

A 56 - Raman-Spektroskopie

Gruppe B 12

Jan Reiner

Constantin Kold

Durchführung: 21.6.10

Abgabe: 28.6.10

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UNDELEKTROCHEMIE DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE PRAKTIKUM FÜR ANFÄNGER TESTIERT AM: 30.06 ASSISTENT: <i>K. Reiner</i>

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637
TEL: 773-936-3000
WWW.CHICAGO.EDU

Grundlagen:

In der Spektroskopie allgemein beschäftigt man sich mit der Wechselwirkung zwischen einem oft untersuchten Stoff und elektromagnetischen Wellen.

Dies ermöglicht Aussagen über den Aufbau des jeweiligen Stoffes.

Raman-Spektroskopie:

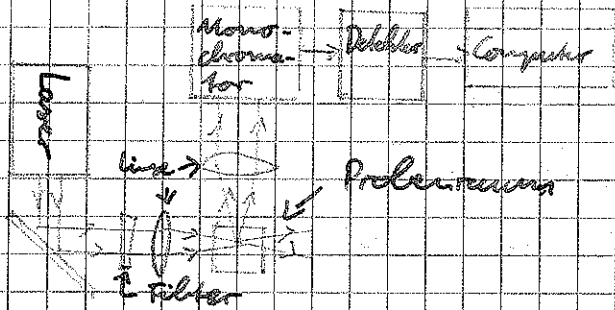
In Allgemein treten bei der Bestrahlung von Molekülen oder Kristallen mit Licht einer bestimmten Frequenz drei Effekte auf:

1. Durchdringung: Das Licht durchdringt nicht mit der Probe.
2. Rayleigh-Streuung: Das Licht wird elastisch in alle Raumrichtungen gestreut, wobei die Frequenz dabei gleich bleibt.
3. Raman-Streuung: Unelastische Streuung, bei der sich die Austrittsfrequenz des Lichtes von der Eintrittsfrequenz unterscheidet. Hierbei wird dem Molekül oder Kristall entweder Energie zugeführt, oder entzogen.

Die Intensität der Raman-Streuung ist im Vergleich zur Rayleigh-Streuung allerdings in hohen Stoffmengen geringer. Bei Energiezufuhr spricht man vom Stokes- sowie vom Anti-Stokes-Streuung. Der Stokes-Anteil ist deutlich größer, da sich - wenn man nicht gerade bei sehr hohen Temperaturen befindet - die Meisten Moleküle oder Kristalle im energetischen Grundzustand befinden, aber nicht auf ein höheres Energieniveau gebracht werden können.

Eine Schwingung ist Ramanaktiv, wenn sie nicht wie in der IR-Spektroskopie das Dipolmoment, sondern die Polarisation des Stoffes während der Schwingung variiert.

Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers:



Der Monochromator vor dem Detektor filtert Wellenlängen in der Nähe der des Lasers, um die Ramanstreuung zu filtern.

Anstelle dieses 90° -Aufbaus gibt es noch den 180° -Aufbau, bei dem das gestreute Licht in der Richtung aus der Bestrahlung wurde detektiert wird.

Aufbau und Durchführung

Es wurde ein 180° -Aufbau verwendet. Dieser konnte wahlweise in eine Küvettenhalterung eingebaut werden, oder mit einem Hochdruckhalter an der Linse platziert zur Untersuchung direkt an einem Festkörper verwendet werden.

Zunächst wurde mit der abgedunkelten Küvettenhalterung diese Probe durch eine Dunkelmessung durchgeführt, dann nacheinander Küvetten mit flüchtigem CO_2 und C_6H_6 eingesetzt und die jeweiligen Spektren gemessen. Das Spektrum von CO_2 wurde mit Hilfe des Hochdruckhalters direkt an Trochensis gemessen, wobei zunächst die obere Schicht des Trochensis an der Stelle, an der gemessen wurde, abgekratzt wurde. C_6D_6 wurde nicht untersucht, stattdessen wurde ein zuvor gemessenes Spektrum zur Verfügung gestellt.

Auswertung

1) C_6H_6 und C_6D_6 besitzen als nicht-lineare Moleküle

$3n - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade, also $3 \cdot 12 - 6 = 30$.

CO_2 und CS_2 besitzen als lineare Moleküle

$3n - 5$, d.h. $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Die möglichen Schwingungsmoden sind:

1. Symmetrische Streckerschwingung:



2. Anti-symmetrische Streckerschwingung:



3. Biegeschwingung:



4. Die Biegeschwingung orthogonal zur Molekülabse, welche separat gezeigt wird.

2., 3. und 4. sind IR-aktiv (Dipolmoment ändert sich offensichtlich), nur die symmetrische Streckerschwingung verändert die Polarisierbarkeit und ist somit Raman-aktiv.

2,3) 4. Anhang

Vergleich mit Literatur:

Schwingung	Wavenumber [cm^{-1}]	Intensity Prozent/Literaturwert	
CO_2 :	$\nu_1 = \nu_2$	1378,73	0,42%
	ν_2	-	-
	ν_3	1270,12	0,25%
CS_2 :	$\nu_1 = \nu_4$	645,16	1,3%
	ν_2	333,20	0,69%
	ν_3	783,70	1,6%
C_6H_6 :	1.	595,69	1,0%
	2.	843,88	0,60%
	3.	986,84	0,52%
	4.	1120,47	0,64%
	5.	1572,78	0,27%
	6.	1599,21	0,42%
	7.	3045,32	0,0%
	3058,53	0,080%	

(Nachkommastelle verschluckt)

C_6D_6	1.	574	0,52%
	2.	658	0,45%
	3.	862	0,59%
	4.	940	0,53%
	5.	1548	0,77%
	6.	2263	0,82%
	7.	2289	0,43%

⇒ Die Abweichung zum Literaturwert ist recht klein. Berücksichtigt man, dass der Messwert generell (abgesehen von der 6. Schwingung C_6H_6/C_6D_6) unter dem Literaturwert liegt, so könnte man eine mittlere Abweichung bestimmen und dies auf ~~gekennzeichnete~~ von unbenannten Stoffen aufschreiben, wenn man keine Literaturwerte zum Vergleich hat. So kann man den offensichtlichen systematischen Fehler der Messung minimieren.

4) 5. Aufgabe

Die beiden Peaks der Ramanverschiebung sind also genau einem \downarrow Fall von 1, die symmetrische Streckverschiebung, im Falle von 2. handelt es sich um den ersten Order der Brechverschiebung, welche in Fermi-Resonanz mit der symmetrischen Streckverschiebung tritt und deshalb im Raman-Spektrum als deutlicher Peak zur identifizieren ist.

5) Beim harmonischen Oszillator gilt:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\bar{\nu} = \sqrt{\frac{k}{m}} \Leftrightarrow k = (2\pi c\bar{\nu})^2 \cdot m,$$

wobei hier für m die Masse eines Sauerstoff-Atoms

Schweblatoneingeworfen werden muss, da jeweils ein Sauerstoffatom an einer Bindung schwingt, das C-Atom bleibt in Ruhe.

$$\Rightarrow k_{C-S} = 308,67 \frac{N}{m} \quad (\text{mit Literaturwert: } k_{C-S} = 333,17 \frac{N}{m})$$

$$\Rightarrow k_{C=O} = 1791,47 \frac{N}{m} \quad (\text{mit Literaturwert: } k_{C=O} = 1806,60 \frac{N}{m})$$

Als relativer Fehler ergeben sich für k_{C-S} also 2,6%,

für $k_{C=O}$ 0,6%.

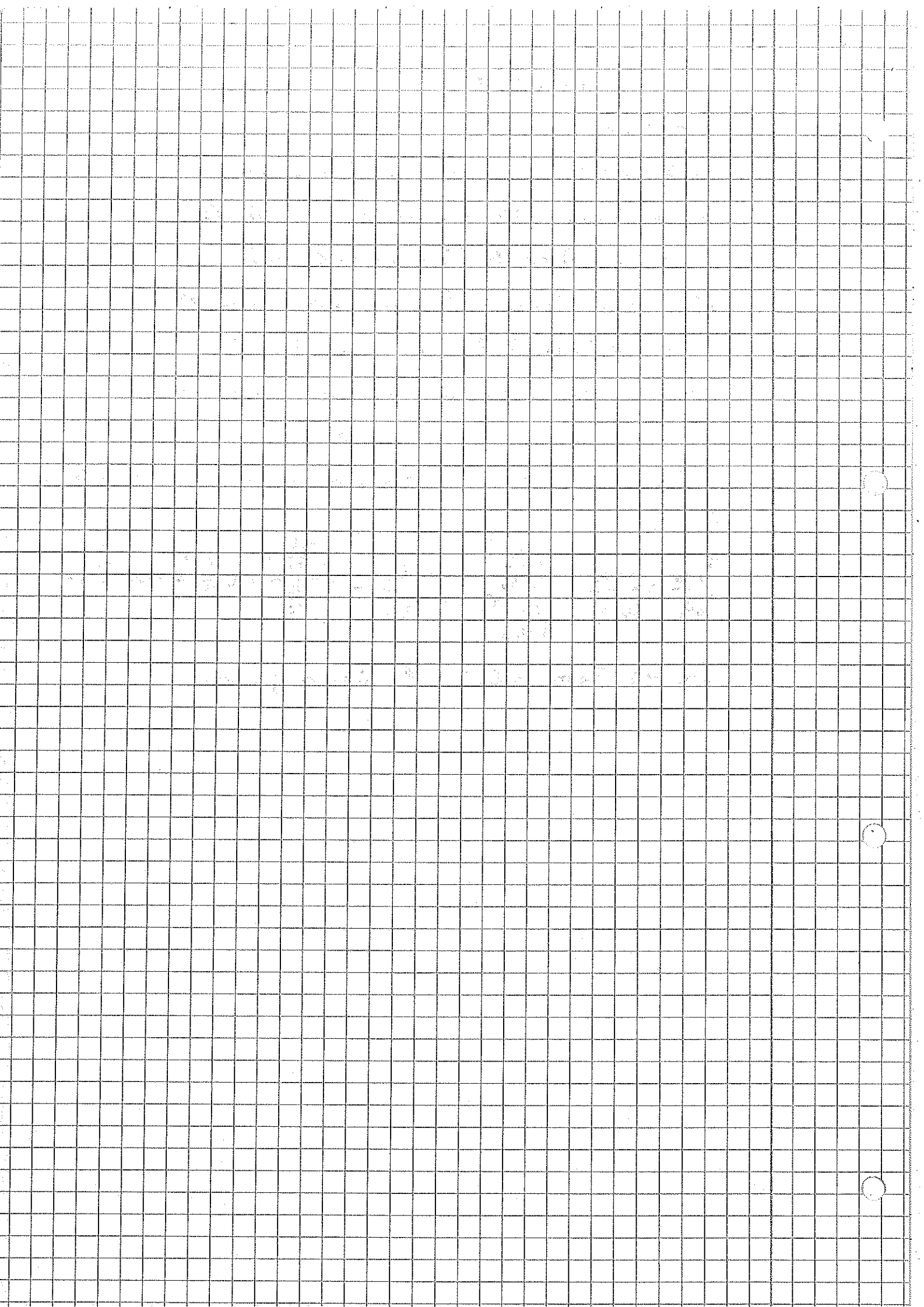
b) Wir erhalten zunächst aus dem Verhältnis der
 Lithiumwerte: $\frac{3061}{2232} \approx 1,34$

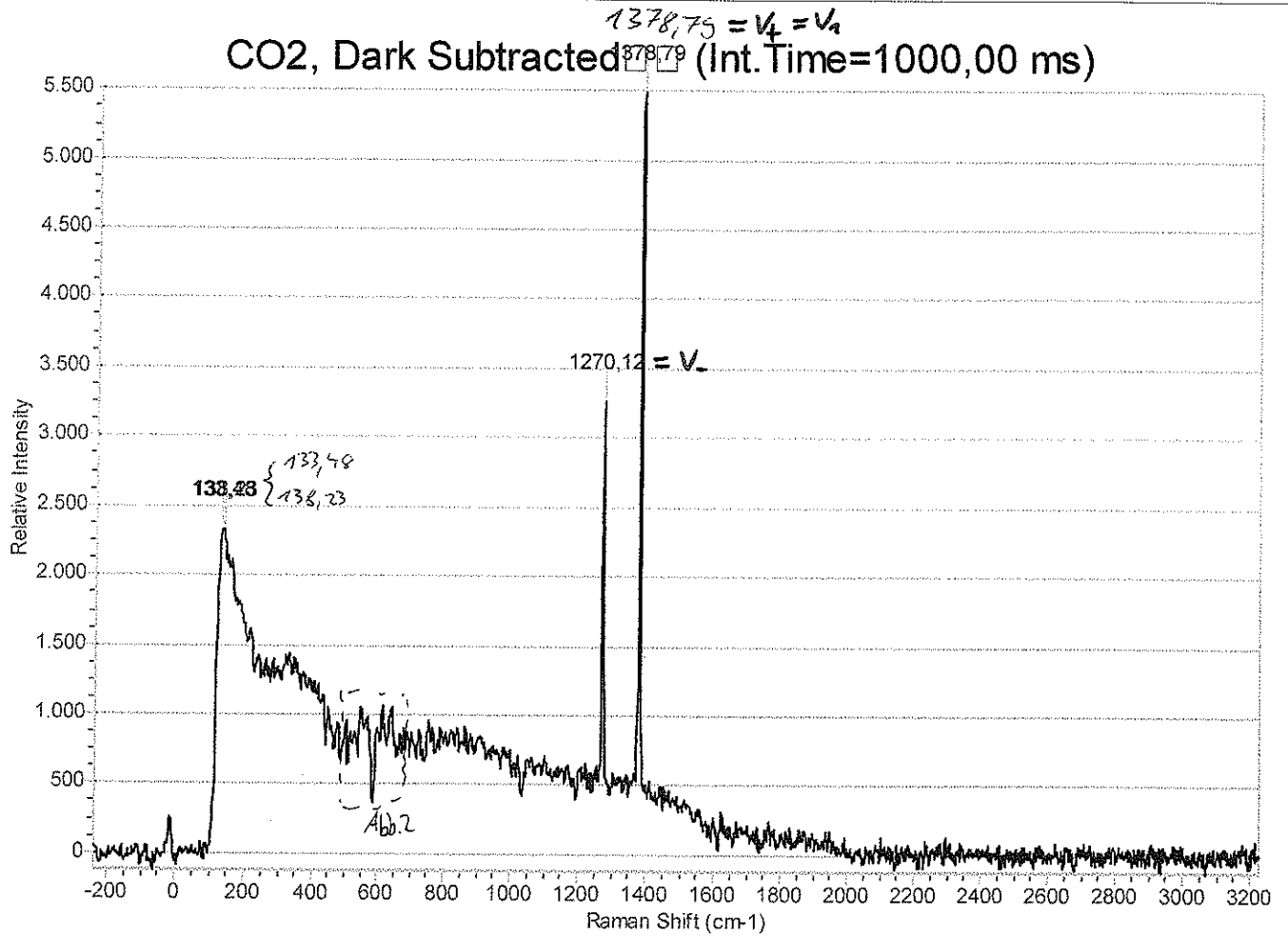
Theoretische Werte:

Die H- bzw. D-Atome dehnen sich bei der
 Mennschwingung weiter auseinander, wie der Ring der
 C-Atome. Deshalb liegt der Unterschied in
 einer verschiedenen Schwingung zwischen je einem
 C- und einem H- bzw. D-Atom. Da die
 Kraftkonstante der Bindung gleich ist, muss
 der Unterschied also in der verschiedenen
 reduzierten Masse von zwei D-Atomen bzw. C- und 6-Atomen
 liegen:

$$\frac{\bar{v}_{\text{C-H}}}{\bar{v}_{\text{C-D}}} = \frac{\omega_{\text{C-H}}}{\omega_{\text{C-D}}} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CH}}}}}{\sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CD}}}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}}}} = \sqrt{\frac{\frac{12}{12+1}}{\frac{12}{12+13}}} = \sqrt{\frac{13}{2}} \approx 1,36 \quad \left(\frac{13}{2} \approx 1,34 \right)$$

d.h. die Theorie scheint konsistent zu sein





THE HISTORY OF THE UNITED STATES

The history of the United States is a complex and multifaceted story that spans centuries. It begins with the early Native American civilizations, such as the Mayans, Aztecs, and Incas, who developed advanced societies in Central and South America. In North America, the Iroquois Confederacy and other tribal nations established their own forms of governance and social organization.

The arrival of European explorers in the late 15th and early 16th centuries marked the beginning of a new chapter in the history of the continent. Christopher Columbus's voyage in 1492 opened the way for Spanish colonization, while other explorers like John Cabot and Vasco da Gama paved the way for British and Portuguese interests. The establishment of permanent European settlements led to the gradual expansion of the continent.

The American Revolution (1775-1783) was a pivotal moment in the nation's history, as the thirteen colonies declared their independence from Great Britain. The signing of the Declaration of Independence in 1776 and the subsequent drafting of the U.S. Constitution in 1787 laid the foundation for the new nation. The early years of the republic were marked by challenges, including the War of 1812 and the struggle for westward expansion.

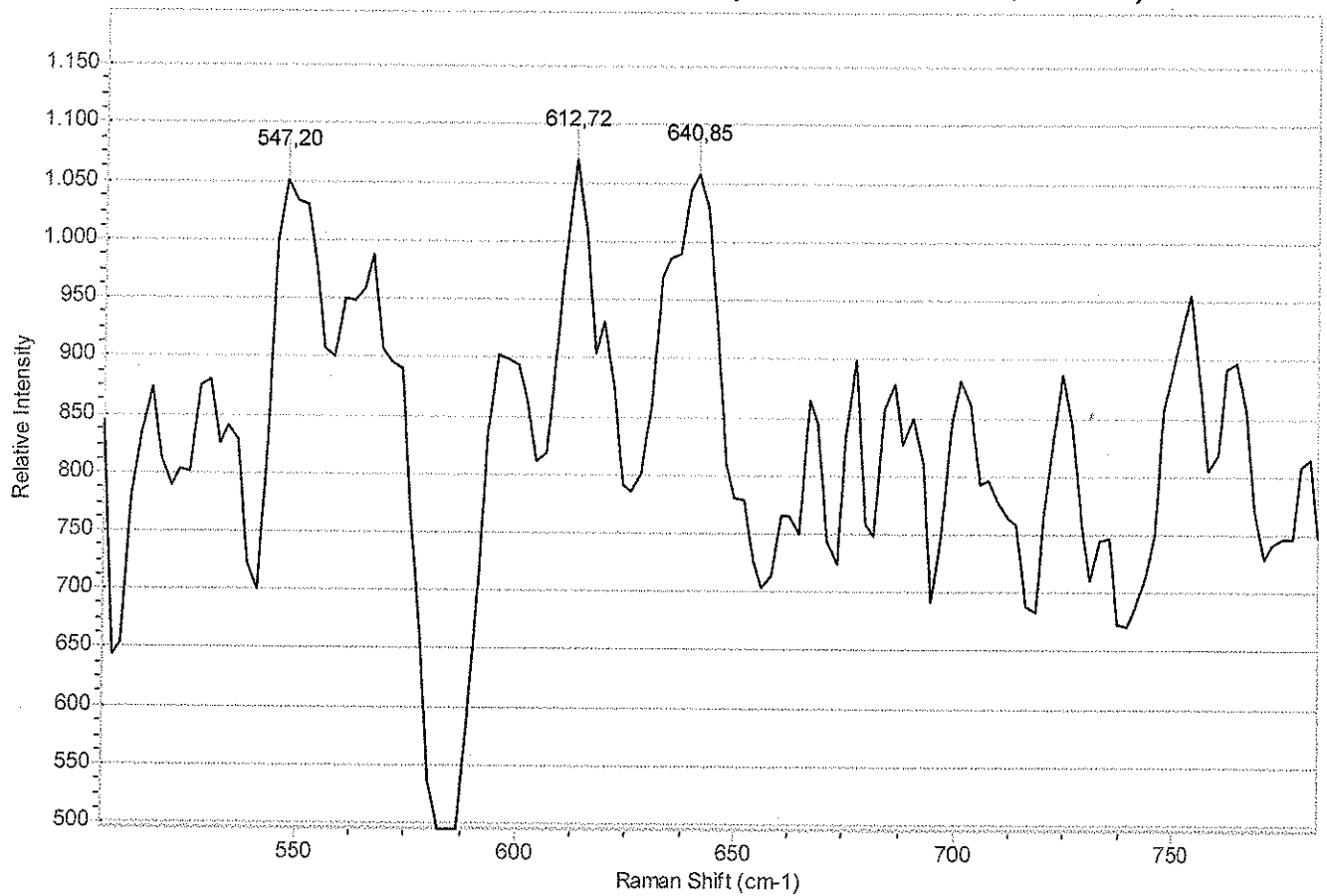
The mid-19th century was a period of rapid growth and change. The discovery of gold in California in 1848 led to a massive influx of settlers, while the invention of the steam locomotive revolutionized transportation. The Civil War (1861-1865) was a defining event, as the Union fought to preserve itself against the secession of Southern states. The war resulted in the abolition of slavery and the passage of the Reconstruction Amendments, which reshaped the nation's legal and political landscape.

The late 19th and early 20th centuries saw the rise of industrialization and the emergence of a powerful middle class. The Progressive Era (1890s-1920s) was a period of reform, as leaders like Theodore Roosevelt and Woodrow Wilson sought to address the social and economic challenges of the industrial revolution. The United States emerged as a global superpower after World War II, playing a central role in the Cold War and the space race.

The latter half of the 20th century was characterized by significant social and cultural changes. The Civil Rights Movement, led by figures like Martin Luther King Jr., fought for equality and justice for African Americans. The Vietnam War and the Watergate scandal were major events that shaped the nation's political and social fabric. The end of the Cold War and the rise of globalization have led to a new era of international cooperation and challenges.

The history of the United States is a testament to the resilience and ingenuity of its people. It is a story of exploration, discovery, and the pursuit of a better life. As the nation continues to evolve, its history remains a source of inspiration and guidance for future generations.

CO₂, Dark Subtracted (Int. Time=1000,00 ms)



=> Die Biegeschwangung ν_2 produziert unregelmaigkeit im Spektrum, kann aber wegen zu groen Rauschen nicht genau bestimmt werden.

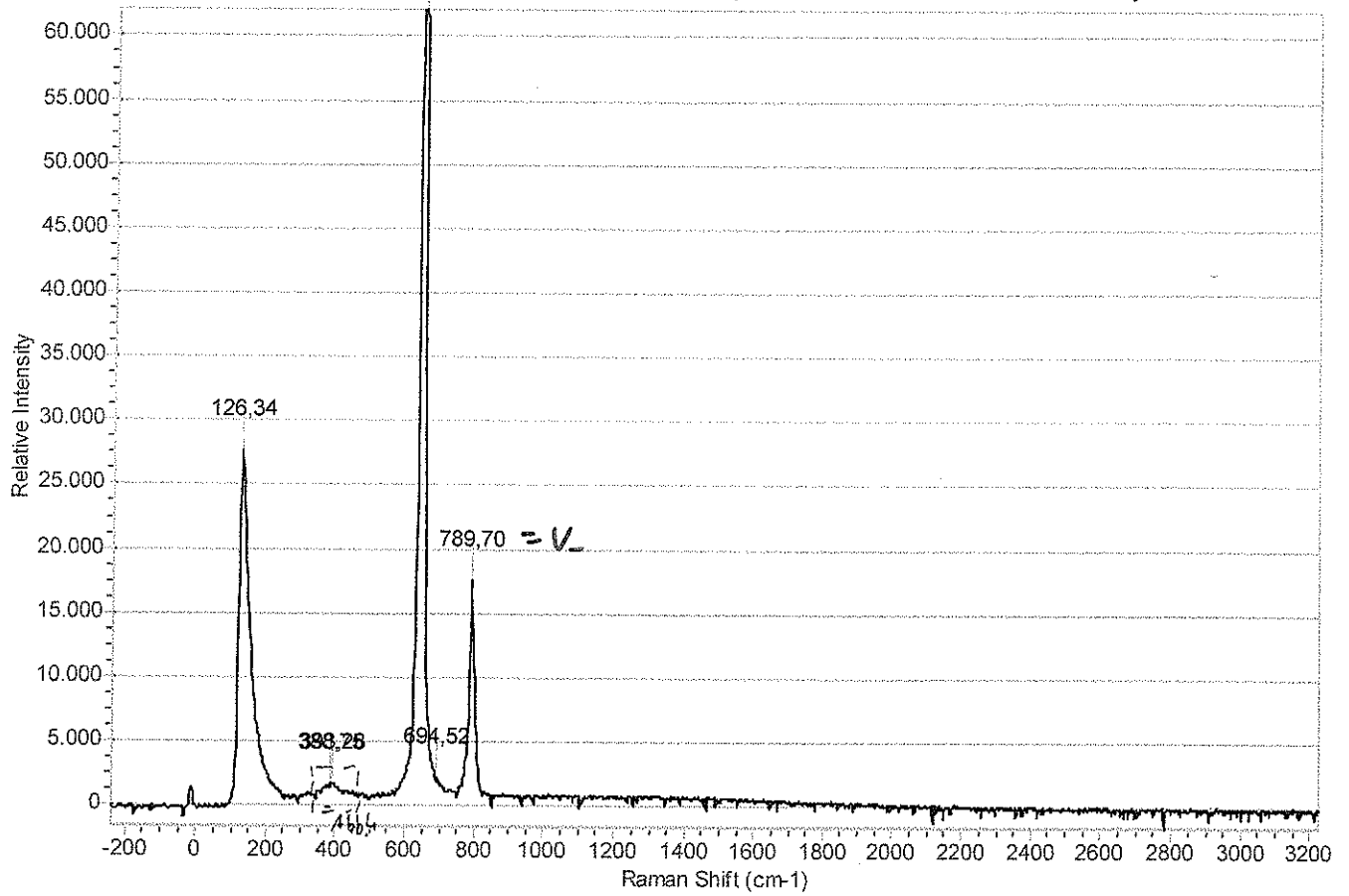
THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 354

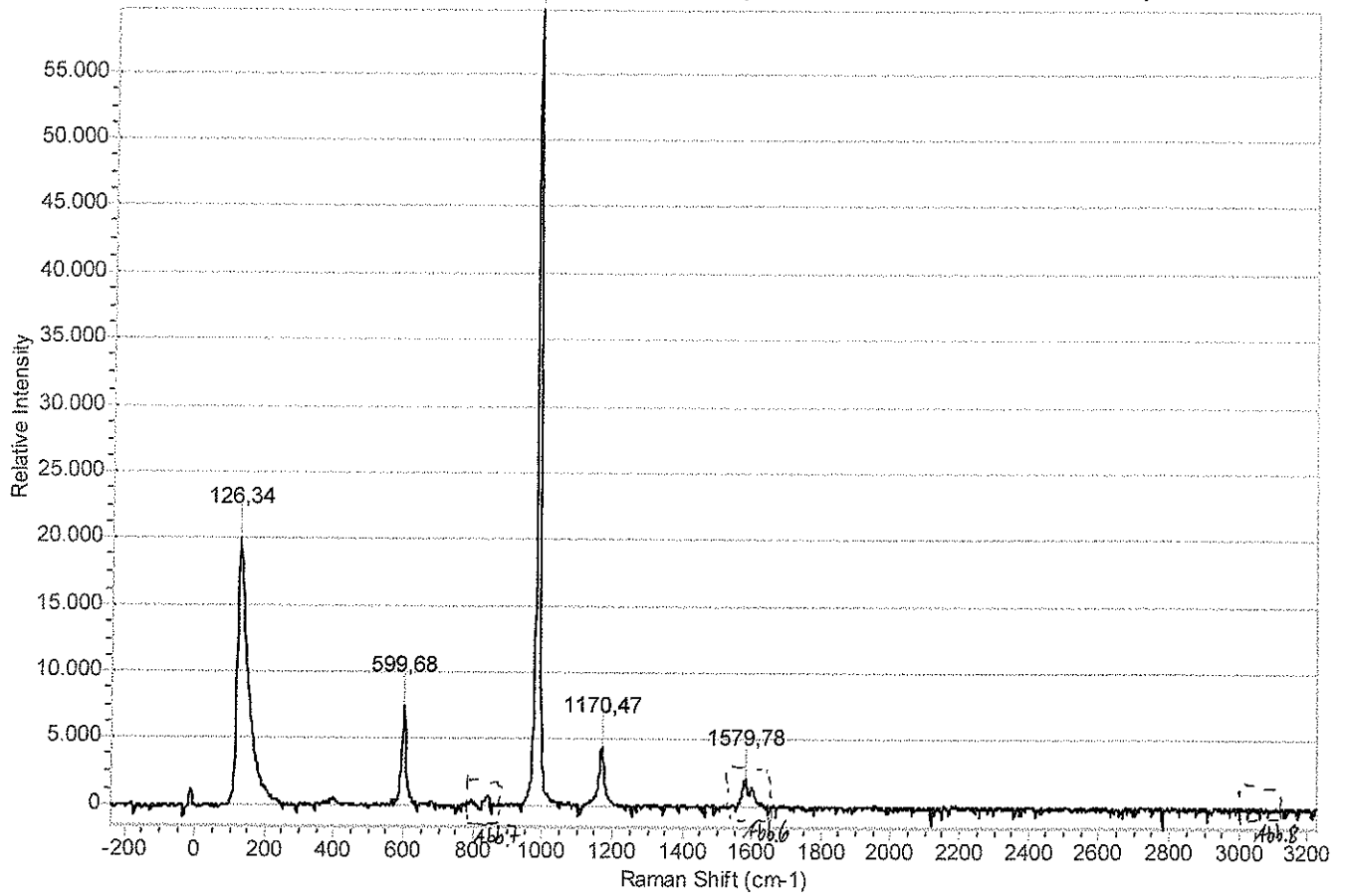
LECTURE 1

645,16 = $V_2 = V_1$
CS₂, Dark Subtracted (Int. Time=1000,00 ms)



CS₂, Dark Subtracted □ □ (Int. Time=1000,00 ms)

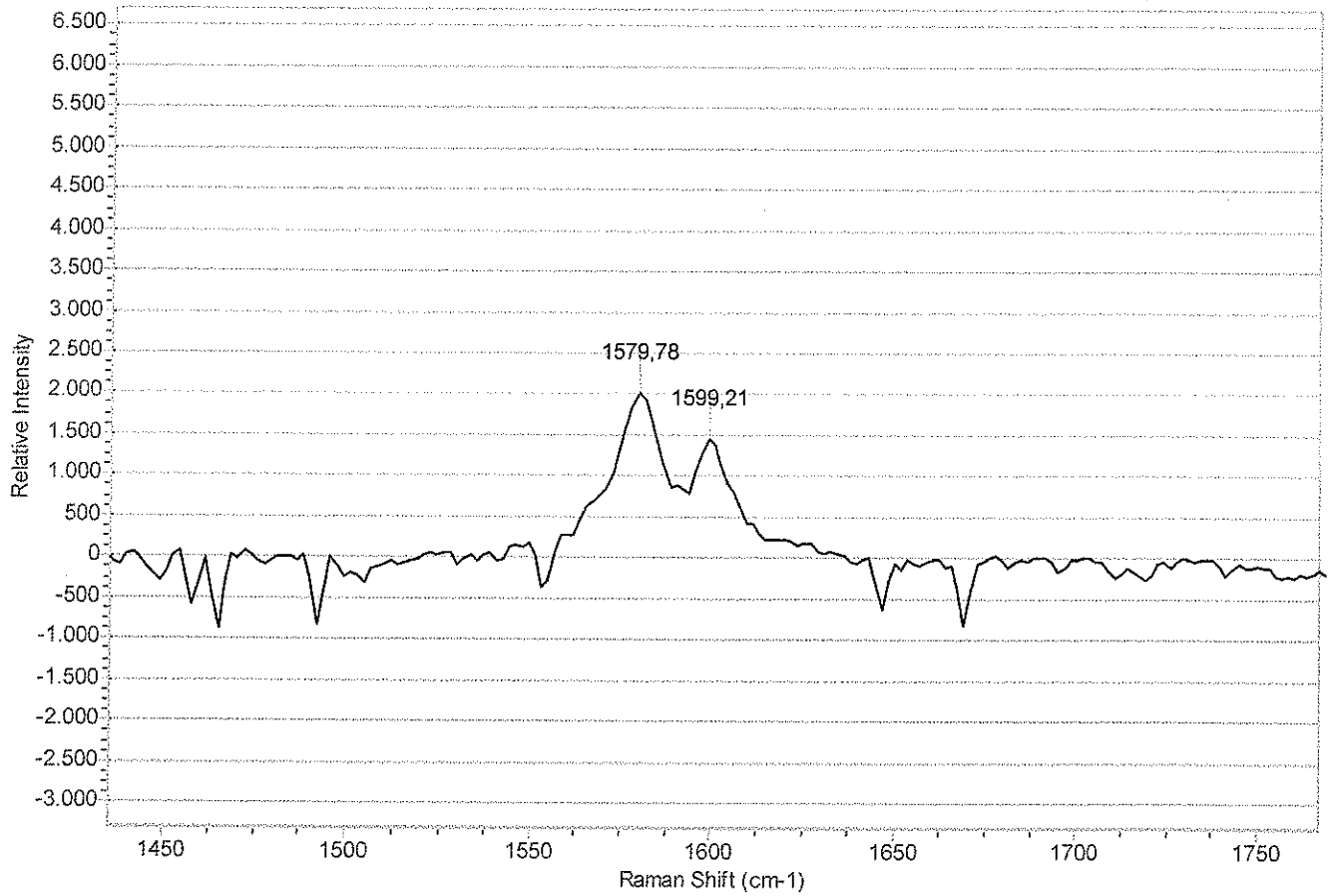
986.84
1579.78
C6H6, Dark Subtracted (Int. Time=1000,00 ms)



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

C6H6, Dark Subtracted (Int. Time=1000,00 ms)



THE HISTORY OF THE UNITED STATES



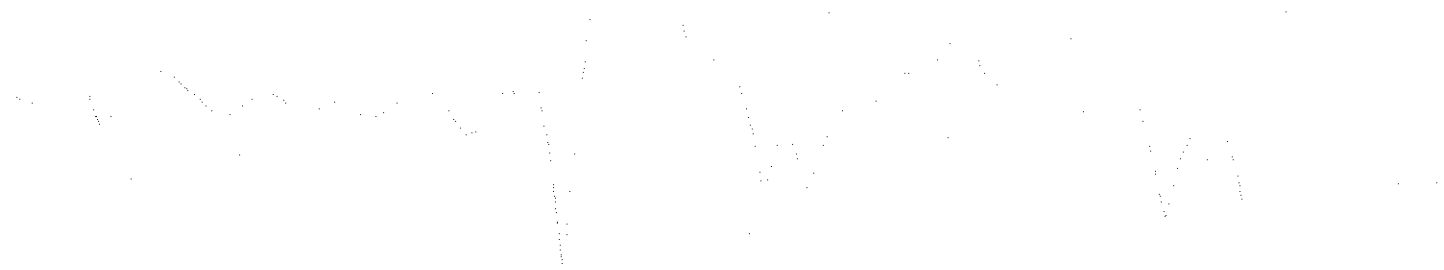
C6H6, Dark Subtracted (Int. Time=1000,00 ms)



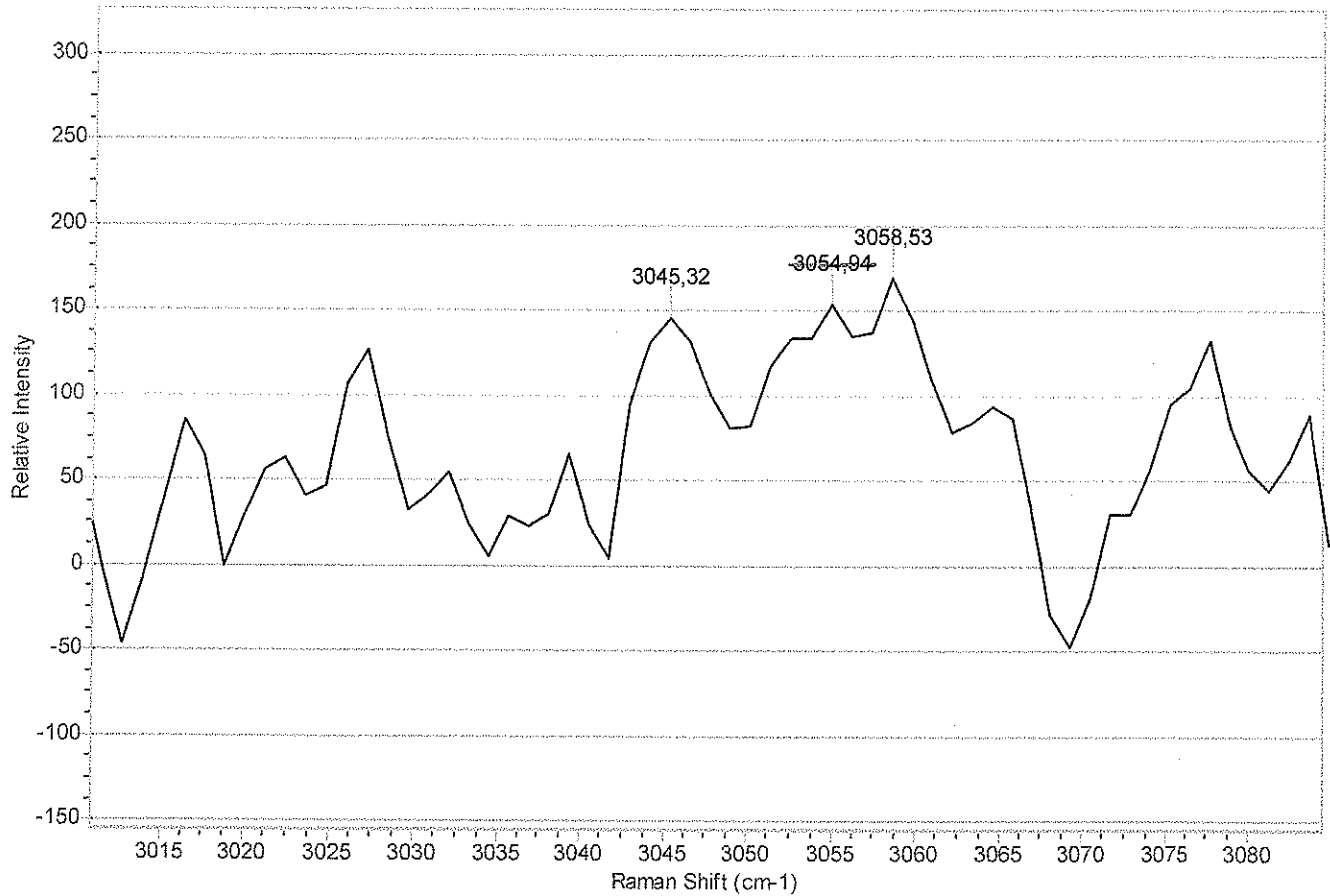
Abb. 7

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. The second part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.



C6H6, Dark Subtracted (Int. Time=1500,00 ms)



⇒ Die beiden Schwingungen höchste Wellenzahl konnten zwar gefunden werden, aber eher deshalb, weil man das Ergebnis schon kannte.

1948-1949



1948

BWS415-785S, Dark Subtracted (Int. Time=10000,00 ms)

