

Contents

Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Streuung	2
2.1.1 Compton-Streuung	2
2.1.2 Rayleigh-Streuung	3
2.1.3 Raman-Streuung	4
2.2 Schwingung im Molekül	6
2.3 Komponenten des Versuchsaufbaus	7
3 Versuchsdurchführung und -auswertung	9
3.1 Vorbereitende Messungen	9
3.1.1 Dunkelspektrum	9
3.1.2 Kalibrierung des Spektrometers	9
3.1.3 Linearität des Spektrometers	10
3.1.4 Kerbfilter	10
3.2 Chlormethane	11
3.2.1 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen	11
3.2.2 Tetrachlormethan	12
3.2.3 Chloroform und Deuterochloroform	13
3.2.4 Dichlormethan	16
Bibliographie	19

List of Figures

2.1	Intensitätsdiagramm der beiden Polarisationsrichtungen i_1 und i_2 der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . [3]	4
2.2	a) Streuprozess des Photons an einem Molekül; b) Energieniveaus des Moleküls bei Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung. [5]	5
2.3	Relative Position der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Intensitätsmaxima zueinander, über Frequenz aufgetragen, mit Stokes im niederfrequenten und Anti-Stokes im höher frequenten Bereich. [5]	6
2.4	Die Energie aufgetragen über dem Atomabstand. Die gestrichelte Linie zeigt den harmonischen und die grüne den anharmonischen Oszillator. [9]	7
2.5	Schematische Darstellung eines Czerny-Turner-Monochromators [11].	8
3.1		10
3.2	Spektren der ~ 668 nm-Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers.	11
3.3	Messpunkte der ~ 668 nm-Maxima der Heliumlampen-Spektren bei verschiedenen Integrationszeiten (vgl. Abb. 3.2) und lineare Regression.	12
3.4	Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel φ gedrehten Winkel und ohne Kerbfilter.	13
3.5	Spektren der CCl_4 -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und in der dazu orthogonalen Position.	14
3.6	Mögliche Schwingungen eines tetraedischen Moleküls.	15
3.7	Spektren zur Analyse von CHCl_3 und CDCl_3 .	17
3.8	Aufgezeichnete Spektren von CH_2Cl_2 und mögliche Schwingungen des Moleküls.	18

List of Tables

3.1	Experimentelle und Literaturwerte ([7]) der charakteristischen Linien der Quecksilberdampf- lampe und der Heliumlampe.	10
3.2	Theoretische Raman-Verschiebung verschiedener Atomkombinationen auf Grundlage des harmonischen Oszillator Modells unter Voraussetzung der H-H-Bindungsenergie.	12
3.3	Zuordnung der Maxima der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 zu den zugehörigen Molekülschwingungen.	16

1 Einleitung

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

2 Grundlagen

2.1 Streuung

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

2.1.1 Compton-Streuung

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

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

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

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

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

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

Durch die Impulsbetrachtung erhält man:

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

mit

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

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

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

mit

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

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

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

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

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

[5]

2.1.2 Rayleigh-Streuung

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

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

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

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

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

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

Hierbei ist die rechte Seite der Gleichung die Rayleighsche Streufunktion.

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

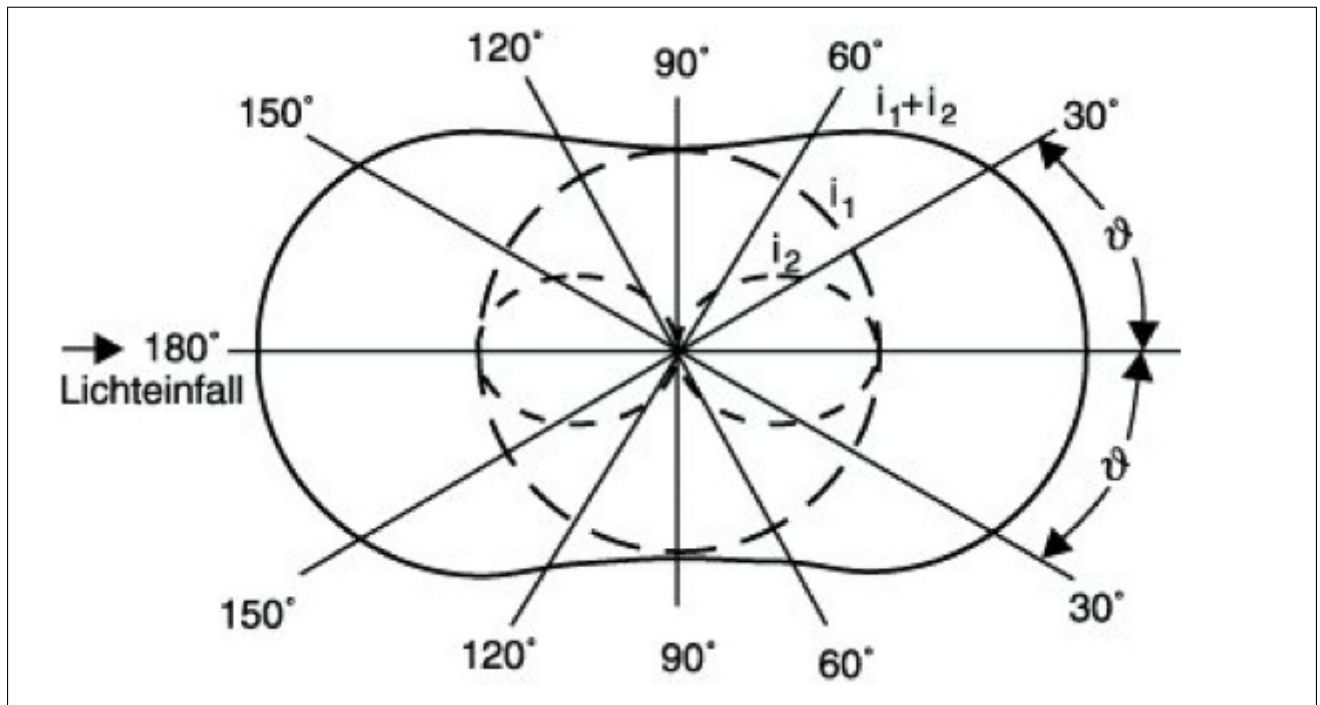


Figure 2.1 Intensitätsdiagramm der beiden Polarisationsrichtungen i_1 und i_2 der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . [3]

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

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

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

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

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

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

[2] [14] [3]

2.1.3 Raman-Streuung

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

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

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

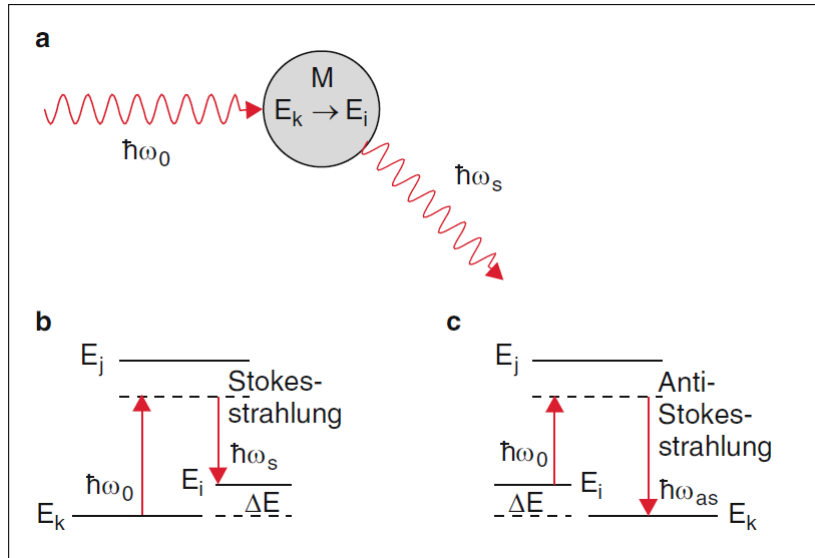


Figure 2.2 a) Streuprozess des Photons an einem Molekül; b) Energieniveaus des Moleküls bei Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung. [5]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

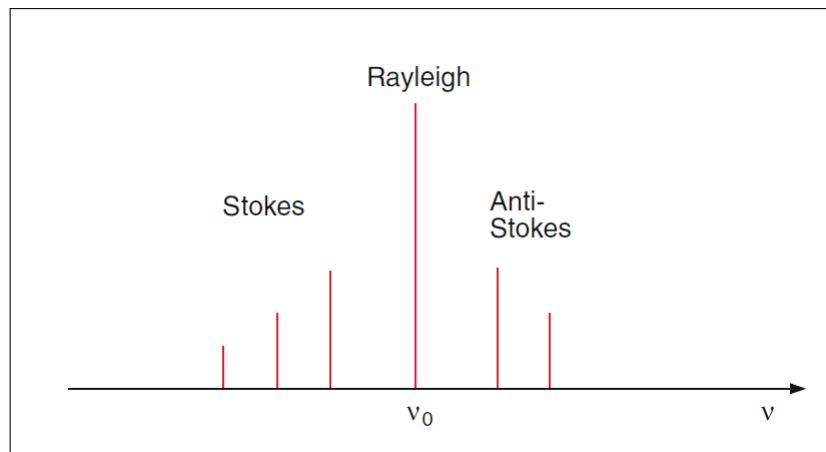


Figure 2.3 Relative Position der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Intensitätsmaxima zueinander, über Frequenz aufgetragen, mit Stokes im niederfrequenten und Anti-Stokes im höher frequenten Bereich. [5]

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

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

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

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

[10] [1]

2.2 Schwingung im Molekül

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

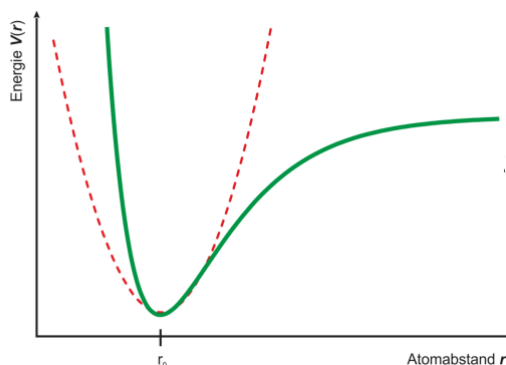


Figure 2.4 Die Energie aufgetragen über dem Atomabstand. Die gestrichelte Linie zeigt den harmonischen und die grüne den anharmonischen Oszillator. [9]

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

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

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

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

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

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

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

Den Verlauf des (An)harmonischen Oszillators sieht man in Abb. 2.4. Beim anharmonischen Oszillator sind die Niveaus nicht mehr äquidistant und für die Auswahlregel gilt $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. [9]

2.3 Komponenten des Versuchsaufbaus

Nd:Yag-Laser:

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

[8]

Kerbfilter:

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

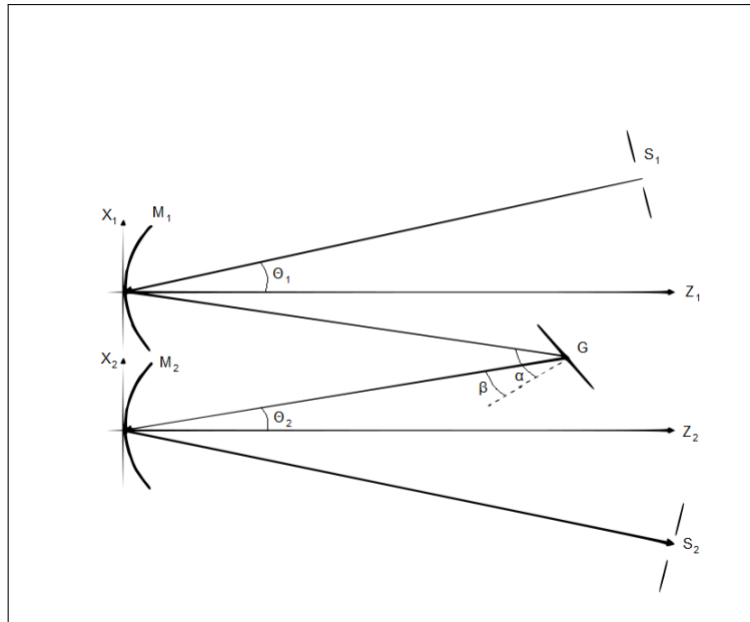


Figure 2.5 Schematische Darstellung eines Czerny-Turner-Monochromators [11].

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

Czerny-Turner Spektrometer:

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

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

Charge coupled Devices (CCD):

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

[12]

3 Versuchsdurchführung und -auswertung

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

3.1 Vorbereitende Messungen

3.1.1 Dunkelspektrum

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

3.1.2 Kalibrierung des Spektrometers

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

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

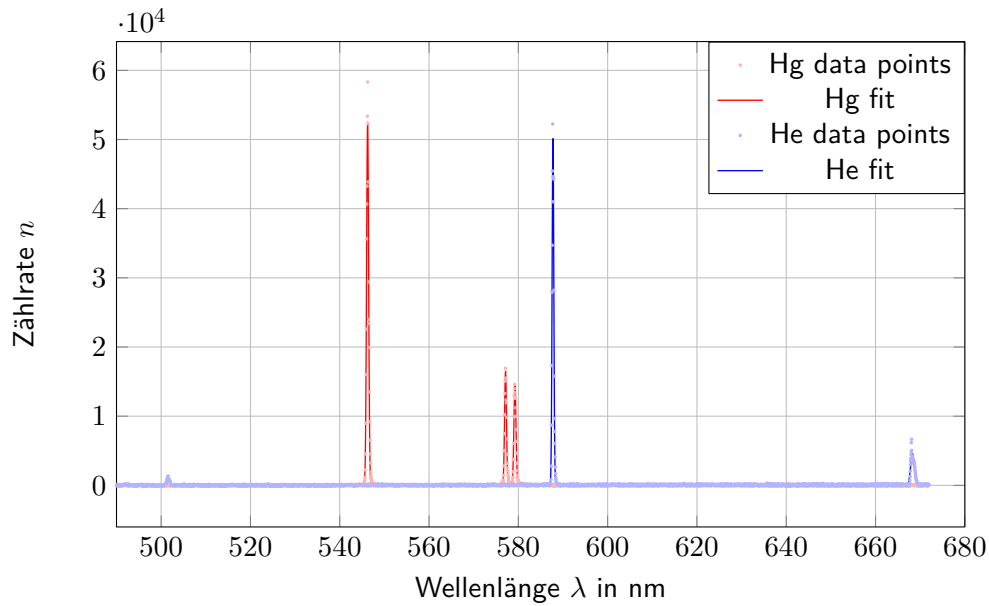


Figure 3.1

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

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

3.1.3 Linearität des Spektrometers

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

Die Zählrate der lokalen ~ 668 nm-Maxima der Spektren werden mithilfe von *Python* aus den Rohdaten extrahiert, dieses Mal ohne die Verwendung eines Fits. Aufgetragen über den Integrationszeiten ergibt sich, wie erwartet, ein linearer Zusammenhang, wie in Abb. 3.3 abgebildet ist. Die Gleichung der linearen Regression durch den Ursprung ist

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

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

3.1.4 Kerbfilter

Um die Breite und Position des Wellenlängenbereichs, welchen der Kerbfilter blockt, zu messen, wird eine Handytaschenlampe als breitbandige Lichtquelle genutzt. Abbildung 3.4 zeigt Spektren des Handys mit und ohne Kerbfilter im Strahlengang. Dabei ist der Kerbfilter in der Nullposition $\varphi = 0$ um 90° gegen den Strahlengang gedreht. Die weiteren Drehwinkel sind als Drehung gegen

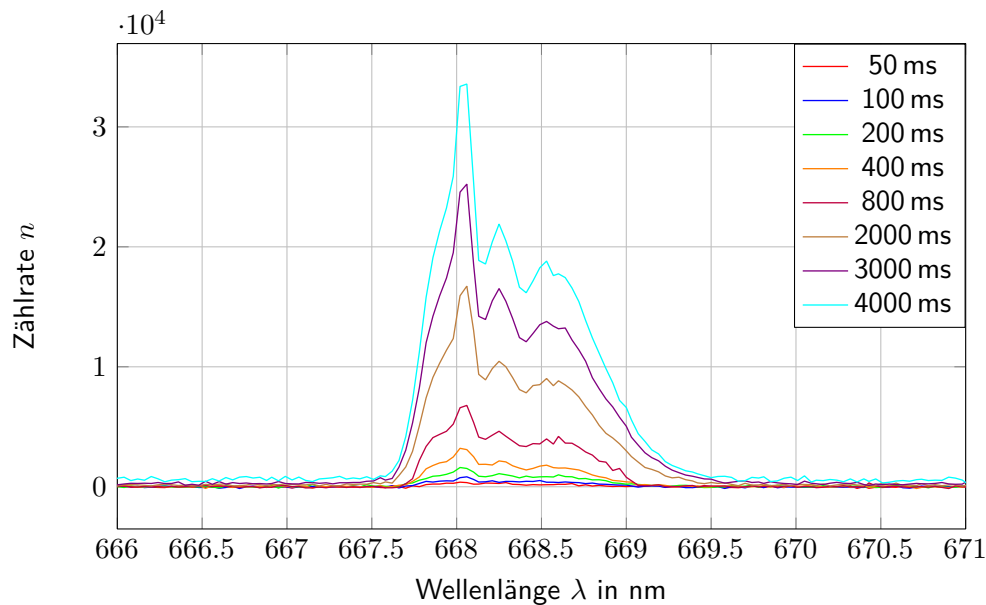


Figure 3.2 Spektren der $\sim 668\text{ nm}$ -Linie der Heliumlampe bei verschiedenen Integrationszeiten zur Prüfung der Linearität des Spektrometers. Für weitere Ausführungen siehe Abschnitt 3.1.3

die Nullposition gemessen und aufgrund der Messung mittels Millimeterpapier stark Messunsicherheitsbehaftet ($\delta\varphi = \pm 1^\circ$). Durch die Drehung des Kerbfilters (Dünnschichtfilter) vergrößert sich die vom Licht zu transmittierende Schichtdicke und damit verschieben sich die geblockten Wellenlängen zu kleineren Werten. Hierbei ist die Verschiebung nach einfacher Geometrie unabhängig von der Drehrichtung. Die Breite des geblockten Wellenlängenintervalls wird in den folgenden Analysen eine Rolle spielen.

3.2 Chlormethane

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

3.2.1 Abschätzung der zu erwartenden Raman-Verschiebungen

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

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

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

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

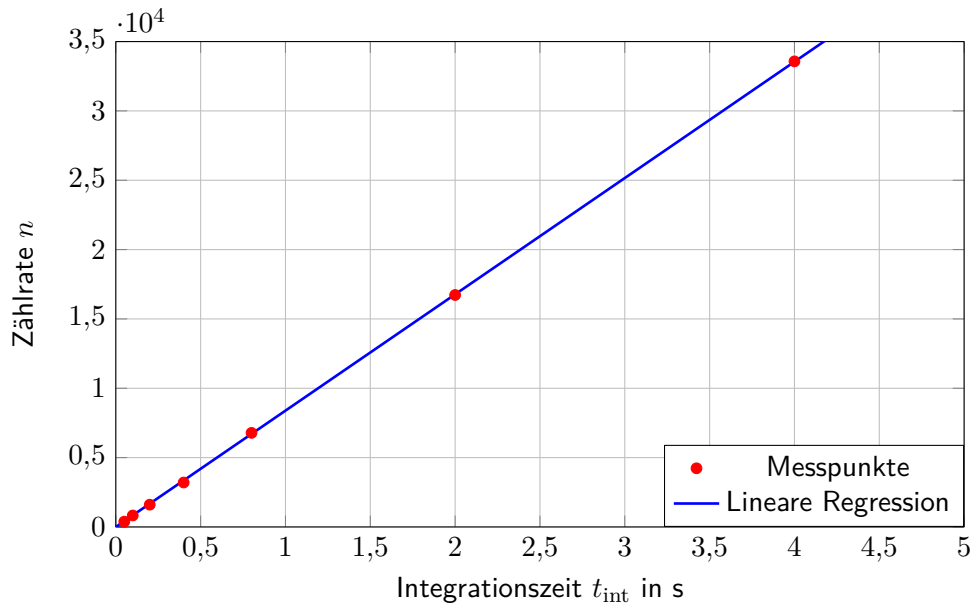


Figure 3.3 Messpunkte der $\sim 668\text{ nm}$ -Maxima der Heliumlampen-Spektren bei verschiedenen Integrationszeiten und lineare Regression gemäß Gleichung (3.1).

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

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

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

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

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

3.2.2 Tetrachlormethan

Abbildung 3.5 zeigt das Spektrum der Tetrachlormethan-Probe (CCl_4) mit eingesetztem Polarisationsfilter. Der Winkel θ_{pol} gibt hierbei den Drehwinkel des Polarisationsfilter an, wobei $\theta = 0^\circ$ die Nullpolarisationsstellung bezeichnet. Bei letzter Einstellung sind alle Raman-Maxima sichtbar, symmetrische und nicht-symmetrische. Weiter liegt der Kerbfilter im Strahlengang, um das prominente Maximum der Rayleigh-Streuung zu schwächen. Da der Wellenlängenbereich, welcher durch den Kerbfilter unterdrückt wird, recht breit ist (vgl. Abschnitt 3.1.4), verschwinden hierdurch auch die einige der Raman-Maxima auf der linken Seite (negative Raman-Verschiebung) des Rayleigh-Maximums. Da die Stokes- und Anti-Stokes-Maxima aber symmetrisch um das Rayleigh-Maximum verteilt liegen, reicht es für die Charakterisierung der Raman-Linien eine Seite zu betrachten.

Abbildung 3.5(b) zeigt nun den positiven Bereich der Raman-Verschiebung der CCl_4 -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und der um 90° gedrehten Stellung. Insgesamt sind für die

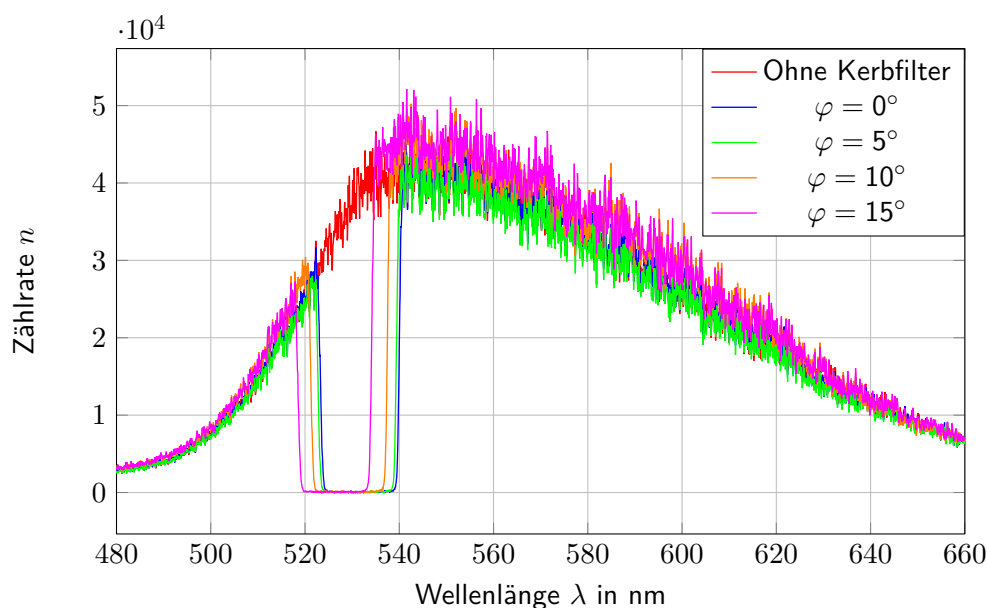


Figure 3.4 Spektren einer Handytaschenlampe mit um den Winkel φ gedrehten Winkel und ohne Kerbfilter. Relevant ist die Verschiebung des durch den Kerbfilter entstehende Minimum des Transmissionsspektrum und dessen Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen mit größer werdendem φ .

Nullpolarisationsstellung sechs oder sieben Raman-Maxima zu erkennen. An dieser Stelle ist noch unklar, ob das Maximum des Signals bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$ zu einem einzelnen Singulett oder zwei dicht beieinanderliegenden Linien eines Dupletts gehört.

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

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

Abbildung 3.6(a) zeigt die möglichen Schwingungen eines XY_4 -Moleküls (X, Y seien Elemente). Offensichtlich sind drei Schwingungen in der zweiten, bzw. dritte Zeile mit Drehungen und Spiegelungen an Ebenen ineinander überführbar. Das heißt die Schwingungen sind dreifach entartet. Weil auch die Schwingungen ν_{2j} , $j \in \{a, b\}$, zweifach entartet ist, erwartet man insgesamt vier Fundamentalschwingungen. Die einzige symmetrische Schwingung ist die Schwingung ν_1 , welche somit dem Maximum bei $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ zugeordnet werden kann.

Weiter lässt sich die Streckschwingung eines C-Cl-Paares als Superposition der ν_{3i} , $i \in \{a, b, c\}$ darstellen. Für die Streckschwingung wurde in Abschnitt 3.2.1 eine Raman-Verschiebung von $\nu_{\text{C-Cl}} = 988 \frac{1}{\text{cm}}$ abgeschätzt. Aufgrund des für die Abschätzung verwendeten vereinfachten Modells lässt sich hiermit die Zuordnung des Maximums bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$ zur den entarteten ν_{3i} Schwingungen aus Abb. 3.6(a), trotz der großen Abweichung von über $200 \frac{1}{\text{cm}}$, rechtfertigen. Schließlich liegt wechselwirken bei der Überlagerung der Schwingungen mehr als nur die beiden für die Streckschwingung betrachteten Atome.

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

3.2.3 Chloroform und Deuterochloroform

Abbildung 3.6(b) zeigt die möglichen Schwingungen eines CH_3Cl -Moleküls. Aufgrund der gleichen Anordnung der Atome sind die Schwingungen für die hier untersuchten CHCl_3 - und CDCl_3 -Moleküle die gleichen. Die erste Zeile (ν_1 , ν_2 , ν_3) enthält symmetrische Schwingungen.

In Abb. 3.7(a) sind die Spektren von CCl_4 und CHCl_3 mit Polarisationsfilter in Nullposition

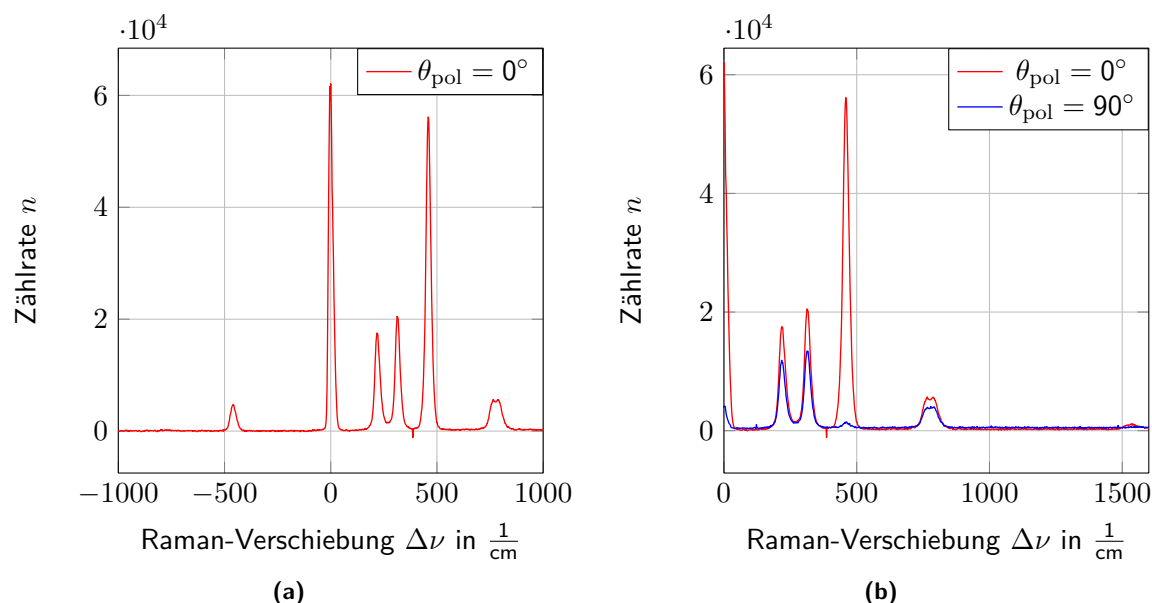


Figure 3.5 Spektren der CCl_4 -Probe mit Polarisationsfilter in der Nullstellung und in der dazu orthogonalen Position. (a) zeigt nur das Spektrum mit Polarisationsfilter in der Nullstellung für negative und positive Werte der Raman-Verschiebung. (b) vergleicht lediglich den positiven Teil der Raman-Verschiebung-Achse mit Polarisationsfilter in beiden Stellungen.

zu sehen. Zunächst fällt auf, dass CHCl_3 eine zusätzliche Raman-Linie bei $\sim 3020 \frac{1}{\text{cm}}$ aufweist. Dieses kann mittel der in Abschnitt 3.2.1 durchgeführten Abschätzung der Streckschwingung der C-H-Bindung zugeordnet werden. Ein Blick auf Abb. 3.7(c) verrät, dass die zum Maximum gehörige Schwingung symmetrisch ist und deshalb Schwingung ν_3 aus Abb. 3.6(b) zugeordnet werden kann.

Weiter bleibt das bei CCl_4 beobachtete Maximum bei $\sim 777 \frac{1}{\text{cm}}$, leicht verschoben zu $\sim 640 \frac{1}{\text{cm}}$, erhalten. Auch ist die zugehörige Schwingung nicht symmetrisch. Damit gehört das Maximum zu einer der drei Schwingungen aus der zweiten Zeile von Abb. 3.6(b). Eine genauere Einschränkung ist an dieser Stelle nicht möglich.

Nun ist nach Abschnitt 3.2.2 klar, dass das Maximum bei $\sim 451 \frac{1}{\text{cm}}$ des CCl_4 -Spektrums zur symmetrischen Schwingung ν_1 aus Abb. 3.6(a) gehört. Durch das Ersetzen eines Cl-Atoms durch ein H-Atom verringert sich nun im Modell eines harmonischen Oszillators (an dieser Stelle mit mehr als zwei beteiligten Atomen) die relative Masse der beteiligten schwingenden Atome zum kleineren und damit der Wurzel-Vorfaktor aus Gleichung (3.2) zum größeren. Auch wenn die Formel nur für einen Oszillator mit zwei Schwingern gilt, lässt sich hiermit die Erwartung begründen, dass die Raman-Verschiebung dieser symmetrischen Schwingung beim CHCl_3 -Molekül (und auch beim CDCl_3 -Molekül) größer ist, als beim CCl_4 -Molekül. Damit lässt sich das zu einer symmetrischen Schwingung gehörende Maximum bei $\sim 668 \frac{1}{\text{cm}}$ der Schwingung ν_1 aus Abb. 3.6(b) zuordnen.

Hiermit verbleibt nur noch eine symmetrische Schwingung im CHCl_3 -Spektrum (bei $\sim 366 \frac{1}{\text{cm}}$), welche durch das Ausschlussverfahren als Schwingung ν_2 aus Abb. 3.6(b) identifiziert werden kann.

Die beiden, zu nicht-symmetrischen Schwingungen gehörigen, Maxima bei $\sim 1208 \frac{1}{\text{cm}}$ und $\sim 218 \frac{1}{\text{cm}}$ können, wie schon die letzte nicht-symmetrische Schwingung, nur auf die zweite Zeile in Abb. 3.6(b) eingeschränkt werden.

Abbildung 3.7(d) zeigt den Vergleich der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 bei Polarisationsfilter in Nullstellung. Das beim CHCl_3 -Molekül der C-H-Streckschwingung zugeordnete Maximum wird beim CDCl_3 -Molekül durch ein Maximum an der Stelle $\sim 2249 \frac{1}{\text{cm}}$ ersetzt. Dies stimmt mit der für die C-D-Streckschwingung abgeschätzte Raman-Verschiebung überein und kann wegen der Symmetrie der zugehörigen Schwingung (vgl. Abb. 3.7(d)), wie auch die C-H-Streckschwingung, der Schwingung ν_3 aus Abb. 3.6(b) zugeordnet werden. Die auftretende Verschiebung durch Ersetzen eines Wasserstoff-Atoms durch ein Isotop des Wasserstoff-Atoms nennt man *Isotopen-Verschiebung*.

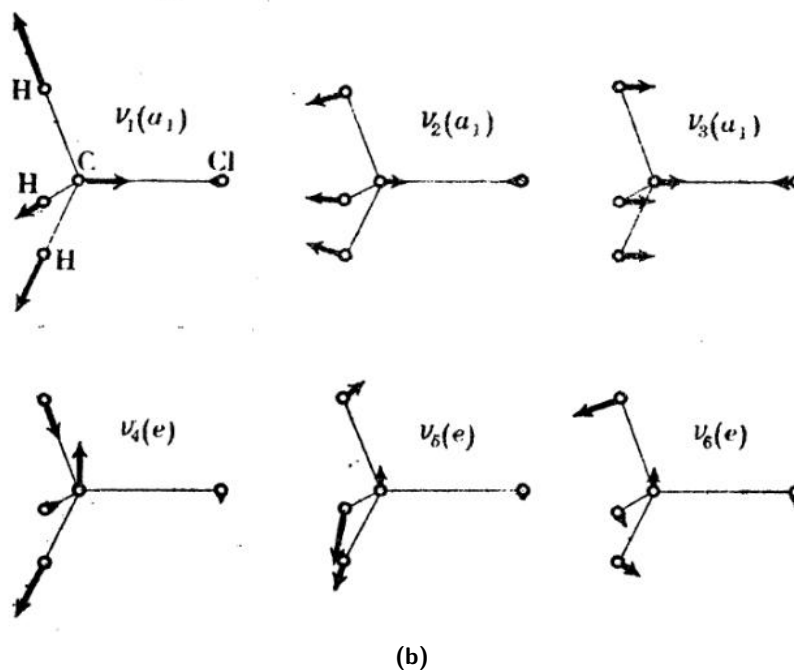
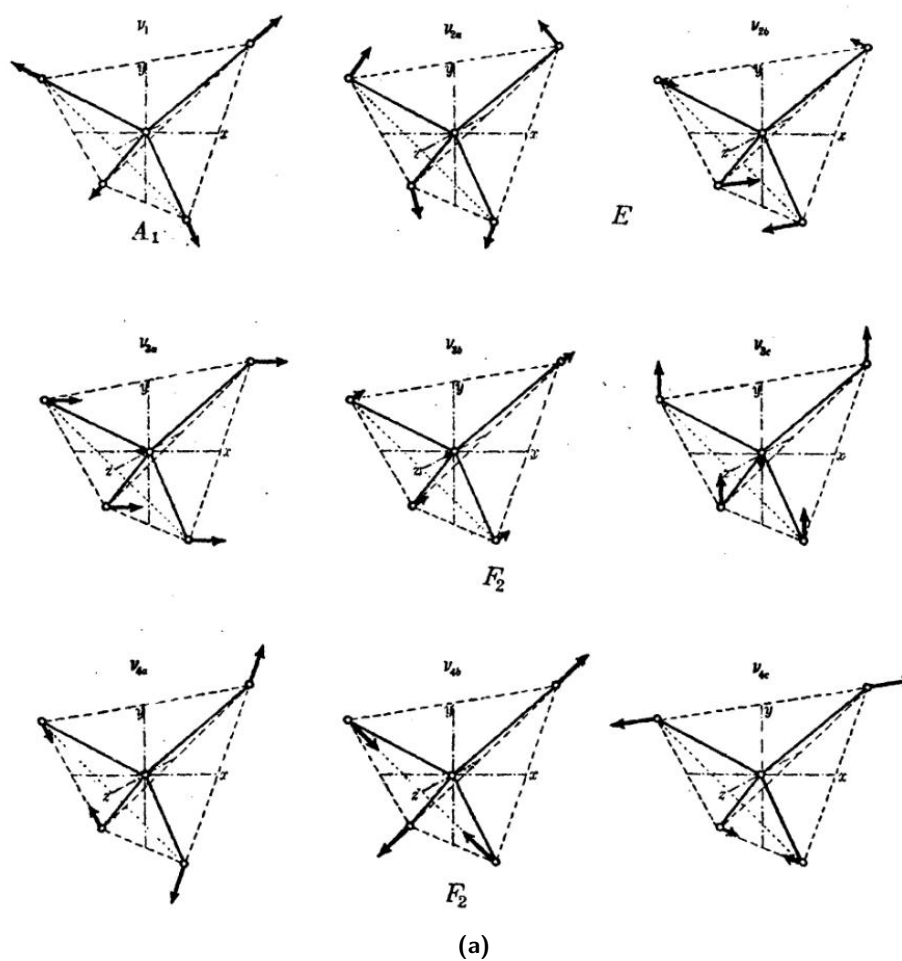


Figure 3.6 Mögliche Schwingungen eines tetraedischen Moleküls. (a) zeigt die Schwingungen für ein XY_4 -Molekül, (b) die eines CH_3Cl -Moleküls. Offenbar sind die Schwingungen der zweiten Zeile in (a) energetisch entartet (vgl. Abschnitt 3.2.2). [6]

Table 3.3 Zuordnung der Maxima der Spektren von CHCl_3 und CDCl_3 zu den zugehörigen Molekülschwingungen. Die Herleitung der Zuordnung ist in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, die Bezeichnungen der Schwingungen aus Abb. 3.6 entnommen.

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

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

Die Maxima des CDCl_3 Spektrums bei $\sim 649 \frac{1}{\text{cm}}$ und $\sim 739 \frac{1}{\text{cm}}$ werden analog zum CHCl_3 -Molekül ν_1 und einer der verbleibenden beiden Schwingungen der zweiten Zeile von Abb. 3.6(b) zugeordnet. Auffällig hierbei ist die Verschiebung um $\sim 10 \frac{1}{\text{cm}}$ zu einer kleineren Raman-Verschiebung durch das Ersetzen des H- durch ein D-Atom. Dieses Phänomen ist Teil der oben eingeführten *Isotopen-Verschiebung*.

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

3.2.4 Dichlormethan

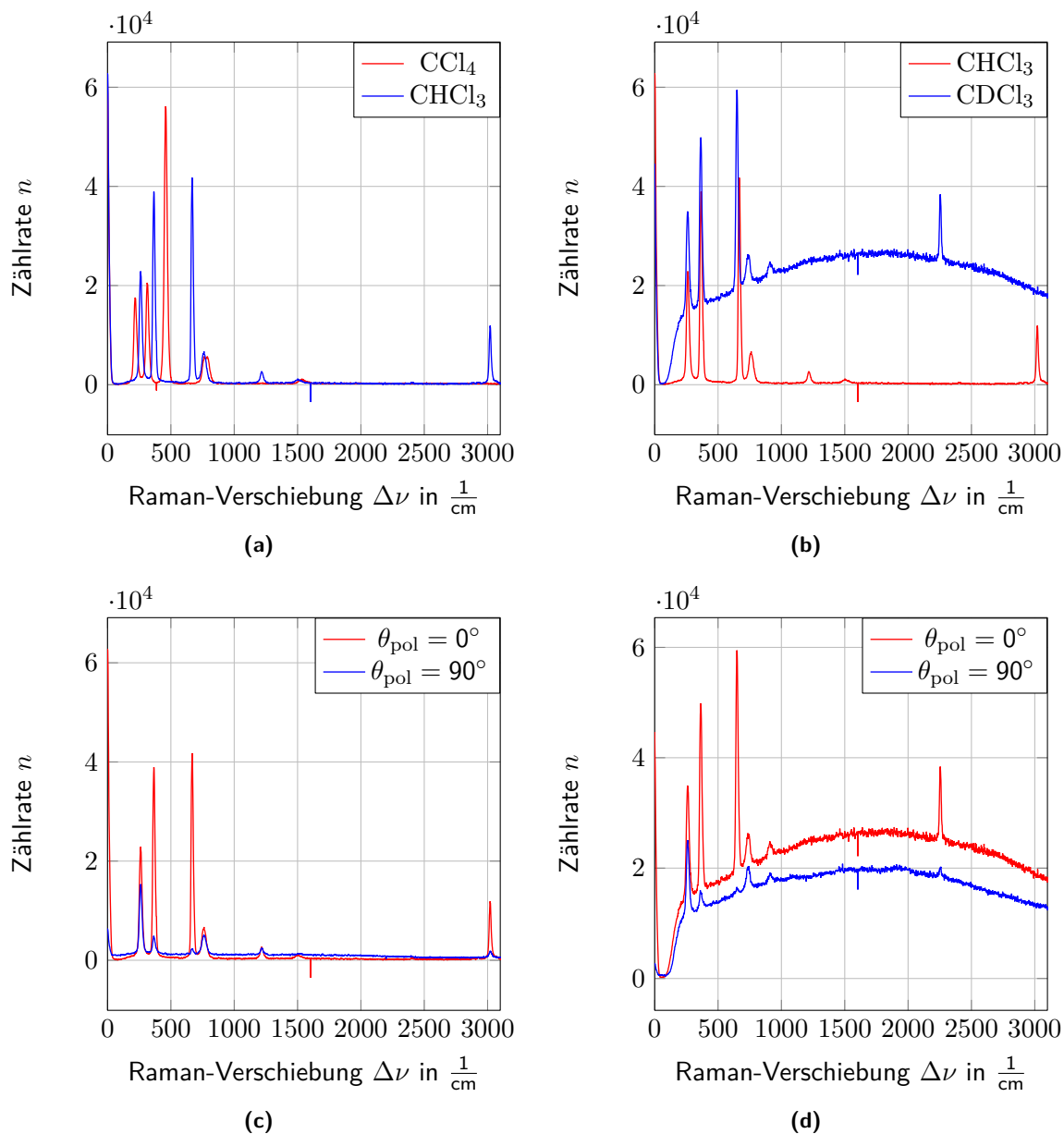


Figure 3.7 Spektren zur Analyse von CHCl_3 und CDCl_3 . (a) vergleicht das in Abschnitt 3.2.2 analysierte Spektrum von CCl_4 mit dem von CHCl_3 , (b) vergleicht CHCl_3 und CDCl_3 , alle Messungen mit Polarisationsfilter in Nullstellung. (c) und (d) dienen der Determinierung der Symmetrie der Schwingungen von CHCl_3 und CDCl_3 jeweils durch Vergleich der Spektren mit Polarisationsfilterwinkel $\theta = 0^\circ, 90^\circ$.

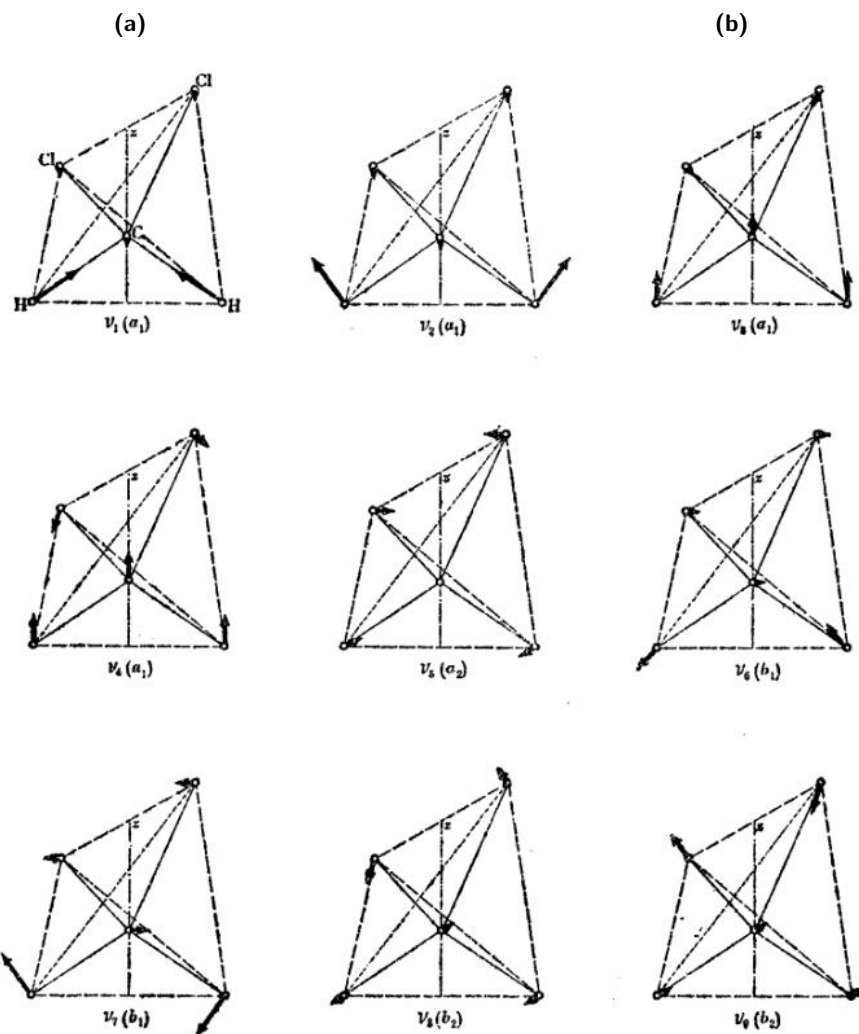
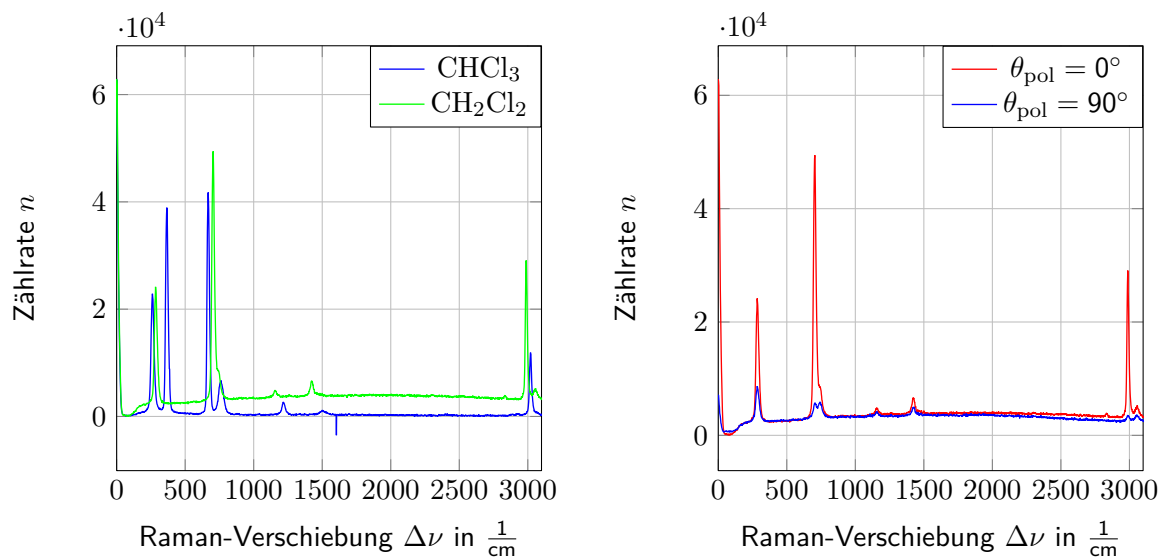


Figure 3.8 (a) Aufgezeichnete Spektren von CH_2Cl_2 im Vergleich mit CHCl_3 , jeweils mit Polarisationsfilter in Nullstellung. (b) Spektren von CH_2Cl_2 mit Winkel des Polarisationsfilter $\theta = 0^\circ, 90^\circ$. (b) Mögliche Schwingungen des CH_2Cl_2 -Moleküls. [6]

Bibliography

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