

# RAMAN SPEKTROSKOPIE PRAKTIKUMSAUSWERTUNG

Physikalisches Praktikum PPBphys2

im Wintersemester 2020

Durchgeführt am 21. September 2020 von

CLARA GREMMELSPACHER UND SEBASTIAN KOCH

Betreuer: Paul Recknagel



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Ziel des Versuchs</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Fragen zur Vorbereitung</b>	<b>6</b>
2.1	Vergleich Raman-Spektroskopie, IR- und Fluoreszenz-Spektroskopie .	6
2.2	Auswahlregeln . . . . .	7
2.3	Polarisierte Ramanlinien . . . . .	8
2.4	Normalschwingungen . . . . .	11
2.5	Informationen über die Symmetrie von Molekülen anhand des Ramanpektrums . . . . .	12
2.6	Vergleich Laser und Quecksilberlampe . . . . .	12
2.7	Funktionsweise Photonenzählrohr . . . . .	12
2.8	Zeitkonstante für die Registrierung der Spektren . . . . .	13
2.9	Umrechnung von Wellenzahl in Wellenlänge . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Messprotokoll</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>18</b>
4.1	Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten . .	18
4.1.1	Verfahren . . . . .	18
4.1.2	Gemessene Werte und Plots . . . . .	19
4.1.3	Frequenz des Lasers . . . . .	25
4.1.4	Literaturvergleich . . . . .	25
4.2	Depolarisationsgrad . . . . .	27
4.2.1	Diskussion des Depolarisationsgrads . . . . .	29
4.3	Lagen der Spektrallinien . . . . .	30
4.4	Normalschwingungen . . . . .	30
4.4.1	$\text{CCl}_4$ . . . . .	32
4.4.2	$\text{CHCl}_3$ . . . . .	32
4.4.3	$\text{CDCl}_3$ . . . . .	33
4.4.4	$\text{CHBr}_3$ . . . . .	33
4.5	Schwingungsfrequenzen . . . . .	33
4.5.1	Vergleich $\text{CHCl}_3$ und $\text{CDCl}_3$ . . . . .	34
4.5.2	Vergleich zwischen $\text{CHCl}_3$ und $\text{CHBr}_3$ . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>36</b>



# 1 Motivation und Ziel des Versuchs

Am 7. November 1888 ist C.V. Raman in Tiruchirappalli geboren worden. Er erhielt im Jahre 1930 den Nobelpreis für die Entdeckung des nach ihm benannten Phänomens, nämlich der Ramanstreuung, welche wir in diese Versuch uns genauer anschauen werden. Die Ramanspektroskopie liefert uns Informationen über die Schwingungs- und Rotationszustände der in der Probe enthaltenen Molekülen. Mit diesen Ergebnisse kann man neue Schlüsse auf molekularer Basis schließen, die für die Wissenschaft und für die Wirtschaft sind.

## 2 Fragen zur Vorbereitung

### 2.1 Vergleich Raman-Spektroskopie, IR- und Fluoreszenz-Spektroskopie

#### Raman-Spektroskopie:

Bei der Ramanspektroskopie werden Photonen mit einer bestimmten Anfangsenergie an Molekülen gestreut. Der größte Teil der Photonen behält seine Energie und hat damit die gleiche Frequenz wie das einfallende Licht. Dieser Teil ist die Rayleigh Streuung.

Doch ein kleiner Teil der Photonen weist eine Differenz zu seiner Ausgangsenergie auf. Diese Photonen übertragen einen Teil ihrer Energie auf die Schwingenden Moleküle, die dabei zu einem höheren Schwingungszustand angeregt werden. Das gemessene Photon hat nun eine geringere Frequenz als zuvor. Dies nennt man Stokes-Streuung. Ein anderer kleiner Teil der gestreuten Photonen hat nun eine höhere Energie und Frequenz als zuvor. Dies nennt man Anti-Stokes Streuung.

Die Frequenz dieser Teilchen ist symmetrisch um die Ausgangsfrequenz verteilt. Durch diese Differenz lassen sich Rückschlüsse auf die Schwingungen und Symmetrie des Moleküls ziehen.

#### Floureszenz-Spektroskopie:

Hier wird die Probe auf ein höheres Energieniveau gebracht und das anschließende emittierte Licht untersucht. Bei der Fluoreszenzspektroskopie werden Elektronen oder Moleküle in ein höheres Energie oder Schwingungsniveau angeregt. Beim Zurückfallen senden sie dann Licht aus, welches gemessen werden kann. Je nach Frequenz des Lichts sind sie in andere Schwingungszustände zurückgefallen. (Vergleiche Abbildung 2.2).

#### Infrarot-Spektroskopie

Die Moleküle werden mit einer Infrarotstrahlungsquelle (ganzes Band an Frequenzen) beleuchtet. Die einfallende Strahlung regt Schwingungen im Molekül an. Durch die Lücken im Absorptionsspektrum kann dabei Erkenntnis über die Struktur und Schwingungsfrequenzen des Moleküls gewonnen werden.

In Abbildung<sup>1</sup> 2.1, 2.2 und 2.3 sind Energieniveauschemata der drei Spektroskopie Varianten zu sehen.

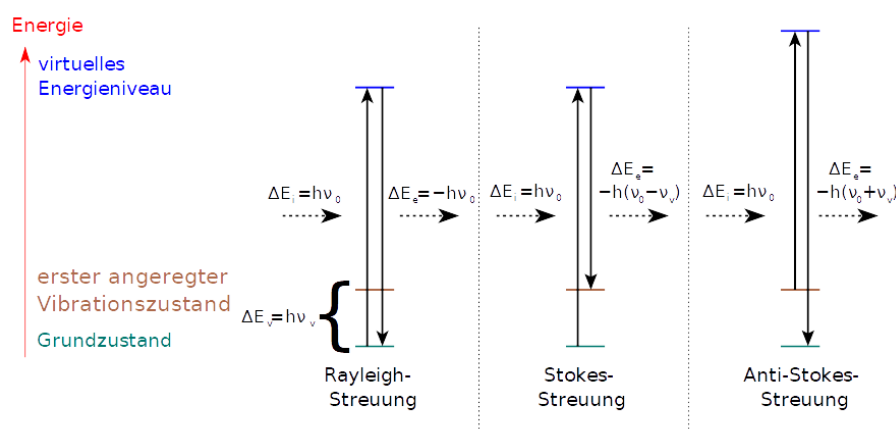


Abbildung 2.1: Energieniveauschema Ramanspektroskopie. Mögliche Streuung von Licht an Molekülen. Dabei wird das Molekül in einen virtuellen angeregten Zustand gebracht. Bei der Rayleigh-Streuung ändert sich die Frequenz des Lichts nicht. Bei der Stokes und Anti-Stokes-Streuung wird die Frequenz kleiner bzw. größer.

## 2.2 Auswahlregeln

Die Ramanspektroskopie kann Schwingungen in Molekülen sichtbar machen, bei denen sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ändert.

Die IR-Spektroskopie kann Schwingungen in Molekülen sichtbar machen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls ändert.

Dies lässt sich am Beispiel eines  $\text{CO}_2$  Moleküls verdeutlichen. Das  $\text{CO}_2$  Molekül ist zu symmetrischen Schwingungen und asymmetrischen Schwingungen fähig. Bei der symmetrischen Schwingung werden die CO Bindungen gleichphasig gestreckt und gestaucht. So sind die wirkenden Dipolmomente immer entgegengesetzt, das resultierende Dipolmoment also konstant null, die Polarisierbarkeit verändert sich aber. Diese Schwingung ist für IR-Spektroskopie also unsichtbar. Bei der asymmetrischen Schwingung ist die Polarisierbarkeit konstant, das Dipolmoment aber nicht. Diese

<sup>1</sup>Quelle Abbildung Energieniveauschema Raman-Spektroskopie: [https://de.wikipedia.org/wiki/Raman-Streuung#/media/Datei:Ramanscattering\\_DE.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Raman-Streuung#/media/Datei:Ramanscattering_DE.svg); 18.09.2020, 14:00  
 Quelle Abbildung Energieniveauschema Fluoreszenz-Spektroskopie: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/methoden.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/schwspek/methoden/raman\\_spek/ir4\\_2\\_6/fluoreszenz\\_m29ht1100.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/methoden.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/schwspek/methoden/raman_spek/ir4_2_6/fluoreszenz_m29ht1100.vscml.html); 18.09.2020, 14:00

## 2 Fragen zur Vorbereitung

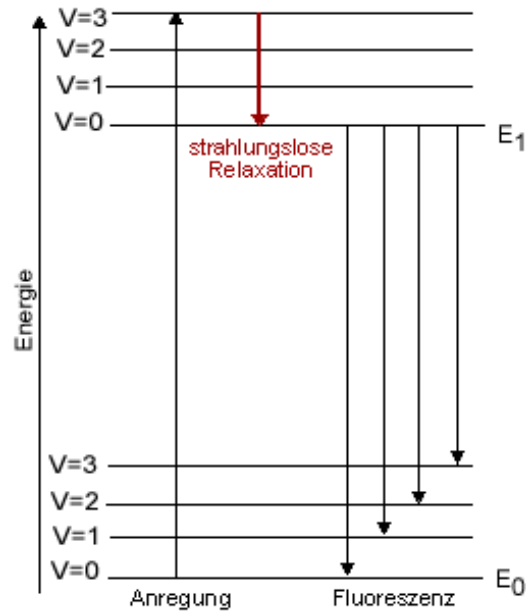


Abbildung 2.2: Energieniveauschema Fluoreszenz-Spektroskopie: Das Molekül wird durch Anregung in einen Schwingungsniveau (hier mit V bezeichnet) des ersten angeregten Elektronenzustand (hier mit  $E_1$  bezeichnet) gebracht. Von hier aus relaxiert es in den Schwingungsgrundzustand zurück. Dann fällt es unter Emission eines Photons in ein Schwingungsniveau des Grundzustands zurück.

Schwingung ist IR-aktiv, aber nicht ramanaktiv.

Die Auswahlregeln betreffen also die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment eines Moleküls.

Daran kann man eine Auswahlregel erkennen: Alle zu einem Symmetriezentrum des Moleküls symmetrischen Schwingungen werden in der IR-Spektroskopie nicht erkannt, alle dazu asymmetrischen Schwingungen werden in der Ramanspektroskopie nicht erkannt.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie sind die Auswahlregeln abhängig von der Spinquantenzahl des jeweiligen Zustands. Es gilt:  $\Delta S = 0$ , die Spinquantenzahl darf sich also nicht ändern.

## 2.3 Polarisierte Ramanlinien

Herleitung des Depolarisierungsgrad:



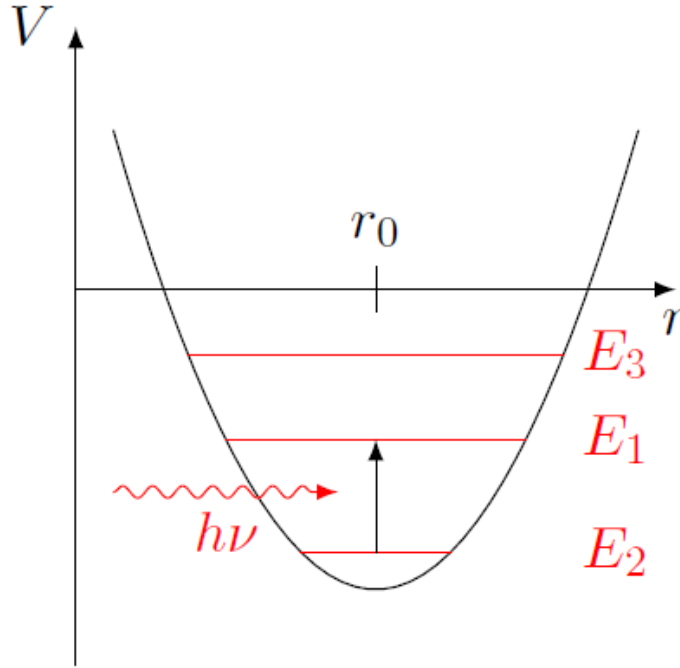


Abbildung 2.3: Energieniveauschema IR-Spektroskopie: Durch Einfallende Energie kann das Molekül in verschiedene Schwingungszustände versetzt werden.

Die Polarisierbarkeit des Moleküls ist ein Tensor. Es gilt für das induzierte Dipolmoment  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Da sich die Polarisierbarkeit mit der Schwingung des Moleküls ändert, kann diese nach den Eigenschwingungen mit Frequenz  $\nu_r$  entwickelt werden. Dabei ist die Normalkoordinate  $q = q_0 \cos 2\pi\nu_r t$  mit Eigenfrequenz  $\nu_r$ .

$$\boldsymbol{\alpha}(q) = \boldsymbol{\alpha}_0 + \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} q$$

Mit dem elektrischen Feld der einfallenden Welle  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$  und Additionstheoremen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu} &= \boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t && \text{Rayleigh-Streuung} \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right) \cdot \vec{E}_0 q_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_r)t && \text{Stokes-Raman-Streuung} \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right) \cdot \vec{E}_0 q_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_r)t && \text{Anti-Stokes-Raman-Streuung}
 \end{aligned}$$

## 2 Fragen zur Vorbereitung

Man beobachtet nicht nur die Rayleigh-Streuung sondern noch zwei weitere Frequenzen (s.v.).

Nun betrachten wir nur den Teil der Stokes-Raman-Streuung. Die Striche bedeuten eine Ableitung nach der Normalkoordinate  $q$  der Eigenschwingungen des Moleküls.

$$\vec{\mu}_{Stokes} = \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot \vec{E} = \begin{pmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

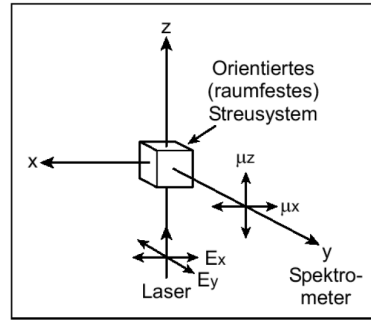


Abbildung 2.4: Geometrie Raman-Streuexperiment unter 90 Grad

In dieser Abbildung kommt die einfallende Welle aus der negativen z-Richtung während die reflektierte Welle sich in y-Richtung bewegt. In unserem Versuch, sowie in den folgenden Betrachtungen wird ebenfalls in z-Richtung gemessen, die Reflektierte Welle bewegt sich also in z-Richtung und hat besteht aus den Polarisationsrichtungen  $\mu_x$  und  $\mu_y$ .

Die aus z-Richtung einfallende elektromagnetische Welle ist nun durch einen Polarisationsfilter linear polarisiert. (Einmal  $E_x$ , einmal  $E_y$ ). Die (ebenfalls in z-Richtung, da konfokale Anordnung) reflektierte Welle besteht ebenfalls aus den Polarisationsrichtungen  $\mu_x$  und  $\mu_y$ .

Bei Polarisation der einfallenden Welle in x-Richtung gilt:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha'_{xx} \cdot E_x && \text{Einfallende Welle in x-Richtung polarisiert} \\ \mu_z &= \alpha'_{zx} \cdot E_x \\ \mu_x &= \alpha'_{xy} \cdot E_y && \text{Einfallende Welle in y-Richtung polarisiert} \\ \mu_z &= \alpha'_{zy} \cdot E_y \end{aligned}$$

Durch den Analysator im reflektierten Strahlengang werden die jeweils zweiten

Polarisationsrichtungen nicht gemessen. Da  $I \propto \overline{\mu^2}$  gilt:

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= I_{xx} = CI_0 \alpha'_{xx}{}^2 \\ I_{\perp} &= I_{yx} = CI_0 \alpha'_{xy}{}^2 \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet der erste Indize der Intensität die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts, der zweite Indize die Polarisationsrichtung des zurück gestreuten Lichts.  $I_{\parallel}$  ist die Intensität bei der die Polarisation des einfallenden Licht parallel zu der des zurück gestreuten Lichts ist, bei  $I_{\perp}$  stehen die Polarisierungsrichtungen senkrecht zueinander.

Man kann nun die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors durch zwei Größen ersetzen, die unter Koordinatentransformationen invariant sind. Dabei kann  $\overline{\alpha'}$  als der isotrope und  $\gamma'^2$  als der anisotrope Teil der Änderung der Polarisierbarkeit aufgefasst werden.

$$\begin{aligned} \overline{\alpha'} &= \frac{1}{3}(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \\ \gamma'^2 &= \frac{1}{2}[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6(\alpha'_{xy}{}^2 + \alpha'_{yz}{}^2 + \alpha'_{zx}{}^2)] \end{aligned}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= \tilde{C}I_0(45\overline{\alpha'}^2 + 4\gamma'^2)\frac{1}{45} \\ I_{\perp} &= \tilde{C}I_0\gamma'^2\frac{1}{15} \end{aligned}$$

Das Verhältnis der beiden Intensitäten ist als der Depolarisationsgrad  $\rho$  definiert:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\gamma'^2}{45\overline{\alpha'}^2 + 4\gamma'^2}$$

Der Depolarisierungsgrad liegt damit zwischen  $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$ . Vollständig polarisierte Ramanlinien ( $\rho = 0$ ) entstehen, wenn die Schwingungsmoden von kubischen Molekülen totalsymmetrisch sind. Für alle zu einem Zentrum antisymmetrischen Schwingungen sind die Ramanlinien depolarisiert ( $\rho = \frac{3}{4}$ ).

## 2.4 Normalschwingungen

Die Normalschwingungen sind die Grundschiebungen, mit denen aus Linearkombination alle dem System möglichen Schwingungen dargestellt werden können. Diese können als Eigenvektoren ausgedrückt werden, die Eigenwerte sind dann die Eigenfrequenzen. Die Normalkoordinaten geben an, zu welchem Anteil eine Schwingung aus den Normalschwingungen besteht.

Ein N-Atomiges Molekül hat  $3N$  Freiheitsgrade, wovon 3 auf die Translation im ganzen Raum und (je nach Symmetrie des Atoms) drei oder zwei auf die Rotation

## 2 Fragen zur Vorbereitung

des gesamten Moleküls im Raum entfallen. Also bleiben  $3N - 6$  Freiheitsgrade übrig. Dies werden mit Schwingfreiheitsgraden realisiert.

Ein N-Atomiges Molekül hat also  $3N - 6$  Normalschwingungen.

Ein  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül hat z.B.  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  Normalschwingungen. Dies sind folgende Moden: Die symmetrische Schwingungsmode, die asymmetrische Schwingungsmode, bei beiden ändert sich die Bindungslänge zwischen OH, und eine Schwingungsmode, bei der sich der Bindungswinkel zwischen den Wasserstoffatomen ändert.

Beim  $\text{CO}_2$  Molekül gibt es eine Normalschwingung mehr. Es ist linear und benötigt daher einen Rotationsfreiheitsgrad weniger. Hier gibt es die den Bindungswinkel ändernde Schwingung parallel und senkrecht zur Zeichenebene.

## 2.5 Informationen über die Symmetrie von Molekülen anhand des Ramanspektrums

Wie bereits im Kapitel der Auswahlregeln erklärt wurde, ändert sich bei einer symmetrischen Schwingung eines  $\text{CO}_2$  Moleküls nur die Polarisierbarkeit und nicht der Dipolmoment. In der Ramanspektroskopie wird allerdings nur auf die Änderung der Polarisierbarkeit geachtet. Hat man nun aber eine asymmetrische Schwingung, ändert sich die Polarisierbarkeit nicht und somit ist diese Schwingung in einer Ramanspektroskopie nicht erkennbar. Wenn man nun Messergebnisse vorzuweisen hat, ist die logische Schlussfolgerung, dass es sich um eine totalsymmetrische Schwingungsmode handelt und um Atome die an anderen Schwingungen beteiligt sind, da eine asymmetrische keine Ergebnisse vorweisen würde.

## 2.6 Vergleich Laser und Quecksilberlampe

Die Anzahl der emittierten Photonen hängt ab, von der Probengröße und von der einfallende Lichtintensität. Früher hatte man als einzige Option die Quecksilberlampe, mit der Erfindung des Lasers ist der Gebrauch einer Quecksilberlampe quasi hinfällig geworden, denn durch eine höhere spektrale Intensität des Licht ist es möglich immer kleinere Proben zu untersuchen. Umso kleiner die Probe umso größer die benötigte Intensität.

## 2.7 Funktionsweise Photonenzählrohr

Ein Photonenzählrohr ist ein außerordentlich empfindliches Messgerät, das es die Eigenschaft besitzt, einzelne Photonen nachzuweisen. Ein Photonenzählrohr ist ein Konstrukt dass aus mehrerer einzelnen Komponenten zusammengestellt ist. An erster Stelle befindet sich ein Photomultiplier, kurz PMT für Photomultipliertube,

## 2.8 Zeitkonstante für die Registrierung der Spektren

mit einer eingebauten Photokathode, nach der PMT befindet sich ein Verstärker, ein Diskriminator, ein Zähler, ein D/A-Konverter und zum Schluss ein Schreiber.

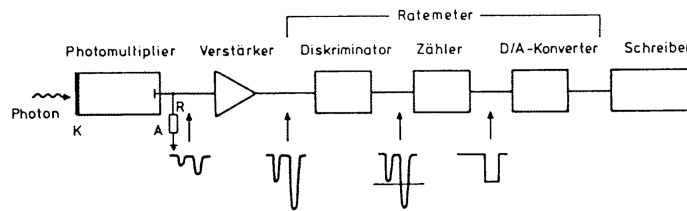


Abbildung 2.5: Photonenzählrohr

Der Aufbau einer PMT sieht wie folgt aus. Der Aufbau der PMT beginnt zuerst mit der Photokathode an welcher ein Photon einschlägt und dort ein Elektron auslöst. Dieses Elektron wird weiter in mehrere gestaffelte Dynoden geschickt, durch welche weitere Elektronen ausgelöst werden bis der Schwall der Elektronen groß genug ist um eine Ladung an der letzten Dynoden, die hier als Anode agiert, messen zu können. Dieser Strom, mit einem negativen Spannungssignal wird nun von einem Verstärker verstärkt, bevor der Diskriminator falsche Impulse, die nicht durch Photonen sondern durch Elektronen entstanden sind, abschneidet. Diese falschen Impulse der Elektronen entstehen durch das thermische Rauschen der Dynoden. Nachdem nun die falschen Signale rausgefiltert wurden, wandelt der Zähler die Signale in normierte Rechteckimpulse mit vorbestimmter Breite und Höhe die nun vom D/A-Konverter gut, bzgl. einer bestimmten Zeitkonstante auslesbar sind. Dieser gibt seine Zählungen an den Schreiber weiter und man hat die Anzahl der eingeschlagenen Photonen.

## 2.8 Zeitkonstante für die Registrierung der Spektren

Laut Praktikumsanleitung ist der Schubertfaktor  $SF$ :

$$SF = \frac{Vt}{S} \leq 0.25$$

In unserem Versuch ist die spektrale Vorschubgeschwindigkeit (Registriereschwindigkeit) des Spektrometers  $V = 0,6 \text{ \AA s}^{-1}$ . Die spektrale Spaltbreite  $S$  berechnet sich als Produkt der Spaltbreite und Dispersion des Monochromators, also  $S = 3 \text{ \AA}$ . Daraus folgt:

$$t \leq 1,25 \text{ s}$$

## 2.9 Umrechnung von Wellenzahl in Wellenlänge

Die Umrechnung von Wellenzahl  $\nu$  in Wellenlänge  $\lambda$  passiert mit jener bekannten Formel  $\lambda = \frac{1}{\nu}$ . Um hier die richtige Wellenlänge zu bekommen muss man aber vorher noch die Wellenlänge des Laser mit einfließen lassen. In unserem Fall handelt es sich um ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8nm. Die Formel ist folgende:

$$\lambda = \frac{1}{\nu_l - \nu_s}$$

Wobei das L für Laser und das S für Spektrum steht.

Jene Wellenlänge sind umzurechnen:

-Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  in einem Spektrum von 100-900  $\frac{1}{\text{cm}}$  wird zu ca. 5987-6710 Å

-flüssiges Chloroform  $\text{CHCl}_3$  in einem Spektrum von 100-1400  $\frac{1}{\text{cm}}$  wird zu ca. 5813-6943 Å

-deutertem Chloroform  $\text{CDCl}_3$  in einem Spektrum von 100-1200  $\frac{1}{\text{cm}}$  wird zu ca. 5881-6848 Å

-Bromoform  $\text{CHBr}_3$  in einem Spektrum von 100-1400  $\frac{1}{\text{cm}}$  wird zu ca. 5813-6943 Å

### 3 Messprotokoll

Protokoll zum Versuch  
Raman-Spektroskopie am  
21.09.20  
Christa Grunmelsbacher und  
Sebastian Koch

Zimmer-Nr. 469 im 1. Stock

Zu Beginn wurde die voreingestellten  
Versuchsaufbauten ausgeschaltet

Die erste Probe, nämlich ~~Chloroform~~  
 <sup>$\text{CHCl}_3$</sup>  ( $\text{CHCl}_3$ ) wird eingestellt mit einer  
Polarisation von  $90^\circ$ .

Die Messung läuft von 5813 Å bis 6943 Å

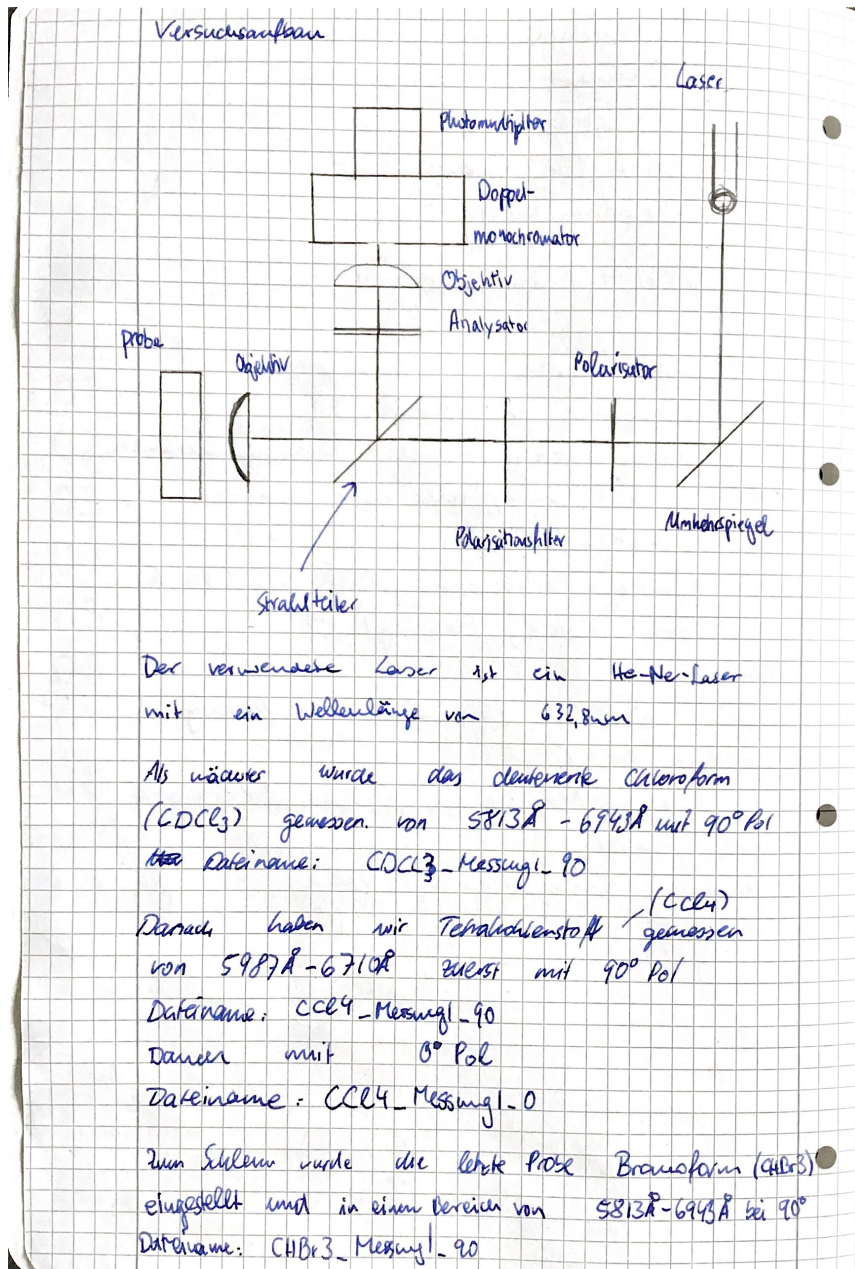
Dateiname:  $\text{CHCl}_3$ -Messung1-90  
~~XXXXXXXXXX~~

Danach wird die Polarisation der Messung  
geändert zu  $0^\circ$ .

Eine neue Messung im gleichen Messbereich  
wird gestartet.

Dateiname:  $\text{CHCl}_3$ -Messung1-90

### 3 Messprotokoll





Nachtrag:

Für das dunklere Chloroform muss nochmal die  $0^\circ$ -Polarisation gemessen werden.

Dateiname: CCl<sub>4</sub>-Messung1-0

Ebenfalls benötigen wir eine letzte Messung für Bromoform (CHBr<sub>3</sub>) bei  $0^\circ$ -Polarisation.

Ebenfalls wie zuvor ~~5813A~~ 5813A-6943A

Dateiname: CHBr<sub>3</sub>-Messung1-0

## 4 Auswertung und Diskussion

### 4.1 Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten

#### 4.1.1 Verfahren

Um aus den gemessenen Spektren die Wellenzahlen der Linien zu bestimmen wurden zuerst die gemessenen Wellenlängen in Wellenzahlen umgerechnet. Dabei ist  $\nu_0$  die Wellenzahl des verwendeten He-Ne-Lasers. Sie beträgt  $15802 \frac{1}{\text{cm}}$ .

$$\Delta\nu = \nu_0 - \frac{1}{\lambda}$$

Da  $\int I(\nu)d\nu = \int I(\lambda)d\lambda$  gilt für die Intensität:

$$I(\nu) = I(\lambda) \cdot \frac{\partial\lambda}{\partial\nu} = -I(\lambda) \cdot \frac{1}{\nu^2}$$

Nun wird in jeden Peak eine Gaußkurve gelegt, mit  $a$  Höhe des Peaks,  $c$  Mitte des Peaks und  $w$  Breite des Peaks und dem Offset  $o$ .

$$I(\nu) = a \cdot \exp \frac{-(\nu - c)^2}{w} + o$$

Dazu wurde ein Phyton Programm geschrieben, welches die Library LIMFIT ( Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python) benutzt. <sup>1</sup>

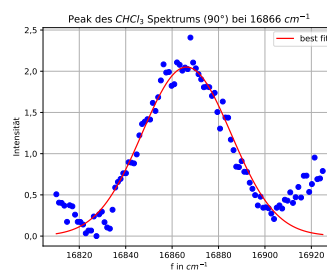


Abbildung 4.1: Fit einer Gaußkurve an die gemessenen Peaks

---

<sup>1</sup>Für weitere Informationen: <https://lmfit.github.io/lmfit-py/index.html>  
Das Programm kann bei Bedarf eingesehen werden

#### 4.1 Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten

Als Fehler der Wellenzahldifferenz  $\Delta\nu$  wird die halbe Halbwertsbreite genommen. Die Frequenz des Lasers wird als fehlerfrei angenommen. Für den Fehler der Intensität wird die Standardabweichung der Amplitude genommen.

##### 4.1.2 Gemessene Werte und Plots

Im folgenden sind die ermittelten Wellenzahlen in Tabellen zu sehen. In den Plots sind die Ramanlinien noch einmal markiert.

##### **CCl<sub>4</sub>**

$\Delta\nu$ in $cm^{-1}$	Fehler von $\Delta\nu$ in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
452,18	6,26	0,27	0,03
311,52	7,38	1,38	0,04
215,91	7,19	1,73	0,04
-0,29	6,82	0,67	0,03
-219,76	6,89	3,95	0,05
-315,18	6,40	4,20	0,04
-461,72	7,00	1,43	0,03
-778,28	14,40	1,35	0,08

Tabelle 4.1: Wellenzahlen und Intensität für CCl<sub>4</sub> mit Polarisation 0°

Frequenz in $cm^{-1}$	Fehler der Frequenz in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
758,07	14,77	0,27	0,03
545,34	8,57	0,39	0,03
455,31	7,38	3,20	0,04
310,64	6,77	2,02	0,04
215,70	7,12	2,49	0,05
1,95	7,51	1,51	0,03
-219,80	6,60	5,54	0,06
-315,90	6,45	5,96	0,07
-460,08	6,95	17,21	0,09
-779,05	14,64	2,05	0,06

Tabelle 4.2: Wellenzahlen und Intensität für CCl<sub>4</sub> mit Polarisation 90°

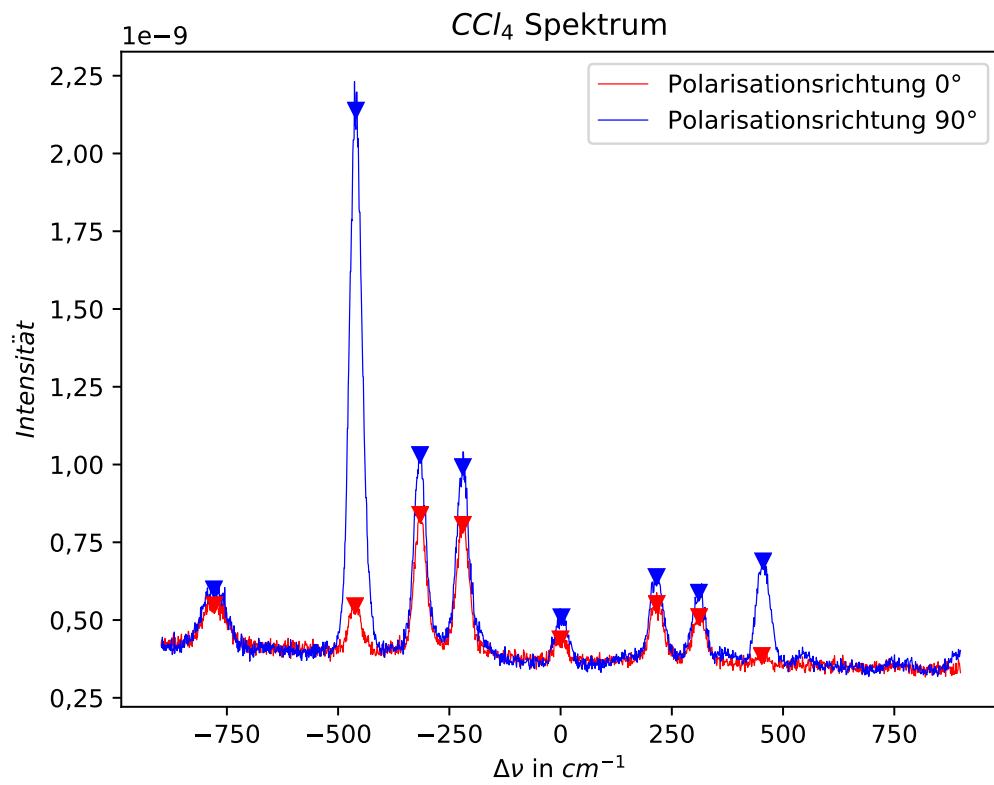


Abbildung 4.2: Spektrum mit beiden Polariationsrichtungen

#### 4.1 Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten

##### **CHCl<sub>3</sub>**

Frequenz in $cm^{-1}$	Fehler der Frequenz in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
1221,69	6,29	1,55	0,09
1132,74	9,48	1,47	0,04
931,31	15,68	0,76	0,04
665,26	6,12	0,81	0,03
544,47	6,06	0,41	0,03
363,17	6,25	2,61	0,05
258,74	7,14	2,33	0,03
1,81	7,25	1,70	0,03
-263,86	6,42	7,34	0,05
-368,41	5,71	11,55	0,07
-670,76	5,52	10,96	0,08
-762,88	8,85	1,55	0,03
-1220,15	7,63	0,61	0,02

Tabelle 4.3: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von CHCl<sub>3</sub> mit Polarisation 90°

Frequenz in $cm^{-1}$	Fehler der Frequenz in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
361,92	6,05	0,41	0,03
257,66	6,95	1,73	0,03
-0,72	7,73	0,63	0,03
-263,36	6,50	4,66	0,04
-368,46	5,98	1,89	0,03
-669,94	5,47	0,95	0,04
-763,18	9,13	1,16	0,03
-1220,00	10,00	0,60	0,10

Tabelle 4.4: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von CHCl<sub>3</sub> mit Polarisation 0°

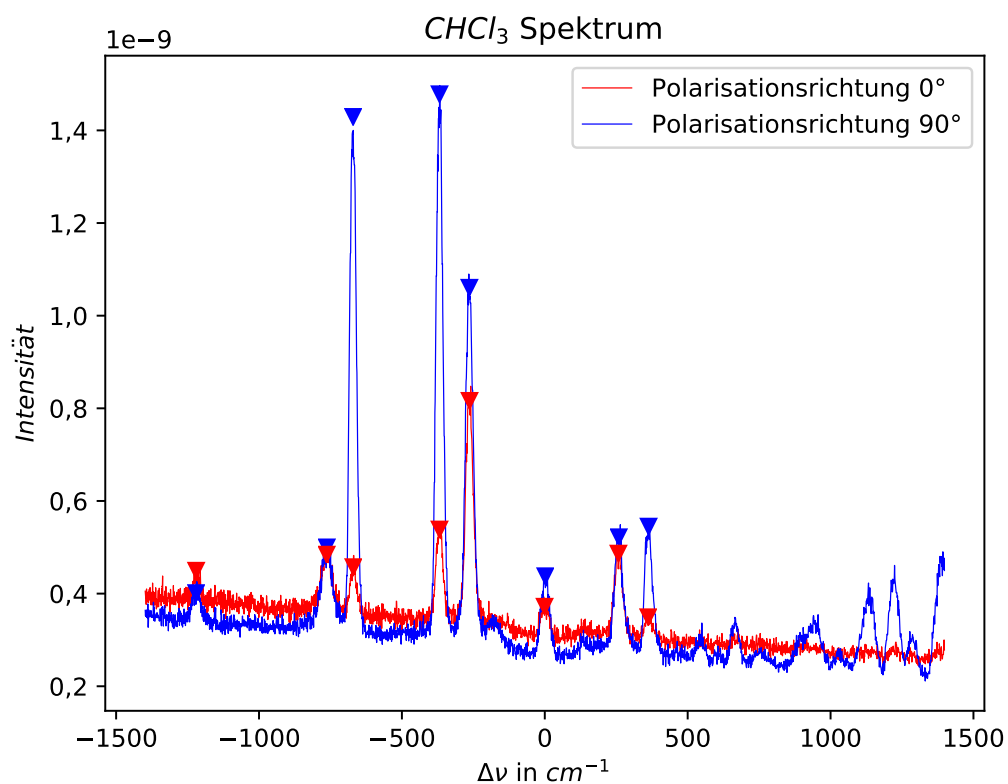


Abbildung 4.3: Spektrum mit beiden Polariationsrichtungen

### $\text{CDCl}_3$

Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Fehler der Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Intensität $\cdot 10^{10}$	Fehler der Intensität $\cdot 10^{10}$
356,35	11,05	0,38	0,03
259,03	6,99	1,87	0,04
-0,08	6,34	0,67	0,03
-260,62	6,69	4,61	0,05
-365,53	6,05	1,56	0,04
-651,27	5,55	0,91	0,04
-737,14	8,59	1,20	0,04
-907,90	10,17	0,48	0,06

Tabelle 4.5: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von  $\text{CDCl}_3$  mit Polarisation  $0^\circ$

#### 4.1 Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten

Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Fehler der Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Intensität $\cdot 10^{10}$	Fehler der Intensität $\cdot 10^{10}$
1222,54	7,20	1,82	0,07
1108,75	4,29	0,93	0,08
646,99	6,32	0,90	0,04
362,47	6,29	2,53	0,05
257,94	6,99	2,21	0,04
2,01	7,50	1,47	0,03
-262,23	6,47	7,23	0,05
-366,23	5,63	11,38	0,07
-651,28	5,55	12,03	0,09
-738,62	8,69	1,70	0,03
-909,57	8,09	0,56	0,03

Tabelle 4.6: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von  $\text{CDCl}_3$  mit Polarisation  $90^\circ$

NICHT RAMANLINIEN ENTFERENEN??????????????????

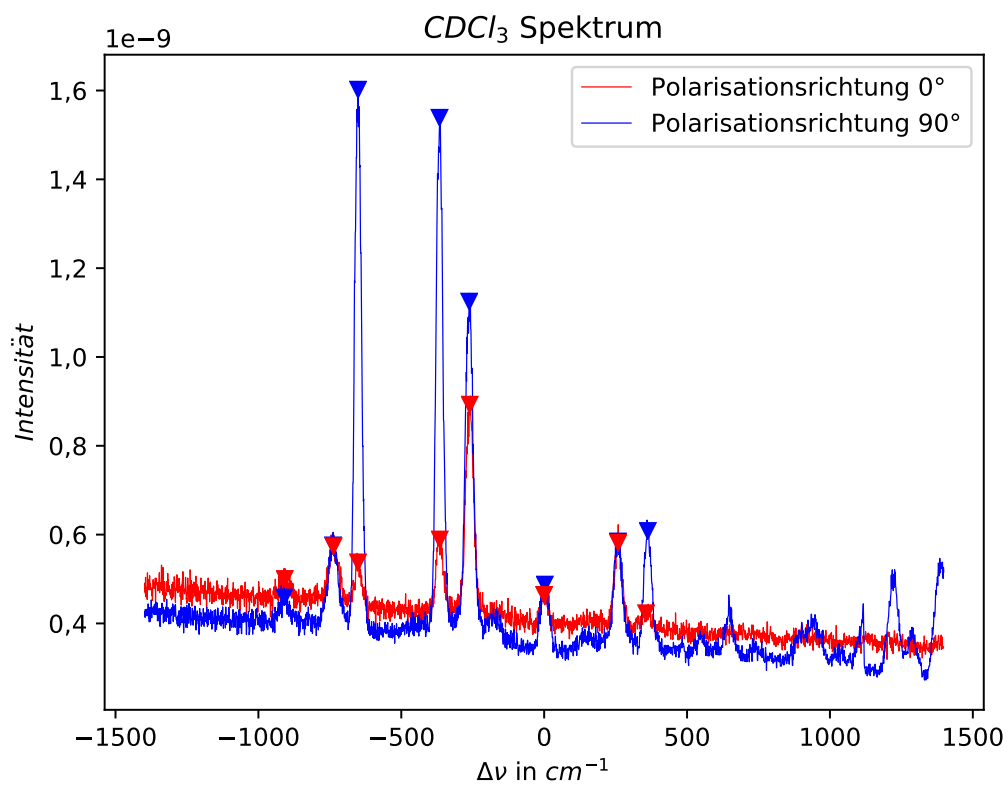


Abbildung 4.4: Spektrum mit beiden Polariationsrichtungen

#### 4 Auswertung und Diskussion

##### **CHBr<sub>3</sub>**

Frequenz in $cm^{-1}$	Fehler der Frequenz in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
219,88	6,90	2,57	0,04
152,94	6,01	6,39	0,18
1,84	7,54	0,70	0,04
-157,16	6,36	11,40	0,31
-222,54	6,34	5,73	0,07
-540,05	5,69	1,63	0,06
-654,91	7,60	3,69	0,06
-1141,34	7,27	0,60	0,06

Tabelle 4.7: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von CHBr<sub>3</sub> mit Polarisation 0°

Frequenz in $cm^{-1}$	Fehler der Frequenz in $cm^{-1}$	Intensität·10 <sup>10</sup>	Fehler der Intensität·10 <sup>10</sup>
1222,87	6,29	1,69	0,08
1132,59	9,28	1,36	0,04
539,72	6,37	1,13	0,04
70,99	8,42	0,20	0,00
221,02	5,12	5,06	0,29
153,83	7,25	4,03	0,09
2,21	7,35	1,66	0,04
-157,41	7,51	6,72	0,18
-222,19	4,86	12,15	0,49
-539,31	5,31	6,67	0,11
-655,46	7,55	1,97	0,04
-1145,84	6,19	0,23	0,05

Tabelle 4.8: Wellenzahlen und Intensität der Peaks von CHBr<sub>3</sub> mit Polarisation 90°



#### 4.1 Bestimmung der Wellenzahlen und Vergleich mit Literaturwerten

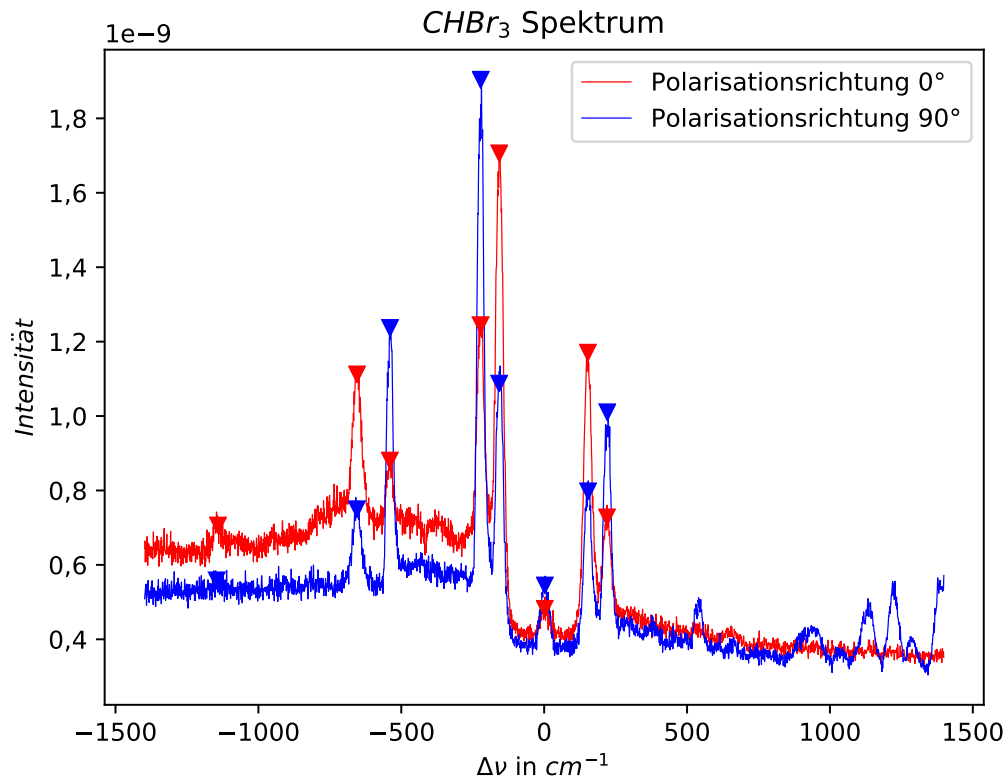


Abbildung 4.5: Spektrum mit beiden Polariationsrichtungen

##### 4.1.3 Frequenz des Lasers

Wir haben einen He-Ne-Laser benutzt und eine Wellenlänge von 632,8 nm, beziehungsweise eine Wellenzahl von  $15802\text{ cm}^{-1}$  erwartet. In den obigen Plots wurde um diese Wellenzahl zentriert. Man kann in den Abbildungen erkennen, dass  $\Delta\nu$  des Lasers-Peaks immer nahe an 0 liegt. Den genauen Wert ermitteln wir aus allen Messungen durch einen gewichteten Mittelwert:

$$\nu_0 = \frac{\sum w_i \nu_0^i}{\sum w_i} \quad \text{mit} \quad w_i = \frac{1}{s_i^2}$$

Wir erhalten:  $\nu_0 = (15803 \pm 3) \frac{1}{\text{cm}}$

##### 4.1.4 Literaturvergleich

Wir vergleichen die erhaltenen Ramanlinien mit Literaturwerten aus: *Molecular spectra and molecular structure, 2. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*; von Gerhard Herzberg (1991); S. 316 für CHCl<sub>3</sub> und CDCl<sub>3</sub>; S. 311 für CCl<sub>4</sub>; S.320

#### 4 Auswertung und Diskussion

für  $\text{CHBr}_3$

Der He-Ne Laser strahlt auch weitere Frequenzen aus, die wir in unseren Messungen zu sehen erwarten. Diese werden verglichen mit Literaturwerten von: <https://de.wikipedia.org/wiki/Helium-Neon-Laser>

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$\nu_{lit}$ in $\text{cm}^{-1}$
452	6	455	7	455,1 ( $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$ ); 458,4 ( $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$ ); 461,5 ( $\text{CCl}_4^{35}$ );
311	7	310	7	314,0
216	7	216	7	217,9
-220	7	-220	7	217,9
-315	6	-316	6	314,0
-462	7	-460	7	455,1 ( $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$ ); 458,4 ( $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$ ); 461,5 ( $\text{CCl}_4^{35}$ );
-778	14	-779	15	790,5

Tabelle 4.9: Literaturvergleich für  $\text{CCl}_4$ ,

Es konnten alle gemessenen Linien identifiziert werden.

In der Literatur gibt es noch weitere Linien bei  $145 \text{ cm}^{-1}$ ,  $434 \text{ cm}^{-1}$ ,  $762,0 \text{ cm}^{-1}$ , sowie  $1539 \text{ cm}^{-1}$ . Bei uns konnten diese nicht erkannt werden, da die Linienbreite zu groß ist, um zwischen  $762,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $790,5 \text{ cm}^{-1}$ ; beziehungsweise zwischen  $434 \text{ cm}^{-1}$  und  $461,5 \text{ cm}^{-1}$  zu unterscheiden. In den Plots sehen diese Peaks auch eindeutig breiter aus.

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$\nu_{lit}$ in $\text{cm}^{-1}$
		665	6	668,3
361	6	363	6	365,9
258	7	259	7	262,0
-263	7	-264	6	262,0
-368	6	-368	6	365,9
-670	5	-671	6	668,3
-763	9	-763	9	761,2
-1220	10	-1220	8	1215,6

Tabelle 4.10: Literaturvergleich für  $\text{CHCl}_3$

Alle in der Literatur erwähnten Werte (bis auf  $3018,9 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden gefunden und stimmen gut überein. Im Polarisierten Spektrum sind allerdings viele weitere Linien gemessen worden. Diese passen auch nicht zu den erwarteten Laserfrequenzen.

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$\nu_{lit}$ in $\text{cm}^{-1}$
		647	6	650,8
356	11	362	6	366,5
261	7	262	6	262,0
-261	7	-262	6	262,0
-366	6	-366	6	366,5
-651	6	-651	6	650,8
-737	9	-739	9	737,6
-908	10	-910	9	908,3

Tabelle 4.11: Literaturvergleich für  $\text{CDCl}_3$ 

Es wurden alle in der Literatur erwähnten Linien gefunden. In der Literatur ist außerdem noch eine Ramanlinie bei  $2256,0 \text{ cm}^{-1}$  erwähnt, die bei uns aufgrund des Messbereiches nicht gefunden wurde.

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $0^\circ$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$s_{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$ , $90^\circ$	$\nu_{lit}$ in $\text{cm}^{-1}$
		540	6	538,6
220	7	221	5	222,3
153	6	154	7	153,8
-157	6	-157	8	153,8
-223	6	-222	5	222,3
-540	6	-539	5	538,6
-655	8	-655	8	656
-1141	7	-1146	6	1142

Tabelle 4.12: Literaturvergleich  $\text{CHBr}_3$ 

Die Literaturwerte stimmen gut mit unseren gemessenen Werten überein. Es wird in der Literatur noch der Wert  $3023 \text{ cm}^{-1}$  erwähnt, der aber nicht mehr in unserm Messbereich liegt.

Es fällt auf, dass bei  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  die Frequenzdifferenzen 930, 1132, 1222, 1385 (bei  $\text{CHBr}_3$  nicht mehr im Messbereich.) vorkommen. Diese sind allerdings weder den Ramanlinien noch dem Laserspektrum zuzuordnen.

## 4.2 Depolarisationsgrad

Um den Depolarisationsgrad zu bestimmen, wird bei den gefundenen Peaks  $I_\perp$  durch  $I_\parallel$  geteilt.  $I_\parallel$  ist die Intensität, bei der der Polarisator in die gleiche Richtung wie der Analysator zeigt. Unser Analysator war vertikal ausgerichtet, also ist  $I_\parallel = I_{90^\circ}$  und  $I_\perp = I_{0^\circ}$ .

#### 4 Auswertung und Diskussion

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{I_{0^{\circ}}}{I_{90^{\circ}}}$$

$$s_{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial I_{mes,\parallel}} s_{mes,\parallel}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial I_{mes,\perp}} s_{mes,\perp}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{I_{mes,\perp}}{I_{mes,\parallel}^2} s_{\parallel}\right)^2 + \left(\frac{1}{I_{mes,\parallel}} s_{mes,\perp}\right)^2}$$

Der Hintergrund muss nicht berücksichtigt werden, da wir (vergleiche Kapitel 4.1.1) die Peaks schon mit einem Offset gefittet haben. In Tabelle 4.13, 4.14, 4.15 und 4.16

$\Delta\nu$ in $cm^{-1}$	Depolarisierungsgrad	Fehler Depolarisierungsgrad
461,5	0,085	0,010
314	0,68	0,02
217,9	0,69	0,02
0	0,44	0,02
-217,9	0,713	0,012
-314	0,704	0,011
-461,5	0,083	0,002
-778	0,66	0,04

Tabelle 4.13: Depolarisationsgrad von  $CCl_4$

$\Delta\nu$ in $cm^{-1}$	Depolarisierungsgrad	Fehler Depolarisierungsgrad
366,5	0,151	0,014
262,0	0,845	0,023
0,0	0,452	0,025
-262,0	0,638	0,008
-366,5	0,137	0,004
-650,8	0,075	0,003
-737,6	0,707	0,027
-908,3	0,87	0,12

Tabelle 4.14: Depolarisierungsgrad von  $CDCl_3$

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	Depolarisierungsgrad	Fehler Depolarisierungsgrad
222,3	0,51	0,03
153,8	1,59	0,06
0	0,42	0,03
-153,8	1,70	0,07
-222,3	0,47	0,02
-538,6	0,244	0,010
-656	1,87	0,05
-1142	2,6	0,6

Tabelle 4.15: Depolarisierungsgrad von  $\text{CHBr}_3$ 

$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	Depolarisierungsgrad	Fehler Depolarisierungsgrad
365,9	0,157	0,013
262,0	0,743	0,017
0	0,372	0,018
-262,0	0,635	0,007
-365,9	0,164	0,003
-668,3	0,087	0,004
-761,2	0,75	0,03
-1215,6	0,98	0,17

Tabelle 4.16: Depolarisierungsgrad von  $\text{CHCl}_3$ 

### 4.2.1 Diskussion des Depolarisationsgrads

Wir erwarten eigentlich einen Depolarisationsgrad zwischen  $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$ . In den obigen Tabellen sind Werte über 1 zu sehen.

Bei der Messung mit  $\text{CHBr}_3$  ist, wie in Abbildung 4.5 zu sehen irgendetwas schiefgelaufen. So sind hier eindeutig Peaks zu erkennen, bei denen die Amplitude der Polarisation mit  $0^\circ$  größer ist als die mit der Polarisation mit  $90^\circ$ . Diese Messung müsste eigentlich wiederholt werden.

Bei den anderen Molekülen liegen die Werte allerdings gut zwischen 0 und 0,75.

Ist der Polarisationsgrad groß, so ist die jeweilige Schwingung antisymmetrisch. Dies ist bei  $\text{CCl}_4$  bei  $790,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $314,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $217,9 \text{ cm}^{-1}$  der Fall.

Ist der Polarisationsgrad nahe an null, so ist die Schwingung symmetrisch. Dies ist bei  $\text{CCl}_4$  bei  $461,5 \text{ cm}^{-1}$  der Fall.

### 4.3 Lagen der Spektrallinien

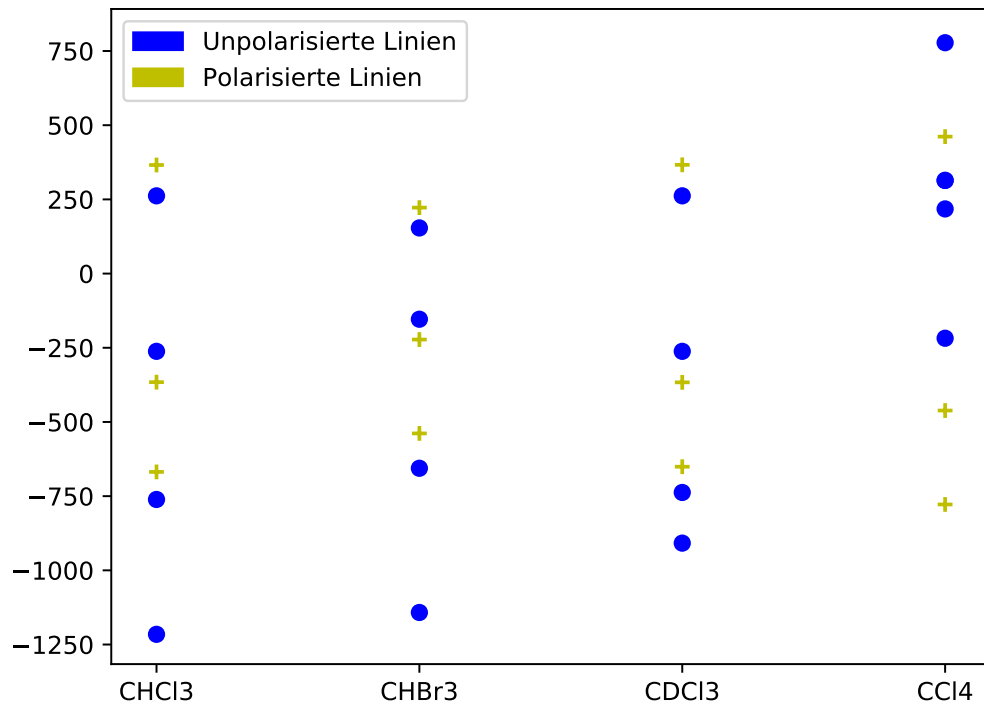


Abbildung 4.6: Lage der Spektrallinien. Die Blauen Punkte sind die polarisierten Linien, die gelben Kreuze sind die unpolarisierten Linien.

Im Diagramm sind noch einmal alle gemessenen Spektrallinien zu sehen, sowie die Literaturwerte. Eine Linie ist Polarisiert, wenn der Polarisationsgrad eher klein ist, ( $I_{0^\circ} < I_{90^\circ}$ ), eine Linie ist unpolarisiert, wenn der Polarisationsgrad nahe an 0,75 ist ( $I_{0^\circ} > I_{90^\circ}$ ).

### 4.4 Normalschwingungen

Die Form der vier untersuchten Molekülen bedingt die unterschiedlichen Molekülschwingungen, aus denen unterschiedliche Ramanlinien entspringen. Das CCl<sub>4</sub> Molekül hat andere Normalschwingungen als die drei anderen Molekülen. Diese erkennt man in Abbildung 4.15. Das liegt daran, dass das CCl<sub>4</sub> Molekül eine andere Symmetrie besitzt, weil es vier symmetrisches Cl Bindungen gibt, und nicht wie

bei den anderen eine D- oder H-Bindung. Somit ist für die drei anderen Moleküle eine andere Normalschwingung zu betrachte, aufgrund der anderen Symmetriebetrachtung. Diese sieht man in Abb. 4.15. Aus der klassischen Mechanik weiß man bereits, dass die Frequenz eines Oszillators mit steigender Masse sinkt.

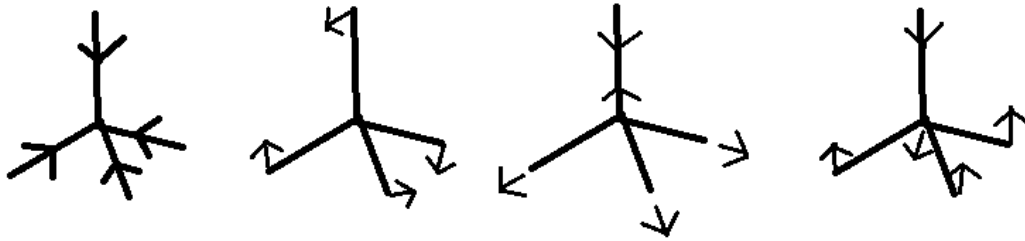


Abbildung 4.7: Normalmoden von  $\text{CCl}_4$  mit  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  ,Graphik wurde selber erstellt

Für das  $\text{CCl}_4$  Molekül liegen die Schwingungen aus 4.15 vor. Für die anderen drei gibt es andere Normalschwingungen, da deren Orientierung durch das nicht C Atom eine andere Symmetriebetrachtung verlangt. Zu sehen sind diese in 4.15. Auch ist zu beachten, dass Streckschwingungen eine höhere Energie als Deformationsschwingungen besitzen und eine symmetrische Schwingungen zu einer stärkeren polarisierung des Streulichts führen. Dies können wir bei der folgenden Betrachtung anwenden.

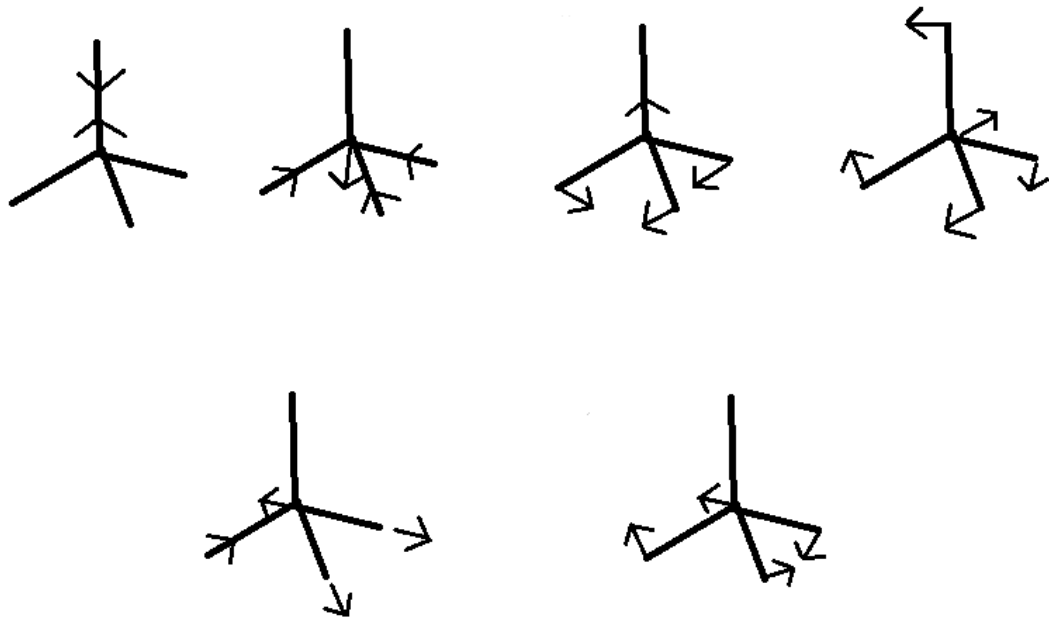


Abbildung 4.8: Normalmoden von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  mit  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ , Graphik wurde selber erstellt

#### 4.4.1 $\text{CCl}_4$

Bei  $\text{CCl}_4$  sieht man dass der dritte Peak rechts vom Rayleigh-Peak vollständig polarisiert ist. Deshalb können wir ihm die erste Schwingung  $\nu_1$  in unserer Graphik zuordnen. Der Peak der am nächste an der Rayleighstreuung liegt, ist durch einen sehr energiearme Schwingung zu erklären, deswegen passt hierfür am besten die zweite Schwingung  $\nu_2$ , im Umkehrschluss ist der vierte Peak von der Rayleighstreuung ausgehend sehr energiereich, deswegen passt hierfür am besten die dritte Schwingung  $\nu_3$ . Somit bleibt im Endeffekt die vierte Schwingung  $\nu_4$  für den 2. Peak übrig.

#### 4.4.2 $\text{CHCl}_3$

Bei Chloroform erkennen wir sehr schnell, dass der zweite und dritte Peak von der Rayleighstreuung aus vollständig polarisiert sind. der dritte Peak ist jedoch energiereicher als der zweite, deswegen wird die zweite Schwingung  $\nu_2$  aus der Abb. 4.16 zugehörig zum dritten Peak sein. Da der zweite Peak auch eine symmetrische Schwingung fordert, teilen wir ihm die dritte Schwingung  $\nu_3$  zu. Anhand der verschiedenen Energien führt  $\nu_4$  zu fünften Peak,  $\nu_5$  zum vierten Peak und  $\nu_6$  zum ersten Peak. Den Peak für die ersten Normalschwingung würde nicht erfasst.



### 4.4.3 $\text{CDCl}_3$

Für deuteriertem Chloroform verhält sich die Zuordnung der verschiedenen Normalmoden analog mit der einzigen Ausnahme, dass der fünfte Peak näher am Rayleighpeak ist. Dies ist durch die höhere Atommasse von Deuterium zu erklären.

### 4.4.4 $\text{CHBr}_3$

Aufgrund der gleichen Molekülsymmetrie die  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  haben, ist auch hier wieder die Zuordnung analog zu  $\text{CHCl}_3$ . Jedoch ist hier zu bemerken, dass aufgrund der höheren Atommasse von Brom, eine insgesamt geringere Energie zustande kommt, was dazu führt, dass das ganze Spektrum von  $\text{CHBr}_3$  sich näher an den Rayleighpeak anschmiegt.

## 4.5 Schwingungsfrequenzen

Als erstes vergleichen wir die Wellenzahlen und somit auch die Schwingungsfrequenzen der einzelnen Linien der verschiedenen Moleküle. Mithilfe der folgenden Formel wird dies gemacht:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$$

Die  $\omega_i$  beschreiben in dieser Formel die Schwingungsfrequenz der Bindung und die  $\mu_i$  die von der schwingenden Bindung reduzierte Masse von einem der beiden Moleküle. Die reduzierte Masse der jeweiligen Moleküle lässt sich nach bekannter Formel berechnen:

$$\mu_i = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$$

Somit erhalten wir für die in den Messungen vorhandene Bindungen folgende Werte für die jeweiligen Atome:

$$\nu_{\text{C-H}} = 0,92u$$

$$\nu_{\text{C-Br}} = 10,43u$$

$$\nu_{\text{C-Cl}} = 8,97u$$

$$\mu_{\text{C-D}} = 1,71u$$

Daraus folgen jene Verhältnisse:

$$\sqrt{\frac{\mu_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{C-D}}}} = 1,36$$

$$\sqrt{\frac{\mu_{\text{C-Br}}}{\mu_{\text{C-Cl}}}} = 1,07$$

Dies sind die Grenzwerte, die eine reine C-X-Bindung vorzuweisen hat.

#### 4.5.1 Vergleich $\text{CHCl}_3$ und $\text{CDCl}_3$

Nun vergleichen wir direkt das Verhältnis der gemessenen Wellenzahlen für  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$ .

$\nu_{\text{CDCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CHCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis
256,3	257,1	1,0031
360,9	361,8	1,0025
644,6	663,4	1,0287
927,5	936,0	1,0092
1131,8	1131,8	1,0273
1385,0	1385,0	1,0000

Tabelle 4.17: Verhältnis von  $\text{CDCl}_3$  zu  $\text{CHCl}_3$ , wobei 927 und 1131 zusammengehören

Unsere Messergebnisse spiegeln nicht offensichtlich den theoretisch berechneten Wert wieder. Nichtsdestotrotz scheinen die Werte richtig zu sein, da der Wert von 1,36 nur eine Grenze widerspiegelt.

Wenn man nun die Literaturwerte vergleicht, die wir nicht in unseren Messungen sehen konnten, erkennt man, dass das Verhältnis richtig ist.

$\nu_{\text{CDCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$ Literaturwert	$\nu_{\text{CHCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$ Literaturwert	Verhältnis
2256,0	3018,9	1,3381

Tabelle 4.18: Verhältnis von  $\text{CDCl}_3$  zu  $\text{CHCl}_3$

Dieser Wert liegt sehr nah an dem theoretischen Grenzwert.

#### 4.5.2 Vergleich zwischen $\text{CHCl}_3$ und $\text{CHBr}_3$

Analog zum vorherigen Kapitel betrachten wir wieder das Verhältnis unserer gemessenen Ergebnisse und vergleichen die Verhältnisse mit der theoretischen Schranke von 1,07.

$\nu_{\text{CHBr}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CHCl}_3}$ in $\text{cm}^{-1}$	Verhältnis
151,2	257,1	1,7004
219,3	361,8	1,64978
537,4	663,4	1,2344
1130,1	1131,8	1,0015
3023	3018,9	0,9986

Tabelle 4.19: Verhältnis von  $\text{CHBr}_3$  zu  $\text{CHCl}_3$

Es ist klar erkennbar, dass die ersten 3 Verhältnisse die angegebene Grenze von 1,07 überschreiten, dies liegt daran, dass nicht nur ein Atom substituiert wird, sondern drei. Wir erwarten, dass die Frequenz für Schwingungen, an denen Brom beteiligt ist, eine geringere ist aufgrund der größeren reduzierten Masse. Genau diese Erwartungen werden durch unsere Messungen erfüllt. Bei den letzten Verhältnissen sind die Ergebnisse auf die C-H Bindung zurückzuführen, was dazu führt, dass sie sich energetisch sehr ähneln.

## 5 Zusammenfassung und Fazit

Abschließend ist zu sagen, dass wir den Versuch als vollen Erfolg ansehen. Anhand von logischen Überlegungen und schönen Messergebnissen schafft es dieser Versuch sehr viel Verständnis über das Verhältnis von Energieniveaus und Schwingungsmoden zu vermitteln.

C.V. Raman hat mit dieser Entdeckung eine Art gefunden Moleküle auf kleinster energietechnischer Basis zu betrachten und diese Art und Weise ist eine so schöne strukturierte und leicht zu verstehen, dass uns der Versuch viel Spaß gemacht hat und wir mit den gewonnen Erkenntnissen zufrieden sein können.