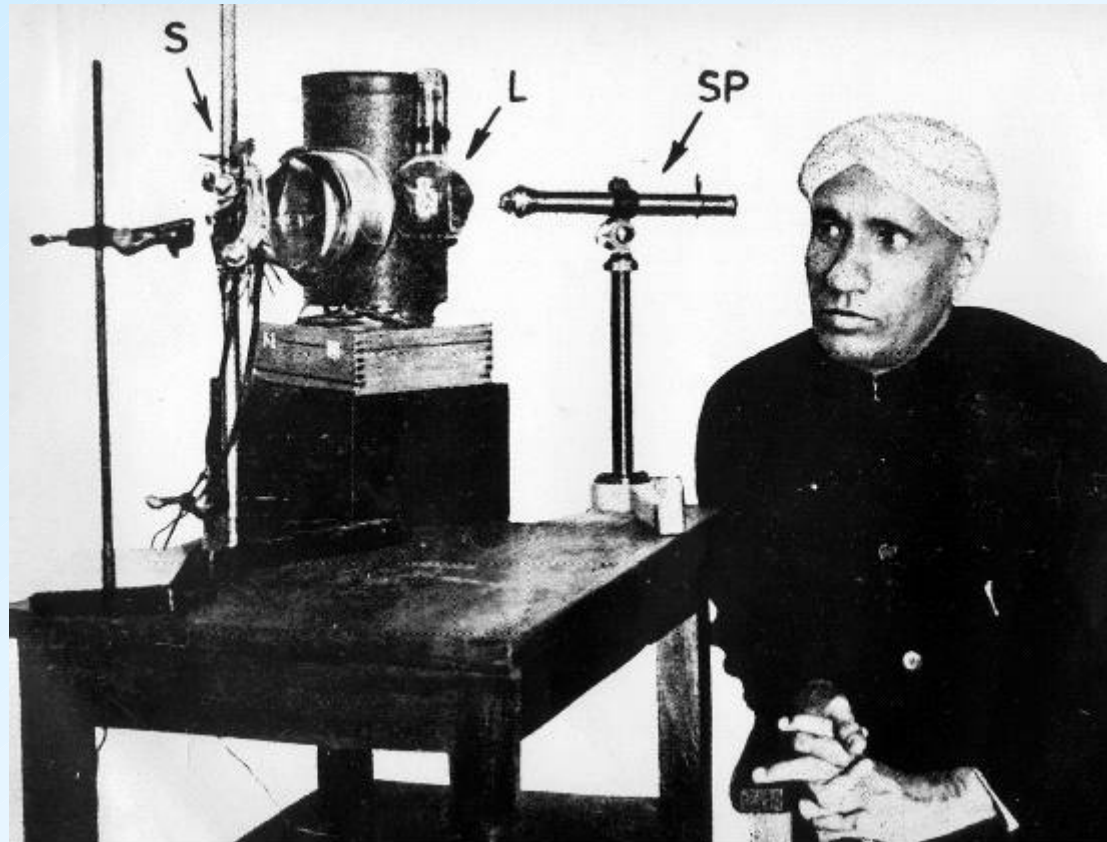


Raman-Spektroskopie



Susanne Dammers
Martin Doedt

06. Juni 2005

Übersicht

Geschichte

Theorie

Grundlagen

Klassische Beschreibung

Quantenmechanische Beschreibung

Praktische Aspekte

Aufbau des Spektrometers

Anwendungen in der Praxis

Versuch

Vergleich IR/Raman-Spektroskopie

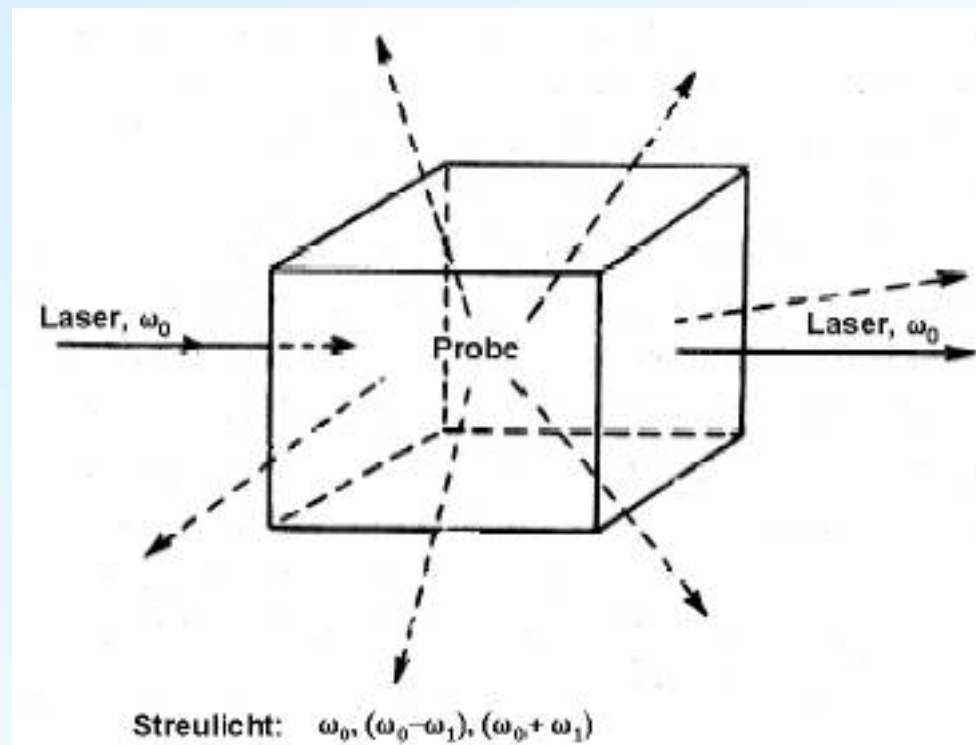
Geschichte



- 1923 Durch theoretische Überlegungen Vorhersage des Effektes durch A. Smekal
- 1928 Entdeckung des Effektes durch C.V. Raman und S. Krishan (nahezu zeitgleich mit Landsberg und Mandelstam)
- 1930 Nobelpreis für C.V. Raman
- seit 1960 große Bedeutung in der Chemie durch Verfügbarkeit leistungsstarker Laser und der Einführung der Fourier-Transformation, da nur etwa der 10^{-7} te Teil der Eingangsintensität durch den Raman-Effekt gestreut wird

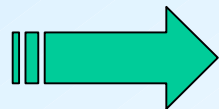
Was ist der Raman-Effekt?

- Inelastische Streuung von Licht an Materie
- Das Streusystem (z.B. die Moleküle) kann von der einfallenden Strahlung Energie aufnehmen oder an sie abgeben



Ziel der Raman-Spektroskopie

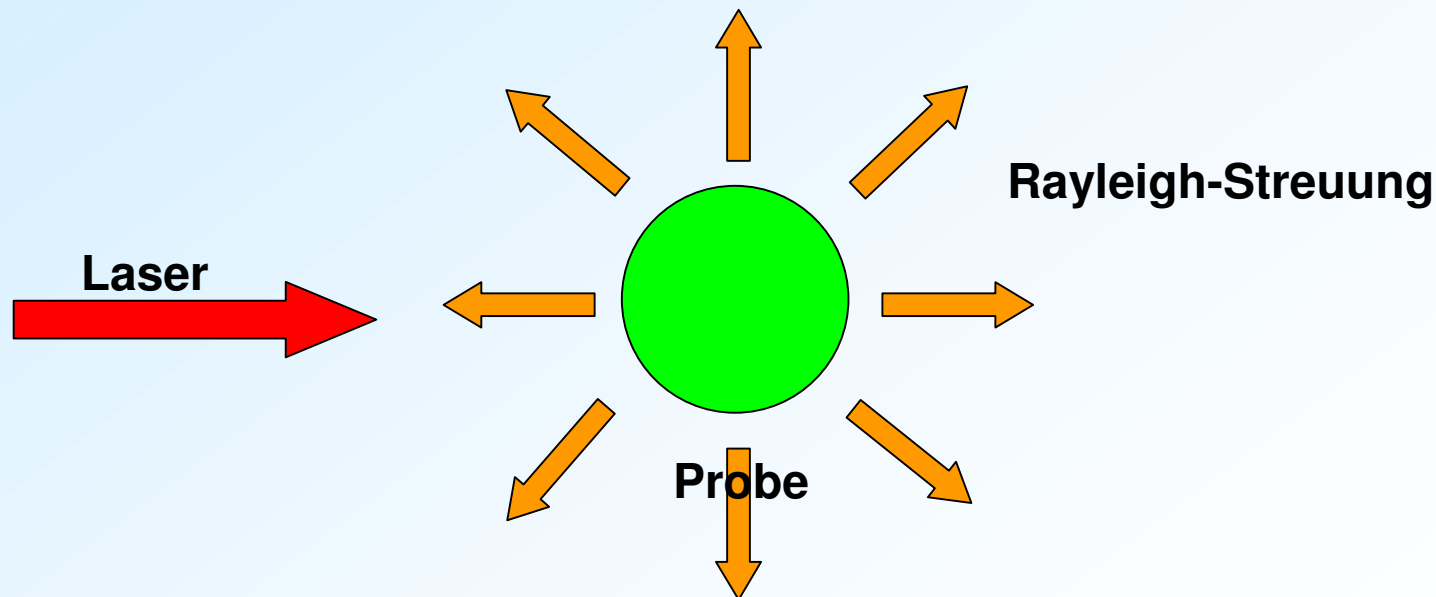
- Erhalt von Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen
- Strukturelle Charakterisierung von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern
- Charakterisierung von Molekülgruppen



Untersuchung von Struktur und Bindung

Klassische Beschreibung

- Ein Großteil der Ergebnisse des Schwingungs-Raman-Effektes lassen sich mit der klassischen Theorie der Raman-Streuung erklären, obwohl dieser eigentlich quantenmechanisch behandelt werden müsste.
- Das elektromagnetische Feld E des Laserlichts induziert ein elektrisches Dipolmoment P



Induziertes Dipolmoment

Das induzierte Dipolmoment \vec{P} wird beschrieben durch:

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

mit dem Polarisierbarkeitstensor α :

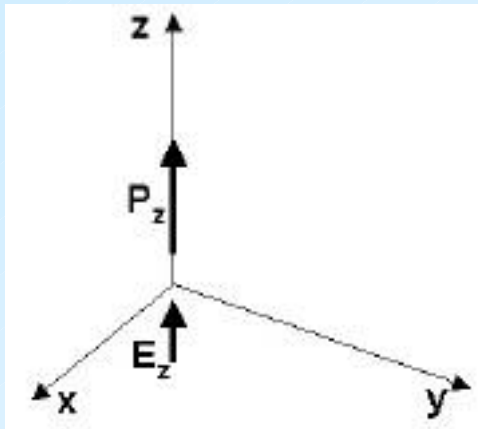
$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

und dem elektrischen Feldvektor E

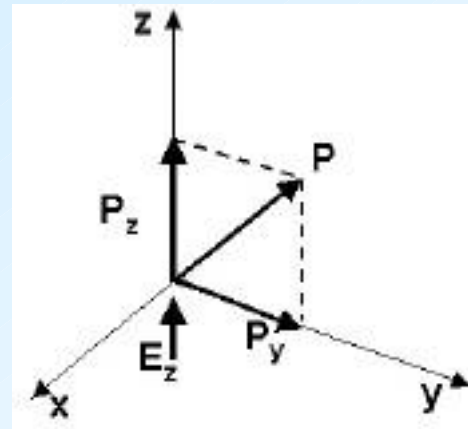
$$E = E_0 \cos \omega_0 t$$

Polarisierbarkeitstensor

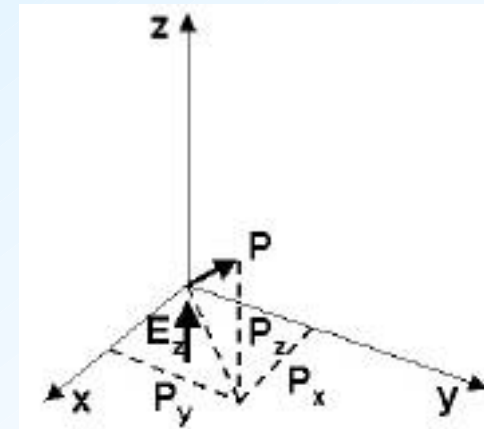
Der Polarisierbarkeitstensor α kann also wie folgt aussehen:



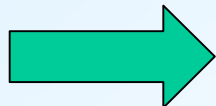
$$\begin{aligned} P_x &= \\ P_y &= \\ P_z &= \quad + \alpha_{zz} \mathbf{E}_z \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} P_x &= \\ P_y &= \quad + \alpha_{yz} \mathbf{E}_z \\ P_z &= \quad + \alpha_{zy} \mathbf{E}_y + \alpha_{zz} \mathbf{E}_z \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} \mathbf{E}_x + \alpha_{xy} \mathbf{E}_y + \alpha_{xz} \mathbf{E}_z \\ P_y &= \alpha_{yx} \mathbf{E}_x + \alpha_{yy} \mathbf{E}_y + \alpha_{yz} \mathbf{E}_z \\ P_z &= \alpha_{zx} \mathbf{E}_x + \alpha_{zy} \mathbf{E}_y + \alpha_{zz} \mathbf{E}_z \end{aligned}$$



Es reicht, wenn eine Komponente des Polarisierbarkeitstensors α ungleich 0 ist, um den Raman-Effekt hervorzurufen

Frequenzabhängigkeit des induzierten Dipols

Betrachte nur die z-Komponente ($P_z = \alpha_{zz} E_z$)

Der elektrische Feldvektor E schwingt mit der Frequenz ω_0 :

$$E_z = E_0 \cos \omega_0 t$$

Daraus ergibt sich:

$$P = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$$

Klassische Beschreibung

Entwicklung der Polarisierbarkeit α um die Gleichgewichtslage $q = 0$ der Normalkoordinate der betreffenden Schwingung

$$\alpha = \alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots$$

Die zeitliche Änderung der Normalkoordinate während der Schwingung kann durch einen Harmonischen Oszillator beschrieben werden:

$$q = q_0 \cos \omega t$$

Daraus ergibt sich für das Dipolmoment P :

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos \omega t \right] E_0 \cos \omega_0 t$$

Mathematische Beschreibung des Dipolmoments

Durch trigonometrische Umformung erhält man:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t \quad \text{Rayleigh Streuung}$$

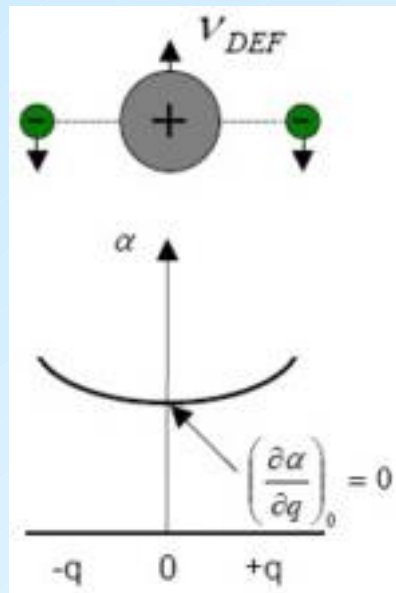
$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos (\omega_0 - \omega) t \quad \text{Stokes-Raman-
Streuung}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos (\omega_0 + \omega) t \quad \text{Anti-Stokes-
Raman-Streuung}$$

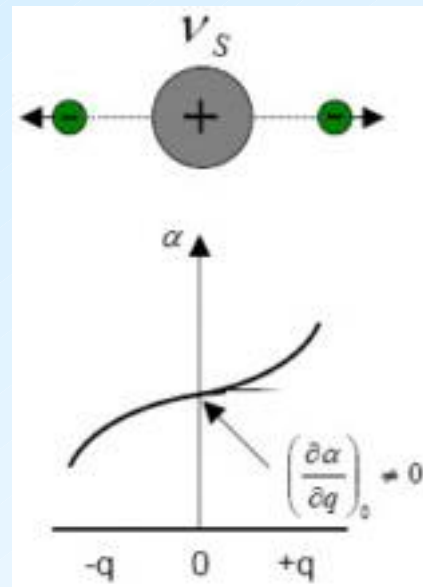
- Dipolmoment P zerfällt in drei Terme
- Raman-Effekt nur möglich, wenn

Aktive und inaktive Schwingungen

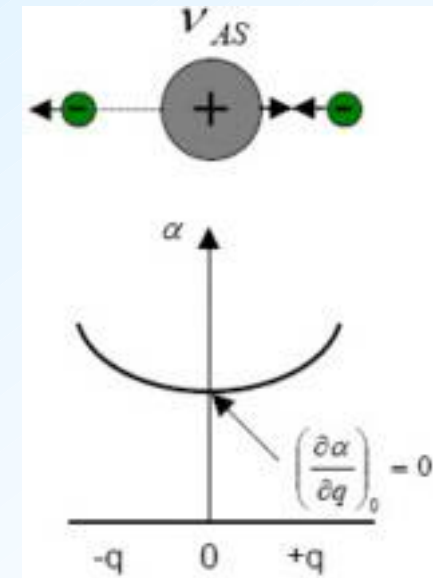
Raman aktive und inaktive Schwingungen von CO_2



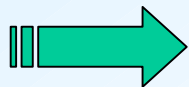
Raman inaktiv
IR aktiv



Raman aktiv
IR inaktiv



Raman inaktiv
IR aktiv



Kombinationen von IR und Raman sinnvoll

Theorie – Experiment

Mit der klassischen Beschreibung lassen sich aber einige experimentelle Ergebnisse nicht erklären:

Theorie

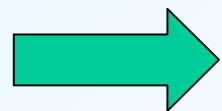
Stokes- und Anti-Stokes-Linien sollten die gleiche Intensität haben

Keine Rotations- und Vibrations-schwingung bei $T \rightarrow 0 \text{ K}$

Experiment

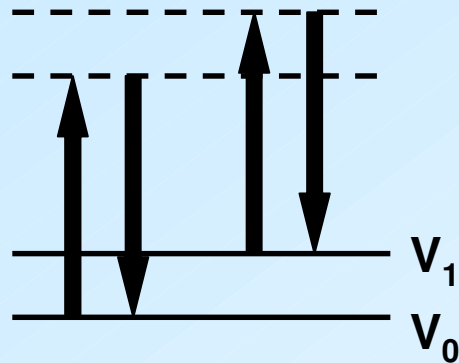
Intensität der Stokes-Linien höher

Stokes-Linien werden auch bei sehr tiefen Temperaturen gefunden

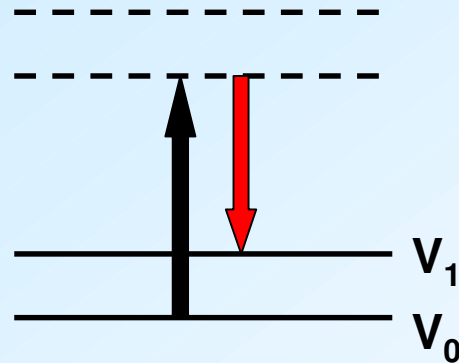


Quantenmechanik

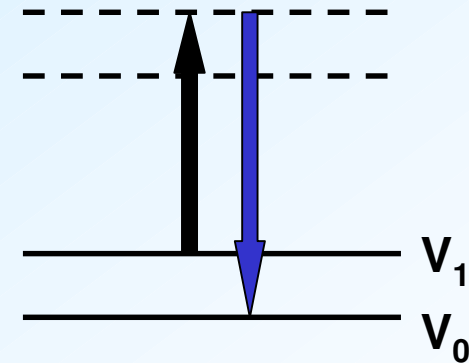
Streuungen



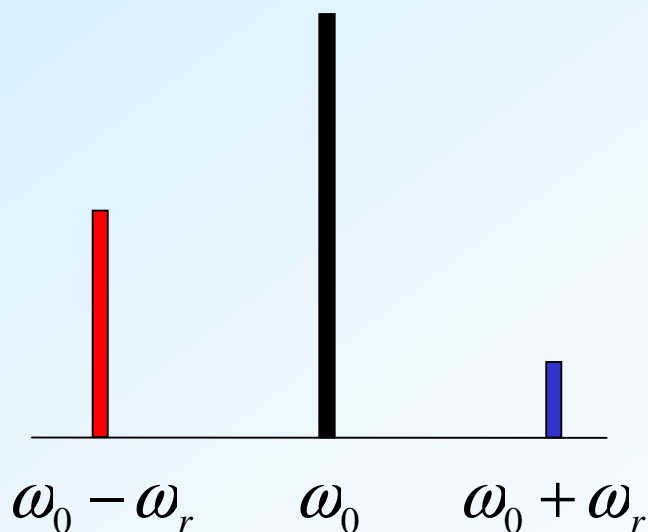
Rayleigh-Streuung



Stokes-
Raman-Streuung



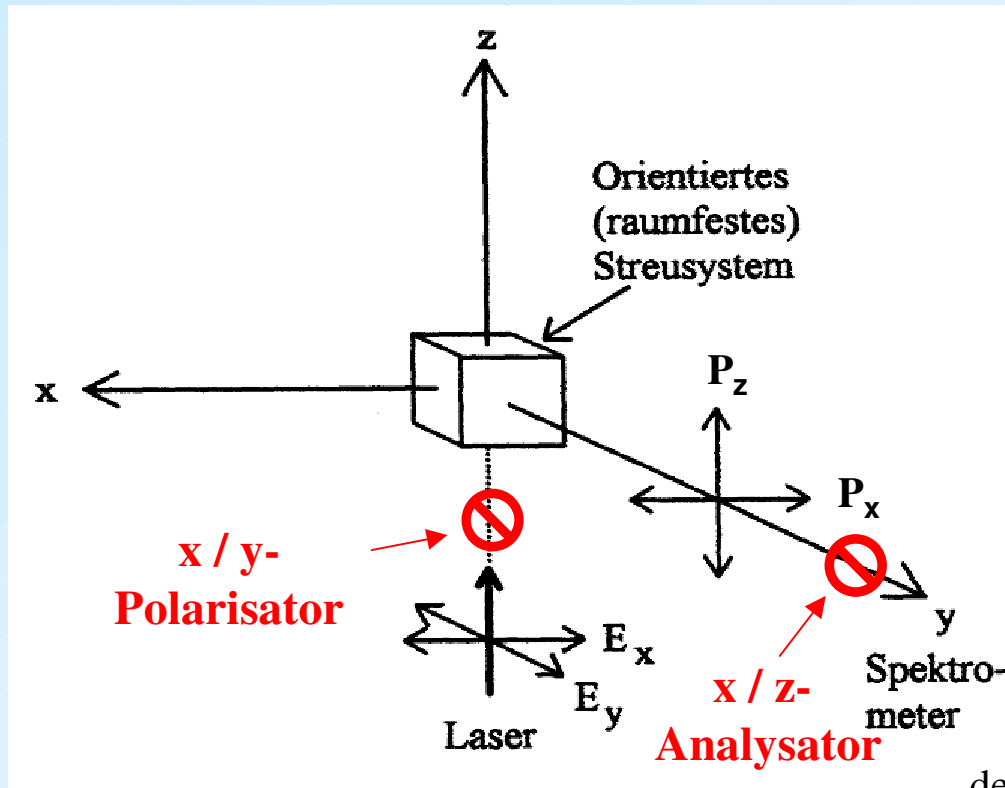
Anti-Stokes-
Raman-Streuung



Gemäß der Boltzmann-Verteilung ist der Schwingungsgrundzustand bei Raumtemperatur stärker besetzt

→ Die Intensität der Stokes-Streuung ist höher als die der Anti-Stokes-Streuung

Polarisation



Intensität der in y-Richtung detektierten Raman-Strahlung

$$I_{y(x+z)} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 (\alpha_{xy}^2 + \alpha_{zy}^2)$$

y-polarisiertes Laserlicht (E_y)

Polarisierbarkeitstensor

$$I_{x(x+z)} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{zx}^2)$$

Beobachtete Komponenten des Dipolmoments der Strahlung

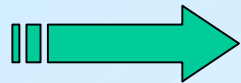
→ I_{yx}, I_{yz}, I_{xx} und I_{xz}

→ **Einkristalle:** experimentelle Bestimmung von α_{pq}

Depolarisationsgrad

Ungeordnete Streusysteme

(wie Gase, Flüssigkeiten und amorphe Festkörper)

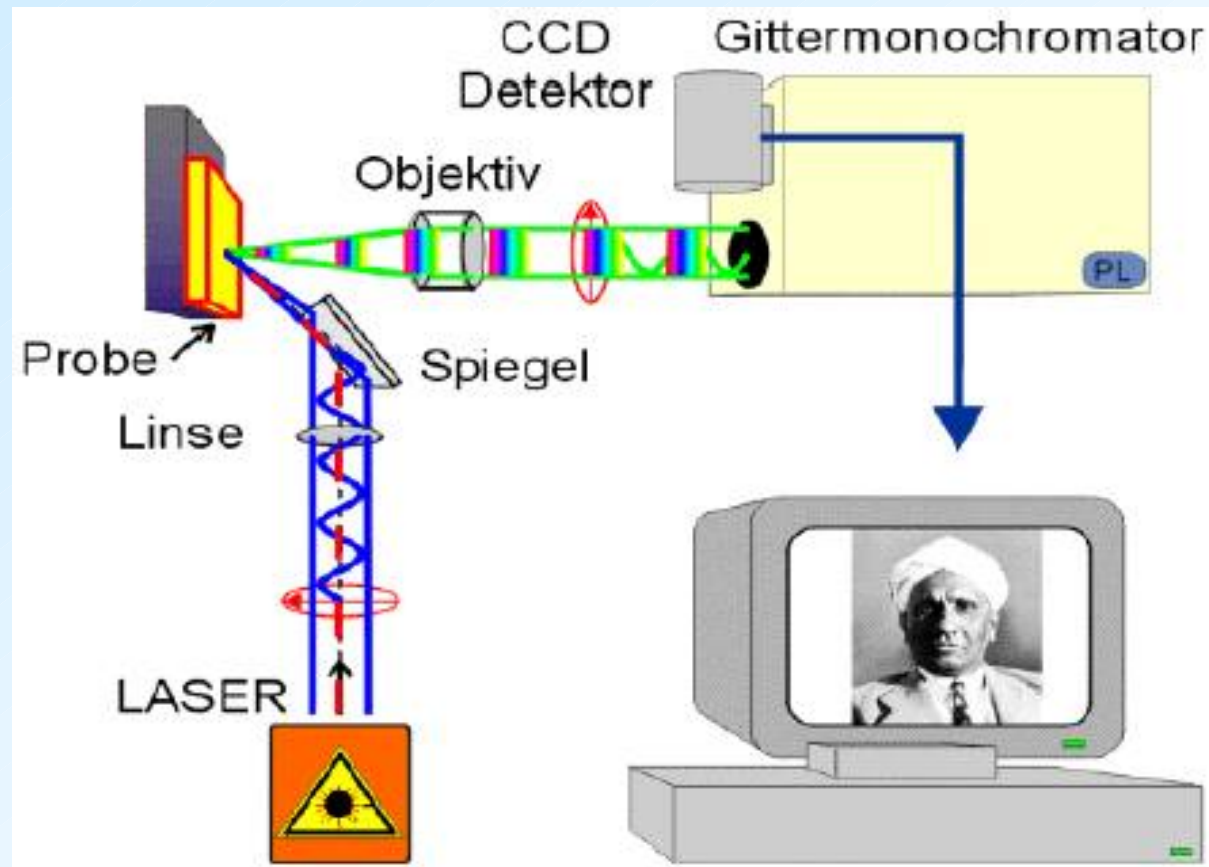


Hier ist es nicht möglich die einzelnen Tensorkomponenten zu messen, da alle Moleküle unterschiedlich im Raum orientiert sind.

Depolarisationsgrad $\rho = \frac{I_{\text{senkrecht}}}{I_{\text{parallel}}} = \frac{I_{xz}}{I_{xx}} = \frac{3\gamma^2}{(45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma^2)}$

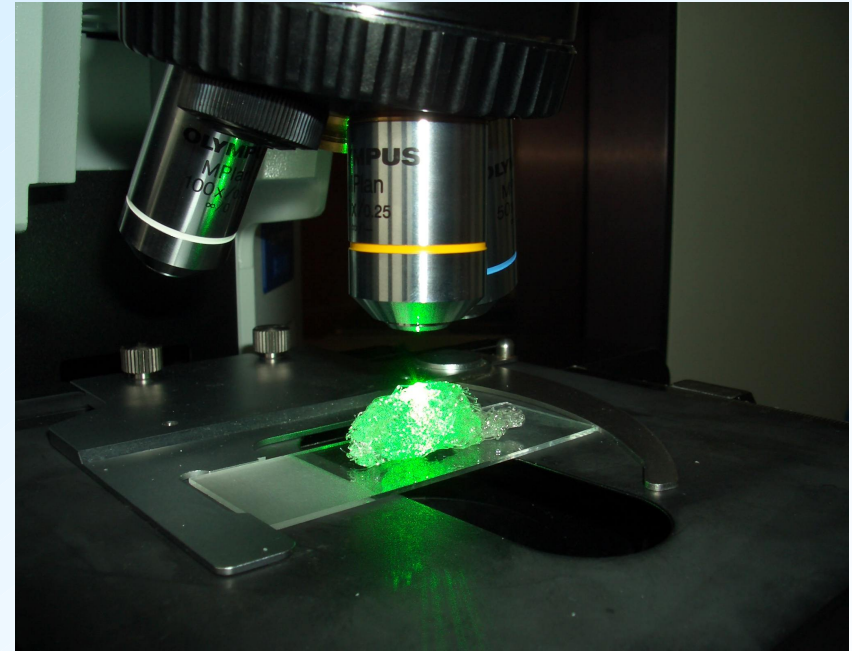
- Wenn $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$, dann ist die Raman-Linie verboten
- Wenn $\gamma = 0$ und $\alpha \neq 0$, dann ist die Linie vollständig polarisiert
- Wenn $\alpha = 0$ und $\gamma \neq 0$, dann ist die Linie total depolarisiert

Aufbau eines Raman-Spektrometers



Lichtquelle

- Laser z.B. mit Edelgasen wie He-Ne-Mischung, Ar, Kr oder verschiedene Farblaser möglich
- hochmonochromatische gebündelte Strahlung
- Durchmesser ca. 2mm
- Strahl ist leicht zu fokussieren, spezifische Polarisation durch Brewster-Fenster möglich
- Leistungen zwischen 30 mW - 1 W



Monochromator/ Notch Filter

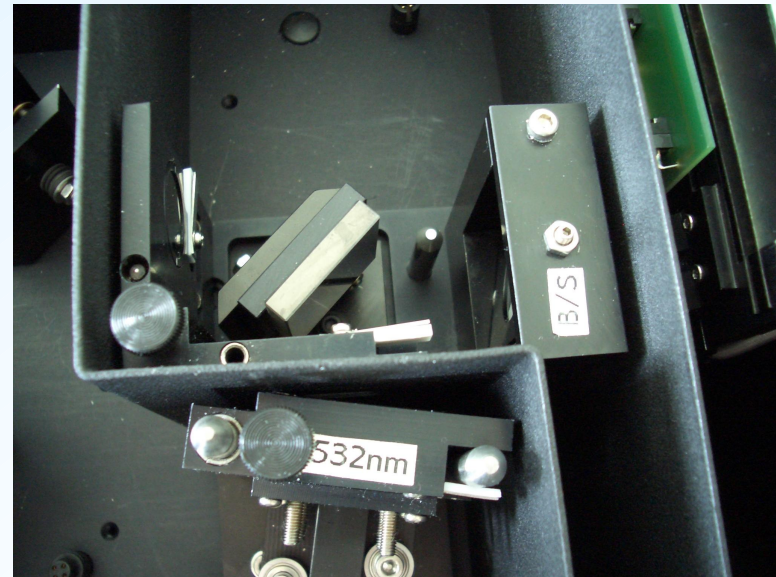
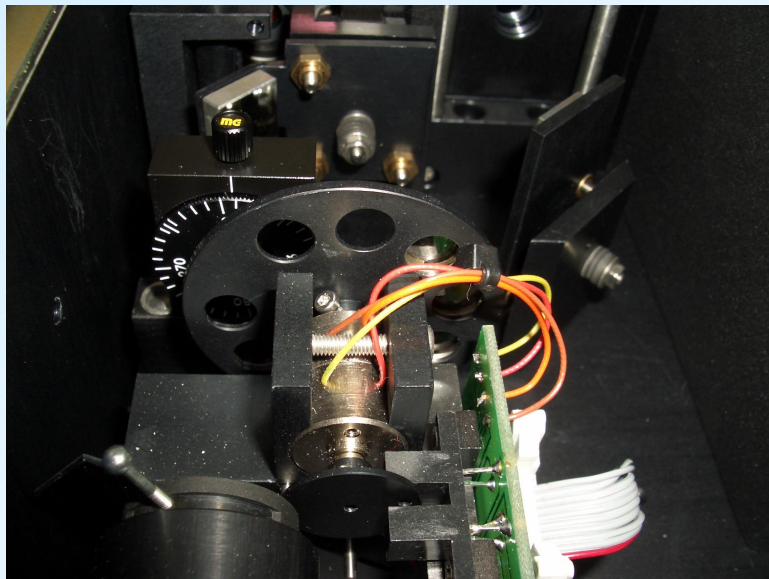
- Wenig Rayleigh-Streuung, da sonst der Raman-Effekt überdeckt wird
- Einfacher Monochromator: Gitter und zwei Kollimatorspiegel
- Notch Filter: Reflektiert die Laserfrequenz, Licht mit anderer Frequenz wird durchgelassen

Detektor

- Elektronisches Aufnahmesystem
- mehrstufiger Photomultiplier, der bei einer weiten Frequenzbreite empfindlich sein muss
- Heute auch CCD-Detektor
- auftreffende Strahlung wird in ein elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und auf den Computer übertragen

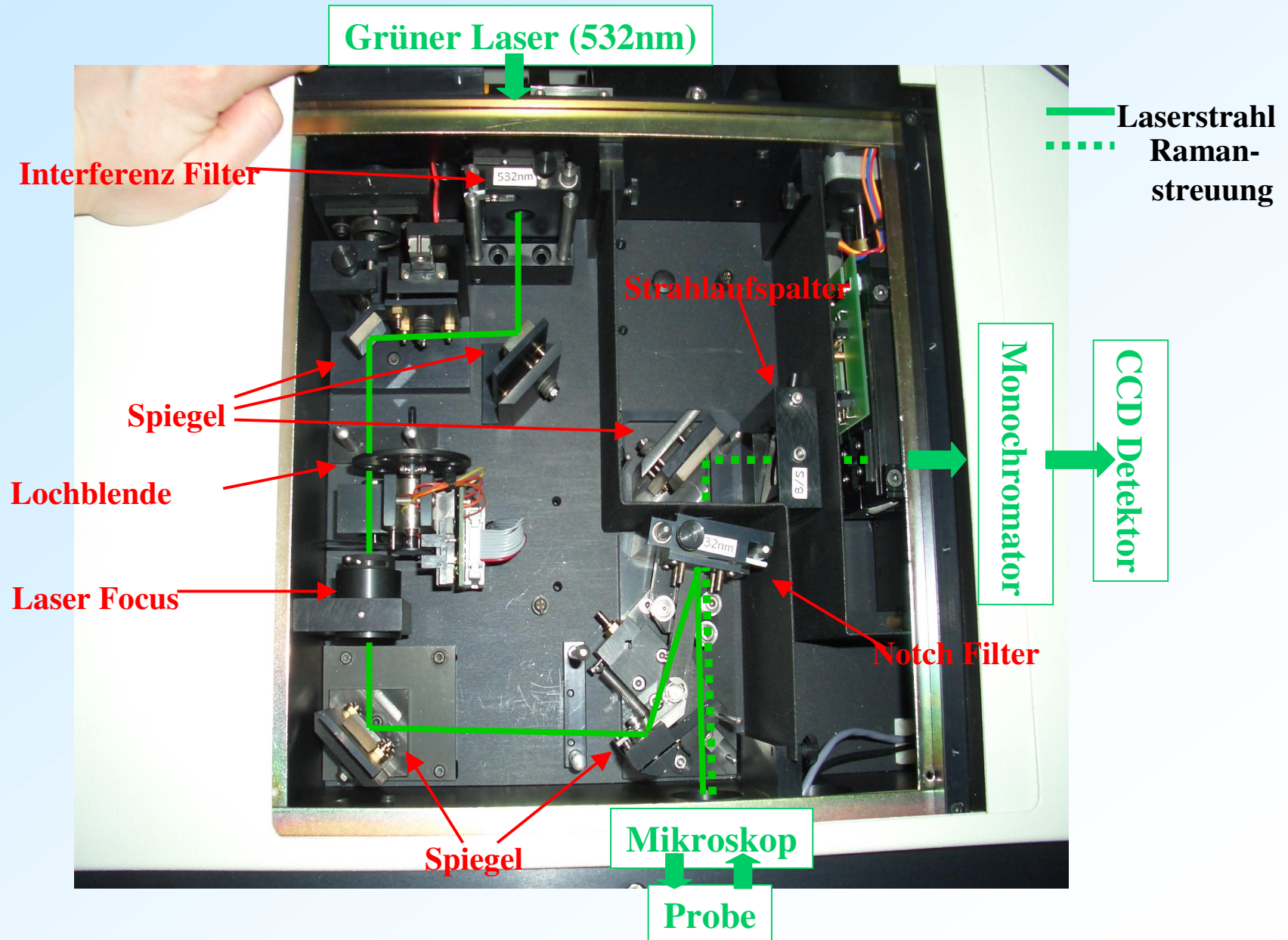
Polarisator/ Analysator

- Kristall oder Polarisationsfolie, die das Licht nur in einer Polarisationsrichtung durchlässt
- Nichtsymmetrische Schwingungen drehen die Polarisationsrichtung des Lichts → erleichtert Zuordnung der Schwingungen (→ CCl_4 -Spektrum)

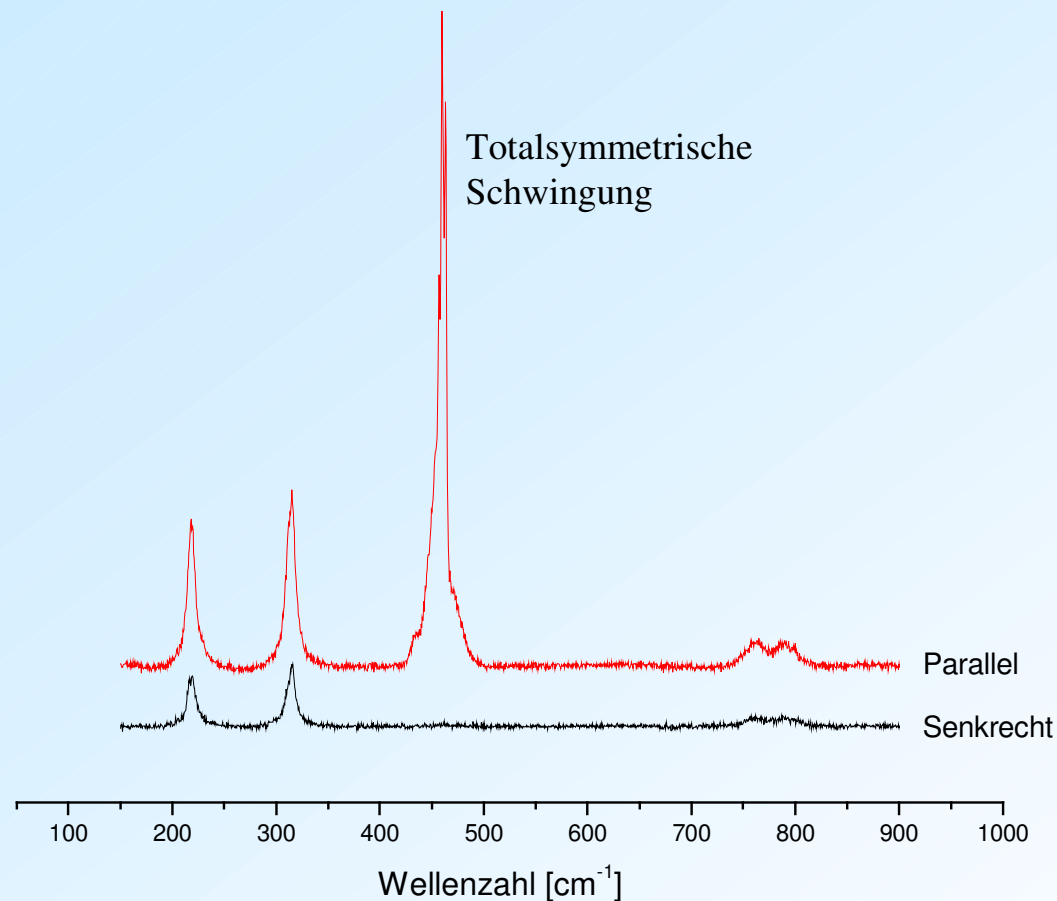




Strahlengang



Raman-Spektrum von CCl₄



Wellenzahl [cm ⁻¹]	Fläche
218	1760
314	2244,2
463	94,7
777	1227,9

Intensität senkrecht

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Fläche
218	4768
314	6034,1
460	21433
776	3156,1

Intensität parallel

$$\rho = \frac{I_{\text{senkrecht}}}{I_{\text{parallel}}} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

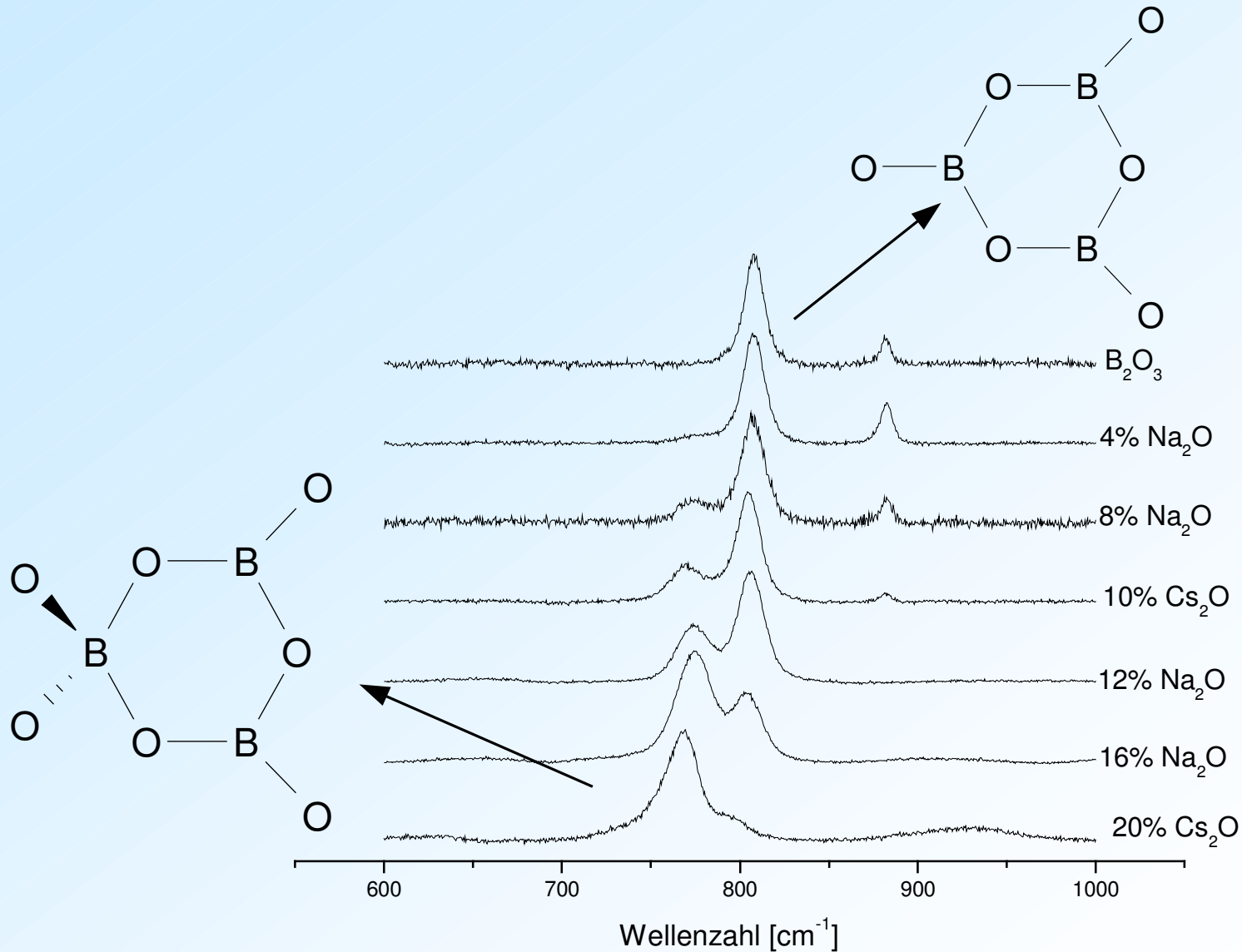
⇒

Depolarisationsgrad
0,369
0,372
0,004
0,389

CCl₄-Spektrum

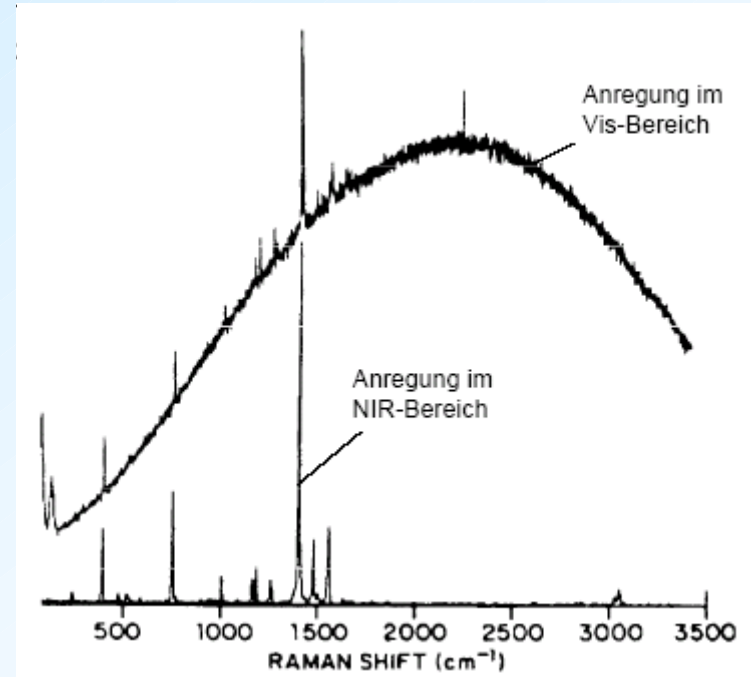
- Theoretisch sind 9 Raman-Linien zu erwarten (Gruppentheorie: $3N-6$ Schwingungen)
- 3 Symmetrieklassen: A_1 , E, $2T_2$
- T_2 ist dreifach, E zweifach entartet → Entartete Schwingungen nicht detektierbar, da zu schwach
- Dublett durch Fermi-Resonanz erklärbar
- Fermi-Resonanz tritt auf, wenn zwei unterschiedliche Schwingungen fast dieselbe Energie haben und diese dieselbe Symmetrie besitzen → Störung der Energieniveaus → Modifikation der Position und der Intensitäten der Banden findet statt

Raman-Spektren von Gläsern



Störfaktor Fluoreszenz

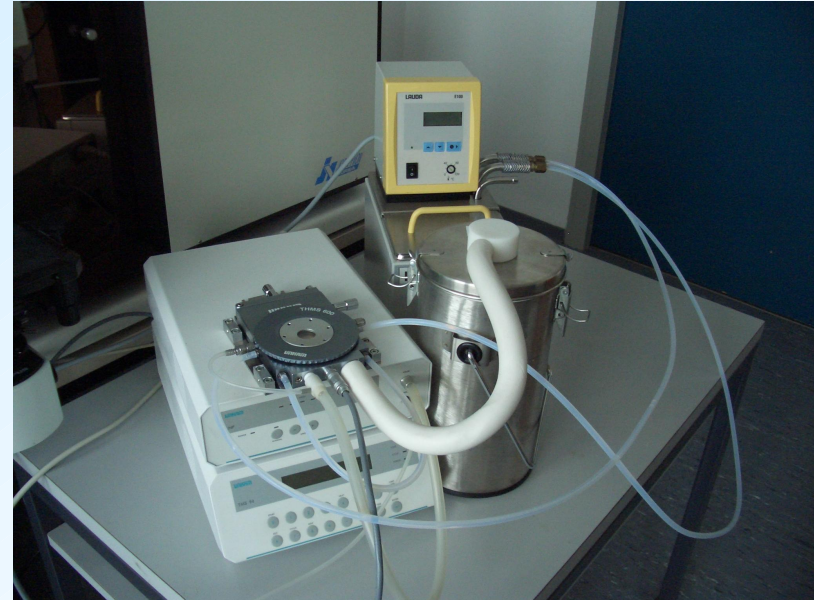
- Fluoreszenz: Strahlung wird von Molekülen absorbiert → Sekundärstrahlung mit niedrigerer Frequenz
- Entfernung der Verunreinigungen durch normale Reinigungsverfahren (Destillation, GC...)
- andere Anregungsfrequenz wählen, Zugabe eines Fluoreszenzlöschers (Nitrobenzol bei flüssiger, m-Dinitrobenzol bei kristalliner Probe), photochemische Reinigung
- früher waren die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle ein weiterer Störfaktor



Anwendungen

- Alle drei Aggregatzustände messbar bei verschiedenen Temperaturen und Drücken
- Probe in Kapillaren, NMR-Röhrchen oder direkt im Reaktionsgefäß messbar
- Kristall: auf Goniometer kleben
→ Ausnutzen der

Polarisationseigenschaften des Lasers → es können Spektren in verschiedenen Orientierungen aufgenommen werden → eindeutige Zuordnung der Vibrationsspektren zu Symmetrieklassen möglich



Anwendungen

- Informationen über Molekülstruktur: räumliche Anordnung, Vorliegen als Dimer, Vorliegen als Ion, Vorhandensein von Wasserstoffbrücken
- qualitative (Anwendung z.B. bei Reinheit von Benzin) und quantitative (über Intensität) Analyse möglich
- Minderwertige bzw. Industriediamanten von hochwertigen bzw. echten Diamanten unterscheidbar
- Analyse von Farben und Pigmenten von Kunstgegenständen



Vergleich IR-/Raman-Spektroskopie

	IR-Spektroskopie	Raman-Spektroskopie
physikalische Grundlagen	Absorption	Streuung
Anregung der Schwingungen	polychromatische Strahlung im IR-Bereich	monochromatische Strahlung (ν_0) meist im sichtbaren Bereich
Frequenzmessung	absolut	relativ zu ν_0
Bedingungen für die Aktivität einer Schwingung	Änderung des Dipolmoments ($\delta\mu/\delta q \neq 0$)	Änderung der Polarisierbarkeit ($\delta\alpha/\delta q \neq 0$)
Intensität einer Bande	$I \sim (\delta\mu/\delta q)^2$	$I \sim (\delta\alpha/\delta q)^2$
Darstellung des Spektrums	Absorption logarithmisch nach unten	Intensität linear nach oben
Nutzung	Routinemessungen, Messungen von Gasen	Messung von wässrigen Lösungen Einkristallen Polymeren

Literatur

- www.cchifitrading.de/Edel/Diamant.jpg
- B. Schröder, *Physikalische Methoden in der Chemie*, VCH, 1985.
- Skript zum Praktikum
- B.P. Straughan, S. Walker, *Spectroscopy*, Volume 2, Halsted Press, 1976.

Vielen Dank
für
eure Aufmerksamkeit