

# Raman-Spektroskopie

Leonie Auer, Charlotte Geiger

September 2021

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
<b>2 Auswertung</b>	<b>4</b>
2.1 Offset des Monochromators . . . . .	4
2.2 Bestimmung der Wellenzahlen der gemessenen Raman-Linien und Vergleich mit der Literatur . . . . .	4
2.2.1 Rechnung . . . . .	4
2.2.2 Ergebnisse . . . . .	4
2.3 Peakbestimmung . . . . .	6
2.4 Temperaturbestimmung der Probe CHCl <sub>3</sub> . . . . .	7
2.5 Bestimmung des Depolarisationsgrads . . . . .	8
2.5.1 Herleitung des Depolarisationsgrads . . . . .	9
2.5.2 Berechnung . . . . .	9
2.6 Lagen der Stokes-Raman-Linien . . . . .	10
2.7 Zuordnung der gemessenen Raman-Linien zu Molekülschwingungen . . . . .	13
2.8 Vergleich der Verhältnisse der gemessenen Schwingungsfrequenzen mit theoretisch zu erwartenden Werten . . . . .	15
<b>3 Fazit</b>	<b>18</b>
<b>4 Anhang</b>	<b>20</b>
4.1 Peakbestimmung . . . . .	20
4.2 Anhang 2 . . . . .	27

# 1 Einleitung und Theoretischer Hintergrund

Sowohl im Alltag, als auch in der Wissenschaft gibt es viele Bereiche, in denen man gerne die Zusammensetzung eines bestimmten Materials bzw. eines Fluids wissen möchte. Zum Beispiel ist vor allem die  $CO_2$  Konzentrationsänderung in der Atmosphäre ein großes Thema der Umweltdiskussionen.

Um die Zusammensetzung einer Probe, die Molekülen oder Atomen zu ermitteln und zu analysieren gibt es mehrere Verfahren, u.A. die Ramanspektroskopie, mit der wir uns beschäftigt haben. Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe durch einen Laser bestrahlt, wodurch das Licht gestreut wird. Dabei werden die Atome polarisiert und das Streulicht als Dipolstrahlung abgegeben. Im Streulicht ist jedoch nicht nur die eingestrahlte Frequenz messbar, sondern auch symmetrisch darum liegende Frequenzen, deren Intensität um vielfaches schwächer ist. Die Linien mit Frequenzen kleiner als die des eingestrahlten Lichts heißen Stokes-Linien, die mit größeren Frequenzen Anti-Stokes-Linien. Diese Linien entstehen durch Molekülenschwingungen der Probe. Bei beiden Arten der Linien wird die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand - zur einfallenden Frequenz dazu gegeben beziehungsweise abgezogen, weshalb die Linien symmetrisch um die einfallende Frequenz verteilt sind.

## 2 Auswertung

### 2.1 Offset des Monochromators

Der Offset eines Monochromators ist die Abweichung der am Monochromator angezeigten Wellenlänge von der gemessenen Wellenlänge.

### 2.2 Bestimmung der Wellenzahlen der gemessenen Raman-Linien und Vergleich mit der Literatur

#### 2.2.1 Rechnung

Die Linienpositionen in Wellenlängen wurden während der Messung bereits abgelesen und notiert, indem anhand der Flanken der Linien die Mitte der Linie abgeschätzt wurde. Aus diesen Wellenlängen wurden mit der Formel

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

die Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Um daraus die Raman-Verschiebungen, also die Schwingungswellenzahlen der Moleküle zu berechnen, wurde für die Anti-Stokes-Linien die Wellenzahl der Rayleigh-Linie von der Wellenzahl der entsprechenden Raman-Linie abgezogen, also

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Raman}} - \tilde{\nu}_{\text{Rayleigh}}. \quad (2)$$

Für die Stokes-Linien wurde, genau anders herum, die Wellenzahl der Raman-Linie von der Rayleigh-Linie abgezogen, da nur der Betrag der Verschiebung benötigt wurde, d.h.

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Rayleigh}} - \tilde{\nu}_{\text{Raman}}. \quad (3)$$

Die Wellenlängen, Wellenzahlen und daraus erhaltenen ungerundeten Werte befinden sich in Tabellen im Anhang (Anhang 2). Für die Fehlerrechnung wurde der Ablesefehler  $s_a=0,2\text{nm}$ , beziehungsweise  $s_a=0,3\text{nm}$  für besonders niedrige Linien und der Restfehler  $s_r=0,4\text{nm}$  aus dem Protokoll genommen und mit der Formel

$$s_\lambda = \sqrt{s_a^2 + s_r^2} \quad (4)$$

berechnet. Das ergab für normale und große Linien einen Fehler von  $s_\lambda=0,4472135955\text{nm}$  und für kleine  $s_\lambda=0,5\text{nm}$ . Daraus wurde mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung

$$s_{\tilde{\nu}} = \sqrt{\left(\frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial\lambda}s_\lambda\right)^2} = \frac{s_\lambda}{\lambda^2} \quad (5)$$

berechnet. Der Fehler von  $\Delta\tilde{\nu}$  wurde aus  $s_{\tilde{\nu}_{\text{Ray}}}$  von der Rayleigh-Linie und  $s_{\tilde{\nu}_{\text{Ran}}}$  der entsprechenden Raman-Linie berechnet durch

$$s_{\Delta\tilde{\nu}} = \sqrt{s_{\tilde{\nu}_{\text{Ray}}}^2 + s_{\tilde{\nu}_{\text{Ran}}}^2}. \quad (6)$$

Die Rechnung wurde für verschiedene Linien durchgeführt und da sich die Fehler zwischen ca.  $15\text{cm}^{-1}$  und  $18\text{cm}^{-1}$  befanden, wurde der Fehler  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$  für alle Wellenzahlen bestimmt. Damit ist der Fehler zwischen 1,2% für große Wellenzahlen und 12% für kleine.

#### 2.2.2 Ergebnisse

Die folgende Tabelle vergleicht die gemessenen Wellenzahlen der Schwingungen von  $\text{CHCl}_3$  mit denen aus der Literatur (vlg. [8]). Der Fehler der gemessenen Werte beträgt dabei für alle Wellenzahlen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ . Danach kommen die Tabellen für  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHBr}_3$ , auch mit dem gleichen Fehler. Dabei ist zu beachten, dass  $0^\circ$  Polarisation bedeutet, die Linien wurden in gleicher Polarisationsrichtung wie der einfallende Strahl gemessen und  $90^\circ$ , dass sie in senkrechter Polarisationsrichtung zur einfallenden Welle gemessen wurden.

$\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_l$ in $\text{cm}^{-1}$
259	268	254	265	262,0
363	371	360	371	365,9
	674	661	672	668,3
	768	920	768	761,2
	1224	1216	1222	1215,6
				3018,9

Tabelle 1: Die Tabelle zeigt die gemessenen Wellenzahlen der Raman-Linien von  $\text{CHCl}_3$  und ist dabei unterteilt in Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polariation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ , Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ , Anti-Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ , Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$  und Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l$  aus [8]. Die Fehler der gemessenen Werte betragen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ .

$\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_l$ in $\text{cm}^{-1}$
259	263	254	265	262,0
363	368	358	371	366,5
	654	640	654	650,8
	741	732	741	737,6
	913	920	916	908,3
				2256,0

Tabelle 2: Die Tabelle zeigt die gemessenen Wellenzahlen der Raman-Linien von  $\text{CDCl}_3$  und ist dabei unterteilt in Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polariation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ , Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ , Anti-Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ , Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$  und Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l$  aus [8]. Die Fehler der gemessenen Werte betragen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ .

$\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_l$ in $\text{cm}^{-1}$
215	224	205	229	145
311	318	301	323	217,9
				314,0
				434
				455,1
	461	447	466	458,4
				461,5
	777	915	782	762,0
				790,5
		1545		1539

Tabelle 3: Die Tabelle zeigt die gemessenen Wellenzahlen der Raman-Linien von  $\text{CCl}_4$  und ist dabei unterteilt in Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polariation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ , Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ , Anti-Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ , Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisation  $\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$  und Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l$  aus [8]. Die Fehler der gemessenen Werte betragen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ . Die sich in der Zeile vom Literaturwert  $\Delta\tilde{\nu}_l=458,4\text{cm}^{-1}$  befindenden Werte sind diesem nicht genau zuzuordnen, sondern die drei Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l=455,1\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_l=458,4\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=461,5\text{cm}^{-1}$  wurden vermutlich als eine Linie gemessen. Gleicher gilt für die Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l=762,0\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=790,5\text{cm}^{-1}$ .

$\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_l$ in $\text{cm}^{-1}$
149	168	146	168	153,8
215	232	215	229	222,3
	550	532	545	538,6
	661	645	663	656
	1156	1130		1142
				3023

Tabelle 4: Die Tabelle zeigt die gemessenen Wellenzahlen der Raman-Linien von  $\text{CHBr}_3$  und ist dabei unterteilt in Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polariation  $\Delta\tilde{\nu}_{as,0}$ , Stokes-Linien bei  $0^\circ$  Polarisierung  $\Delta\tilde{\nu}_{s,0}$ , Anti-Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisierung  $\Delta\tilde{\nu}_{as,90}$ , Stokes-Linien bei  $90^\circ$  Polarisierung  $\Delta\tilde{\nu}_{s,90}$  und Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l$  aus [8]. Die Fehler der gemessenen Werte betragen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ .

Im Vergleich aller Tabellen zeigt sich, dass bei allen Proben am wenigsten Linien gemessen wurden bei  $0^\circ$  Polarisierung auf der Anti-Stokes-Seite. Außerdem wurde bei  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  die Linie mit größter Wellenzahl aus der Literatur nicht gefunden, da sie sich alle außerhalb des Messbereichs befanden. Bei Betrachtung der Tabelle 1 der Raman-Linien von  $\text{CHCl}_3$  zeigt sich, dass alle gemessenen Linien im Bereich der Fehler mit den Literaturwerten übereinstimmen, bis auf eine Ausnahme. Die Linie mit dem Literaturwert  $\Delta\tilde{\nu}_l=761,2\text{cm}^{-1}$  ist bei der Anti-Stokes-Linie bei  $90^\circ$  Polarisierung um ca.  $150\text{cm}^{-1}$  verschoben. Ansonsten wurden bei  $90^\circ$  auf Stokes- und Anti-Stokes-Seite alle Linien erkannt, bei  $0^\circ$  nur auf Stokes-Seite. Auf Anti-Stokes-Seite wurden hier nur die zwei Linien mit den niedrigsten Wellenzahlen gemessen.

Bei der Probe  $\text{CDCl}_3$  stimmen alle Wellenzahlen mit den Literaturwerten überein, wobei auch hier bei der Anti-Stokes-Messung bei  $0^\circ$  Polarisierung nur die zwei Linien mit niedrigsten Frequenzen gemessen wurden.

Tabelle 3 zeigt Wellenzahlen der Linien von  $\text{CCl}_4$  und hat die meisten Literaturwerte angegeben. Von denen sind einmal zwei Stück (Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l=762,0\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=790,5\text{cm}^{-1}$ ) und einmal drei Stück (Literaturwerte  $\Delta\tilde{\nu}_l=455,1\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_l=458,4\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=461,5\text{cm}^{-1}$ ) so nah aneinander, dass sie bei der Messung nicht als einzelne Linien, sondern als eine wahrgenommen wurden. Es wurden die zwei in der Literatur angegebenen Linien bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=145\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=434\text{cm}^{-1}$  nicht gemessen und die Linie mit größter Wellenzahl nur bei der Anti-Stokes-Messung bei  $90^\circ$ . Bei der Anti-Stokes-Messung bei  $0^\circ$  wurden wieder nur zwei Linien gemessen. Die einzige Linie die auch hier wieder nicht im Bereich des Fehlers mit dem Literaturwert überein stimmt ist die Anti-Stokes-Linie bei  $90^\circ$  bei  $\Delta\tilde{\nu}=915\text{cm}^{-1}$ , die eigentlich laut Literatur bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=762,0\text{cm}^{-1}$  beziehungswise bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=790,5\text{cm}^{-1}$  liegen sollte.

Die Messung an  $\text{CHBr}_3$  führt zu den Wellenzahlen die in Tabelle 4 aufgezeigt sind. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturwerten überein. Die Anti-Stokes-Messung bei  $0^\circ$  gab wieder nur die zwei niedrigsten Werte, desweiteren fehlt die Linie für den Literaturwert  $\Delta\tilde{\nu}_l=1142\text{cm}^{-1}$  bei der Stokes-Messung bei  $90^\circ$ .

### 2.3 Peakbestimmung

Um aus den Ergebnissen der Messung Erkenntnis über verschiedene Moleküleigenschaften zu gewinnen, muss man unter anderem die Raman-Peak-Intensitäten herausfinden, damit man damit zum Beispiel den Depolarisationsgrad bestimmen kann.

Während der Messung haben wir per Augenmaß die Peakmitte bestimmt. Dieses Verfahren ist legitim, da die Peaks Gaußkurven entsprechen, die symmetrisch zur x-Achse ist.

Um die Peakintensitäten möglichst genau zu ermitteln haben wir die Raman-Funktionen (blaue Funktion) plotten lassen und den Funktionsverlauf glätten lassen (rote Funktion). Von diesen geglätteten Funktionen wurde dann der Intensitätspeak (gelbes Kreuz) ermittelt. Im folgenden sind die geplotteten Funktionen eingeteilt in  $0^\circ$  und  $90^\circ$  und in jeweils Antistokes und Stokes Seite. Bei den Antistokes Peaks ist jeweils der rechteste Peak der Rayleigh Peak, bei den Stokes Peaks jeweils der Linkste.

Hier ein Beispiel wie unsere Plots aussehen. Die anderen sind im Anhang zu finden.

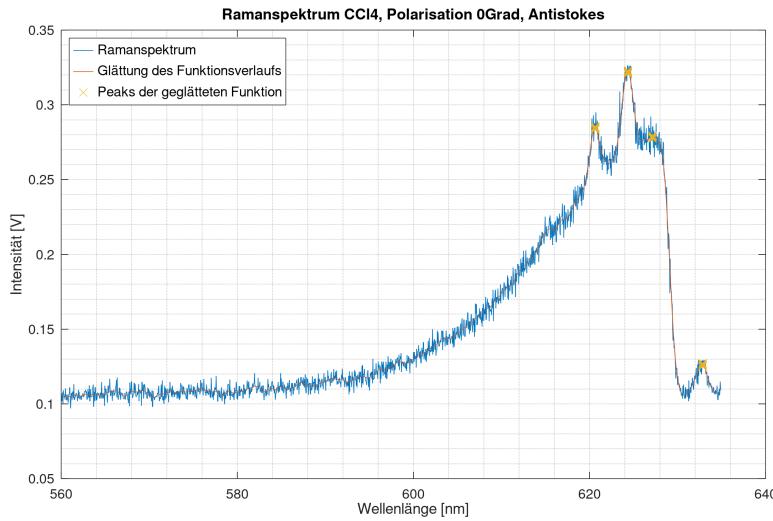


Abbildung 1: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CCl<sub>4</sub>, Polarisation 0°

## 2.4 Temperaturbestimmung der Probe CHCl<sub>3</sub>

Da das Intensitätsverhältnis eines Stokes-/Anti-Stokes-Linienpaars temperaturabhängig ist, kann man aus folgender Gleichung aus dem Skript die Temperatur einer Probe ermitteln. Dies machen wir anhand der Probe CHCl<sub>3</sub>.

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 + \omega} \right)^4 \cdot \exp\left( \frac{\hbar\omega}{k_B \cdot T} \right). \quad (7)$$

Die Raman-Spektroskopie wird häufig in Wellenzahlen gerechnet, weshalb es sich auch hier anbietet das zu tun. Die Formel hat dann die Form

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left( \frac{\tilde{\nu}_R - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_R + \Delta\tilde{\nu}} \right)^4 \cdot \exp\left( \frac{h\Delta\tilde{\nu}c}{k_B T} \right) \quad (8)$$

mit Intensität der Stokes-Linie  $I_S$ , Intensität der Anti-Stokes-Linie  $I_{AS}$ , Frequenz der Rayleigh-Linie  $\tilde{\nu}_R$ , also die eingestrahlte Frequenz, Frequenz der Molekülschwingung  $\Delta\tilde{\nu}$ , Planck-Konstante  $h=6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ , Lichtgeschwindigkeit  $c=29979245800 \text{ cm/s}$ , Boltzmann-Konstante  $k_B=1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  und Temperatur  $T$  [13]. Durch Umstellen und Auflösen nach  $T$  bekommen wir folgenden Ausdruck:

$$T = \frac{h\Delta\tilde{\nu}c}{k_B} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right) - \ln\left(\frac{\tilde{\nu}_R - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_R + \Delta\tilde{\nu}}\right)^4}. \quad (9)$$

Für die Intensitäten konnten nicht einfach die durch den Plot ermittelten Höhen der geglätteten Peaks genommen werden, also die Höhe der Kreuze in den Plots im Anhang, sondern von diesen musste die Intensität der Nulllinie abgezogen werden, also der Linie bei der nur Hintergrundrauschen sichtbar ist. Diese Linien sind nicht exakt horizontal, sondern die Intensität wurde abgeschätzt. Für 0° Polarisation Anti-Stokes-Linien ergab sich diese Nulllinie zu  $I_0=0,091 \text{ V}$ , für 0° Stokes-Linien zu  $I_0=0,097 \text{ V}$ , für 90° Anti-Stokes Linien  $I_0=0,1 \text{ V}$  und für 90° Stokes-Linien  $I_0=0,102 \text{ V}$ . Es wurde die in der Literatur bei  $\tilde{\nu}=761,2 \text{ cm}^{-1}$  angegebene Linie für die Rechnung weg gelassen, da diese als Anti-Stokes-Linie bei  $\Delta\tilde{\nu}=920 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde, was deutlich vom Literaturwert abweicht. Damit ergaben sich folgende Werte für die Rechnung bei 0° und 90° Polarisation:

$\lambda_{AS}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{AS}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{AS}=I_x-I_0$ [V]	$\lambda_S$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_S$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_S=I_x-I_0$ [V]
622,6	258,895549555044	0,04748	643,6	267,677968767237	0,1188
618,6	362,753789704166	0,01282	647,9	370,798333446888	0,0434

Abbildung 2: In der Tabelle aufgeführt sind die für die Temperaturbestimmung der Probe des Moleküls CHCl<sub>3</sub> nötigen Werte bei Polarisation 0°. Abzulesen sind Wellenlängen, Schwingungsfrequenzen und Intensitäten aus Stokes- und Anti-Stokes-Seite.

$\lambda_{AS}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{AS}$ [cm $^{-1}$ ]	$I_{AS}=I_x-I_0$ [V]	$\lambda_S$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_S$ [cm $^{-1}$ ]	$I_S=I_x-I_0$ [V]
622,6	253,899412568164	0,0697	643,5	265,263423158159	0,1682
618,5	360,371320474637	0,0783	647,9	370,798333446888	0,2756
607,2	661,260781674809	0,0249	660,8	672,107050340768	0,2545
587,4	1216,39690105128	0,0616	685,7	1221,64180406622	0,0148

Abbildung 3: In der Tabelle aufgeführt sind die für die Temperaturbestimmung der Probe des Moleküls CHCl<sub>3</sub> nötigen Werte bei Polarisation 90°. Abzulesen sind Wellenlängen, Schwingungsfrequenzen und Intensitäten aus Stokes- und Anti-Stokes-Seite.

In der Rechnung verwendet wurden die Mittelwerte der Schwingungsfrequenzen je von der Stokes- und Anti-Stokes-Linie. Damit ergaben sich folgende Werte aus den Zwischenrechnungen und folgende Temperaturen:

$\Delta\tilde{\nu}_{MW}$ [cm $^{-1}$ ]	$\frac{I_S}{I_{AS}}$	$\left(\frac{\tilde{\nu}_R-\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_R+\Delta\tilde{\nu}}\right)^4$	Temperatur [K]
263,28675916114	2,50210614995788	0,875212917096216	360,616021658892
366,776061575527	3,38533541341654	0,830526547708761	375,541694487942

Abbildung 4: Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Zwischenrechnungen der Temperaturbestimmung des Moleküls CHCl<sub>3</sub> bei Polarisation 0°, sowie das Ergebnis der Temperatur.

$\Delta\tilde{\nu}_{MW}$ [cm $^{-1}$ ]	$\frac{I_S}{I_{AS}}$	$\left(\frac{\tilde{\nu}_R-\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_R+\Delta\tilde{\nu}}\right)^4$	Temperatur [K]
259,581417863162	2,41319942611191	0,876874709759029	368,9135427535
365,584826960763	3,51979565772669	0,831052096125307	364,385468091449
666,683916007788	10,2208835341366	0,713464668079675	360,314926094769
1219,01935255875	0,24025974025974	0,538914883297793	-2171,0318515713

Abbildung 5: Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Zwischenrechnungen der Temperaturbestimmung des Moleküls CHCl<sub>3</sub> bei Polarisation 90°, sowie das Ergebnis der Temperatur.

Die Temperatur für die Wellenzahl  $\Delta\tilde{\nu}=1219\text{cm}^{-1}$  ist eindeutig falsch und weicht extrem von den anderen ab, deshalb wird sie für folgende Mittelwert- und Fehlerberechnung heraus gelassen. Der Mittelwert der anderen fünf Werte gibt eine Temperatur von

$$\bar{T} = 366,0\text{K} \quad (10)$$

also T=92,8°C mit 0°C $\hat{=}273,15\text{K}$  [13]. Die Standardabweichung wurde berechnet über die Formel

$$s = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

und ergab mit n=5 einen Fehler von s=2,9K.

Die berechnete Temperatur kann nicht der tatsächlichen Temperatur der Probe entsprechen, da diese zum Wechseln am Verschluss berührt wurde und nicht heiß war. Die tatsächliche Temperatur müsste bei Raumtemperatur liegen, was die Rechnung nicht ergeben hat. Da der durch die Standardabweichung der Werte berechnete Fehler so gering ist ist anzunehmen, dass ein systematischer Fehler der Grund für die Abweichung von ca. 68°C der berechneten Temperatur von der tatsächlichen ist. Eine mögliche Herkunft dieses systematischen Fehlers könnte die Sensitivität des Photomultipliers sein.

## 2.5 Bestimmung des Depolarisationsgrads

Im folgenden wird der jeweilige Depolarisationsgrad der Proben CCl<sub>4</sub> und CHCl<sub>3</sub> ermittelt.

### 2.5.1 Herleitung des Depolarisationsgrads

Der Depolarisationsgrad  $\rho$  ist definiert als die Intensität des Anteils der Streulinie der senkrecht zur Polarisation der einfallenden Strahlung polarisiert ist im Verhältnis zur Intensität des parallel zur Polarisation der einfallenden Strahlung polarisierten Anteils. Also

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}. \quad (12)$$

Für den Depolarisationsgrad  $\rho$  wird die Streulinie im Ramanspektrum betrachtet.

Bei konfokaler Anordnung wird das Licht in die Richtung zurück gestrahlten aus der es eingestrahlt wurde. Die Herleitung des Depolarisationsgrades in diesem Fall sieht folgendermaßen aus: Die Polarisation strahlt ein elektromagnetisches Feld mit der Intensität  $I$  ab:

$$I = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} p^2 \quad (13)$$

Elektromagnetische Wellen werden immer als Transversalwellen abgestrahlt und der Laser ist nur in z-Richtung polarisiert, wodurch die induzierten Polarisationen folgendermaßen definiert sind:

$$p_y = \alpha_{yz} E_z \quad (14)$$

$$p_x = \alpha_{xz} E_z \quad (15)$$

Da der Intensitätsdetektor auf der z-Achse liegt, ist die Intensität:

$$I_{x+y} = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (p_x^2 + p_y^2) = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (\alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2 E_z^2) \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (17)$$

$$y = 0,5((\alpha_{xx}\alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy}\alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz}\alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy} + \alpha_{yz} + \alpha_{zx})) \quad (18)$$

$$\alpha_{xx}^2 = \alpha_{yy}^2 = \alpha_{zz}^2 = \alpha^2 + \frac{4}{45}y^2 \quad (19)$$

$$\alpha_{xy}^2 = \alpha_{xz}^2 = \alpha_{yz}^2 = \frac{1}{15}y^2. \quad (20)$$

$$I_{x+y} = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (p_x^2 + p_y^2) = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (\alpha^2 + \frac{7}{45}y^2) E_z^2 \quad (21)$$

$$I_z = I_{\parallel} = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (p_x^2 + p_y^2) = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (\alpha^2 + \frac{4}{45}y^2) E_z^2 \quad (22)$$

$$I_y = I_{\perp} = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (p_x^2 + p_y^2) = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} (\frac{1}{15}y^2) E_z^2 \quad (23)$$

Daraus folgt für den Depolarisationsgrad:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3y^2}{45\alpha^2 + 4y^2} \quad (24)$$

([1])

### 2.5.2 Berechnung

Für die Berechnung des Depolarisationsgrads nehmen wir das Verhältnis der Intensität bei der Polarisation von  $90^\circ$  und  $0^\circ$  und setzen es in folgendes Verhältnis:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (25)$$

Die Fehler beruhen auf dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Da durch die Glättung der Funktion ein Ablesefehler von etwa  $10^{-3}$  im Gegensatz zur eigentlichen Funktion entsteht und der Fehler der Messung als Restfehler nur bei etwa  $10^{-4}$  liegt haben wir diesen Fehler bei der Fehlerfortpflanzung

nicht mitberücksichtigt, da bei der Berechnung des Fehlers dieser 10-fache Unterschied im Quadrat eingehen würde. Daher sieht unsere Fehlerfortpflanzung nun folgendermaßen aus:

$$s_\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}} = \sqrt{\left(\frac{I_\perp}{I_\parallel^2} \cdot s_\parallel\right)^2 + \left(\frac{1}{I_\parallel} \cdot s_\perp\right)^2}$$

Daraus bekommen wir nun folgende Werte:

Wellenlänge [nm]	$\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}$	$s_{\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}}$
618.6	0.582277	0.0467025
622.6	0.816028	0.0491474
628.6	0.887367	0.0683225

Tabelle 5: Depolarisationsgrad der Antistokes Linien von  $CHCl_3$

Wellenlänge [nm]	$\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}$	$s_{\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}}$
643.6	0.798668	0.0467025
647.9	0.371822	0.0220899
660.9	0.33352	0.0233727
665	0.875	0.0578826
685.8	0.912671	0.0713011

Tabelle 6: Depolarisationsgrad der Stokes Linien von  $CHCl_3$

Wellenlänge [nm]	$\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}$	$s_{\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}}$
620.6	0.791099	0.0234690
624.3	0.78031	0.0205441

Tabelle 7: Depolarisationsgrad der Antistokeslinien von  $CCl_4$

Wellenlänge [nm]	$\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}$	$s_{\frac{I_{0^\circ}}{I_{90^\circ}}}$
641.8	0.795111	0.0154823
645.7	0.775543	0.015194
651.7	0.404293	0.0101252
665.4	0.766427	0.0216889

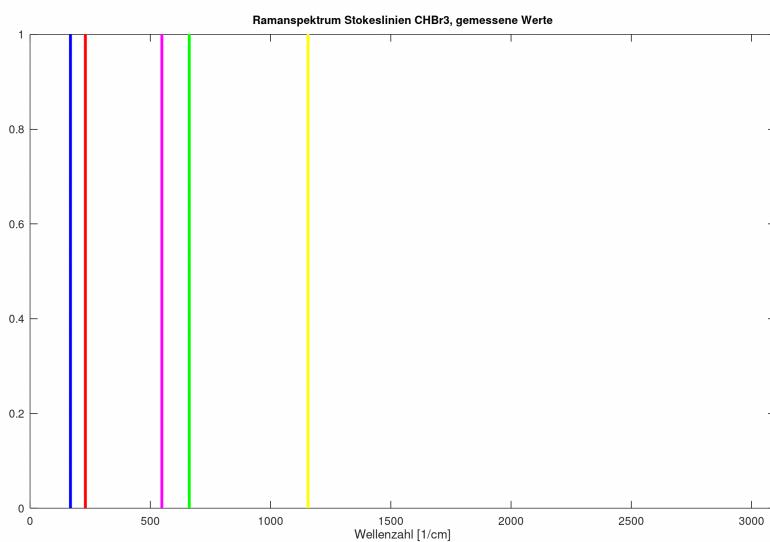
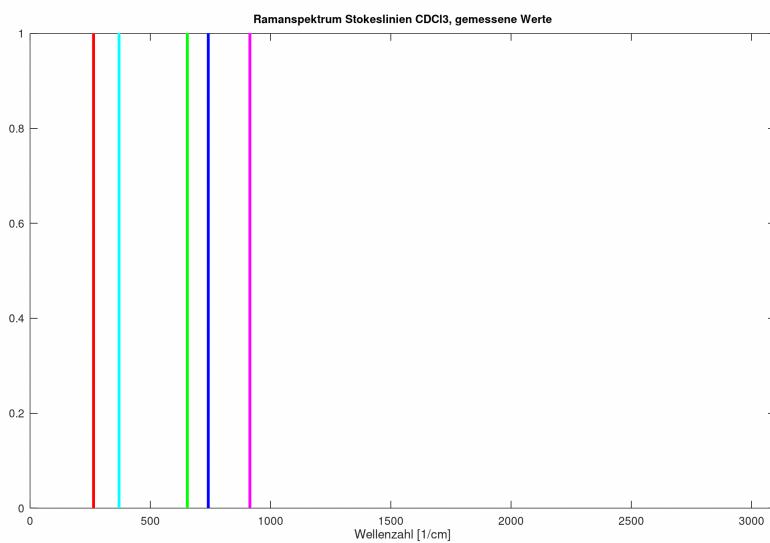
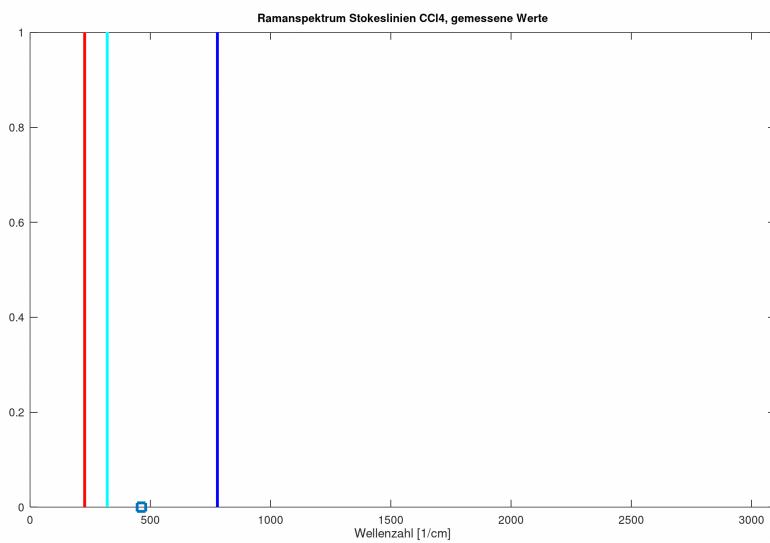
Tabelle 8: Depolarisationsgrad der Stokeslinien von  $CCl_4$

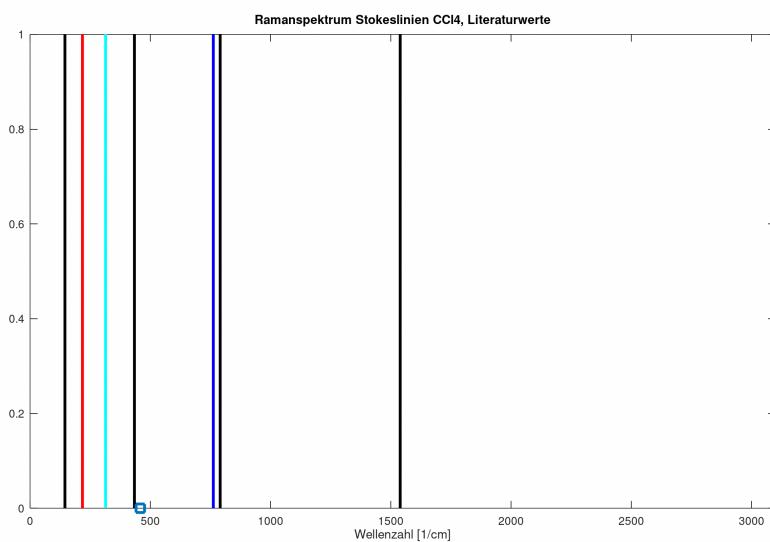
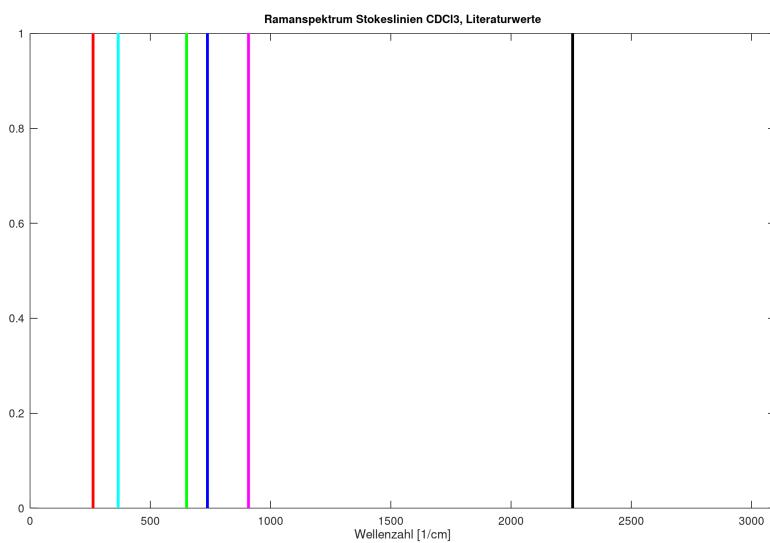
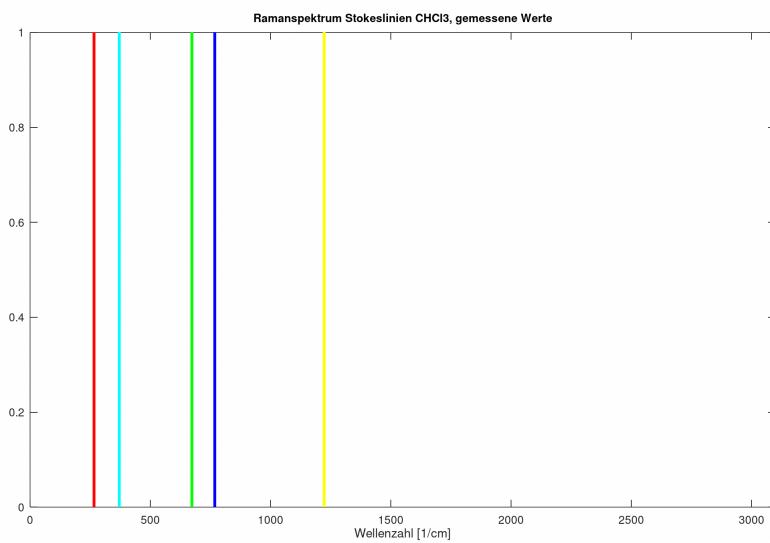
Mensch erwartet, dass sich das Verhältnis von  $I_{0^\circ}$  zu  $I_{90^\circ}$  zwischen Null und eins befindet. Da liegen unsere Werte gut drinnen. Ist der Polarisationsgrad klein, so ist die jeweilige Schwingung symmetrisch, d.h. depolarisiert.

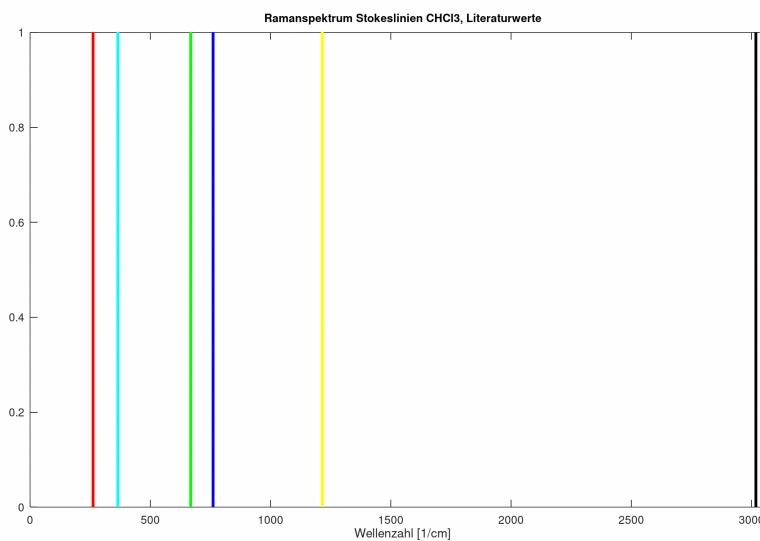
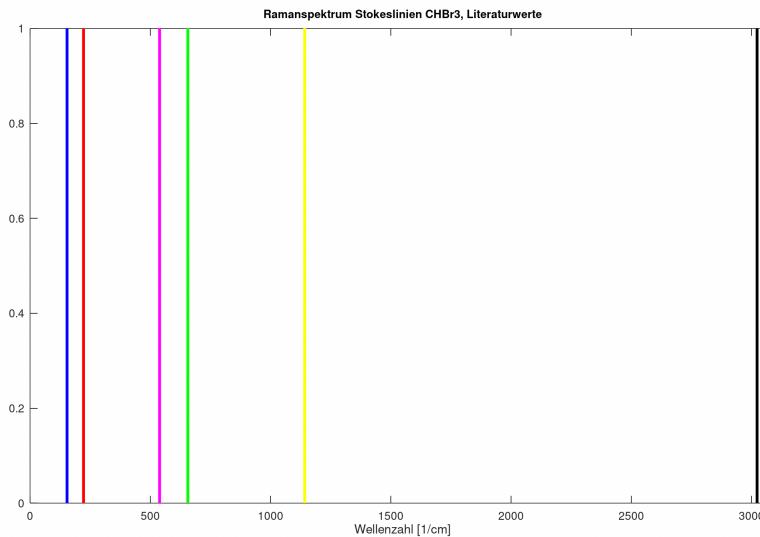
Bei  $CHCl_3$  ist die Linie bei 647,9 nm und bei 660,9 nm polarisiert, sowie die linie bei 651,7 nm bei dem Molekül  $CCl_4$ . Nachn Umrechnung in die Wellenzahl stimmt diese Aussage mit der Literatur nach G.Herzberg überein. [8]

## 2.6 Lagen der Stokes-Raman-Linien

Im folgenden sieht Mensch die Linien der Stokes Linien eingeteilt in die Moleküle mit jeweiligem Literaturvergleich. Man kann gut die einzelnen Linien erkennen, die bei anderen Molekülen auch gemessen wurden. So sieht man sehr gut die rote Linie, die bei jedem Spektrum aufgetaucht ist, wodurch man rückschließen kann, dass dieser Peak für das C Atom ausschlaggebend ist. Die hellgrüne Linie tritt immer auf, wenn eine Verbindung mit einem H Atom eingegangen ist und die hellblaue Linie ist ausschlaggebend für die  $Cl_3$  Verbindung.







In diesen Diagrammen sind noch einmal alle gemessenen Spektrallinen zu sehen, sowie die Literaturwerte. Eine Linie ist polarisiert, wenn der Depolarisationsgrad eher klein ist, d.h. ( $I_{0^\circ} < I_{90^\circ}$ ), eine Linie ist unpolarisiert, wenn der Polarisationsgrad nahe an 1 ist, d.h. ( $I_{0^\circ} > I_{90^\circ}$ ).

## 2.7 Zuordnung der gemessenen Raman-Linien zu Molekülschwingungen

Die Zuordnung der Raman-Linien zu Molekülschwingungen setzt ein paar Erkenntnisse voraus. Je symmetrischer eine Schwingung ist, desto polarisierter ist die Linie, der Depolarisationsgrad ist also klein [1]. Valenzschwingungen sind Schwingungen die die Molekülbindingen verlängern und verkürzen, aber nicht deren Richtung ändern. Sie brauchen höhere Energien als Deformationsschwingungen, damit haben Valenzschwingungen die größeren Wellenzahlen [9]. Und aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass ein harmonischer Oszillator mit schwererer Masse langsamer schwingt als mit leichter, also sind die Wellenzahlen bei höherer Masse kleiner. In Folgenden Abbildungen sind die Normalschwingungen von komplett symmetrischen 5-atomigen Tetraeder-Molekülen, in unserem Fall also CCl<sub>4</sub> und die Normalschwingungen von Molekülen wie CHCl<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub> und CHBr<sub>3</sub> aufgezeichnet.

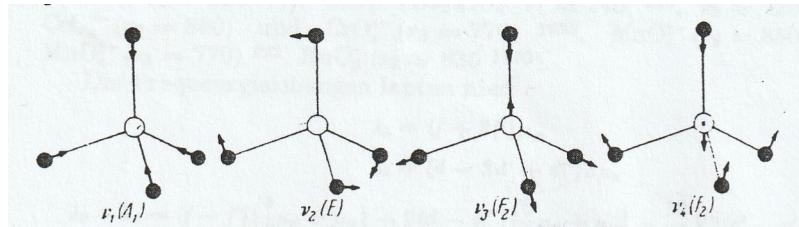


Abbildung 6: Normalschwingungen eines Tetraedermoleküls der Form  $XY_4$  aus [10] (Seite 64, Abb. 21). Das von uns gemessene  $CCl_4$  führt diese Schwingungen aus.

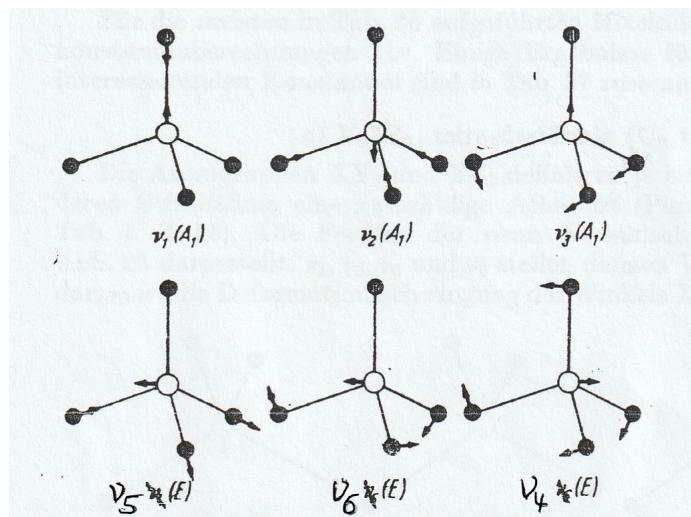


Abbildung 7: Normalschwingungen eines Tetraedermoleküls der Form  $ZXY_3$  aus [10] (Seite 71, Abb. 22). Die von uns gemessenen  $CHCl_3$ ,  $CDCl_3$  und  $CHBr_3$  führen diese Schwingungen aus.

Der Depolarisationsgrad der Raman-Linie beim Literaturwert  $\Delta\tilde{\nu}_l=458,4\text{cm}^{-1}$  von  $CCl_4$  ist mit  $\rho=0,404$  deutlich kleiner als die der anderen Linien, damit ist diese Linie polarisierter als der Rest. Deshalb handelt es sich bei dieser Schwingung um die symmetrischste der Normalschwingungen, also die Valenzschwingung  $\nu_1(A_1)$ . Die restlichen drei Linien sind mit hohem Depolarisationsgrad sehr depolarisiert. Für die Linie bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=1539\text{cm}^{-1}$  konnte kein Depolarisationsgrad ermittelt werden, da sie in nur einer Messung detektiert wurde. Diese ist, durch einen Literaturvergleich (vgl. [8]) einer Schwingungsüberlagerung, also keiner Normalschwingung zuzuordnen. Die höchste Wellenzahl der Normalschwingungen liegt bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=790,5\text{cm}^{-1}$  und ist damit eine weitere Valenzschwingung  $\nu_3(F_2)$ . Die übrigen Linien bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=217,9\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=314,0\text{cm}^{-1}$  sind also Deformationsschwingungen, wobei die mit höherer Energie der Linie  $\Delta\tilde{\nu}_l=314,0\text{cm}^{-1}$  zuzuordnen ist. Das ist die Schwingung  $\nu_4(F_2)$ , damit bleibt für  $\Delta\tilde{\nu}_l=217,5\text{cm}^{-1}$  noch die Schwingung  $\nu_2(E)$ . Der Symmetriebruch bei den Molekülen  $CHCl_3$ ,  $CDCl_3$  und  $CHBr_3$  gegenüber  $CCl_4$  macht sich in den Normalschwingungen bemerkbar, es sind andere und zwei mehr als bei  $CCl_4$ . Das Spektrum von  $CHCl_3$  zeigt zwei stark polarisierte Linien bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=365,9\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=668,3\text{cm}^{-1}$ , das sind also die symmetrischsten Schwingungen des Moleküls. Bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=668,3\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um die Valenzschwingung  $\nu_2(A_1)$ . Ihre Energie ist zwar höher als die der anderen polarisierten Linie, aber im Verhältnis zum Rest der Linien nicht so hoch, da die schwereren Atome des Moleküls die Bewegung vollziehen. Die Deformationsschwingung  $\nu_3(A_1)$  ist eine symmetrische Schwingung, wird also der Linie  $\Delta\tilde{\nu}_l=365,9\text{cm}^{-1}$  mit großer Polarisation und niedriger Energie zugeordnet. Die restlichen drei gemessenen Linien haben hohe Depolarisationsgrade. Die nicht gemessene Linie bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=3018,9\text{cm}^{-1}$  ist, da sie die höchste Energie hat, die Valenzschwingung  $\nu_1(A_1)$ , bei der im Prinzip nur eine Streckung und Stauchung der C-H Verbindung geschieht. Die Schwingung  $\nu_4(E)$  ist eine Biegung der C-H-Bindung, die eine hohe Energie enthält und damit  $\Delta\tilde{\nu}_l=1215,6\text{cm}^{-1}$  entspricht. Die nächste Linie bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=761,2\text{cm}^{-1}$  ist aufgrund ihrer hohen Energie einer Valenzschwingung zuzuordnen, damit also  $\nu_5(E)$ , die zwar keine komplette Valenzschwingung ist, da das C-Atom deformiert, die Cl-Atome führen jedoch nur Strettschwingungen durch. Damit bleibt noch

die niedrigste Wellenzahl  $\Delta\tilde{\nu}_l=262,0\text{cm}^{-1}$ , die durch die Deformationsschwingung  $\nu_6(E)$  gegeben ist.

Die Moleküle  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  gehen beide durch Auswechselung einer Atomart aus  $\text{CHCl}_3$  her-  
vor. Damit bleiben die Zuordnungen der Schwingungen zu den Wellenzahlen gleich, doch letztere  
verschieben sich. Bei  $\text{CDCl}_3$  wird das Wasserstoff-Atom durch das doppelt so schwere Deuterium  
ausgetauscht, damit ist eine Verschiebung der Wellenzahlen zu erwarten, die zu Schwingungen der  
C-H-Bindung gehören. Da Deuterium schwerer ist haben diese Schwingungen weniger Energie und  
die Wellenzahlen sind geringer. Die Schwingungen der C-H Bindung sind die bei  $\Delta\tilde{\nu}_l=3018,9\text{cm}^{-1}$   
und  $\Delta\tilde{\nu}_l=1215,6\text{cm}^{-1}$ , die nun für Deuterium in  $\Delta\tilde{\nu}_l=2256,0\text{cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_l=908,3\text{cm}^{-1}$  übergehen.  
Die Schwingungen  $\nu_6(E)$  und  $\nu_3(A_1)$  haben fast gleichbleibende Energie, da das H- beziehungswei-  
se D-Atom nicht mitschwingt. Bei  $\nu_2(A_1)$  und  $\nu_5(E)$  verschieben sich die Wellenzahlen nur leicht  
nach unten.

Beim Übergang von  $\text{CHCl}_3$  zu  $\text{CHBr}_3$  werden die Cl-Atome durch schwerere Br-Atome ausge-  
tauscht. Damit bleibt die bei  $\text{CDCl}_3$  stark verschobene Linie der C-H-Valenzschwingungen hier  
nahezu unverändert. Die restlichen Linien haben alle kleinere Wellenlängen als bei  $\text{CHCl}_3$ , da die  
Br-Atome an diesen Schwingungen mitwirken.

In den folgenden Tabellen sind die Schwingungen den Wellenzahlen der Raman-Linien zugeordnet.

Schwingungen	$\parallel$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CCl}_4,l}$ in $\text{cm}^{-1}$
$\nu_2(E)$		217,9
$\nu_4(F_2)$		314,0
$\nu_1(A_1)$		458,4*
$\nu_3(F_2)$		790,5*

Tabelle 9: Die Tabelle zeigt die Zuordnung der Molekülschwingungen (für die graphische Abbildung siehe Abbildung oben) zu den Literaturwerten (vgl. [8]) der Wellenzahlen von  $\text{CCl}_4$ . (Zu \*: Der angegebene Literaturwert ist einer der Werte, die in der Literatur als Mehrfachlinien angegeben waren, doch nur als eine gemessen wurde.)

Schwingungen	$\parallel$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CHCl}_3,l}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\parallel$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CDCl}_3,l}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\parallel$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CHBr}_3,l}$ in $\text{cm}^{-1}$
$\nu_6(E)$		262,0		262,0		153,8
$\nu_3(A_1)$		365,9		366,5		222,3
$\nu_2(A_1)$		668,3		650,8		538,6
$\nu_5(E)$		761,2		737,6		656
$\nu_4(E)$		1215,6		908,3		1142
$\nu_1(A_1)$		3018,9		2256,0		3023

Tabelle 10: In der Tabelle sind die Molekülschwingungen (für die graphische Abbildung siehe Abbildung oben) den entsprechenden Wellenzahlen der Raman-Linien von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  zugeordnet. Die angegebenen Wellenzahlen sind Literaturwerte aus [8].

## 2.8 Vergleich der Verhältnisse der gemessenen Schwingungsfrequenzen mit theoretisch zu erwartenden Werten

Für Molekülschwingungen gilt folgende Formel für die Frequenz (vgl. [11]):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (26)$$

Mit gleicher Federkonstante  $k$  ergibt sich für das Verhältnis von zwei Schwingungen

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} = \frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_2}. \quad (27)$$

Die reduzierte Masse  $\mu$  ist gegeben durch

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}. \quad (28)$$

Wir wollen die Schwingungsfrequenzen (oder Wellenzahlen) der Moleküle vergleichen bei denen je eine Atomart ausgetauscht ist, also  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{CHBr}_3$ . Bei  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$  wird die C-H-Bindung zu einer C-D-Bindung getauscht, deshalb werden die reduzierten C-H und C-D Massen benötigt und die Schwingungen beider Moleküle werden ins Verhältnis gesetzt. Bei  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  geschieht gleiches mit den C-Cl- und C-Br-Bindungen. Die benötigten Atommassen sind  $m_C=12,01\text{u}$ ,  $m_H=1\text{u}$ ,  $m_D=2\text{u}$ ,  $m_{Cl}=35,45\text{u}$  und  $m_{Br}=79,90\text{u}$  (aus [12]). Damit ergeben sich die reduzierten Massen zu  $\mu_{C-H}=0,923136\text{u}$ ,  $\mu_{C-D}=1,71449\text{u}$ ,  $\mu_{C-Cl}=8,97081\text{u}$  und  $\mu_{C-Br}=10,4406\text{u}$ . Damit sind die theoretisch erwarteten Schwingungsverhältnisse

$$\frac{\tilde{\nu}_{C-H}}{\tilde{\nu}_{C-D}} = \sqrt{\frac{\mu_{C-D}}{\mu_{C-H}}} = 1,363 \quad (29)$$

und

$$\frac{\tilde{\nu}_{C-Cl}}{\tilde{\nu}_{C-Br}} = \sqrt{\frac{\mu_{C-Br}}{\mu_{C-Cl}}} = 1,079. \quad (30)$$

Nun werden die gemessenen Werte ins Verhältnis gesetzt. Dafür wird für die Wellenzahl jedes Moleküls der Mittelwert genommen aus allen Messungen ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ , Stokes-Linien, Anti-Stokes-Linien) in denen die Linie erkannt wurde. Der Fehler der Einzelmessungen  $s_{\Delta\tilde{\nu}}=18\text{cm}^{-1}$ , damit ergaben sich über die Fehlerfortpflanzung für Summen unterschiedliche Fehler, je nachdem wie viele Werte im Mittelwert vorkamen. Bei einer Summe der Form  $x=ax_a+bx_b$  lautet die Formel

$$s_x = \sqrt{a^2 s_a^2 + b^2 s_b^2}. \quad (31)$$

Für vier Werte im Mittelwert mit gemeinsamem Vorfaktor  $1/4$  ergibt sich also

$$s_{\Delta\tilde{\nu},4} = \frac{1}{4} \sqrt{4s_{\Delta\tilde{\nu}}^2} = \frac{1}{4} s_{\Delta\tilde{\nu}} = 9\text{cm}^{-1}. \quad (32)$$

Bei drei Werten ist der Fehler  $s_{\Delta\tilde{\nu},3}=10,3923\text{cm}^{-1}$  und bei zwei  $s_{\Delta\tilde{\nu},2}=12,7279\text{cm}^{-1}$ . Mit der Fehlerrechnungsformel

$$s_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} s_x\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} s_y\right)^2} \quad (33)$$

für die Funktion  $F$  ergibt sich hier die Formel

$$s_V = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_2} s_{\Delta\tilde{\nu},1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\tilde{\nu}_1}{\Delta\tilde{\nu}_2^2} s_{\Delta\tilde{\nu},2}\right)^2} \quad (34)$$

mit  $s_V$  dem Fehler des Verhältnisses  $V=\frac{\Delta\tilde{\nu}_1}{\Delta\tilde{\nu}_2}$ . Die sich daraus ergebenden Fehler sind in den folgenden Tabellen zusammen mit den berechneten Werten abzulesen.

$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CHCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CDCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis $\frac{\Delta\tilde{\nu}_{\text{CHCl}_3}}{\Delta\tilde{\nu}_{\text{CDCl}_3}}$	$s_V$
261	260	1,00	0,05
366	365	1,00	0,03
669	649	1,031	0,023
819	738	1,110	0,021
1221	916	1,333	0,019

Tabelle 11: In der Tabelle sind die gerundeten Mittelwerte der Raman-Linien-Wellenzahlen von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$ , ihr Verhältnis zueinander sowie dessen Fehler aufgeführt. In die Mittelwerte eingerechnet wurden die Wellenzahlen der Stokes- und Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  Polarisation, soweit sie darin gemessen wurden.

$\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{CHBr_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis $\frac{\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_3}}{\Delta\tilde{\nu}_{CHBr_3}}$	$s_V$
261	158	1,65	0,11
366	223	1,64	0,08
669	543	1,23	0,03
819	656	1,248	0,025
1221	1143	1,068	0,015

Tabelle 12: In der Tabelle sind die gerundeten Mittelwerte der Raman-Linien-Wellenzahlen von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$ , ihr Verhältnis zueinander sowie dessen Fehler aufgeführt. In die Mittelwerte eingerechnet wurden die Wellenzahlen der Stokes- und Anti-Stokes-Linien bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  Polarisation, soweit sie darin gemessen wurden.

In den folgenden Tabellen sind die Literaturwerte der eben verglichenen Schwingungen nochmal ins Verhältnis gesetzt.

$\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_{3,l}}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{CDCl_{3,l}}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis $\frac{\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_{3,l}}}{\Delta\tilde{\nu}_{CDCl_{3,l}}}$
262,0	262,0	1
365,9	366,5	0,9984
668,3	650,8	1,027
761,2	737,6	1,032
1215,6	908,3	1,338
3018,9	2256,0	1,338

Tabelle 13: In der Tabelle sind die Literaturwerte (vlg.[8]) für die Wellenzahlen von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$  sowie deren Verhältnis abgebildet.

$\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_{3,l}}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{CHBr_{3,l}}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis $\frac{\Delta\tilde{\nu}_{CHCl_{3,l}}}{\Delta\tilde{\nu}_{CHBr_{3,l}}}$
262,0	153,8	1,704
365,9	222,3	1,646
668,3	538,6	1,241
761,2	656	1,160
1215,6	1142	1,064
3018,9	3023	0,9986

Tabelle 14: In der Tabelle sind die Literaturwerte (vlg.[8]) für die Wellenzahlen von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  sowie deren Verhältnis abgebildet.

Die Vergleiche zeigen, die Verhältnisse der gemessenen Werte liegen nah an den Verhältnissen der Literaturwerte. Beim Vergleich  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$  liegen die Verhältnisse umso näher am aus den Massen berechneten Wert, je größer die Wellenzahl ist. Die Verhältniszahl vergrößert sich mit steigender Wellenzahl. Der Vergleich von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  zeigt genau umgekehrtes Verhalten, die Verhältniszahl wird geringer bei größerer Wellenzahl. Allerdings nähert auch sie sich auf diese Art bei größerer Wellenzahl dem theoretisch erwarteten Wert an.

### 3 Fazit

Es ist sehr faszinierend, wie gut man Atome aus Molekülverbindungen durch die Ramanspektroskopie durch Vergleich mit anderen Molekülen erkennen kann. Auch die Spektren wie in der Literatur Raman Spektroskopie von W. Kiefer ersichtlich sind, zeigen, wie Alltagsnah und nachvollziehbar die Erkenntnisse der Ramanspektroskopie sein können.

Unsere Messungen haben gut funktioniert und die daraus berechneten Raman-Verschiebungen und Depolarisationsgrade stimmen mit den Literaturvergleichen überein. Auch die Zuordnung der Raman-Linien zu den Molekülschwingungen durch Energie- und Depolarisationsüberlegungen ließ sich treffen. Die Berechnung der Temperatur hat leider einen Wert ergeben, der nicht der tatsächlichen Probentemperatur entsprechen kann, was auf einen systematischen Fehler zurückzuführen ist.

Dieser Versuch ist gut durchführbar und vermittelt eine breite Erkenntnis über Molekül- und Atomeigenschaften und -verbindungen.

## Literatur

- [1] W. Kiefer, Raman-Spektroskopie, Vortrag zur Lehrerfortbildung des Physikalischen Instituts der Universität Bayreuth, 25.10.1978
- [2] Fluoreszenzspektroskopie, spektrum.de  
<https://www.spektrum.de/lexikon/physik/fluoreszenzspektroskopie/5129>
- [3] H. Ibach, H. Lüth: Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen, 7. Auflage, 2009, Springer
- [4] Infrarotspektroskopie, spektrum.de  
<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/infrarotspektroskopie/4458>
- [5] Schwingungen mehratomiger Moleküle, uni-leipzig.de  
<https://home.uni-leipzig.de/~physik/sites/mona/wp-content/uploads/sites/3/2017/04/Schwingungen-mehratomiger-Moleküle.pdf>
- [6] Raman-Effekt, Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, Physikalisches Institut Universität Bayreuth
- [7] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 6. Auflage
- [8] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 2, Krieger Publishing Company
- [9] Valenzschwingungen, spektrum.de  
<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/valenzschwingungen/9673>
- [10] B. Siebert, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen 7 - Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer
- [11] Molekülschwingungen, chemgapedia.de, [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/molekuelschwingungen.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/molekuelschwingungen.vlu.html)
- [12] Naturwissenschaftliche Formelsammlung für die bayerischen Gymnasien, 2. Fassung, 1. Auflage, 4. Druck 2016, Corlelsen Verlag
- [13] Hammer/Hammer, Physikalische Formeln und Tabellen, 8. Auflage, 2002, J. Lindauer Verlag München

## 4 Anhang

### 4.1 Peakbestimmung

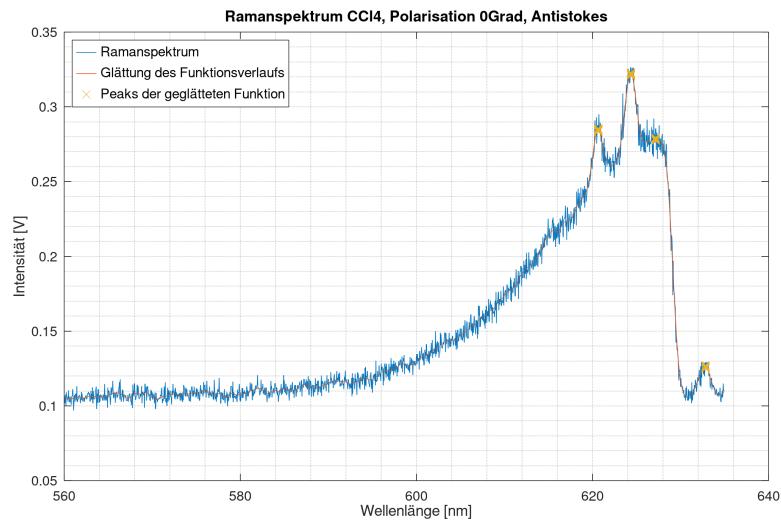


Abbildung 8: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CCl<sub>4</sub>, Polarisation 0°

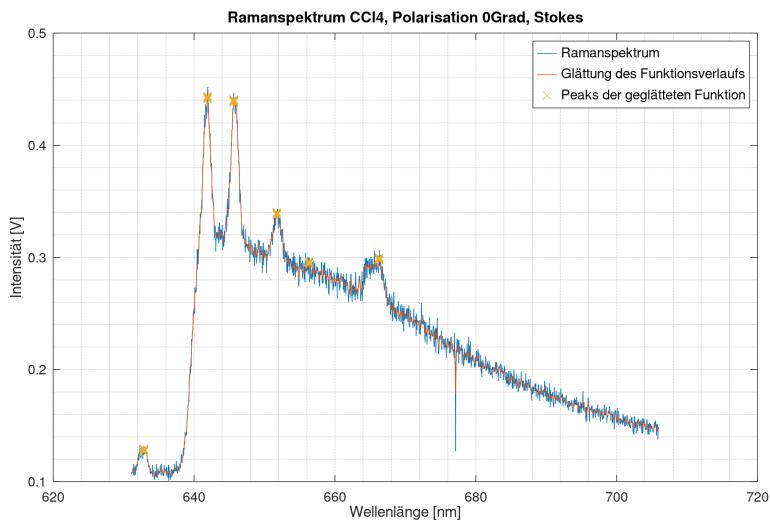


Abbildung 9: Stokes-Ramanspektrum Molekül CCl<sub>4</sub>, Polarisation 0°

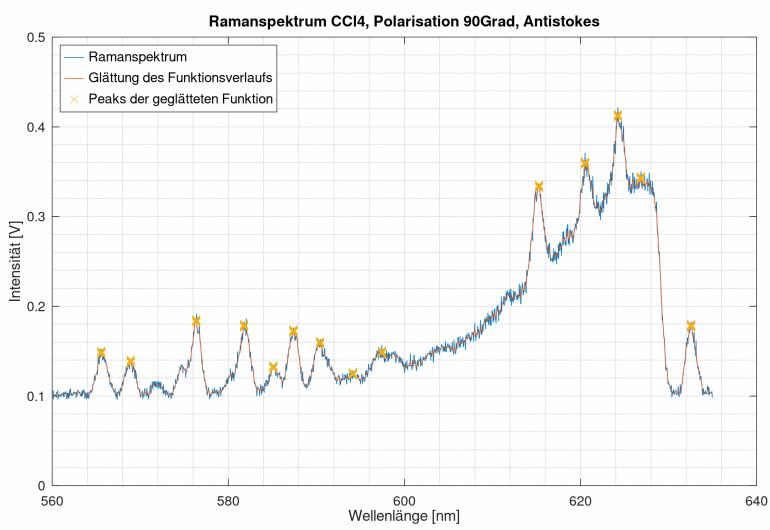


Abbildung 10: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CCl<sub>4</sub>, Polarisation 90°

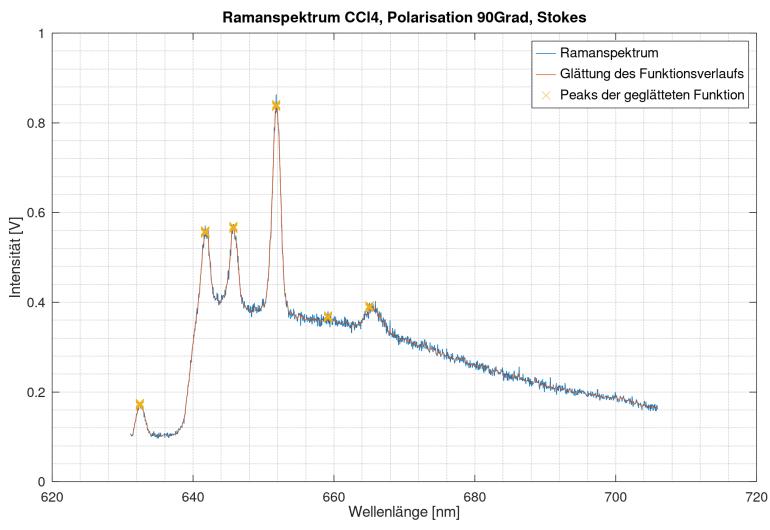


Abbildung 11: Stokes-Ramanspektrum Molekül CCl<sub>4</sub>, Polarisation 90°

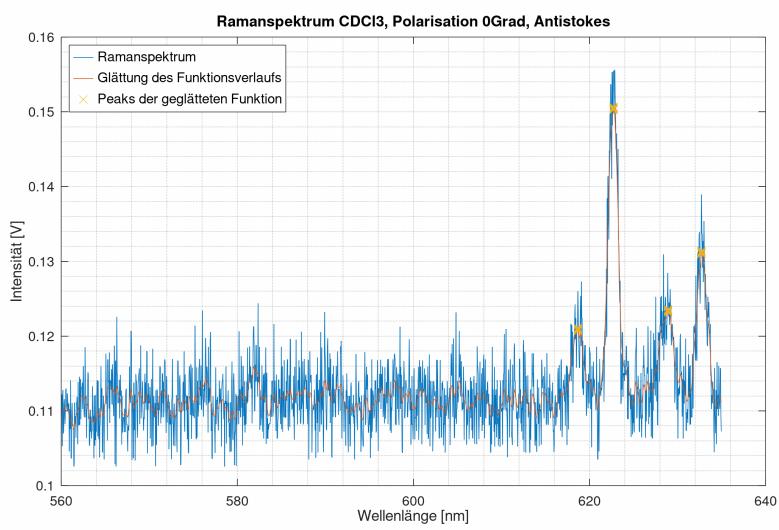


Abbildung 12: Antistokes-Ramanspektrum Molekül  $\text{CDCl}_3$ , Polarisation  $0^\circ$

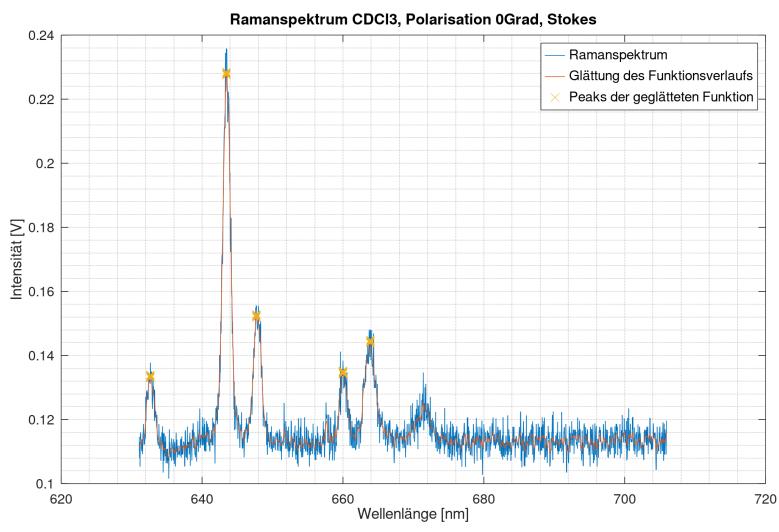


Abbildung 13: Stokes-Ramanspektrum Molekül  $\text{CDCl}_3$ , Polarisation  $0^\circ$

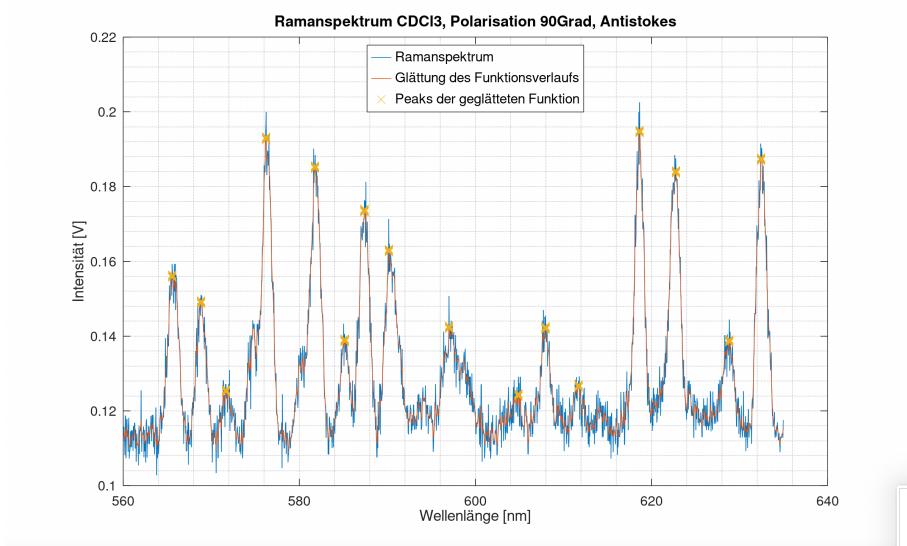


Abbildung 14: Antistokes-Ramanspektrum Molekül  $\text{CDCl}_3$ , Polarisation  $90^\circ$

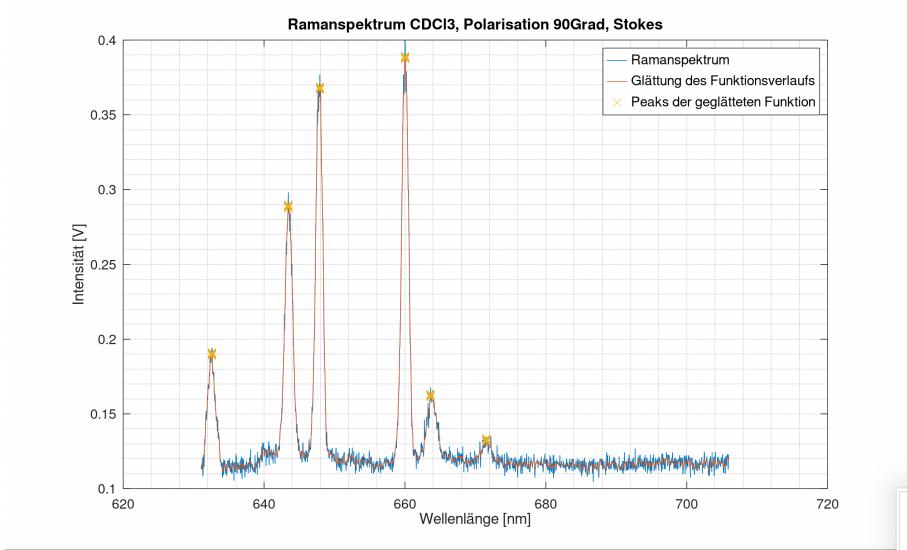


Abbildung 15: Stokes-Ramanspektrum Molekül  $\text{CDCl}_3$ , Polarisation  $90^\circ$

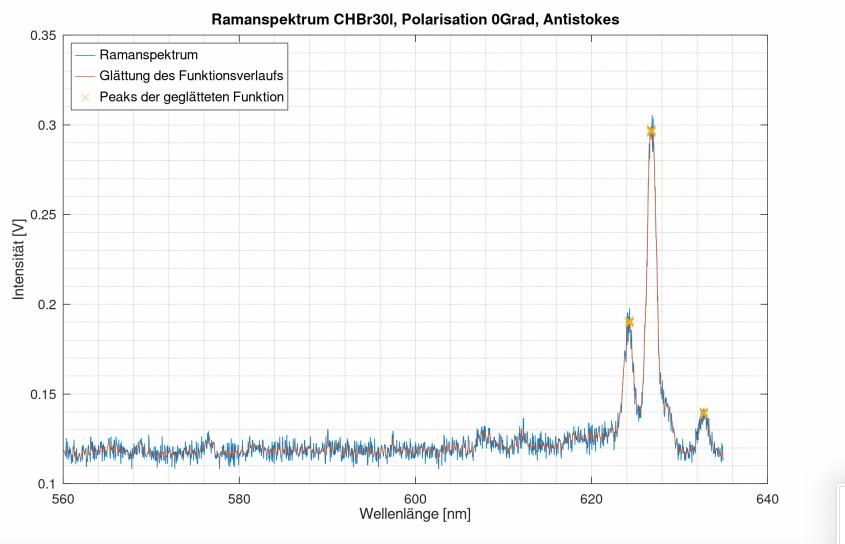


Abbildung 16: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CHBr<sub>3</sub>, Polarisation 0°

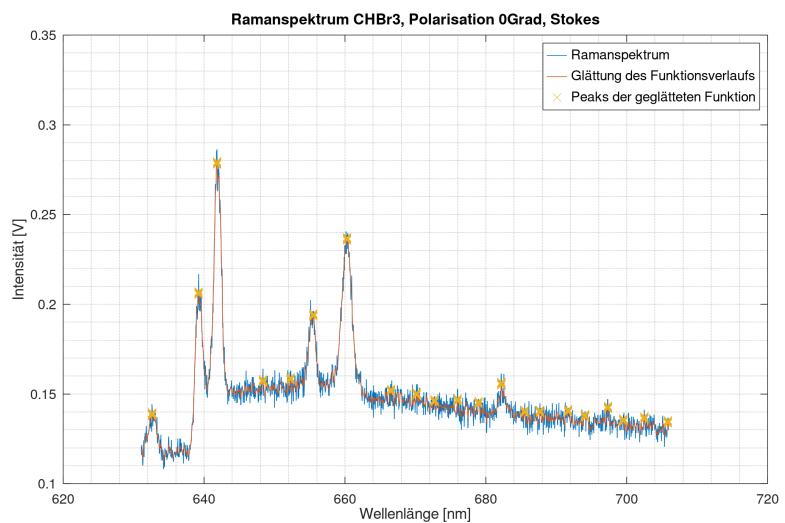


Abbildung 17: Stokes-Ramanspektrum Molekül CHBr<sub>3</sub>, Polarisation 0°

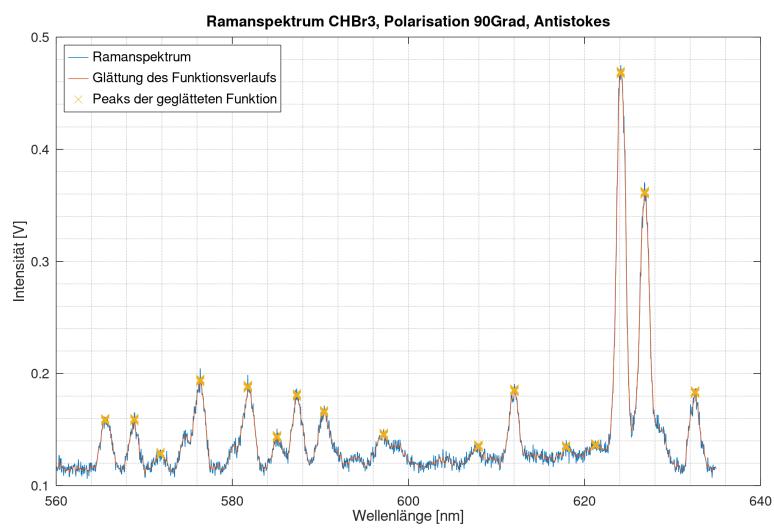


Abbildung 18: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CHBr<sub>3</sub>, Polarisation 90°

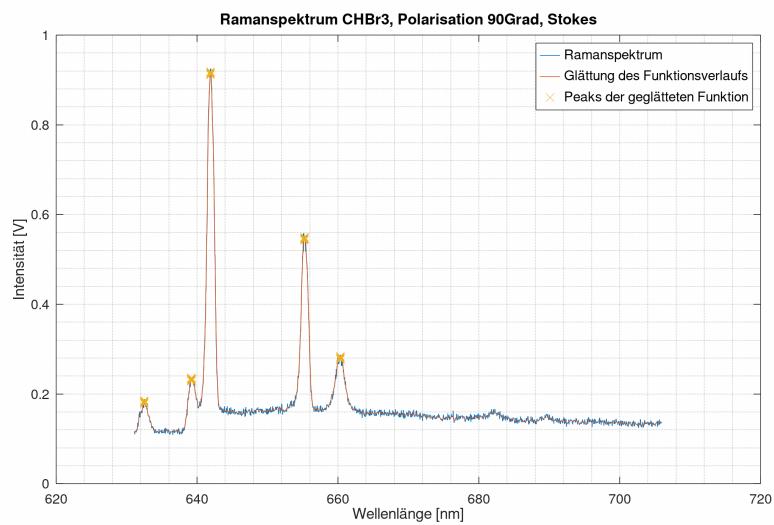


Abbildung 19: Stokes-Ramanspektrum Molekül CHBr<sub>3</sub>, Polarisation 90°

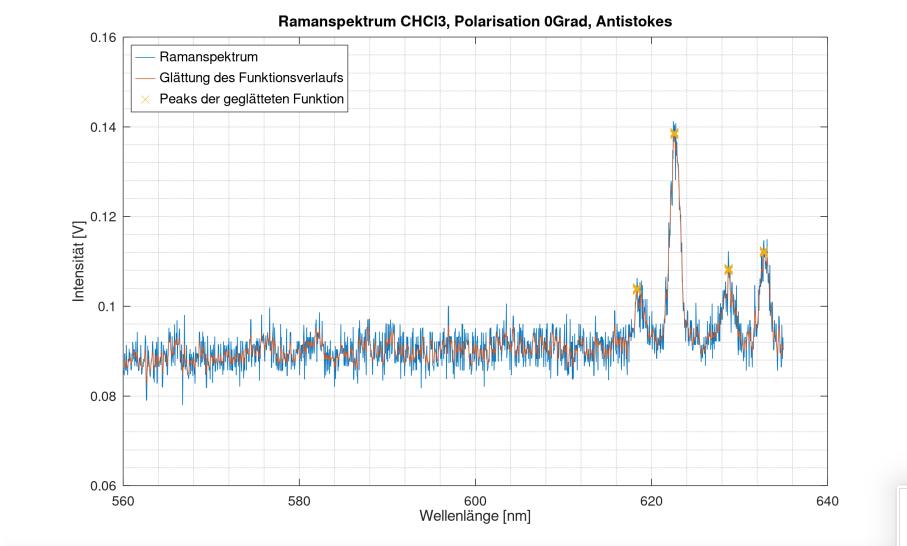


Abbildung 20: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CHCl<sub>3</sub>, Polarisation 0°

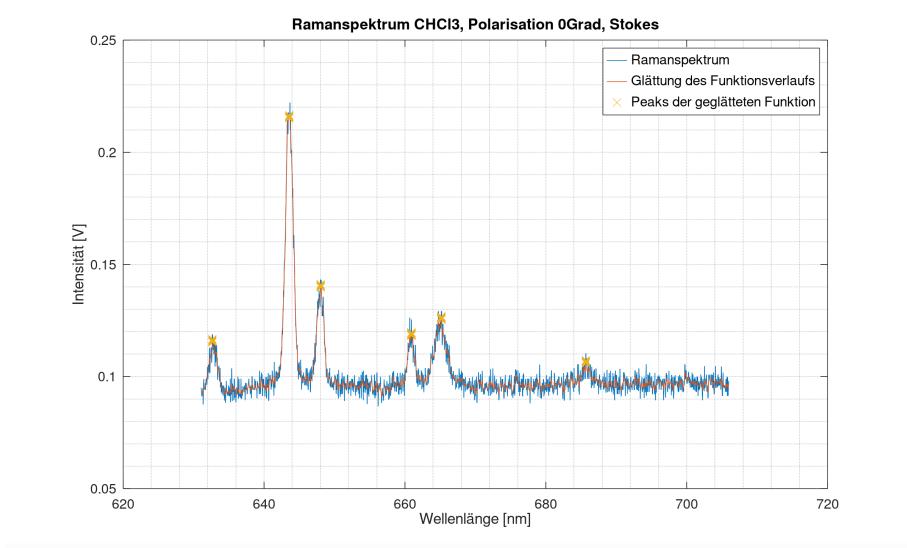


Abbildung 21: Stokes-Ramanspektrum Molekül CHCl<sub>3</sub>, Polarisation 0°

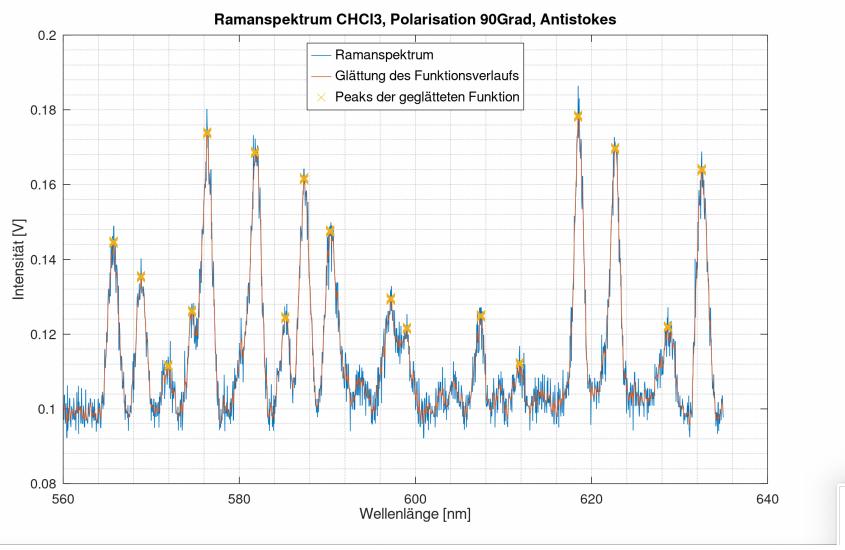


Abbildung 22: Antistokes-Ramanspektrum Molekül CHCl<sub>3</sub>, Polarisation 90°

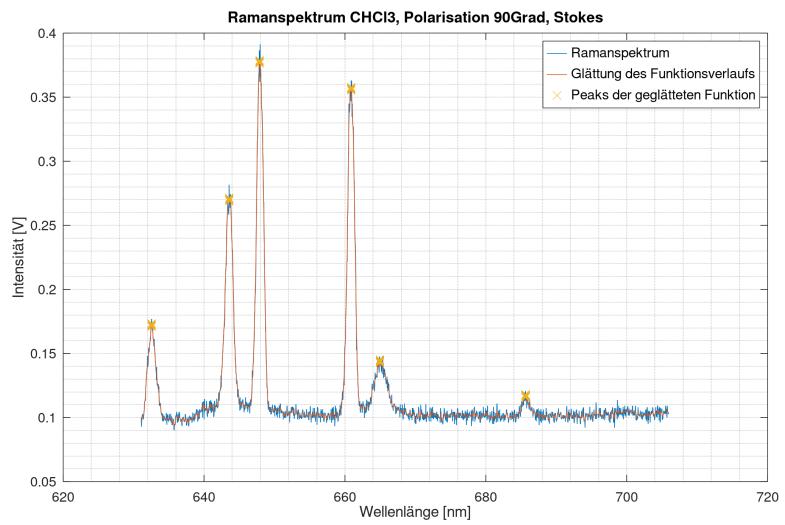


Abbildung 23: Stokes-Ramanspektrum Molekül CHCl<sub>3</sub>, Polarisation 90°

## 4.2 Anhang 2

Anhang 2

CHCl <sub>3</sub>		0° Pol. rechts (s)		CHCl <sub>3</sub>		90° Pol. links (as)		90° Pol. rechts (s)	
λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes
618,6	0,1053	632,7	0,1176 Rayleigh	565,6	0,1395	632,7	0,1693 Rayleigh		
622,6	0,1402	643,6	0,2146	568,8	0,1403	643,5	0,2583		
628,6	0,1017	647,9	0,131	571,8	0,1065 klein	647,9	0,3912		
632,8	0,1111 Rayleigh	660,9	0,1254	574,6	0,1262 Doppel klein	660,8	0,3466		
		665,0	0,1217	576,2	0,1713 Doppel groß	665,0	0,1450 klein		
		685,8	0,1045 sehr klein	575,5	0,1309 Doppel Mitte	685,7	0,1160 klein		
				581,7	0,1649				
				585,2	0,1244				
				587,4	0,1603				
				590,4	0,1481				
				593,8	0,1084				
				597,8	0,1179				
				607,2	0,1271				
				611,6	0,1083 klein				
				618,5	0,1724				
				622,6	0,1687				
				628,7	0,1169				
				632,6	0,1593 Rayleigh				
v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm		v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm		v in (10 <sup>7</sup> )/cm		v in (10 <sup>7</sup> )/cm	
0,001616554	0,001580528		Rayleigh	0,001768034		0,001580528		Rayleigh	
0,001606168	0,00155376			0,001758087		0,001554002			
0,001590837	0,001543448			0,001748863		0,001543448			
0,001580278	Rayleigh	0,001513088		0,001740341		0,001513317			
		0,001503759		0,001735509		0,001503759			
		0,001458151		0,001737619		0,001458364			
				0,001719099					
				0,001708817					
				0,001702417					
				0,001693767					
				0,001684069					
				0,0016728					
				0,001646904					
				0,001635056					
				0,001616815					
				0,001606168					
				0,001590584					
				0,001580778	Rayleigh				
Δv in 1/cm	Δv in 1/cm		Δv in 1/cm	Δv in 1/cm		Δv in 1/cm		Δv in 1/cm	
362,7537897	267,6779688			1872,562036					
258,8955496	370,7983334			1773,094585					
105,586512	674,3968327			1680,854962					
	767,6849782			1595,633642					
	1223,768319			1547,307613					
				1568,417187					
				1383,214494					
				1280,397556					
				1216,396901					
				1129,89195					
				1032,909674					
				920,22525					
				661,2607817					
				542,7784924					
				360,3713205					
				253,8994126					
				98,06001585					

Anhang 2

CDCl <sub>3</sub>		0° Pol. rechts (s)		CDCl <sub>3</sub>		90° Pol. links (as)		CDCl <sub>3</sub>		90° Pol. rechts (s)	
0° Pol. links (as)		λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes
λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes
618,6	0,1260 klein	632,7	0,1330 Rayleigh	565,6	0,1572	632,6	0,1941 Rayleigh	632,6	0,1941 Rayleigh	632,6	0,1941 Rayleigh
622,6	0,1534	643,4	0,2355	568,8	0,1511	643,4	0,2844	643,4	0,2844	643,4	0,2844
628,6	0,1253 klein	647,8	0,1490	571,7	0,1233	647,8	0,3659	647,8	0,3659	647,8	0,3659
632,8	0,1337 Rayleigh	660,0	0,1357	574,6	0,1392 Doppel klein	659,9	0,3826	659,9	0,3826	659,9	0,3826
		663,8	0,1460	576,2	0,1857 Doppel groß	663,7	0,1603	663,7	0,1603	663,7	0,1603
		671,5	0,1252 sehr klein	575,5	0,1467 Doppel Mitte	671,5	0,1347 klein	671,5	0,1347 klein	671,5	0,1347 klein
				580,2	0,1356 Doppel klein						
				581,8	0,1884 Doppel groß						
				581,1	0,1527 Doppel Mitte						
				585,1	0,1406						
				587,4	0,1764						
				590,4	0,1597						
				597,8	0,1337						
				604,6	0,1197 klein						
				608,0	0,1414						
				611,6	0,1262 klein						
				618,6	0,1859						
				622,6	0,1884						
				628,6	0,1385						
				632,6	0,1782 Rayleigh						
v	v	v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
in (10 <sup>7</sup> )/cm	in (10 <sup>7</sup> )/cm	Rayleigh	in (10 <sup>7</sup> )/cm	Rayleigh	in (10 <sup>7</sup> )/cm	Rayleigh	in (10 <sup>7</sup> )/cm	Rayleigh	in (10 <sup>7</sup> )/cm	Rayleigh	in (10 <sup>7</sup> )/cm
0,001616554	0,001580528		0,001768034		0,001580778		0,001554243		0,001580778		0,001554243
0,001606168	0,001554243		0,001758087		0,001543686		0,001543686		0,001543686		0,001543686
0,001590837	0,001543686		0,001749169		0,001740341		0,001515381		0,001515381		0,001515381
0,001580278	Rayleigh	0,001515152	0,001735509	0,001737619	0,001723544	0,001723544	0,001723544	0,001723544	0,001723544	0,001723544	0,001723544
		0,001506478	0,001489203		0,001718804	0,001718804	0,001718804	0,001718804	0,001718804	0,001718804	0,001718804
					0,001720874	0,001720874	0,001720874	0,001720874	0,001720874	0,001720874	0,001720874
					0,00170911	0,00170911	0,00170911	0,00170911	0,00170911	0,00170911	0,00170911
					0,001702417	0,001702417	0,001702417	0,001702417	0,001702417	0,001702417	0,001702417
					0,001693767	0,001693767	0,001693767	0,001693767	0,001693767	0,001693767	0,001693767
					0,0016728	0,0016728	0,0016728	0,0016728	0,0016728	0,0016728	0,0016728
					0,001653986	0,001653986	0,001653986	0,001653986	0,001653986	0,001653986	0,001653986
					0,001644737	0,001644737	0,001644737	0,001644737	0,001644737	0,001644737	0,001644737
					0,001635056	0,001635056	0,001635056	0,001635056	0,001635056	0,001635056	0,001635056
					0,001616554	0,001616554	0,001616554	0,001616554	0,001616554	0,001616554	0,001616554
					0,001606168	0,001606168	0,001606168	0,001606168	0,001606168	0,001606168	0,001606168
					0,001590837	0,001590837	0,001590837	0,001590837	0,001590837	0,001590837	0,001590837
					0,001580778	0,001580778	0,001580778	0,001580778	0,001580778	0,001580778	0,001580778
Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm
362,7537897	262,848127	1872,562036	265,3465903								
258,8955496	368,4157338	1773,094585	370,9141971								
105,586512	368,4157338	1683,91402	653,966243								
	653,7638117	1595,633642	740,7290613								
	740,5004154	1547,307613	1568,417187	1427,65863							
	913,2462007	1568,417187	1427,65863	1380,2597							
				1400,964614							
				1283,318113							
				1216,396901							
				1129,89195							
				920,22525							
				732,0836387							
				639,5909946							
				542,7784924							
				357,7576527							
				253,8994126							
				100,590375							

Anhang 2

CCl <sub>4</sub>		0° Pol. rechts (s)		CCl <sub>4</sub>		90° Pol. links (as)		90° Pol. rechts (s)	
λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes	λ in nm	I in V Besonderes
620,6	0,2844	632,7	0,1204 Rayleigh	565,6	0,1507	632,5	0,1629 Rayleigh		
624,3	0,3204	641,8	0,4400	568,8	0,1300	641,8	0,5465		
632,8	0,1289 Rayleigh	645,7	0,4366	571,7	0,1101 klein	645,7	0,5683		
		651,7	0,3411	574,7	0,1347 Doppel klein	651,7	0,8358		
		665,4	0,2854 klein	576,2	0,1802 Doppel groß	665,4	0,3885 klein		
				575,6	0,1394 Doppel Mitte				
				581,7	0,1773				
				585,2	0,1335				
				587,4	0,1761				
				590,4	0,1631				
				597,9	0,1452 klein				
				615,1	0,3357				
				620,7	0,3549				
				624,4	0,4042				
				632,5	0,1800 Rayleigh				
v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v Rayleigh	v Rayleigh	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v Rayleigh	v Rayleigh	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v Rayleigh
0,001611344	0,001580528			0,001768034	0,001581028				
0,001601794	0,001558118			0,001758087	0,001558118				
0,001580278	Rayleigh	0,001548707		0,001749169	0,001548707				
		0,001534448		0,001740038	0,001534448				
		0,001502855		0,001735509	0,001502855				
				0,001737318					
				0,001719099					
				0,001708817					
				0,001702417					
				0,001693767					
				0,00167252					
				0,001625752					
				0,001611084					
				0,001601537					
				0,001581028	Rayleigh				
Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm
310,6573183		1870,062783		1770,595331	229,0987428				
215,1588034	224,1010261	1681,414767		1590,106129	323,2083819				
	318,2106652	1544,80836		1562,899137	465,7930217				
	460,795305	1380,71524		1277,898303	781,7224268				
	776,7247101	1213,897648		1127,392697					
		914,9282039		447,2424227					
		300,5659172		205,0980799					

Anhang 2

CHBr <sub>3</sub>		CHBr <sub>3</sub>		CHBr <sub>3</sub>	
0° Pol. links (as)	I in V Besonderes	0° Pol. rechts (s)	I in V Besonderes	90° Pol. links (as)	I in V Besonderes
λ in nm	I in nm	λ in nm	I in nm	λ in nm	I in nm
624,2	0,1840	632,5	0,1290 Rayleigh	565,6	0,1585
626,8	0,2919	639,3	0,1963	568,8	0,1500
632,7	0,1421 Rayleigh	641,9	0,2630	571,8	0,1318 klein
		655,3	0,1943	574,6	0,1497 Doppel klein
		660,1	0,2406	576,2	0,1931 Doppel groß
		682,4	0,1519	575,4	0,1460 Doppel Mitte
				580,2	0,1376 Doppel klein
				581,7	0,1800 Doppel groß
				581,0	0,1516 Doppel Mitte
				585,2	0,1469
				587,3	0,1866
				590,4	0,1715
				597,8	0,1365
				607,8	0,1349
				612,0	0,1822
				624,1	0,4749
				626,8	0,3686
				632,6	0,1866 Rayleigh
v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v Rayleigh	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v in (10 <sup>7</sup> )/cm	v Rayleigh
0,001602051	0,001581028		0,001768034	0,001581028	
0,001595405	0,001564211		0,001758087	0,001564211	
0,001580528	0,001557875		0,001748863	0,001558118	
	0,001526019		0,001740341	0,001526485	
	0,001514922		0,001735509	0,001514693	
	0,001465416		0,001737921		
			0,001723544		
			0,001719099		
			0,00172117		
			0,001708817		
			0,001702707		
			0,001693767		
			0,0016728		
			0,001645278		
			0,001633987		
			0,001602307		
			0,001595405		
			0,001580778		Rayleigh
Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	Δv in 1/cm	
215,2272848		1872,562036		168,1681236	
148,7733661	168,1681236	1773,094585		229,0987428	
	231,5260956	1680,854962		545,431618	
	550,0905056	1595,633642		663,3515057	
	661,0568647	1547,307613			
	1156,114898	1571,437033			
		1427,658663			
		1383,214494			
		1403,926532			
		1280,397556			
		1219,29562			
		1129,89195			
		920,22525			
		645,0030934			
		532,0918546			
		215,295799			
		146,2749028			

## Raman-Spektroskopie

Leonie Auer und Charlotte Geiger  
Uni Bayreuth

Versuchsaufbau wie in Anleitung.

Zusätzlich: Zusätzlicher Analysator und Objektiv  
ist ein Filter eingebaut der die Intensität  
des Rayleigh-Peaks stark verringert.

### Einstellungen

- Monochromator run speed at 0,01nm/step:  
 $15,5 \text{ sec/nm} = 0,155 \text{ s/step}$

### Messgeräte mit Fehlern

- Fehler in der Position der Peaks:  
Ablesefehler: für Intensitäten ca.

ProtokollDurchführung

Für die Messung wurde der Messbereich eingestellt und die Messung in vorne angegebener Geschwindigkeit gestartet. Für jede Polarisatorrichtung und Probe wurde die Messung in zwei Teile gespalten, es wurden die Antistokes-Linien und die Rayleigh-Linie in einer Messung aufgenommen und die Stokes-Linien und die Rayleigh-Linie in einer weiteren.

Aus den im Programm angezeigten Auftragungen wurde mit Hilfe des Cursor die Position der Linien gemessen. Dafür wurden die Seiten der Linien betrachtet, Anstieg und Abfall, und die Mitte zwischen diesen abgeschätzt. Diese abgeschätzten Werte sowie die angezeigte Intensität an der Position wurden notiert.

Es wurde immer an einer Probe bei  $0^\circ$  und dann  $90^\circ$  Polarisatorstellung gemessen. Danach wurden die Proben gewechselt. Gemessen wurde an  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHBr}_3$ .

# Raman Spectrum

monochromator speed at 0,01nm/step      15,5 sec/nm = 0,155 sec/step

Range: Links start: 560,00 stop: 635,00  
rechts start: 631,00 stop: 706,00

Fehler: große Peaks:  $\pm 0,2 \text{ nm}$  kleine:  $\pm 0,3 \text{ nm}$   
resolution 0,4nm/Pixel  
absolute precision 0,4nm

Probe 1: CHCl3

Messung 1: Pol 0° 0 GradPol - CHCl3

Links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	618,6	0,1053
2	622,6	0,1402
3	628,6	0,1017
R	632,8	0,1111

rechts	$\lambda$	I
R	632,7	0,1176
1	643,6	0,2146
2	647,9	0,1310
3	660,9	0,1254
4	665,0	0,1217
5	685,8	0,1045

← Fehler  $\Delta = 0,6 \text{ nm}$   
← relativ klein → Vgl. mit Literaturwerten

Messung 2: Pol 90° 90 GradPol - CHCl3

Links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	565,6	0,1395
2	568,8	0,1403
3	571,8	0,1065
4	574,6 gr. 576,2 rl. 575,5	0,1262 0,1713 0,1309
5	581,7	0,1649
6	585,2	0,1244
7	587,4	0,1603
8	590,4	0,1481
9	593,8	0,1084
10	597,8	0,1179
11	607,2	0,1271



rechts	$\lambda$	I
R	632,7	0,1693
1	643,5	0,2583
2	647,9	0,3812
3	660,8	0,3466
4	665,0	0,1450
5	685,7	0,1160

	$\lambda$	I
12	611,6	0,1083
13	618,5	0,1724
14	622,6	0,1687
15	628,7	0,1169
R	632,6	0,1593

← schlecht erkenbar

## Probe 2: CCl<sub>4</sub>

### Messung 1: Pol 0° 0 Grad Pol - CCl<sub>4</sub>

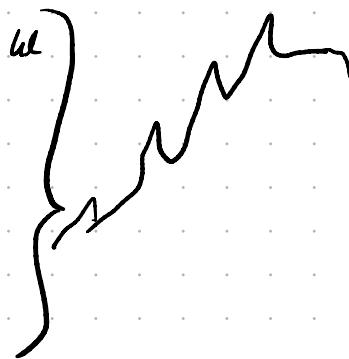
links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	620,6	0,2844
2	624,3	0,3204
R	632,8	0,1289

rechts	$\lambda$	I
R	632,7	0,1204
1	641,8	0,4400
2	645,7	0,4366
3	651,7	0,3411
4	665,4	0,2854

### Messung 2: Pol 90° 90 Grad Pol - CCl<sub>4</sub>

links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	565,6	0,1507
2	568,8	0,1300
3	571,7	0,1101
4	574,7 gr. 576,2 m 575,6	0,1347 0,1802 0,1394
5	581,7	0,1773
6	585,2	0,1355
7	587,4	0,1761
8	590,4	0,1631
9	597,9	0,1452
10	615,1	0,3357
11	620,7	0,3549
12	624,4	0,4042
R	632,5	0,1800

rechts	$\lambda$	I
R	632,5	0,1629
1	641,8	0,5465
2	645,7	0,5683
3	651,7	0,8358
4	665,4	0,3285



#### Berechnung

$$\Delta \bar{\omega} \text{ zu R: } \Delta \bar{\omega} = \bar{\omega}_R - \bar{\omega}_l = \frac{1}{\lambda_R} - \frac{1}{\lambda_l}$$

$$\text{Temp.: } \frac{I_s}{I_{As}} = \left( \frac{\omega_R - \omega}{\omega_R + \omega} \right)^4 \exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)$$

$$\omega = 2\pi \nu = 2\pi c \cdot \bar{\omega} \quad | \bar{\omega} = \frac{\nu}{c}$$

$$\text{Depolarisationsgrad: } \rho = \frac{I_{11}}{I_{11}} = \frac{I_{90^\circ}}{I_{30^\circ}}$$

# Probe : CDCl<sub>3</sub>

## Messung 1: Pol 0° 0 Grad Pol - CDCl<sub>3</sub>

links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	618,6	0,1260
2	622,6	0,1534
3	628,6	0,1253
R	632,8	0,1337

rechts	$\lambda$	I
ue.	R	632,7
1	643,4	0,2355
2	647,8	0,1490
3	660,0	0,1357
4	663,8	0,1460
5	671,5	0,1252

sehr lk.

## Messung 2 : Pol 90° 90 Grad Pol - CDCl<sub>3</sub>

links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	565,6	0,1572
2	568,8	0,1511
3	571,7	0,1233
4	574,6 gr. 576,2 m 575,5	0,1392 0,1857 0,1467
5	580,2 gr 581,8 m 581,1	0,1356 0,1884 0,1527
6	585,1	0,1406
7	587,4	0,1764
8	590,4	0,1597
9	597,8	0,1337
10	604,6	0,1197
11	608,0	0,1414
12	611,6	0,1262
13	618,6	0,1859
14	622,6	0,1884



rechts	$\lambda$	I
R	632,6	0,1941
1	643,4	0,2844
2	647,8	0,3659
3	659,9	0,3826
4	663,7	0,1603
5	671,5	0,1347

lk.

klein, großer Fehler

lk.

	$\lambda$	I
IS	628,6	0,1385
R	632,6	0,1782

Probe : CHBr<sub>3</sub>

Messung 1: Pol 0° 0 Grad Pol - CHBr<sub>3</sub>

links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	624,2	0,1840
2	626,8	0,2919
R	632,7	0,1421

rechts	$\lambda$	I
R	632,5	0,1290
1	639,3	0,1963
2	641,9	0,2630
3	655,3	0,1943
4	660,1	0,2406
5	682,4	0,1519

Messung 2: Pol 90° 90 Grad Pol - CHBr<sub>3</sub>

links	$\lambda$ [nm]	I [V]
1	565,6	0,1585
2	568,8	0,1500
3	571,8	0,1318
4	574,6 576,2 575,4	0,1497 0,1931 0,1460
5	580,2 581,7 581,0	0,1376 0,1800 0,1516
6	585,2	0,1469
7	587,3	0,1866
8	590,4	0,1715
9	597,8	0,1365
10	607,8	0,1349
11	612,0	0,1822
12	624,1	0,4749
13	626,8	0,3686
R	632,6	0,1866



rechts	$\lambda$	I
R	632,5	0,1762
1	639,3	0,2328
2	641,8	0,3066
3	655,1	0,5589
4	660,2	0,2808