablesen der Intensität des Wasserhügels eine hohe Unsicherheit aufgrund des starken Rauschen, wurde in dieser Auswertung darauf verzichtet.

Da das Ramanspektrum von Wasser sehr schwach ist, also insgesamt eine niedrige Intensität aufweist, spielen bei dieser Untersuchung Störungen wie ein Hintergrundrauschen und ein Offset durch Fluoreszenz eine größere Rolle als bei den vorherigen Messungen.

4.6 Bestimmung der Temperatur durch die Stokes- und Anti-Stokes-Linie von Schwefel

In diesem Abschnitt wollen wir das Verhältnis der Stokes- und der Anti-Stokes-Linie des Ramanspektrums von kristallinem Schwefel untersuchen, welches in Abbildung 22 zu sehen ist. Man kann deutlich die sehr starke Stokes-Linie bei $\lambda_S = 546 \text{ nm}$ mit einem Maximum von $N_S = 36863 \pm 100$ Counts und die viel schwächere dazugehörige Anti-Stokes-Linie bei $\lambda_{AS} = 519$ mit einem Maximum von $N_{AS} = 4467 \pm 100$ Counts erkennen, wobei wir als Fehler der Wellenlänge $\delta\lambda = 1 \text{ nm}$ aufgrund der Breite der Linien annehmen. Bei $\lambda_{\text{Ray}} = 532$ kann man die stark unterdrückte Rayleighlinie erkennen. Die Verschiebung der Wellenlänge durch die Ramanstreuung oder die Wellenlänge der Eigenschwingung von Schwefel ergibt sich zu

$$\frac{\Delta\omega}{2\pi c} = \left| \frac{1}{\lambda_S} - \frac{1}{\lambda_{\text{Ray}}} \right| = \left| \frac{1}{\lambda_{AS}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Ray}}} \right|, \quad (32)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Zu beachten ist, dass das Spektrometer nicht die Intensität misst, sondern die Anzahl der auftreffenden Photonen, sodass diese mithilfe der Gleichung (27) berechnet werden muss. Setzt man dies alles in die Gleichung (14) ein, erhält man anstelle der vierten Potenz der Wellenlängen nur noch die dritte Potenzen und umgeformt nach der thermischen Energie E_{Th} ergibt sich dann

$$E_{\text{Th}} = \frac{\hbar\Delta\omega}{\ln \left[\frac{N_{AS}}{N_S} \left(\frac{\lambda_{AS}}{\lambda_S} \right)^3 \right]} \quad (33)$$

mit dem Fehler

$$\delta E_{\text{Th}} = \left| \frac{\partial E_{\text{Th}}}{\partial \lambda_{\text{Ray}}} \right| \delta \lambda_{\text{Ray}} + \left| \frac{\partial E_{\text{Th}}}{\partial \lambda_S} \right| \delta \lambda_S + \left| \frac{\partial E_{\text{Th}}}{\partial \lambda_{AS}} \right| \delta \lambda_{AS} + \left| \frac{\partial E_{\text{Th}}}{\partial N_S} \right| \delta N_S + \left| \frac{\partial E_{\text{Th}}}{\partial N_{AS}} \right| \delta N_{AS}. \quad (34)$$

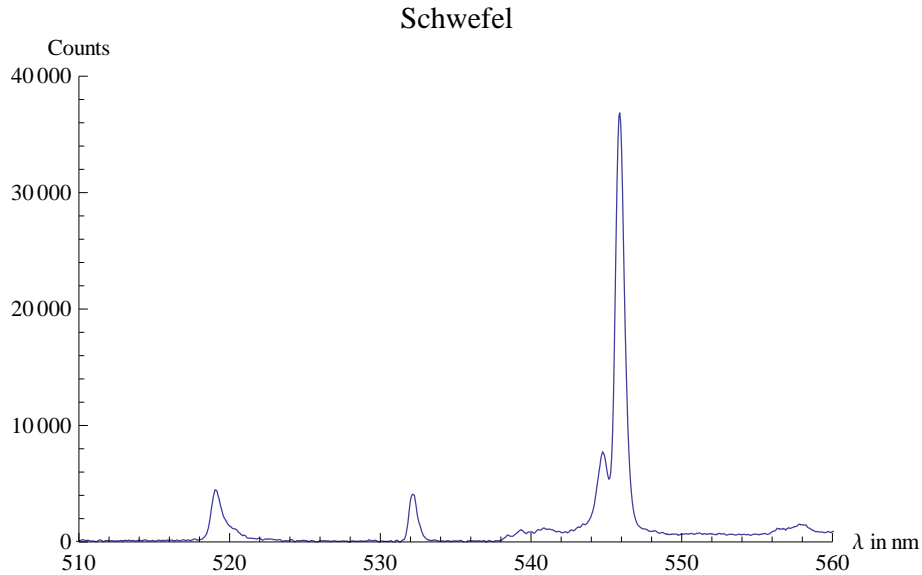


Abbildung 22: Darstellung des Ramanspektrums von kristallinem Schwefel.

Damit ergibt sich mit der Boltzmann Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ für die Temperatur

$$T = E_{\text{Th}}/k_B = (304,1 \pm 7,3)\text{K} = (31,1 \pm 7,3)^\circ\text{C}. \quad (35)$$

Vergleicht man dies mit der Raumtemperatur, welche auf circa 25°C geschätzt wird, erhält man eine Übereinstimmung im Rahmen der Unsicherheit der Messung. Jedoch erscheint der experimentell bestimmte Wert etwas zu hoch angesetzt. Die Erklärung dafür ist, dass der Laser die Probe lokal aufheizt. Für das Verhältnis der Intensitäten der Stokes- und der Anti-Stokes-Linien ist allein die Temperatur der bestrahlten Stelle von Bedeutung, wodurch der Unterschied zur Raumtemperatur entsteht. Verstärkt wird dies durch die Tatsache, dass die untersuchte Schwefelprobe bereits viele Brandlöcher besitzt. Diese entstehen wenn der Schwefel bei circa 115°C schmilzt, wodurch er Licht stärker absorbiert und dadurch noch stärker aufgeheizt wird.

4.7 Bestimmung eines unbekannten Stoffes

Im letzten Teil benutzen wir das gesammelte Wissen und identifizieren eine unbekannte Substanz anhand deren Ramanspektren. Die beiden Ramanspektren der unbekannten Substanz sind in Abbildung 23 dargestellt. Das Vorgehen ist dabei wie folgt:

- Charakterisieren der möglichen Ramanlinien durch Depolarisationsgrad, Intensität und Wellenzahl
- Identifizieren der möglichen Bindungsschwingungen, welche diesen entsprechen
- Betrachtung von Molekülen, welche diese Bindungen enthalten
- Bestimmung der Substanz durch Vergleichsspektren

Betrachtet man das Spektrum der unbekannten Substanz kann man deutlich die polarisierte $\nu_{1042} = 1042\text{cm}^{-1}$ Linie, die schwach depolarisierte $\nu_{1120} = 1120\text{cm}^{-1}$ Linie, die depolarisierte $\nu_{1469} = 1469\text{cm}^{-1}$ Linie, die polarisierte $\nu_{2849} = 1042\text{cm}^{-1}$ Linie und die ebenfalls polarisierte $\nu_{2955} = 2955\text{cm}^{-1}$ Linie erkennen. Zusätzlich erscheint im Spektrum ein Hügel im Bereich von circa 3100cm^{-1} bis 3500cm^{-1} .

Zuerst betrachten wir die zwei polarisierten Linien bei circa 3000cm^{-1} , welche wir als Streckschwingungen der C–H-Bindung vermuten, wobei statt Kohlenstoff auch ein Atom mit ungefähr gleicher Masse, also Sauerstoff oder Stickstoff möglich ist. Beide Streckschwingungen müssen aufgrund des Depolarisationsgrad symmetrisch sein. Dies wird durch die in Tabelle 2 berechneten Werte und die Erfahrung bei den bisher betrachteten Molekülen motiviert. Dadurch lässt sich nun die Anzahl der Wasserstoffatome des unbekannten Moleküls auf mindestens zwei abschätzen, da bei nur einem Wasserstoff nur eine Ramanlinie auftaucht. Des Weiteren kann man diese Abschätzung auf mindestens drei verfeinern, indem wir den Depolarisationsgrad einbeziehen, da die Streckschwingungen der Bindung von CH_2 sowohl symmetrisch als auch antisymmetrisch sind. Dadurch kann möglicherweise die antisymmetrische Schwingung durch die symmetrische überlagert werden, wodurch diese nicht sichtbar ist. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass einerseits der Depolarisationsgrad einer der beiden Linien höher ist als der der anderen und andererseits aufgrund des langsamen Anstiegs der Linie bei ν_{2955} , was ein Indikator für eine weitere Linie sein könnte. Zusammengefasst vermuten wir in der Substanz mindestens drei Wasserstoffatome.

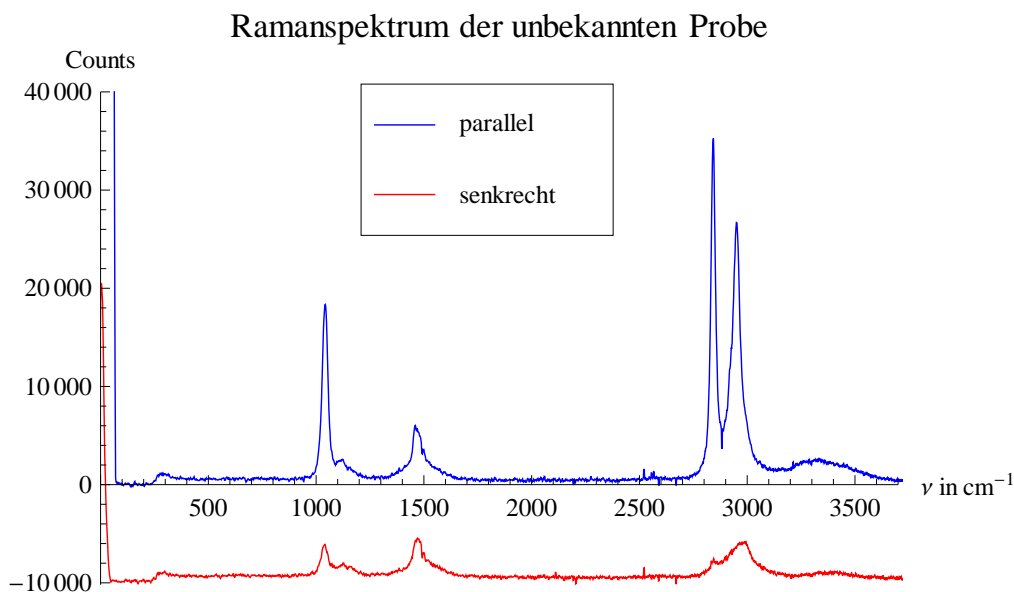


Abbildung 23: Die Abbildung zeigt die beiden Ramanspektren eines unbekannten Moleküls. Das senkrecht polarisierte Spektrum ist dabei um 10000 Counts nach unten verschoben.

Als nächstes betrachten wir die Linie bei ν_{1469} und wollen diese genauer identifizieren. Wir betrachten dazu nochmal das Spektrum von CH_2Cl_2 in Abbildung 16, bei welchem eine Linie mit ungefähr derselben Ramanverschiebung auftaucht. Diese Linie ist der Biegeschwingung der CH_2 -Bindung sehr ähnlich. Auch der Depolarisationsgrad stimmt überein, nur die Stärke der Linie ist unterschiedlich, was jedoch an einer unterschiedlichen Laserintensität liegen kann.

Nun betrachten wir die sehr starke Linie bei ν_{1042} . Die erste Vermutung ist das Strecken des Kohlenstoffrings Benzol, welcher ebenfalls bei diesen Ramanverschiebungen eine sehr starke Linie besitzt. Da Benzol jedoch die zweite Ramanlinie der CH_2 fehlt, muss dieser entweder zusätzlich anstelle von Wasserstoff eine Methyl-Gruppe CH_3 besitzen oder der Kohlenstoffring muss kleiner sein, was die Ramanverschiebung erhöht. Die Vermutung ist hierbei Cyclobutan C_4H_8 , welches aus einem Vierring aus Kohlenstoffatomen mit jeweils zwei Wasserstoffatomen besteht. Die sehr einfache Struktur des Ramanspektrums, bestehend aus fünf Linien, lässt jedoch keine allzu komplexe Molekülstruktur vermuten. Dazu befassen wir uns nochmal mit den Werten der Streckschwingungen aus Tabelle 2 und können diese Linie der Streckschwingung einer Bindung von Kohlenstoff der Masse m_C mit dem Atom X mit einer noch unbekannten Masse zuordnen. Dazu formen wir Gleichung (23) nach der Masse des zweiten Atoms um, was uns die Masse

$$m_2 = \frac{k \cdot m_C}{4\pi^2 m_C \nu_{1042}^2} = 23,7\text{u} \quad (36)$$

des Atoms in u liefert. Da jedoch alle bisher identifizierten Streckschwingungen niedriger sind als theoretisch vermutet, beziehen wir auch Atome mit geringerer Masse mit ein. Die

| | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|------|--------|------|------|
| ν_{exp} | 1042 | 1120 | 1469 | | 2849 | 2955 | |
| ν_{Lit} | 1048,2 | 1195,5 | 1471,1 | 1475 | 2861,6 | 2964 | 2982 |
| $\Delta\nu$ | 4,2 | 75,5 | 2,1 | 6 | 12 | 9 | 27 |

Tabelle 4: Vergleich der experimentell bestimmten Ramanlinien mit den Ramanlinien von Fluormethan CH_3F und deren Differenz.

vermuteten Elemente sind aufsteigend nach Gewicht:

- Sauerstoff O_2
- Fluor F_2
- Neon Ne
- Natrium Na ,

wobei die letzten beiden Elemente ausscheiden, da diese keine Bindung mit Kohlenstoff eingehen. Die einzigen chemisch sinnvollen Moleküle sind dabei Fluormethan CH_3F und Methylsodium CH_3Na , wobei wir ersteres aufgrund der niedrigeren Masse von Fluor vermuten. Das Molekül CH_3O ist zwar auch möglich, jedoch besitzt dieses ein ungebundenes Elektronenpaar und ist daher nicht stabil und das Edelgas Neon geht ebenfalls nur unter sehr extremen Bedingungen eine Bindung ein. Von daher vergleichen wir das unbekannte Spektrum mit einem Vergleichsspektrum von CH_3F aus [11] und überprüfen unsere Vermutung. Dazu haben wir in Tabelle 4 die experimentell bestimmten Werte zusammen mit den Literaturwerten aus [11] eingetragen und die absolute Abweichung berechnet. Die Abweichungen sind bei den meisten Werten sehr gering ($< 15\text{cm}^{-1}$). Betrachtet man die Ausnahmen ν_{1120} und ν_{2982} genauer, stellt man fest, dass diese neben sehr starken Linien liegen und durch diese teilweise verdeckt werden, sodass diese sehr ungenau bis gar nicht bestimmt werden konnten. Die ν_{1120} Linie ist zusätzlich sehr schwach und dessen genaue Bestimmung wird durch verschiedene Störsignale wie Fluoreszenz oder thermisches Rauschen erschwert.

4.8 Fehlerbetrachtung

Bei sehr fehleranfälligen Telexperimenten wie vor allem bei der Bestimmung der Konzentration von Ethanol wurde bereits eine ausführliche Fehlerbetrachtung durchgeführt. Diese soll hier auf die restlichen Telexperimente ausgeweitet werden und nachfolgend aufgelistet werden.

Das Herzstück der Ramanspektroskopie ist die Untersuchung der Ramanlinien, welche sehr unterschiedlichen Intensitäten aufweisen, sodass schwach Raman aktive Schwingungen leicht übersehen werden. Eine Fehlerquelle ist dabei die Linienbreite, welche einige Nanometer betragen kann und eng beieinander liegende Ramanlinien überdecken kann. Eine weitere Fehlerquelle ist die Fluoreszenz, welche bei einigen Proben stark auftritt und in der gleichen Größenordnung wie schwache Ramanlinien liegt. Meistens ist diese jedoch kontinuierlich und kann dadurch als Offset betrachtet werden, wodurch die Ramanlinien häufig immer noch sichtbar sind.

Als nächstes kann man in fast jedem Spektrum ein Rauschen wahrnehmen, welches alle fluktuierenden Störungen beinhaltet. Vor allem das thermische Rauschen, bei welchem

Elektronen die Bandlücke aufgrund ihrer thermischen Energie überwinden, spielt hierbei eine große Rolle. Das thermische Rauschen ist aufgrund der Boltzmannverteilung sehr stark temperaturabhängig. Auffallend ist, dass das thermische Rauschen bei den Telexperimenten zum späteren Zeitpunkt, vor allem bei der Bestimmung der Konzentration von Ethanol, sehr stark auftrat. Vermutlich hat sich die Raumtemperatur erhöht. Abhilfe verschafft da allein die Mittelung vieler Ergebnisse, da das Rauschen zufällig ist und dadurch reduziert werden kann.

Als letzte Fehlerquelle ist der Laser selbst zu nennen. Der in diesem Versuch verwendete Nd:YAG-Laser wird zu Beginn des Versuchs mit einer Spannung von 2 Volt betrieben, was ausreichend über der Laserschwelle lag. Jedoch stellte sich im Verlauf des Experiments heraus, dass der Laser an Leistung verliert, vermutlich durch Aufheizen, und dadurch die Spannung auf 4 Volt erhöht werden musste, um die Laserschwelle zu erreichen. Dadurch ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der Laserleistung, welche jedoch proportional zur Intensität der Ramanlinien ist.

5 Fazit

Bei diesem Experiment haben wir uns intensiv mit der Ramanstreuung und der damit abgeleiteten Ramanspektroskopie befasst und mehrere unterschiedliche Aspekte untersucht. Im ersten Block des Experiments haben wir einen guten Einblick in die verwendeten Apparaturen, welche für Ramanspektroskopie unerlässlich sind, wie ein hochauflösendes Spektrometer und ein Kerbfilter mit hoher Güte, bekommen. In dem eigentlichen Experiment konnten wir das theoretische Modell des harmonischen Oszillators gut anwenden, um die Streckschwingungen verschiedener Bindungen zu identifizieren. Sehr hilfreich und erstaunlich zutreffend war dies bei der Betrachtung der tetraedrischen Moleküle CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , wodurch bei diesen fast alle Linien genau identifiziert werden konnten. Beim sogenannten Isotopenshift macht das Modell Vorhersagen, welche recht genau waren.

Bei komplexeren Molekülen, wie den Kohlenwasserstoff Ringen, spielt jedoch die unterschiedliche Bindungsstärke und der Einfluss anderer Atome eine größere Rolle, wodurch die Identifizierung aller Linien nur mithilfe der Ramanspektroskopie sehr mühsam und schwierig ist. Nichtsdestotrotz konnten die markanten Linien dieser Ringe identifiziert werden.

Sehr viel ungenauer war die Anwendung der Ramanspektroskopie zur Bestimmung der Konzentration von Ethanol in Wasser, da die gemessenen Intensitäten sehr schwach und von starkem Rauschen überlagert waren, sowie die Nutzung der Ramanspektroskopie zur Temperaturmessung, welche durch die lokale Aufheizung der Probe durch den Laser zu hohe Werte liefert. Diese Methode zur Temperaturbestimmung wird jedoch in der Forschung teilweise verwendet, wenn die Temperatur in kleinen Bereichen erhöht und gemessen wird, wie in [16] genau analysiert wurde.

Ebenfalls als sehr mühsam hat sich die Identifizierung einer unbekannten Substanz nur anhand dessen Ramanspektrums herausgestellt, obwohl das unbekannte Molekül eine sehr einfache Struktur aufweist. Komplexere Moleküle nur anhand Ramanspektroskopie zu identifizieren erachten wir damit als sehr schwierig.

Zusammenfassend kann man sagen, dass man die Ramanspektroskopie gut verwenden

kann, um die Struktur von bekannten Molekülen genauer zu betrachten. Ein Vorteil der Ramanspektroskopie ist die Tatsache, dass bei dieser das Spektrum von Wasser nur sehr schwach ist und sich somit gut von anderen Stoffen unterscheiden lässt. Dadurch kann man Ramanspektroskopie gut verwenden um wässrige Lösungen zu untersuchen, was zum Beispiel bei der Infrarot- und NMR-Spektroskopie schwierig ist, da bei diesen Wasser sehr stark auftritt.

Literatur

- [1] RUSS, MAXIMILIAN und SALOME MIELKE: *Anfänger Praktikum 4: Röntgenstrahlung*. 2012.
- [2] HAKEN, H. und H.C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die Experimentellen und Theoretischen Grundlagen*. Physics and astronomy online library. Springer, 2003.
- [3] WIKIPEDIA: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a1/Eulerangles.svg>, November 2013.
- [4] BRANDMÜLLER, J. und H. MOSER: *Einführung in die Ramanspektroskopie*. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. 1982.
- [5] FERRARO, J.R.: *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, 2003.
- [6] RUSS, MAXIMILIAN und SALOME MIELKE: *Fortgeschrittenen Praktikum: Nd:YAG Laser*. 2012/2013.
- [7] ERDOGAN, T. und V. MIZRAHI: *Thin-Film Filters for Raman Spectroscopy*. SPECTROSCOPY, 12 2004.
- [8] OCEAN OPTICS INC.: *USB4000 Fiber Optic Spectrometer Manual*, 2008.
- [9] SANSONETTI, CRAIG J., MARC L. SALIT und JOSEPH READER: *Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps*. Appl. Opt., 35(1):74–77, Jan 1996.
- [10] MARTIN, WILLIAM C.: *Energy levels and spectrum of neutral helium (4He I)*. National Bureau of Standards, 64A(1):19, 01 1660.
- [11] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. R.E. Krieger Pub. Co., 1991.
- [12] WIESER, M. E.: *Atomic weights of the elements 2005*. IUPAC Technical Report, 2005.
- [13] <http://img259.imageshack.us/img259/4781/cyclohexanyl0.gif>, 2013.
- [14] BEYER, H. und W. WALTER: *Lehrbuch der organische Chemie*. 1976.
- [15] MORRISON, R.T. und R.N. BOYD: *Lehrbuch der organischen Chemie. [Hauptbd.] (1974)*. Nummer Bd. 1. VCH-Verlag-Ges., 1974.
- [16] HERMAN, IRVING P.: *Peak temperatures from Raman Stokes/anti-Stokes ratios during laser heating by a Gaussian beam*. Journal of Applied Physics, 109(1):–, 2011.
- [17] BANWELL, C.N. und E.M. MACCASH: *Molekülspektroskopie: Ein Grundkurs*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 1999.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Raumfestes und molekülfestes Koordinatensystem mit entsprechenden Winkeln. | 5 |
| 2 | Schwingungs-Raman-Spektrum mit zusätzlichen Rotations-Ramanlinien. . . | 7 |
| 3 | Eulerwinkel zwischen einem raumfesten und sich drehenden Koordinatensystem | 9 |
| 4 | Darstellung einer Schwingung als Harmonischer Oszillator | 11 |
| 5 | Potentialverlauf des anharmonischen Morse-Potentials | 12 |
| 6 | Eigenschwingungen von CO_2 | 13 |
| 7 | Änderung des Polarisationsellipsoides von CO_2 während den Eigenschwingungen. | 14 |
| 8 | Transmissionsspektrum eines Kerbfilter wie er im Versuch verwendet wird. . | 16 |
| 9 | Aufbau eines Spektroskops wie es im Versuch verwendet wird. | 17 |
| 10 | Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus. | 18 |
| 11 | Darstellung der aufgenommenen Spektren einer Helium-Lampe (blau) und einer Quecksilberdampfampe (rot). | 20 |
| 12 | Darstellung der maximalen Peakhöhen C_{max} in Abhängigkeit der Integrationszeit t_{int} | 21 |
| 13 | Aufgenommenes Schwarzkörperspektrum mit einem Kerbfilter bei zwei verschiedenen Winkeleinstellungen. | 22 |
| 14 | Darstellung des Ramanspektrums von CCl_4 | 23 |
| 15 | Darstellung der möglichen Eigenschwingungen eines symmetrischen Tetraeder-Moleküls | 25 |
| 16 | Darstellung der Spektren von CHCl_3 , CDCl_3 und CH_2Cl_2 in beiden Polarisationsrichtungen. | 26 |
| 17 | Aufspaltung der Ramanlinien vom Übergang von CCl_4 zu CHCl_3 und CH_2Cl_2 28 | |
| 18 | Darstellung der Spektren von Benzol C_6H_6 , Cyclohexan C_6H_{12} und Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | 30 |
| 19 | Molekülstruktur von Benzol C_6H_6 (links) und Cyclohexan C_6H_{12} (rechts) . | 31 |
| 20 | Ramanspektrum von "reinem" Ethanol. | 32 |
| 21 | Darstellung der Ramanspektren von Wasser-Ethanol-Gemischen mit Konzentrationen $c_1 = (0,054 \pm 0,007)$, $c_2 = (0,072 \pm 0,011)$ und einer unbekannten Konzentration. | 33 |
| 22 | Darstellung des Ramanspektrums von kristallinem Schwefel. | 34 |
| 23 | Die Abbildung zeigt das Ramanspektrum eines unbekannten Moleküls. . . . | 36 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Vergleich der experimentell bestimmten Peak-Positionen mit den Literaturwerten. | 21 |
| 2 | Berechnung der Schwingungsfrequenzen von verschiedenen Bindungen unter der Annahme einer Bindungsstärke von (29) mithilfe von Gleichung (23) . . | 22 |
| 3 | Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ der Ramanlinien von CCl_4 nach Gleichung (18). | 23 |
| 4 | Vergleich der experimentell bestimmten Ramanlinien mit den Ramanlinien von Fluormethan CH_3F und deren Differenz. | 37 |