

Praktikumsskript für das Physikalisch-Chemische-Grundpraktikum: Raman- und IR-Spektroskopie von Hexen-Isomeren

I Ziel des Versuchs

In diesem Versuch sollen, grundlegende Kenntnisse in der Analyse von Raman- und IR-Spektren vermittelt werden, einschließlich der Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf Molekülstruktur und Isomerie. Das Ziel ist die Identifizierung einer unbekannten Probe durch Kontrollmessungen an Referenzsubstanzen.

II Einleitung:

Der vorliegende Versuch zielt darauf ab, Studierenden im Grundstudium einen Einblick in die fortgeschrittenen Methoden der physikalischen Chemie zu geben. Im Fokus steht die Analyse von Raman- und IR-Spektren unter Zuhilfenahme von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-berechneten Schwingungsspektren. Konkret werden dabei verschiedene Isomere von Hexen und Hexin untersucht, darunter *cis*- und *trans*-Isomere mit Doppelbindungen an unterschiedlichen Positionen.

Die erste verwendete Methode ist die Raman-Spektroskopie, welche auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen basiert. Durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ändern sich die Energie der Moleküle, was zu charakteristischen Signalen führt, welche in Spektren dargestellt werden können. Bei einem Spektrum wird die Intensität eines Signales gegen die Energie (in der Spektroskopie meist gegen die Wellenzahl) der Schwingung aufgetragen. Somit bieten Raman-Spektren Informationen über molekulare Schwingungen und besitzen eine hohe Spezifität bei der Identifizierung von Verbindungen.

Die zweite verwendete Methode ist die Infrarot- (IR)-Spektroskopie; sie beruht auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch Moleküle. Jede Bindung absorbiert Licht bei spezifischen Wellenlängen, was es ermöglicht, funktionelle Gruppen in einem Molekül zu identifizieren.

Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine quantenmechanische Methode zur Berechnung von z.B. Schwingungsspektren von Molekülen. Mit Hilfe von DFT-Methoden ist es möglich Spektren zu simulieren. In diesem Versuch erhalten die Studierenden bereits im Vorfeld simulierte Spektren, welche zur Interpretation der Messdaten genutzt werden. ANMERKUNG: Für das Antestat wird nur das Prinzip, jedoch nicht die quantenmechanische Herleitung benötigt.

III. Benötigte theoretische Grundlagen zur Durchführung des Versuchs

Für das Verständnis und die Durchführung dieses Versuchs sind folgende theoretische Konzepte von entscheidender Bedeutung:

Für das Antestat benötigte Konzepte/Begriffe: Schwingungen, harmonischer Oszillator, Licht (monochromatisch, kohärent), Rayleigh-Streuung, Stokes- und anti-Stokes-Streuung, IR-Absorption, Grundzustand, angeregter Vibrationszustand, virtueller Zustand, Energiediagramm, Kraftkonstante einer Schwingung.

Molekulare Schwingungen: Die Kenntnis der Grundprinzipien der molekularen Schwingungen, einschließlich der Art der Schwingung (Streckung & Biegung), wird für die Interpretation von Raman- und IR-Spektren benötigt.

Raman- vs. IR-Spektroskopie

Auswahlregeln: In der Quantenmechanik beschreiben die Auswahlregeln, ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen eines Systems (wie etwa der Atomhülle, dem Atomkern oder einem Schwingungszustand) durch die Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung stattfinden kann. Die Auswahlregeln für Raman-Streuung und welche Schwingungen laut Gruppentheorie erlaubt und aktiv sind lauten:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad \text{Änderung der Polarisierbarkeit beim Durchlaufen der GGW-Lage}$$

Hierbei steht $\partial \alpha$ für die Änderung der Polarisierbarkeit während der Molekülschwingung. Eine Raman-aktive Schwingung ist also eine, die eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls verursacht (Konzept an einem einfachen Molekül wie Kohlenstoffdioxid erläutern).

Bei der klassischen Beschreibung des Streuprozesses wird in einem Molekül durch das elektrische Feld \vec{E} des Lasers ein Dipolmoment μ induziert. Durch die Stoffkonstante der Polarisierbarkeit α kann folgender Zusammenhang zwischen den Größen aufgestellt werden:

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

Die Auswahlregeln für Infrarotspektroskopie (IR) bestimmen, welche Molekülschwingungen IR-aktiv sind, das heißt, welche Schwingungen zu einer beobachtbaren Absorption von Infrarotstrahlung führen. Die grundlegende Auswahlregel für IR-Aktivität lautet:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad \text{Änderung des Dipolmoments beim Durchlaufen der GGW-Lage}$$

Hierbei steht $\partial \mu$ für die Änderung des Dipolmoments des Moleküls während der Schwingung. Eine IR-aktive Schwingung ist also eine, die eine Änderung des Dipolmoments des Moleküls bewirkt.

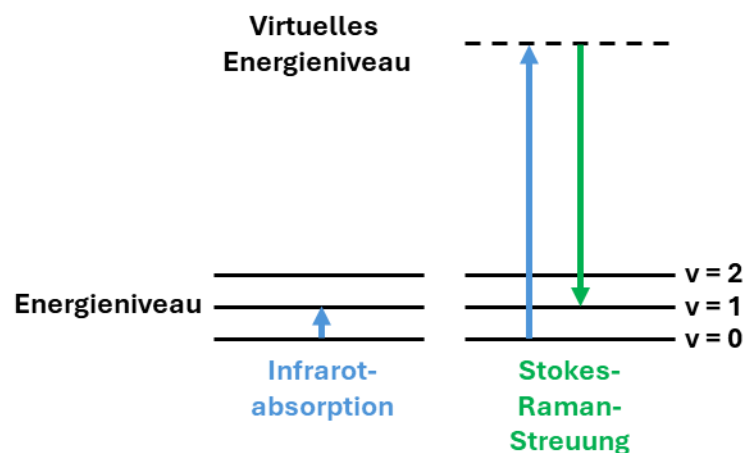


Abbildung 1: Schematische Darstellung der IR-Absorption und der Raman-Streuung.

Bandenpositionen: Welche Schwingungen haben eine höhere Kraftkonstante die C-C-Einfach- oder die C=C-Doppelschwingung und bei welcher Wellenzahl werden diese erwartet?

Isomerie: Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Isomeren, insbesondere *cis*- und *trans*-Isomeren von Hexenen und die Auswirkung der C≡C-Dreifachbindung bei Hexinen, ist wichtig, um die Auswirkungen der Molekülstruktur auf die Spektren zu verstehen.

IV. Versuchsbeschreibung und -durchführung

Aufnahme von Raman-Spektren:

1. Schalten Sie das Raman-Spektrometer gemeinsam mit dem Assistenten an. Drehen Sie die Laserleistung ein wenig auf, damit Sie den Laserstrahl auf einem Blatt Papier auf dem Mikroskop so gerade mit dem bloßen Auge sehen können.
2. Platzieren Sie das Probengefäß in den Laserstrahl und stellen Sie sicher, dass die Probe stabil positioniert ist. **Schließen Sie die Box bevor Sie die Laserleistung hochfahren.**
3. **Nehmen Sie drei Raman-Spektren von der ersten Probe auf**, wobei Sie die Messzeit und die Anzahl der Akquisitionen variieren, um ideale Messbedingungen herauszufinden. Erfassen Sie hierfür drei verschiedene Kombinationen von Messzeiten und Akquisitionen und vergleichen Sie bei der Auswertung den Einfluss der Variationen. Hinweis: Sie dürfen die Messzeit nicht zu lang wählen, da ansonsten **das Signal eine Intensität von über 65.000 Counts übersteigt und man dadurch den Detektor sättigt und ggf. beschädigen kann.** Starten Sie zunächst mit wenigen Sekunden Integrationszeit und extrapolieren Sie die geschätzte Zeit um die Hälfte der max. Zulässigen Counts im aufgenommenen Spektrum zu haben.
4. Führen Sie eine Kontrollmessung an einem Glasobjekt durch, um sicherzustellen, dass die Raman-Spektren tatsächlich von der Probe und nicht nur vom Gefäß stammen.

Aufnahme von IR-Spektren:

1. Stellen Sie sicher, dass die Absaugung oberhalb des IR-Spektrometers ordnungsgemäß funktioniert, um eine Entfernung der verflüchtigenden Substanzen zu gewährleisten.
2. Sie erhalten 1-2 ausgewählte Substanzen vom Assistenten für die Aufnahme der IR-Spektren. Die erste Messung wird mit dem Assistenten durchgeführt. Platzieren Sie dafür die Proben auf dem ATR-Kristall des IR-Spektrometers und nehmen dann die IR-Spektren auf.
3. Nehmen Sie drei IR-Spektren der Probe auf, wobei Sie die Anzahl der Akquisitionen im Bereich zwischen 1 und 64 variieren.

Vergleich der Raman- und IR-Spektren mit simulierten Schwingungsspektren:

1. Vergleichen Sie die experimentellen Spektren mit den simulierten Schwingungsspektren, die mithilfe von GaussView berechnet wurden.
2. Analysieren Sie anhand der simulierten Molekülschwingungen bei einem *cis-trans*-Hexenpaar, welche Banden sich im Spektrum unterscheiden und um welche Art von Schwingungen es sich dabei handelt.
3. Diskutieren Sie die Ursachen, warum die experimentellen und simulierten Spektren Unterschiede aufweisen und welche dies sind.

V. Auswertung nach dem Versuchstag

Analyse der aufgenommenen Raman-Spektren:

- Für dominante/starke Raman-Banden: Zuordnung mit Angabe des Schwingungstyps
- Überprüfung der Qualität der aufgenommenen Spektren, hinsichtlich Signal-Rausch-Verhältnis und Bandenintensitäten
- Vergleich der Raman-Spektren für verschiedene Messparameter (Messzeiten, Anzahl der Akquisitionen) und Bewertung ihres Einflusses auf die Spektren

Analyse der aufgenommenen IR-Spektren:

- Für dominante/starke IR-Banden: Zuordnung mit Angabe des Schwingungstyps
- Vergleich der IR-Spektren für verschiedene Anzahl der Akquisitionen und Bewertung ihres Einflusses auf die Spektren.

Vergleich von Raman- und IR-Spektren:

- Untersuchung von Ähnlichkeiten und Unterschieden zwischen den Raman- und IR-Spektren für die untersuchten Substanzen
- Bewertung der Komplementarität der beiden Spektroskopiemethoden für die Analyse molekularer Strukturen und Eigenschaften

Vergleich mit simulierten Schwingungsspektren:

- Vergleich der experimentellen Raman- und IR-Spektren mit den simulierten Schwingungsspektren aus GaussView
- Diskussion von Übereinstimmungen und Unterschieden zwischen den experimentellen und simulierten Spektren