

A56 Raman-Spektroskopie

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

17. Juni 2014



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: *Mufänger*

testiert am: *22.06.14*

Betreuer: *R. Fleig*

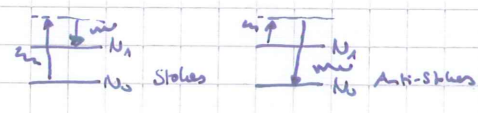
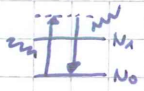
Super Protokoll!

Theoretische Grundlagen

Der Raman-Effekt

Bestrahlt man Atome/Moleküle mit Licht, treten drei Effekte auf:

- Durchstrahlung: Ein Teil des Lichts wechselwirkt nicht mit der Probe
- Rayleigh-Strahlung: Ein Teil des Lichts wird in alle Raumrichtungen gestreut, die Frequenz des Lichts ändert sich nicht. Dies entspricht elastischer Streuung
- Raman-Strahlung: Ein geringer Teil des Lichts wird ebenfalls gestreut, ändert jedoch seine Frequenz. Dies entspricht einem unelastischen Stoß. Ein Teil der Photonenenergie wird auf das Atom/Molekül übertragen. Dieses entsendet dann ein Photon beim Übergang zurück in den Grundzustand. Die Energie des Photons kann tiefer (Stokes) oder höher (Anti-Stokes) sein.



Auswahlregeln, Ausschlussregel

infrarot-aktive Schwingungsübergänge:

Das Dipolmoment des Moleküls muss sich während der Schwingung ändern

raman-aktive Schwingungsübergänge:

Die Polarisierbarkeit des Moleküls muss sich während der Schwingung ändern.

Ausschlussregel:

Ein Molekül mit Inversionszentrum kann nicht gleichzeitig raman- und ir-aktiv sein.

Freiheitsgrade

Um die Position eines Atoms zu bestimmen benötigt man drei Koordinaten. Daraus ergibt sich, dass ein Molekül mit n Atomen $3n$ Freiheitsgrade hat. Sie lassen sich aufteilen in Rotation, Translation und Schwingung. Es ergibt sich für

lineare Moleküle:

nicht-lineare Moleküle

3 Translationsfreiheitsgrade

3 Translationsfreiheitsgrade

2 Rotationsfreiheitsgrade

3 Rotationsfreiheitsgrade

$3n-5$ Schwingungsfreiheitsgrade

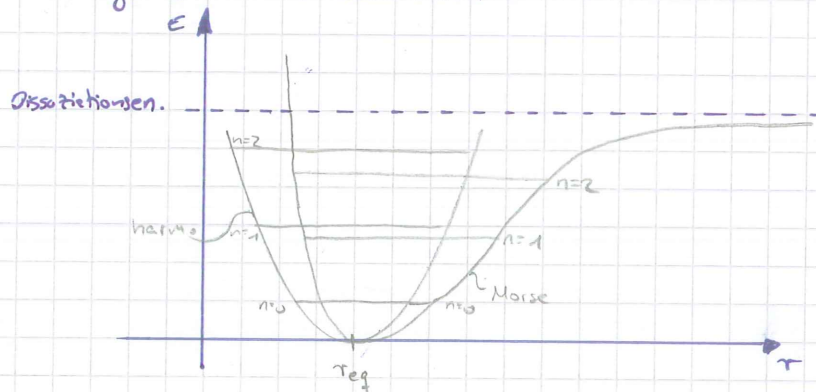
$3n-6$ Schwingungsfreiheitsgrade

Der anharmonische Oszillator

Wenn ein zweiatomiges Molekül schwingt, ist diese harm. Schw. unter anderem durch die zwei folgenden Punkte eingeschränkt und wird anharmonisch.

- Die Coulomb'sche Abstoßung verhindert eine Berührung der Atome / Elektronenhüllen und gibt somit einen Mindestabstand vor
- Wird der Abstand größer zieht die Van-der-Waals Kraft die Atome an.

Daraus ergibt sich das Morse-Potential



Die Anharmonizität führt zu anderen Auswahlregeln:

- harm. $\Delta v = \pm 1$
- anharmon. $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Der Übergang ± 1 heißt Grundton, die Übergänge $\pm 2, \pm 3$ Overtöne. Bei steigendem Δv verlieren die Overtöne jedoch an Intensität.

Termin-Resonanz

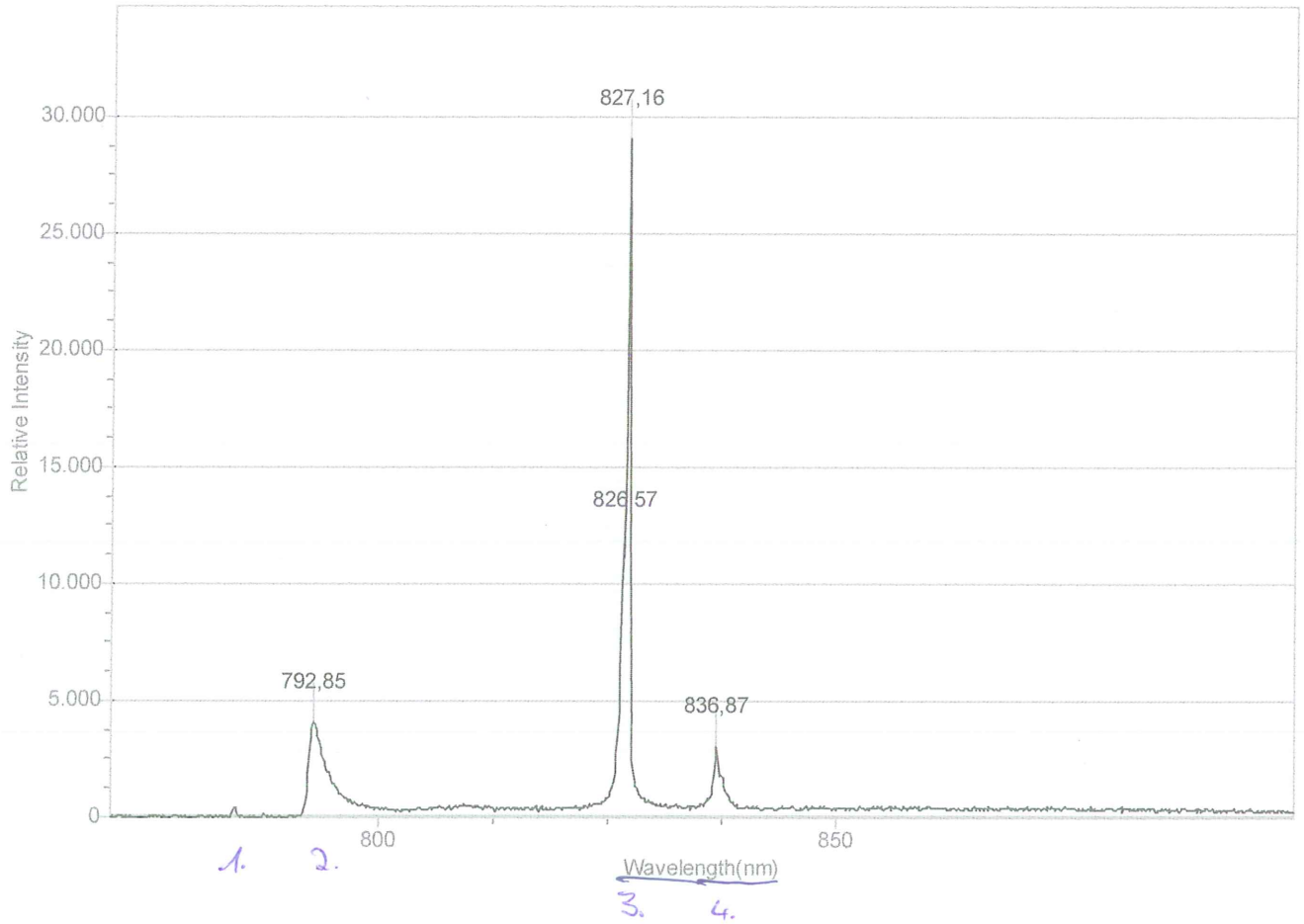
Wenn Grund- und Oberschwingung zur gleichen Symmetrieachse gehören und ähnliche Frequenzen besitzen, kommt es zur Schwingungskopplung. Dadurch nimmt die Intensität der Grundschw. ab und die der Oberschw. zu. Zusätzlich nähern deren Frequenzen aneinander.

Ziele

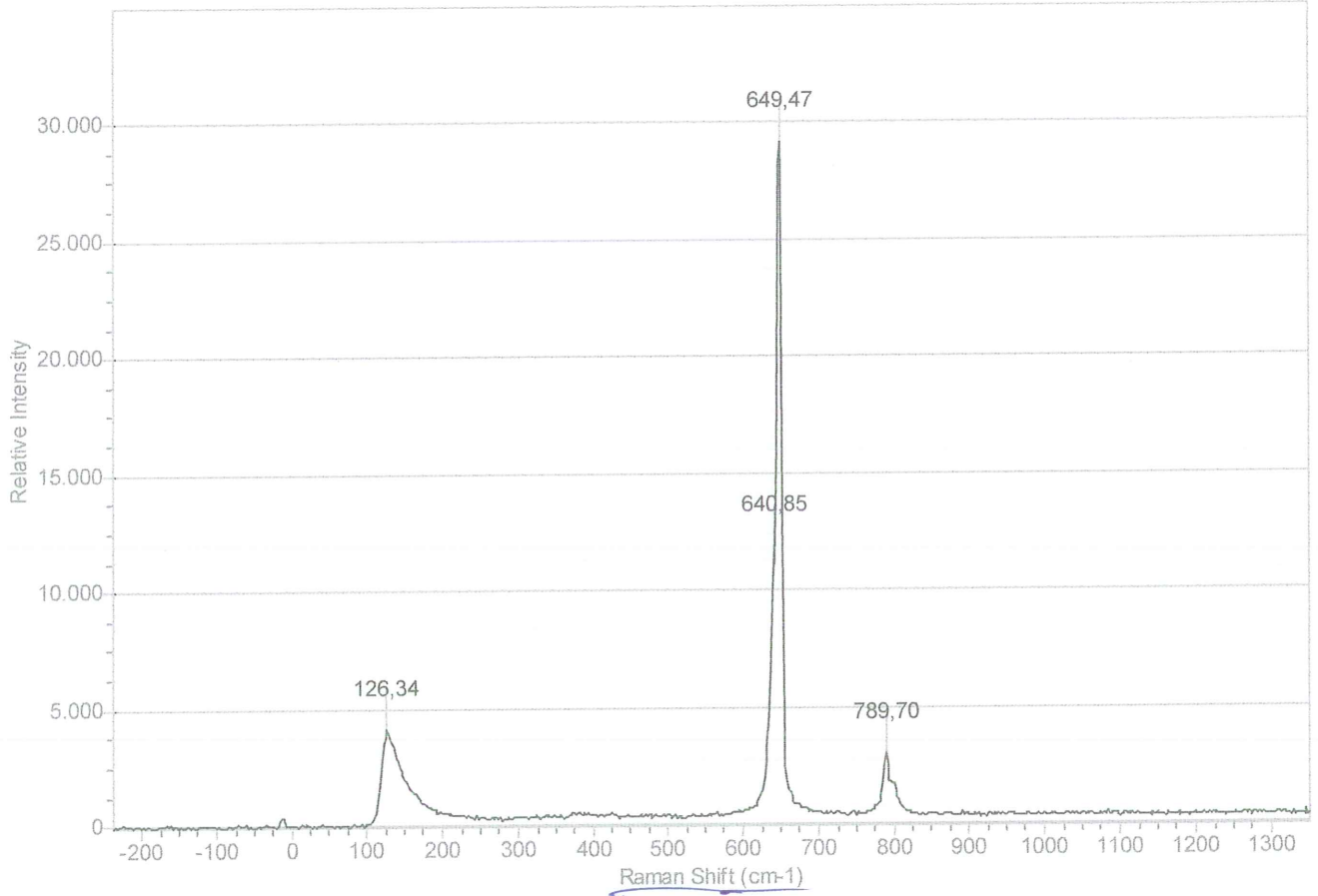
Experimentelle Bestimmung der raman-aktiven Schwingungsmoden und deren Eigenschaften.

Sehr schön Theoretisch!

CS2/2000/3/10% Raman, Dark Subtracted (Int.Time=2000,00 ms)



CS2/2000/3/10% Raman, Dark Subtracted (Int. Time=2000,00 ms)



messung 1



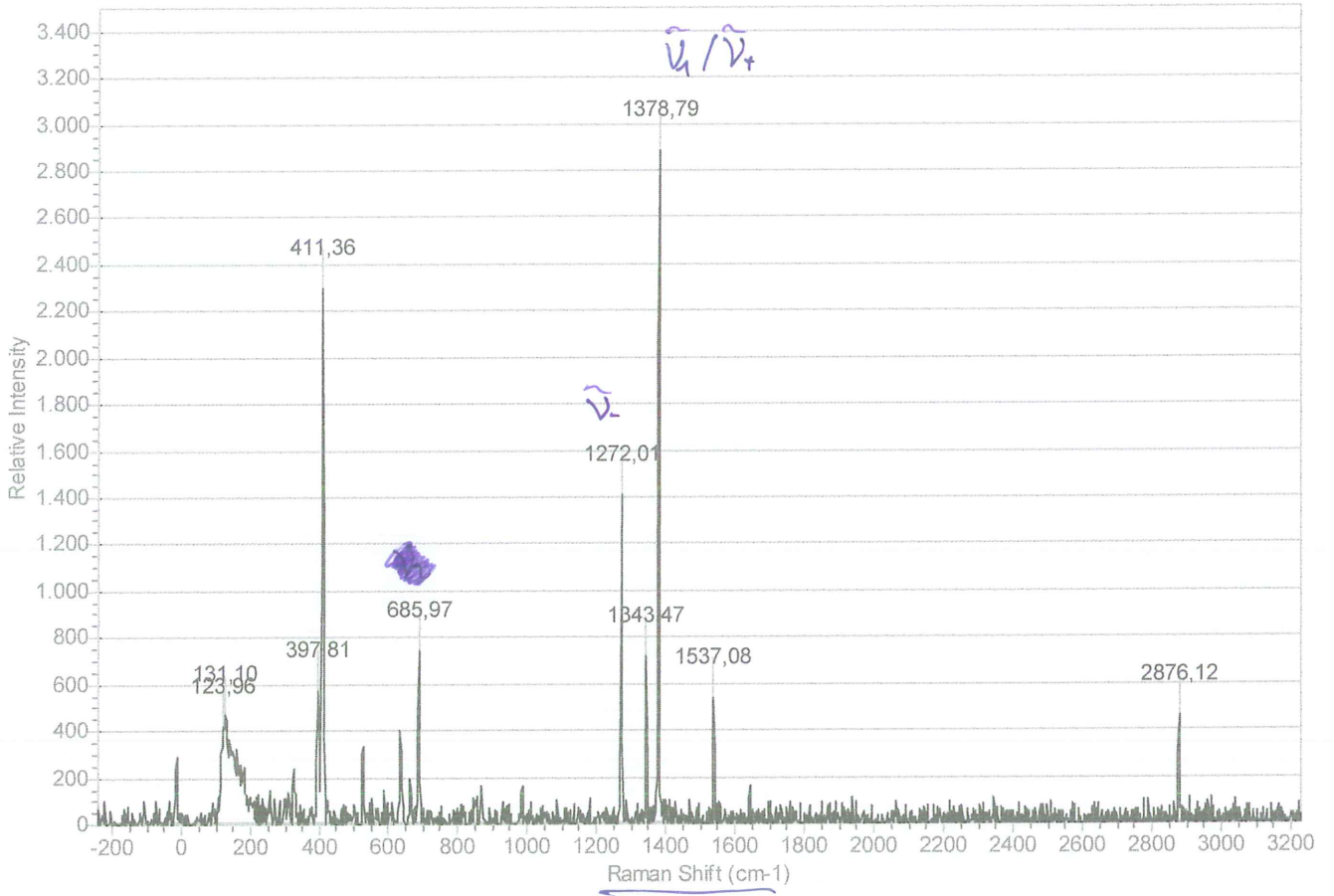
Model: BTC161E-OEM

Technician: 11

C Code: LVO

Date: 17.06.2011 13:47:06

CO2/2000/3/100% Raman, Dark Subtracted (Int. Time=2000,00 ms)



Mesung 2



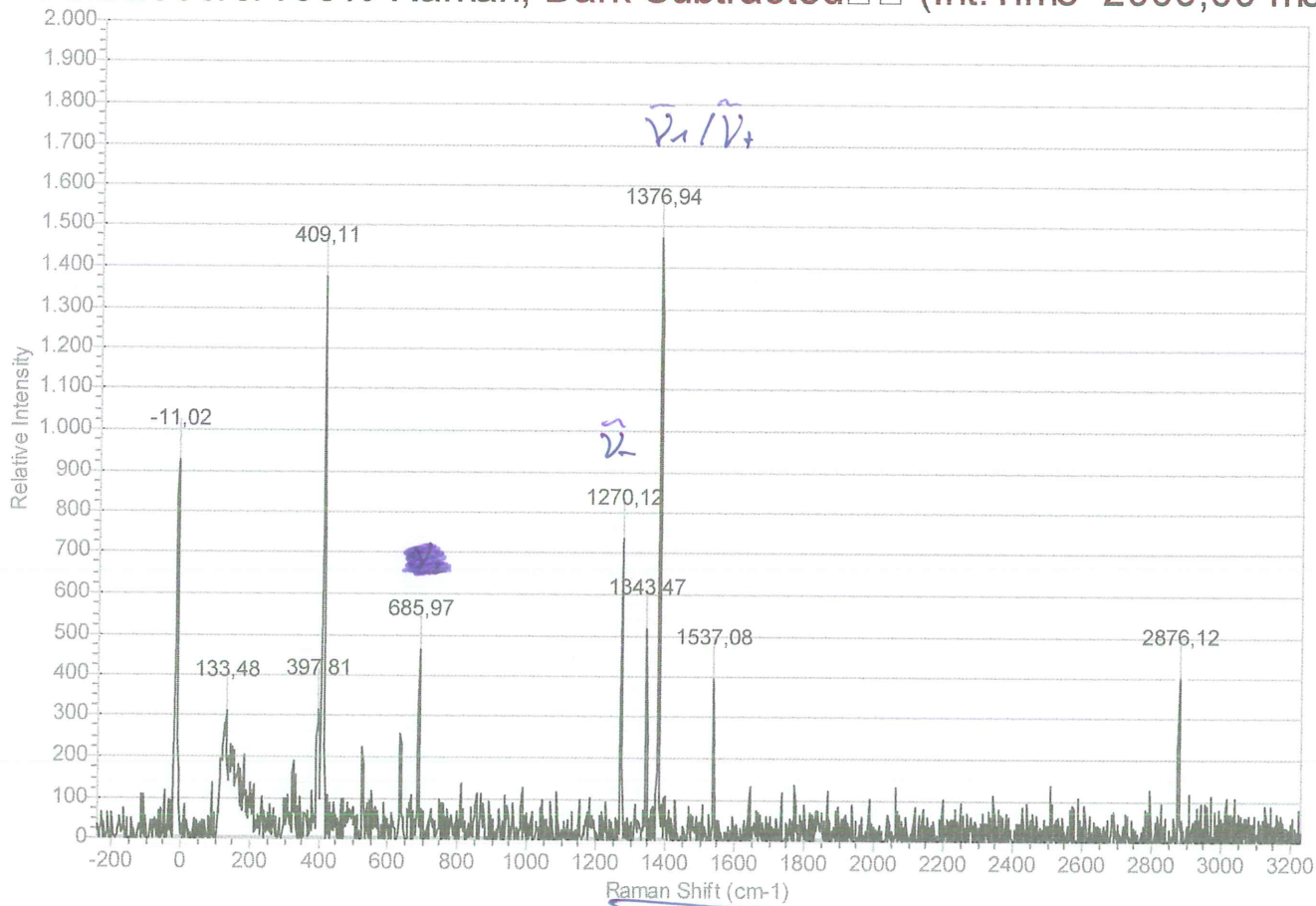
Model: BTC161E-OEM

Technician: 11

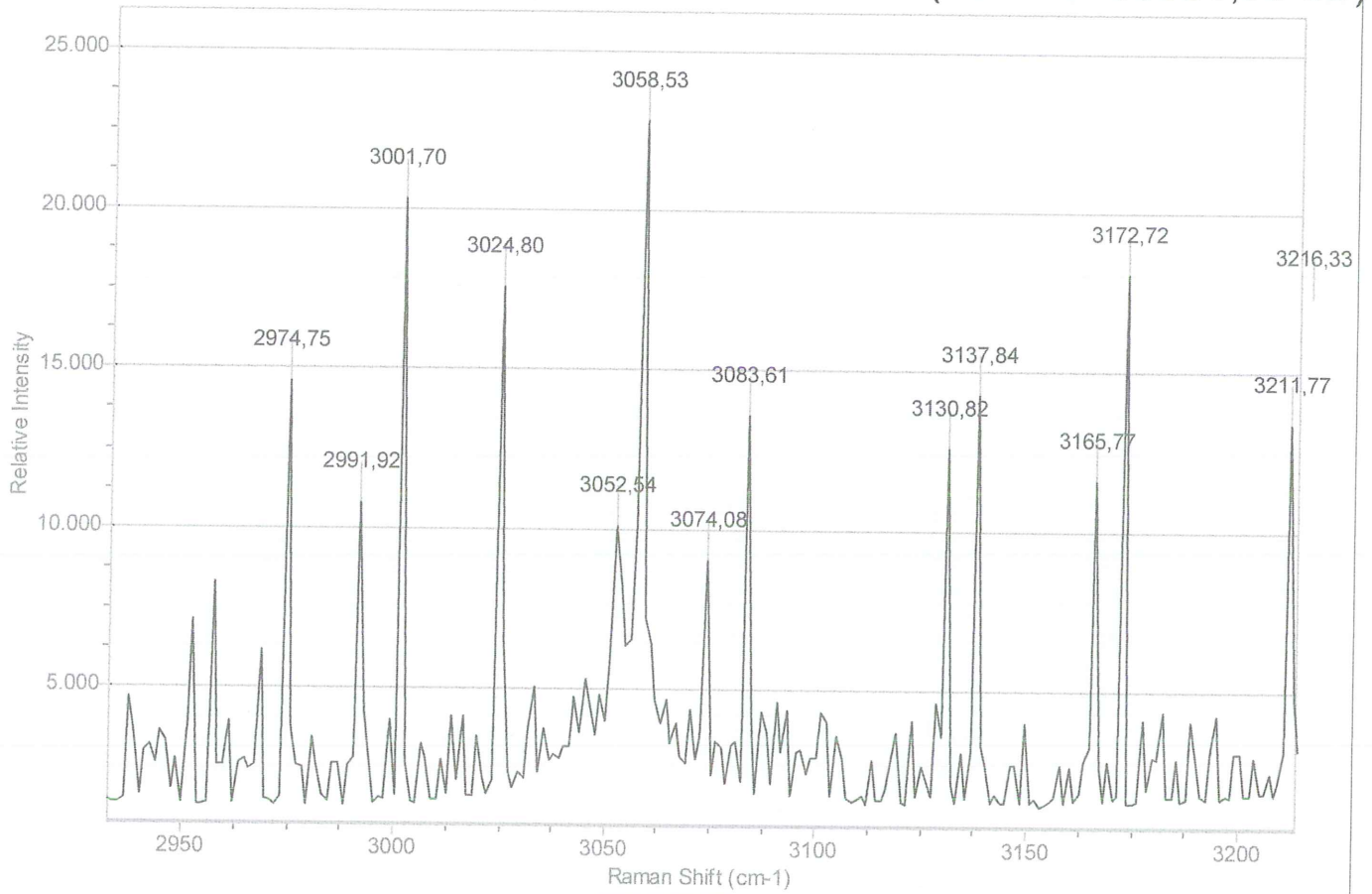
C Code: LVO

Date: 17.06.2011 13:54:23

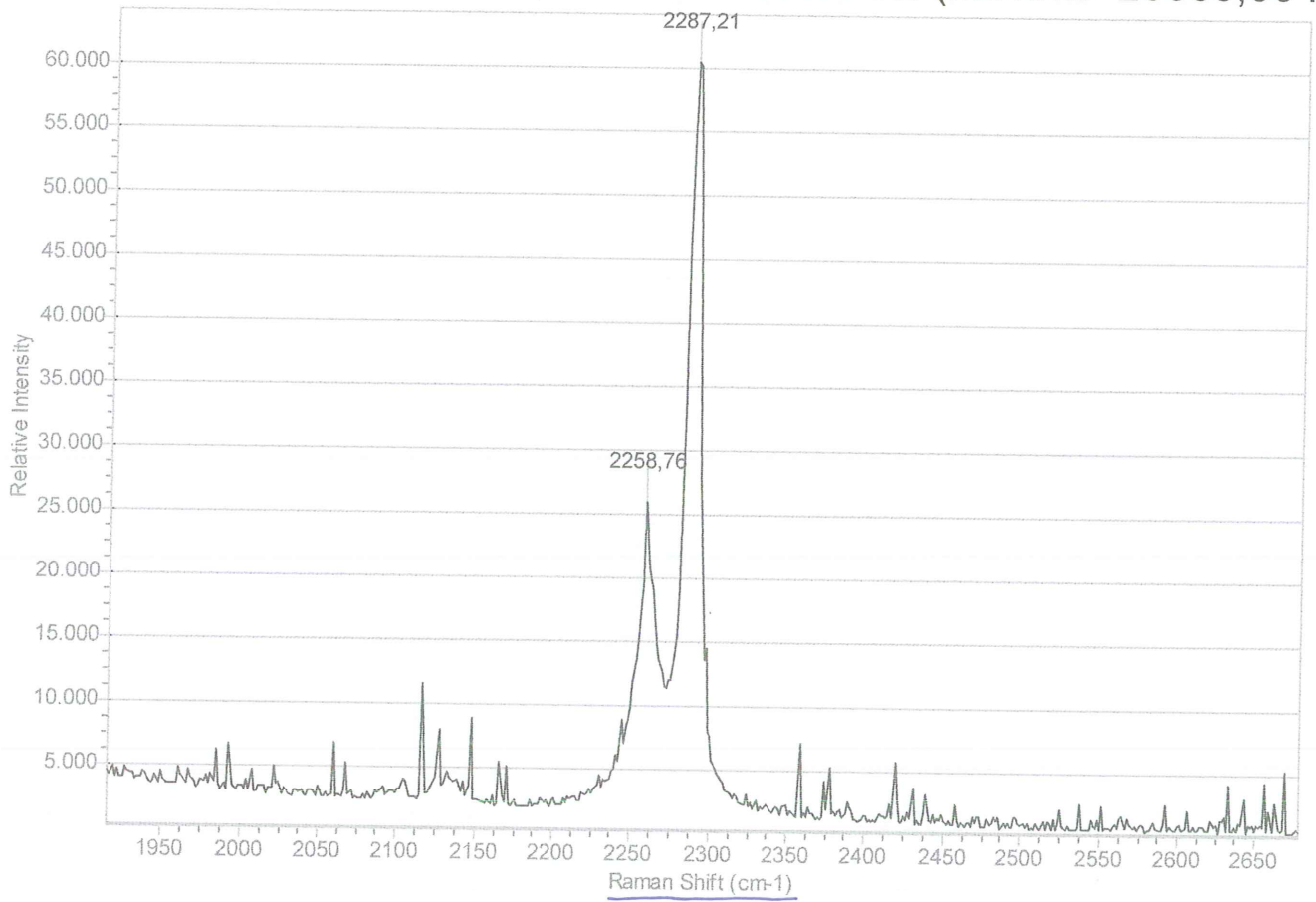
CO₂/2000/3/100% Raman, Dark Subtracted (Int. Time=2000,00 ms)



C6H6/60000/3/100% Raman, Dark Subtracted (Int.Time=60000,00 ms)



C6D6/20000/3/100% Raman, Dark Subtracted (Int.Time=20000,00 ms)



Auswertung

1)

$$\text{CO}_2: \text{linear} \rightarrow \bar{f} = 3N - 5 = 4$$

$$\text{CS}_2: \text{linear} \rightarrow \bar{f} = 3N - 5 = 4$$

$$\text{C}_6\text{H}_6: \text{nicht linear} \rightarrow \bar{f} = 3N - 6 = 30$$

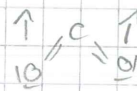
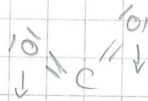
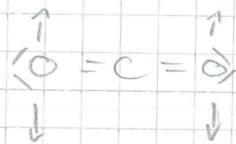
$$\text{C}_6\text{D}_6: \text{nicht linear} \rightarrow \bar{f} = 3N - 6 = 30$$

Anzahl der Schwingungs-
freiheitsgrade.

Schwingungsmoden:

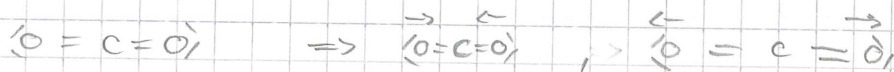
Sind für CS_2 und CO_2 identisch, da beide Moleküle linear sind und aus 3 Atomen bestehen. Die Moleküle besitzen jeweils 4 Schwingungsmoden:

- 2 Biegeschwingungen:



Die O-Atome schwingen nach oben/unten ~~und~~ ^{und} in die Blattebene hinein/~~hinaus~~.

- 1 Symmetrische Streckschwingung:



Das C-Atom im Mittelpunkt steht still und die O-Atome bewegen sich entweder beide ^{davon} ~~in~~ ~~den~~ Weg, oder beide auf darauf zu.

- 1 asymmetrische Streckschwingung:



Das C-Atom hat einen viel größeren Abstand zu einem O-Atom, als zum anderen.

Raman-aktiv / IR-aktiv?

Da die beiden Moleküle Inversionszentren besitzen, können die Schwingungen entweder IR- oder Raman-aktiv sein.

Bei den beiden Biegeschwingungen und der asymmetrischen Streckschwingung kommt es zu einer Verschiebung des Ladungsschwerpunktes und damit zu einer Änderung des Dipolmoments.

Diese Schwingungsmoden sind also IR-aktiv. Also ist nur die symmetrische Streckschwingung Raman-aktiv. ✓

2) siehe Ausdrücke

3) Am Beispiel des CS_2 : $\lambda_{\text{Laser}} = 784,7 \text{ nm}$

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{Laser}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Peak}}} \right) \cdot c$$

3. Peak bei $\lambda_3 = 827,16 \text{ nm}$

$$\Rightarrow \Delta\omega_3 = 654,2 \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\Delta\omega_{3, \text{Literatur}} = 653,8 \frac{1}{\text{cm}}$$

0,06% relative Abweichung

4. Peak bei $\lambda_4 = 836,87 \text{ nm}$

$$\Rightarrow \Delta\omega_4 = 794,4 \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\Delta\omega_{4, \text{Literatur}} = 802,4 \frac{1}{\text{cm}}$$

-1,00% relative Abweichung

Der 1. Peak liegt bei $\lambda_1 = 784,7 \text{ nm} = \lambda_{\text{Laser}}$ und ist der Rest, der durch den Doppelmonochromator noch durchgelesen wird.

Der Raman-Stift beträgt logischerweise 0 (Rayleigh-Strahlung).

Der 2. Peak kommt durch das restliche Spektrum des Lasers zustande, das der Doppelmonochromator nicht herausfiltert. ✓

4) Spektrallinien des CO_2 -Moleküls:

$\bar{\nu}_+$ beobachten wir bei $1378,19 \frac{1}{\text{cm}}$.

Diese Spektrallinie ordnen wir der symmetrischen Streckenschwingung zu. Das ist die einzige Schwingung, die Raman-aktiv ist. Skizze und Beschreibung, siehe 1).

$\bar{\nu}_-$ beobachten wir bei $1272,01 \frac{1}{\text{cm}}$.

Dieser Peak des Emissionsspektrums und damit auch der Wellenzahl kommt durch die Fermi-Resonanz zustande. Dort gibt es eine

Kopplung zwischen dem ersten Oberen der Biegeschwingung

bei $\bar{\nu} = 2 \cdot \bar{\nu}_2 = 2 \cdot 659,3 \frac{1}{\text{cm}} = 1318,6 \frac{1}{\text{cm}}$ und der symmetrischen Streckenschwingung bei $1384,6 \frac{1}{\text{cm}}$ (hier wurde mit den Literaturwerten gerechnet).

Die anderen Peaks (abgesehen von denen, die durch unseren Filter entstehen) kommen wahrscheinlich durch Verunreinigungen unserer Probe. Obwohl wir an einer Drehrante des Trocheneis gemessen haben, ist nicht auszuschließen, dass sich dort bereits Wasser aus der Luft angelegt hat. ✓

Spektrallinien des CS_2 -Moleküls

$\bar{\nu}_+$ beobachten wir bei $649,47 \frac{1}{\text{cm}}$. Diese Spektrallinie ordnen wir ebenfalls der symmetrischen Streckenschwingung zu, da sie die einzige Raman-aktive Schwingung von CS_2 ist. Skizze siehe 1).

$\bar{\nu}_-$ beobachten wir bei $789,70 \frac{1}{\text{cm}}$ und kommt wie bei CO_2 durch Fermi-Resonanz zustande.

Der Peak bei $126,34 \frac{1}{\text{cm}}$ kommt durch den Laser, bzw. durch den Filter zustande, der ab da nicht mehr die Rayleigh-Strahlung filtert. ✓

5)

Durch Umformen der Formel lässt sich die Kraftkonstante berechnen:

$$\Delta E = \cancel{k} \cdot C \cdot \tilde{\nu} = \cancel{k} \cdot f \quad \text{mit} \quad f = \frac{\omega}{2\pi} \quad \text{und} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

↑
Raman-Shift

↑
beim harmonischen Oszillator

$$\Leftrightarrow C \cdot \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Leftrightarrow k = (C \cdot \tilde{\nu} \cdot 2\pi)^2 \mu$$

☞ Dieses k entspricht der Federkonstante zweier in Reihe geschalteten Federn. Die Kraft einer Feder/Bindung erhält man entsprechend:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (k_1 = k_2 \text{ in unserem Fall})$$

$$\Rightarrow k_1 = 2k \cong \text{Kraftkonstante einer Doppel-Bindung}$$

C=O Bindung:

Da das C-Atom bei der Schwingung keine Rolle spielt, ergibt sich die

$$\text{reduzierte Masse: } \mu = \frac{m(\text{O}) \cdot m(\text{O})}{m(\text{O}) + m(\text{O})} = \frac{m(\text{O})}{2} = 8 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$C = 3 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{s}}$$

$$\tilde{\nu} = 1378,87 \frac{1}{\text{cm}}$$

\Rightarrow eingesetzt in obige Formel ergibt sich für die Kraftkonstante:

$$k_1 = k_2 = 1794,0 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \checkmark$$

C-S Bindung:

$$\mu = \frac{m(\text{S}) \cdot m(\text{S})}{m(\text{S}) + m(\text{S})} = \frac{m(\text{S})}{2} = 16,03 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu} = 649,47 \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\Rightarrow k_1 = k_2 = 797,6 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \checkmark$$

6) Die Linien der Atmungsschwingung verschieben sich, da D-~~Atome~~ schwerer als H-Atome ~~sind~~ und damit träger sind. Es wird mehr Energie benötigt um diese anzuregen. Die Energie ist mit der Frequenz und diese anti-proportional mit der Wellenzahl bzw. dem Raman-Stoff verknüpft, daher liegen die Linien der Atmungsschwingung bei C₂D₆ ~~be~~ weiter links, als die des C₂H₆.

Unsere gemessenen Raman-Verschiebungen:

$$\begin{array}{ll} \text{C}_2\text{H}_6: \bar{\nu}_1 = 3052,5 \frac{1}{\text{cm}} & \text{C}_2\text{D}_6: \bar{\nu}_1 = 2258,8 \frac{1}{\text{cm}} \\ \bar{\nu}_2 = 3058,5 \frac{1}{\text{cm}} & \bar{\nu}_2 = 2287,2 \frac{1}{\text{cm}} \end{array}$$

Die Verhältnisse: $\frac{\bar{\nu}_{\text{H}_2}}{\bar{\nu}_{\text{D}_2}} = 1,35$ $\frac{\bar{\nu}_{\text{H}_2}}{\bar{\nu}_{\text{D}_2}} = 1,34$

Reduzierte Massen:

$$\text{C}_2\text{H}_6: \mu_{\text{H}} = \frac{m(\text{H}) \cdot m(\text{C})}{m(\text{H}) + m(\text{C})} = 0,923 \quad \text{C}_2\text{D}_6: \mu_{\text{D}} = \frac{m(\text{D}) \cdot m(\text{C})}{m(\text{D}) + m(\text{C})} = 1,71$$

$\frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{D}}} = 0,540$ \Rightarrow durch vereinfachen kommt man auf:

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

\rightarrow durch Überlegung auf s. c.

Das entspricht ziemlich genau dem Verhältnis in dem die Linien der Atmungsschwingungen der beiden Moleküle verschoben werden. ^{Sie} ~~es~~ hängt also direkt mit der reduzierten Masse zusammen. ✓

$$\frac{\Delta E_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\Delta E_{\text{C}_2\text{D}_6}} = \frac{2\pi h c \bar{\nu}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{2\pi h c \bar{\nu}_{\text{C}_2\text{D}_6}} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta E_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\Delta E_{\text{C}_2\text{D}_6}} = \frac{\frac{1}{2} \omega_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\frac{1}{2} \omega_{\text{C}_2\text{D}_6}} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_6}}}}{\sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{C}_2\text{D}_6}}}}$$

k bleibt gleich aufgrund nahezu identischer elektronischer Verhältnisse

$$\Rightarrow \frac{\Delta E_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\Delta E_{\text{C}_2\text{D}_6}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{C}_2\text{D}_6}}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_6}}}$$

Fehleranalyse

Die gute Genauigkeit unserer Messwerte (relative Abweichung bei CS_2 zu den Literaturwerten $\leq 1\%$) lässt darauf schließen, dass wir keine groben systematischen Fehler bei unserem Versuch haben.

Mögliche Fehlerquellen sind jedoch eine verschmutzte Linse des Lasers oder Staubpartikel und Fingerabdrücke auf den Köpfen unserer Proben. Auch eine nicht korrekt sitzende Abdeckhaube des Probenraums kann wegen eindringendem Umgebungslicht die Messergebnisse beeinflussen. ✓

Quellen

- Literaturwerte stammen aus der Versuchsbeschreibung
- Gerd Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2005
- Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2001