

M 4 Raman-Spektroskopie

Im Jahre 1928 entdeckten Raman (Kalkutta) und Mandelstam (Moskau) unabhängig voneinander die unelastische Streuung von Photonen an Materie (Nobelpreis Physik 1930 an Raman), die seit dem als Raman-Effekt bezeichnet wird.



Raman, Sir (seit 1929)
Chandrasekhara Venkata,
geb. 1888, gest. 1970

Bei dieser Wechselwirkung kann man bei Ausschluß von Absorptionsprozessen im Spektrum des gestreuten Lichtes neben der Anregungsfrequenz (Rayleigh-Streuung) weitere Linien beobachten, die durch Raman-Streuung verursacht werden. Die Lage der Raman-Linien hängt von den Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle ab. Ein wichtiges Kriterium für die strukturelle Zuordnung der Raman-Banden ist ihr Depolarisationsgrad.

Zur Anregung von Raman-Spektren wird vorwiegend monochromatische, linear polarisierte Laser-Strahlung verwendet.

Die auftretende Streustrahlung wird spektroskopisch analysiert.

1. Experimentelle Aufgabenstellung:

- 1.a) Mit einem Fluoreszenz-Spektrometer sind Emissionsspektren einer wässrigen Lösung mit sehr geringer Fluorophorkonzentration aufzunehmen !
Unter denselben Bedingungen ist das reine Lösungsmittel zu vermessen !
Die im Ergebnis auftretenden Streulichtphänomene sind zu diskutieren !
Hierfür sind mindestens die Lösungsmittelspektren zusätzlich in einer energieproportionalen Form darzustellen !
- b) Ein repräsentatives Spektrum der Messreihe ist unter Zwischenschaltung eines Polarisationsanalysators wiederholend zu messen und mit den unpolarisierten Messungen zu vergleichen !
2. In Vorbereitung der Messungen am Raman-Spektrometer sind dessen Wellenzahlgenauigkeit zu überprüfen und das spektrale Auflösungsvermögen festzustellen !
3. An ausgewählten Substanzen erfolgt die Aufnahme von Raman-Spektren.
Die detektierten Ramanbanden sind bezüglich der jeweiligen Erwartungsspektren zu diskutieren !
Eine deuterierte Probe ist zu vermessen. Das Spektrum des Moleküls ist hinsichtlich der Isotopen Substitution auszuwerten !
Die unter 1.a) versuchsweise gemachten Annahmen zu den Streulichtphänomenen sind experimentell zu überprüfen !
4. Für eine der vermessenen Proben ist das Stokes'sche Raman-Spektrum durch die Aufnahme der AntiStokes- Linien zu ergänzen !
In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit einer berührungsfreien Temperaturmessung zu erläutern und mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen !
Die ermittelten Schwingungsübergänge sind in einem Energieniveauschema qualitativ darzustellen !
5. Vorgegebene Spektrenabschnitte sind hinsichtlich der spektralen Auflösung möglicher Schwingungsfeinstrukturen beziehungsweise Bandendupletts zu untersuchen !

6. Nach dem Entwerfen eines geeigneten experimentellen Messregimes ist der Depolarisationsgrad ρ des Raman-Streulichtes einer gegebenen Probe zu bestimmen !
Auf dieser Grundlage ist die Identifizierung spezieller Schwingungstypen vorzunehmen !
7. Mittels konfokaler mikroskopischer Meßmethode sind am Beispiel von lediglich μm -dicken Polymer-Verbundfolien einzelne Schichten anhand ihres charakteristischen Ramanspektrums zu diskriminieren!

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Klassische Theorie der Lichtstreuung an Molekülen

Während der Absorptionsvorgang nur quantenphysikalisch zu beschreiben ist, kann die Lichtstreuung in Form von Stoß- bzw. Streuprozessen (Teilchen- bzw. Wellenbild) klassisch beschrieben werden.

Es sind drei Arten von Stößen möglich:

- a) die Energie des Photons bleibt beim Stoß unverändert ($\Delta\nu=0$), es ändert sich lediglich die Ausbreitungsrichtung
- b) das Photon gibt beim Stoß einen Teil der Energie an das Molekül ab, das Molekül befindet sich nach dem Stoß in einem höheren Energiezustand (STOKESsche Linie $\Delta\nu<0$)
- c) das Photon nimmt vom Molekül Energie auf (anti-STOKESsche Linie $\Delta\nu>0$)

Fall a) bezeichnet man als RAYLEIGH-Streuung,

Fall b und c) als RAMAN-Streuung.

Beide Effekte können bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ mit Hilfe der klassischen Wellentheorie beschrieben werden.

2.2. RAYLEIGH - Streuung

Zur wellentheoretisch klassischen Behandlung des RAMAN-Effektes wird zweckmäßig von der RAYLEIGH-Streuung ausgegangen.

Das streuende Molekül, das kein permanentes Dipolmoment besitzen

soll, wird von einer linear polarisierten ebenen Welle

$$\vec{E} = \vec{E}_z = \vec{E}_{0z} \cos \omega_0(t + x/c) \quad (1)$$

getroffen. Dadurch treten infolge Induktion Schwingungen der Ladungsschwerpunkte auf und zwar für den positiven und negativen Ladungsschwerpunkt mit unterschiedlichen Vorzeichen: Es entsteht ein zeitlich veränderliches elektrisches Dipolmoment \vec{M} .

Für ein isotropes Molekül sind \vec{M} und \vec{E} proportional zueinander:

$$\vec{M} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

α ist die Polarisierbarkeit des Moleküls. Sie ist im anisotropen Fall ein Tensor 2. Stufe.

$$\vec{M} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (3)$$

Im weiteren wird α nur als Skalar betrachtet.

Wenn man zunächst annimmt, daß das Molekül keine seiner energetischen Freiheitsgraden entsprechenden Rotationen oder Schwingungen ausführt, hat die durch \vec{E} verursachte erzwungene Schwingung von \vec{M} eine Streustrahlung mit der gleichen Frequenz ν_0 zur Folge (RAYLEIGH-Streuung). Sie ist zur einfallenden Strahlung kohärent.

Für die RAYLEIGH-Streuung ist charakteristisch, daß die Wellenlänge wesentlich größer als das streuende Objekt ist. Betrachtet man die Streuung an den Molekülen des Körpers, kann dieser deshalb zunächst als homogen angesehen werden. Wegen der Kohärenz löschen sich dann die von den Molekülen ausgehenden Sekundärwellen entsprechend dem HUYGENS-FRESNELSchen Prinzip aus, und die resultierende Wellenfront breitet sich nur in der durch das Brechungsgesetz bzw. das Reflexionsgesetz bestimmten Richtung aus. Die Homogenität des Körpers wird jedoch durch die Temperaturbewegung seiner Moleküle gestört. Die statistischen Dichteschwankungen in entsprechend kleinen Volumenelementen führen zu statistisch schwankenden Amplituden der Sekundärwellen, und man kann die Intensität der Sekundärwellen addieren. Die Wellenlänge bleibt bei der RAYLEIGH-Streuung ungeändert. Die Polarisationsrichtung der gestreuten Lichtwelle wird durch \vec{M} bestimmt und ist im Falle einer isotropen Polarisierbarkeit nach (2) durch die einfallende Lichtwelle \vec{E}_0 festgelegt. Fällt natürliches unpolarisiertes

Licht in x-Richtung auf das Molekül und beobachtet man in y-Richtung, so nimmt man im Falle isotroper Polarisierbarkeit von den ursprünglich vorhandenen Komponenten E_{oy} , und E_{oz} auf Grund des transversalen Charakters der Lichtwellen nur noch die z-Komponente wahr, das Streulicht ist dann also linear polarisierbar.

Streng genommen besitzen nur kugelsymmetrische Moleküle eine isotrope Polarisierbarkeit. Diesem Idealfall kommen z.B. Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) oder Schwefelhexafluorid (SF_6) nahe.

2.3 RAMAN-Streuung

Es wurde oben festgestellt, daß die Ursache der RAYLEIGH-Streuung thermische Dichteschwankungen sind. In Kristallen werden infolge der zwischen den Molekülen wirkenden Bindungskräfte durch die thermische Bewegung Schwingungen hervorgerufen. Wenn die thermische Energie nicht so groß ist, bleibt dabei der Abstand der Bindungspartner im einzelnen Molekül konstant - das Molekül schwingt als ganzes um seine Ruhelage. Man nennt diese Schwingungen akustisch oder elastisch. Die mit ihnen verknüpfte Periodizität der Dichteschwankungen hat eine Amplitudenmodulation der RAYLEIGH-Wellen zur Folge. Die der Modulation entsprechende Linienaufspaltung (Fein-Struktur der RAYLEIGH-Linien) ist äußerst klein; wurde aber experimentell nachgewiesen. Bei größeren thermischen Energien beginnen auch die Atome eines Moleküls gegeneinander zu schwingen. Da die auftretenden Frequenzen im Infraroten liegen, spricht man von optischen Schwingungen. Die auf Schwingungen und auch auf Rotationen des Moleküls zurückzuführenden Frequenzverschiebungen der Streustrahlung bezeichnet man als RAMAN-Effekt.

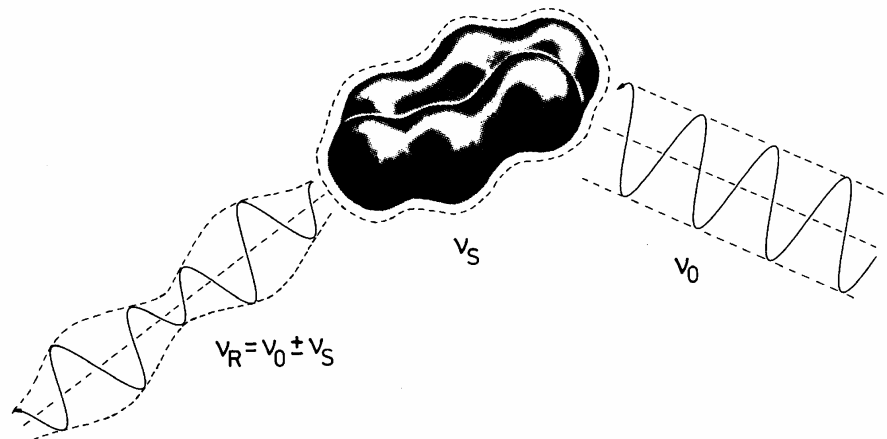
2.4. Schwingungs-RAMAN-Effekt

Der Schwingungs-RAMAN-Effekt hat seine Ursache darin, daß die Polarisierbarkeit α des Moleküls vom Abstand r der Bindungspartner abhängt, dieser aber durch die thermischen Schwingungen verändert wird. Nimmt man an, daß die Schwingungen harmonisch mit der Frequenz ν_s erfolgen, dann besitzt α die Zeitabhängigkeit der Form:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_s t \quad , \quad (4)$$

wenn man in erster Näherung Proportionalität zwischen Polarisierbarkeit und Abstand annimmt; für \vec{M} folgt entsprechend (2) und (1)

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \alpha \vec{E}_{oz} = \alpha_0 \vec{E}_o \cos \omega_0 t + \alpha_1 \vec{E}_o \cos \omega_0 t \cos \omega_s t \\ &= \alpha_0 \vec{E}_o \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_o [\cos(\omega_0 + \omega_s)t + \cos(\omega_0 - \omega_s)t].\end{aligned}\quad (5)$$



Im Streulicht beobachtet man also um $\pm \nu_s$ gegenüber ν_0 verschobene Linien. Die ebenfalls festzustellenden, um $\pm 2\nu_s$, $\pm 3\nu_s$ usw. verschobenen Linien geringerer Intensität sind darauf zurückzuführen, daß die vorausgesetzte Proportionalität nicht exakt erfüllt ist. Auf den Rotations-RAMAN-Effekt soll hier nicht eingegangen werden, da er mit der zur Verfügung stehenden Meßanordnung nicht nachweisbar ist.

2.5. Zur quantenmechanischen Theorie des RAMAN-Effektes

Es werden drei verschiedene Fälle betrachtet:

1. Ein Lichtquant $h \cdot \nu$ trifft auf ein Molekül. Das Lichtquant wird am Molekül ohne Energieverlust gestreut. Im Spektrum erscheint die Linie mit der gleichen Frequenz wie die der Erregerlinie (RAYLEIGH-Streuung).
2. Das Lichtquant gibt einen Teil seiner Energie an ein im Grundzustand befindliches Molekül ab, das diese Energie zur Anregung von Schwingungs- und Rotationsniveaus verwendet.

Die Energieverringerung des gestreuten Lichtquantens ($h \cdot \nu'$) entspricht einem Schwingungs- bzw. Rotationsübergang

$$h \cdot \nu + E_{v=0} = h \cdot \nu' + E_{v=1}$$

$$\Delta\nu = -\nu_s = \nu' - \nu = 1/h(E_{v=0} - E_{v=1})$$

ν' - STOKESsche RAMAN-Linie

E_v - Energie des Schwingungszustandes v

3. Das Molekül befindet sich in einem angeregten Schwingungs- bzw. Rotationszustand.

Das Lichtquant kann dabei vom Molekül Energie entnehmen. Das Molekül geht in den Grundzustand über. Das Lichtquant hat eine höhere Energie als vor dem Streuprozess.

$$h \cdot \nu + E_{v=1} = h \cdot \nu' + E_{v=0}$$

$$\Delta\nu = \nu_s = \nu' - \nu = 1/h(E_{v=1} - E_{v=0}).$$

Die Frequenz des gestreuten Lichtquantens ν' wird im Spektrum als anti-STOKESsche-Linie bezeichnet.

Allerdings ist es unwahrscheinlicher ein Molekül in einem Anregungszustand als im Grundzustand anzutreffen. Deshalb hat die anti-STOKESsche Linie eine geringere Intensität als die STOKESsche Linie.

Die Frequenz des Erregerlichtes muß so gewählt werden, daß die Energie kleiner als die Energie eines elektronischen Überganges und größer als die zur Anregung eines Schwingungs- bzw. Rotationsniveaus benötigte Energie ist.

Für die Erklärung des Termschemas des RAMAN-Effektes wird ein "virtuelles Niveau" angenommen, das entsprechend der Energie des Erregerlichtes sich über dem Grundzustand des Moleküls befindet und nur für die Dauer der Lichteinwirkung vorhanden ist. Absorption und Emission erfolgen sozusagen in einem Akt und sind nicht voneinander zu trennen.

Für den Schwingungs-RAMAN-Effekt gilt in Analogie zum harmoni-

schen Oszillator in der Infrarotspektroskopie

$$\Delta v = \pm 1$$

2.6. Zur prinzipiellen Anwendung des RAMAN-Effektes

Aus dem RAMAN-Spektrum können die Frequenzen der Molekül-Rotationen, der intramolekularen-optischen Schwingungen und bei entsprechend hoher Auflösung auch der intramolekularen - akustischen Schwingungen ermittelt werden. Dabei sind vor allem zwei Unterschiede gegenüber der Absorptionsspektroskopie wesentlich. Einmal werden die Untersuchungen aus dem IR- in das sichtbare Spektralgebiet verlegt. Zum anderen können nur solche Schwingungen elektromagnetische Wellen absorbieren, die mit einer Änderung eines Dipolmomentes verknüpft sind. Sie absorbieren um so stärker, je größer das Dipolmoment und die Polarität des Moleküls sind. Symmetrische Moleküle, wie z.B. H_2 , O_2 usw. besitzen kein Dipolmoment und demzufolge auch kein IR-Spektrum. Da sich durch die thermischen Schwingungen aber α ändert, tritt der RAMAN-Effekt auf. Außerdem ist die Deformation der Elektronenhülle und damit die Änderung der Polarisierbarkeit bei den Molekülschwingungen um so größer, je geringer die Polarisierung des Moleküls ist. Die Absorptions- und RAMAN-Spektren ergänzen sich also gegenseitig.

Aus den Rotations- und Schwingungsfrequenzen können Angaben insbesondere über Atomabstände und die Kraftkonstanten der Bindungen erhalten werden. Über die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse der RAMAN-Linien sind außerdem Aussagen über Anisotropieeigenschaften und die Struktur der Moleküle oder auch Kristalle möglich. RAMAN-Spektren werden deshalb vor allem auch in der Chemie zur Strukturaufklärung und für analytische Zwecke herangezogen.

Während man den RAMAN-Effekt vom Standpunkt der klassischen Wellentheorie verstehen kann, muß allerdings für die Anwendungen, bei denen die Meßwerte mit der Struktur der Atome und Moleküle in Verbindung gebracht werden, die Quantentheorie zu Hilfe genommen werden. Die Quantentheorie liefert in Übereinstimmung mit dem Experiment für die STOKESschen Linien höhere Intensitäten als für die anti-STOKESschen. In der klassischen Theorie sind aber beide Intensitäten gleich.

Bei Einstrahlung linear polarisierten Lichtes beobachtet man im Streulicht zwei senkrecht zueinander polarisierte Streulichtanteile $I_{||}$ und I_{\perp} , deren Polarisationsrichtung auf die Erregerstrahlung bezogen wird. Damit kann man den Depolarisationsgrad

$$\rho = I_{\perp} / I_{||}$$

bestimmen. Mit Hilfe des Depolarisationsgrades lassen sich Raman-schwingungen verschiedener Schwingungsrassen unterscheiden, da die Symmetrie der Schwingungen in engem Zusammenhang zum Polarisierbarkeitstensor steht.

Zwischen dem Depolarisationsgrad und den Ableitungen der Elemente $\alpha'_{ij} = \partial \alpha_{ij} / \partial Q$ des Polarisierbarkeitstensors $\bar{\alpha}$ in Richtung der Normalkoordinaten Q besteht die Beziehung

$$\rho = \frac{3(\gamma')^2}{45\langle \alpha' \rangle^2 + 4(\gamma')^2}$$

mit dem Mittelwert

$$\langle \alpha' \rangle = \frac{1}{3} (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz})$$

und dem Anisotropiewert

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

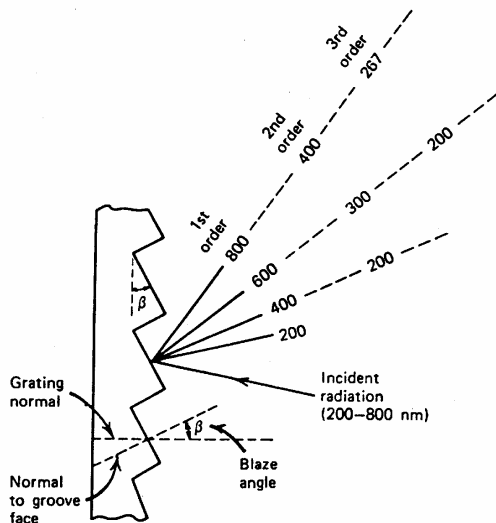
Für vollsymmetrische Schwingungen ändert sich die Größe des Polarisierbarkeitsellipsoides. Dadurch werden die Ableitungen der Diagonalelemente α'_{ij} und der Mittelwert $\langle \alpha' \rangle$ ungleich Null. Die Raman-schwingung ist polarisiert mit $0 < \rho < 3/4$.

Bei nichtvollsymmetrischen Schwingungen ist die Größe des Polarisierbarkeitsellipsoides konstant. Die Raman-schwingung ist depolarisiert mit $\rho = 3/4$.

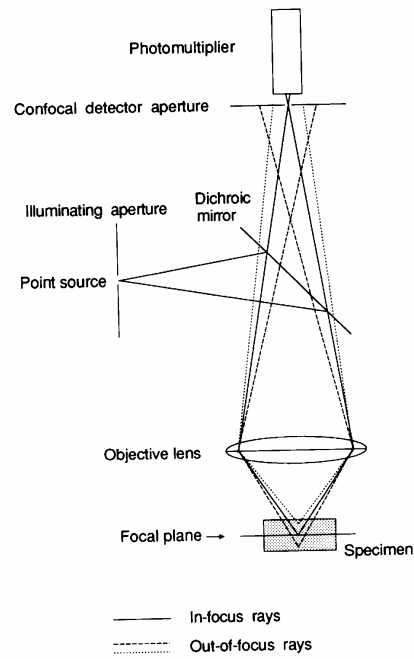
3. Meßverfahren

Die wesentlichen Komponenten des für den Versuch zum Einsatz kommenden Raman-Spektrometers sind:

eine Laseranregung zur Erzeugung der Streustrahlung, eine 90°-Streuanordnung zur Aufnahme von Makroproben beziehungsweise ein optisch gekoppeltes Mikroskop zur Untersuchung von Proben im μm -Bereich (mit der Möglichkeit konfokaler Signalfilterung), ein Polarisationsanalysator, ein rechnergesteuerter Gittermonochromator sowie ein CCD-Detektor.



Dispersion am optischen Gitter (Prinzip)



Konfokales Mikroskop (schematisch)

Definiert wird die jeweilige Messung im wesentlichen über einzugebende Parameter wie den Wellenzahlbereich, Meßzeiten und Anzahl der Spektrenakkumulationen sowie die Spaltbreiten am Monochromator. Die Messsignale werden automatisch vom Computer übernommen, die Daten können über verschiedene Prozeduren im Dialog bearbeitet und ausgegeben werden.

Polarisationsmessungen werden realisiert, indem in den Beobachtungsstrahlengang ein Analysator mit veränderlicher Durchlaßrichtung gebracht wird.

4. Hinweise zur Versuchsdurchführung und -auswertung

Die Inbetriebnahme der Apparatur erfolgt erst nach Einweisung durch den Betreuer !

Zu den experimentellen Aufgabenstellungen (s.S.2):

- Zu 1.: Die Einweisung am Fluoreszenzspektrometer erfolgt durch den Betreuer.
- Zu 2.: Zur Überprüfung der Wellenzahlgenauigkeit werden geeignete Referenzstandards genutzt, u.a. nichtlasernde Linien eines Gaslasers.
Der Einsatz der Quecksilber-Eichlampe (hohe Intensität) erfolgt erst nach Absprache mit dem Betreuer !
Zur Beurteilung der spektralen Auflösungsfähigkeit des Ramangerätes sind die Hg-Linie bei 436 nm (Hg e) sowie die sehr eng benachbarten Linien (Hg f) und (Hg g) mit möglichst hoher spektraler Auflösung zu detektieren !
- Zu 3.: Die Wellenlänge des verwendeten Lasers wird Ihnen bekanntgegeben.
Wegen der sehr hohen Streuintensität darf die der Rayleigh-Linie entsprechende Gitterposition bei Lasereinkopplung nicht überfahren werden !
Erwartungsspektren können einem vorhandenen Spektren-Atlas entnommen werden.
- Zu 5.: Die jeweilige Schwingungsfeinstruktur ist durch gezielte, sukzessive Erhöhung der spektralen Auflösung zu ermitteln !
Nach entsprechender Literatursicht sind diese zu deuten !
- Zu 6.: Die ermittelten Werte für den Depolarisationsgrad sind mit Literaturangaben zu vergleichen und mögliche Schlußfolgerungen hinsichtlich der Identifizierung spezieller Schwingungstypen zu ziehen !
Der Gittermonochromator besitzt naturgemäß eine Eigenpolarisation, die auch die Meßdaten der Polarisationsmessungen verfälschen kann. Schlagen Sie praktikable Korrekturmöglichkeiten vor !
- Zu 7.: Zur experimentellen Arbeit mit dem Mikroskop und dem konfokalen Modul erfolgt eine Einführung durch den Betreuer.

5. Hinweise zur inhaltlichen Vorbereitung:

Ihre Versuchsvorbereitung sollte u.a. folgende Diskussionspunkte einschließen:

- Lichtstreuung an Materie;
- Angeregte Molekülzustände;
- Energieniveauschema und spektrale Darstellungen;
- Molekülschwingungen und Freiheitsgrade;
- Polarisierte elektromagnetische Strahlung;
- Definition und Bedeutung von Dipolmoment und Polarisierbarkeit;
- Modellvorstellungen zur Deutung des RAMAN-Effektes;
- Zusammenhang zwischen RAMAN- und IR-Spektroskopie;
- STOKESsche und anti-STOKESsche Linien;
- Depolarisationsgrad u. seine experimentelle Bestimmung;
- Dispergierende optische Elemente, Monochromator;
- Prinzipieller Aufbau und Arbeitsweise eines Ramanspektrometers;
- Prinzipielle Funktionsweise der konfokalen Mikroskopie;

6. Arbeitsschutz

Die Praktikanten werden durch den Betreuer zur speziellen Laborordnung (Forschungslabor) und insbesondere zu den Vorschriften zur LASER-Sicherheit urkundlich belehrt.

7. Empfohlene, zur Verfügung stehende Literatur & Arbeitsunterlagen:

- /1/ Schrader, B. (ed.):
Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, Weinheim 1995
- /2/ Weidlein, J.
Schwingungsspektroskopie, Stuttgart, 1988
- /3/ Brandmüller, J.; Moser, H.:
Einführung in die RAMAN-Spektroskopie, Darmstadt 1962
- /4/ Gardiner, D.J. u.a.:
Practical Raman Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin 1989
- /5/ Günzler, H. u.a.:
IR-Spektroskopie; VCH, Weinheim 1966
- /6/ Borsdorf, R.; Scholz, M.:
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, WTB,

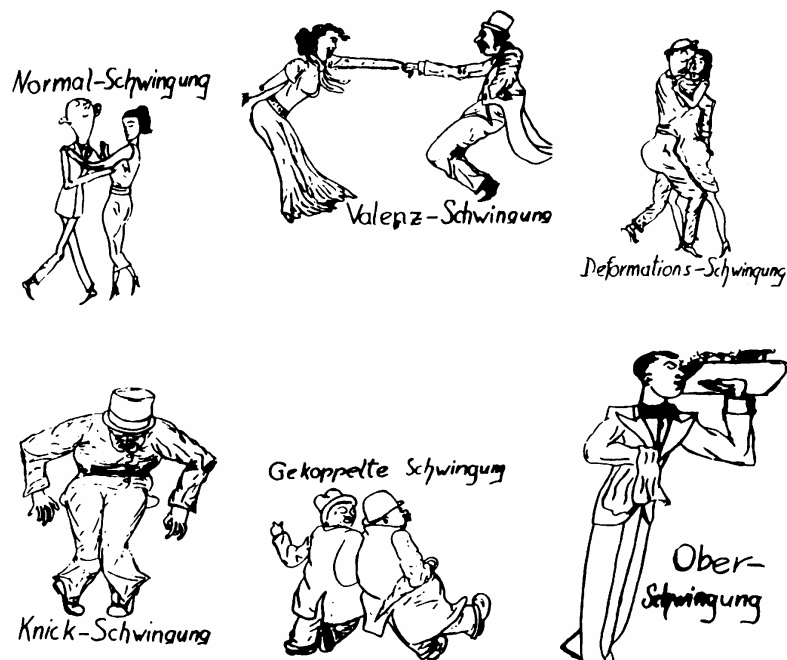
Bd.21, Berlin 1974

Befristet ausgeliehen werden:

- Schrader, B.:
Ramanspektrometrie, Fresenius Z. Anal. Chem. 314 (1983) 363
- Schnepel, F.-M.:
Physikalische Methoden in der Chemie: Ramanspektroskopie,
Chemie in unserer Zeit, 14 (1980) 158
- Engelhardt, J. u.a.:
Konfokale Laserscanning-Mikroskopie,
Physik in unserer Zeit, 24 (1993) 70

Am Arbeitsplatz liegen aus:

- Unterlagen zum Arbeitsschutz;
- Gerätebeschreibungen;
- Spektrenatlas.



Dr.H.Weigt
hweigt@rz.uni-potsdam.de
Experimentalphysik
06/2002

H.N./WW/Eigene Dateien/fprakti/ANLEIM4/Disk 72