

Zur Erkennung schwacher Raman-Banden durch digitale Spektrenauswertung: Isotopenaufspaltung der ν_1 -Frequenz des Kohlenstofftetrachlorids

HANS HERMANN EYSEL und KAI LUCAS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. 25 a, 316 [1970]; eingegangen am 15. Januar 1970)

*Isolation of weak Raman-bands by digital computation
The isotopic splitting of the ν_1 -frequency of Carbon-tetrachloride*

The enhancement of the signal to noise ratio by error computation is demonstrated with the ν_1 -frequency of C^{37}Cl_4 in carbontetrachloride.

Aus den Anteilen der Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl im natürlichen Chlor resultiert eine Verteilung im Verhältnis 77,2 : 100,0 : 48,6 : 10,5 : 0,85 über die fünf möglichen Spezies des $\text{C}^{35}\text{Cl}_4-x\text{Cl}_x$.

An der symmetrischen Valenzschwingung ν_1 (459 cm^{-1}) wird die entsprechende Aufspaltung beobachtet, wobei bisher die zum C^{37}Cl_4 gehörige Linie nicht gefunden wurde (siehe z. B. ¹), weil sie im Anstieg der Bandengruppe bei photoelektrischer Registrierung unter dem Rauschen verborgen ist. Es gelang hier, diese Linie eindeutig zu identifizieren.

Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem Coderg PH 1 Spektrometer bei einer spektralen Spaltbreite von 0,5 cm^{-1} aufgenommen. Zur Anregung diente ein He-Ne-Laser (ca. 170 mW). Ein Digitalvoltmeter (Wagner W 44 I) mit einer Integrationszeit von 100 msec diente zur Meßwertaufzeichnung. Es wurden 4 (auch 8 oder 16) Meßwerte pro Wellenzahl in Einheiten von 100 μV ganzzahlig auf

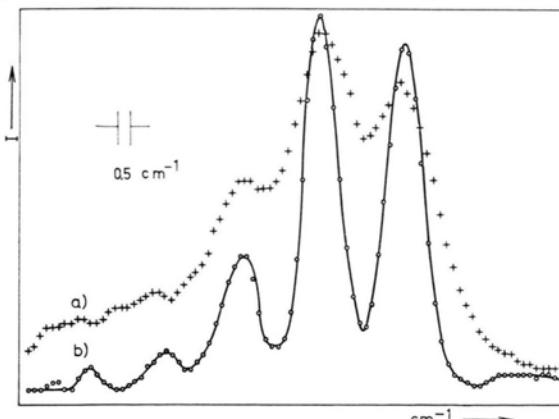


Abb. 1. Isotopenaufspaltung der ν_1 -Schwingung des Kohlenstofftetrachlorids; Kurve a) CCl_4 flüssig, Raumtemperatur, Meßdaten 2-mal geglättet mit Ausgleichspolynom 2. Ordnung; Kurve b) CCl_4 fest, ca. -170 $^{\circ}\text{C}$. Summe aus 4 Spektren, geglättet mit Ausgleichspolynom 2. Ordnung.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. EYSEL, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße.

Lochstreifen registriert. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde ein Digitalrechner eingesetzt. Die Organisation des Programmes (ALGOL 60) wurde so gestaltet, daß nach Begutachtung des Spektrums über ein Analogsichtgerät die weitere Programmfolge jeweils von Hand gesteuert werden konnte.

Nach Normierung des Spektrums in den Bereich 0,0 bis 100,0 mußten zunächst Störwerte, die außerhalb der allgemeinen Streubreite lagen, eliminiert werden. Die Streuung der verbleibenden Kurve wurde durch ein Ausgleichspolynom 2. Ordnung für jeweils 5 oder 7 Punkte vermindert. Diese Programmschritte mußten gegebenenfalls wiederholt werden, bis eine hinreichend glatte Kurve resultierte.

In Abb. 1, Kurve a, ist ein zweimal geglättetes Spektrum dargestellt.

Eine weitere Verbesserung erhielt man durch Summation mehrerer gleicher Spektralabschnitte. Kurve b der Abb. 1 enthält die Summe aus 4 Spektren des festen CCl_4 bei ca. -170 $^{\circ}\text{C}$.

Frequenzlage

Zur Eichung der Spektren dienten die Neonlinien 6506,5279 \AA und 6532,8824 \AA . In Tab. 1 sind die Wellenzahlen für die ν_1 -Schwingung der fünf Komponenten des CCl_4 angegeben. Beim flüssigen CCl_4 wurden die Mittelwerte aus 15 ausgewerteten Spektren, beim festen CCl_4 die Mittelwerte aus 4 Spektren gebildet.

Die in einem Kundenbrief der Firma Coderg, Clichy, dargestellte Verschiebung der Frequenzen um ca. $+3$ Wellenzahlen bei 77 $^{\circ}\text{K}$ gegenüber Raumtemperatur konnte nicht bestätigt werden.

In der vierten Spalte der Tabelle sind die Frequenzen angegeben, die sich nach der Teller-Redlich'schen Regel aus der Lage der stärksten Bande für die übrigen vier Bänder ergeben (die Symmetrieveränderung blieb dabei unberücksichtigt).

Spezies	flüssig Raumtemp.	fest -170 $^{\circ}\text{C}$	berechnet aus 458,7	flüssig nach BRANDMÜLLER ¹
C^{37}Cl_4	449,6	449,6	449,3	n. b.
$\text{C}^{37}\text{Cl}_3^{35}\text{Cl}$	452,7	452,5	452,4	452,5
$\text{C}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}_2$	455,6	455,6	455,5	455,3
$\text{C}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_3$	458,7	458,6	458,7	458,0
C^{35}Cl_4	461,7	461,8	461,9	460,6

Tab. 1. Frequenzen der ν_1 -Schwingung des Kohlenstofftetrachlorids (Zahlenwerte in cm^{-1}).

Außer an dem hier beschriebenen Testbeispiel wurde die Methode weiterhin bereits zur Auffindung der „Eg-Schwingung“ des $[\text{InF}_6]^{3-}$ mit Erfolg verwendet ². Die Ausgleichsrechnung mußte in diesem Fall jedoch der wesentlich größeren Bandenbreite angepaßt werden. Die Einbeziehung einer adäquaten Anzahl von Meßwerten in das Ausgleichspolynom erhöht die Rechenzeit unverhältnismäßig, deshalb wurde eine der Bandenbreite entsprechende Verkürzung des Abszissenmaßstabs durch Summation von Nachbarwerten vorgezogen.

¹ J. BRANDMÜLLER, K. BURCHARDI, H. HACKER u. H. W. SCHRÖTTER, Z. Angew. Phys. 22, 177 [1967].

² K. WIEGHARDT u. H. H. EYSEL, Z. Naturforsch. 25 b, im Druck.