

Raman-Spektroskopie (Kurzanleitung)



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

VERTIEFUNGS-PRAKTIKUM PHYSIKALISCHE CHEMIE

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	3
2 Apparatur	6
3 Aufgabenstellung	9
3.1 Kalibrierung der Wellenlänge	9
3.2 Intensitätskalibrierung	10
3.3 Messungen	10

1 Grundlagen

Unter Ramanstreuung versteht man die inelastische Streuung von Licht an molekularen Schwingungen. Da es sich um einen echten Zweiphotonenprozess ohne realen Zwischenzustand handelt, ist die Wahrscheinlichkeit für eine solche Streuung ziemlich klein. Mit einem Laser als Anregungsquelle kann man aber ausreichend starke Signale erzeugen, um in wenigen Minuten ein Ramanspektrum einer konzentrierten Substanz bestimmen zu können.

Die Differenz der Wellenzahl des Raman-Streulichtes $\bar{\nu}_R$ gegenüber derjenigen des Lasers $\bar{\nu}_L$ entspricht der Wellenzahl einer molekularen Schwingung $\bar{\nu}_v$:

$$\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_R = \pm \bar{\nu}_v$$

wobei das positive Vorzeichen für den Stokes-Übergang steht, während das negative Vorzeichen den Anti-Stokes Prozess bezeichnet. Beim Stokes Prozess wird das Molekül um ein Schwingungsquant angeregt. Der Anti-Stokes Prozess geht von einem angeregten Schwingungszustand des Moleküls aus, d.h., das Molekül gibt Energie an das gestreute Photon ab.

Die Feldstärke des Raman-Streulichtes ist proportional zur Feldstärke des eingestrahnten Laserlichtes.

$$\mathbf{E}_R = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_L$$

Da \mathbf{E}_R und \mathbf{E}_L Vektoren mit unterschiedlicher Richtung sein können, muss $\boldsymbol{\alpha}$ ein Tensor sein, der in cartesischen Koordinaten als 3×3 Matrix dargestellt wird. Wird das Ramanlicht durch einen Polarisator mit Polarisationsrichtung \mathbf{e}_P gemessen, dann ist die Intensität I_R proportional zum Betragsquadrat der Projektion von \mathbf{E}_R auf \mathbf{e}_P .

$$I_R = |\mathbf{e}_P \mathbf{E}_R|^2 = |\mathbf{e}_P \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_L|^2 I_L \quad (1.1)$$

Dabei ist I_L die Intensität und \mathbf{e}_L die Polarisation des Lasers. Die quantenmechanische Theorie liefert die folgende Beziehung zwischen dem Ramantensor für den Schwingungsübergang $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ und den Übergangsmomenten des Moleküls:

$$\alpha_{kl}^{a \rightarrow b} = \sum_j \frac{\langle a | \mu_k | j \rangle \langle j | \mu_l | b \rangle}{E_j - E_a - h\nu_L}$$

Da der Dipoloperator wie der Ortsoperator transformiert, verhalten sich die Elemente des Ramantensors bei Symmetrieoperationen wie Produkte von Koordinaten. Für jede Schwingung eines Moleküls kann man entsprechend der irreduziblen Darstellung dieser Schwingung in der Punktgruppe ein Muster für den Ramantensor ableiten. Für die Raman-erlaubten Schwingungen eines Moleküls der Punktgruppe D_{2h} findet man z.B. die Muster:

$a_g : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$	$b_{1g} : \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$b_{2g} : \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$b_{3g} : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix}$

Das Tensormuster für totalsymmetrische Schwingungen in der Tetraedergruppe T_d ist proportional zur Einheitsmatrix:

$$a_1 : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

während die drei Komponenten einer t_2 -Schwingung wie die drei b_g -Darstellungen der Punktgruppe D_{2h} transformieren (siehe oben).

Diese Tensormuster haben Konsequenzen für das Polarisationsverhalten der Ramanlinien. Mittelt man nämlich den Ausdruck 1.1 für die Ramanintensität für ein isotrop orientierungsverteiltes Ensemble von Molekülen, dann erhält man

$$I_R = 3\alpha_G - \alpha_F + (\alpha_G + 3\alpha_F) \cos^2(\phi)$$

wobei ϕ der Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen des Lasers und des Polarisators ist, und die Parameter α_F und α_G folgende Bedeutung haben:

$$\alpha_F = \left(\sum_j \alpha_{jj} \right)^2 \quad ; \quad \alpha_G = \sum_j \sum_k \alpha_{jk}^2$$

Für das Intensitätsverhältnis zwischen senkrechter und paralleler Polarisation findet man:

$$r = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\alpha_G - \alpha_F}{4\alpha_G + 2\alpha_F}$$

Wenn der Ramantensor einer Schwingung die Spur Null hat, folgt für den Polarisationsgrad dieser Schwingung $r = 3/4$. Solche Schwingungen nennt man depolarisiert. Vollständig polarisierte Ramanlinien mit $r = 0$ erhält man von Schwingungen, deren Ramantensoren proportional zur Einheitsmatrix sind. Der Polarisationsgrad von Ramanlinien liefert also wertvolle Information für die Symmetriezuordnung einer Schwingung.

2 Apparatur

Die Apparatur weist gegenüber dem üblicherweise in Lehrbüchern zu findenden Schemata einige Besonderheiten auf. Letztere gehen üblicherweise davon aus, dass die Strahlengänge für den Laserstrahl und das eingesammelte Ramanlicht zueinander senkrecht stehen. Das Ramanlicht wird dann von einem Doppel- oder sogar Dreifachmonochromator spektral zerlegt, so dass nur ein sehr schmaler Wellenlängenbereich an den Detektor gelangen kann. Die Intensität des Lichtes in diesem Bereich wird von einem empfindlichen Detektor (üblicherweise ein Photomultiplier im Photonenzählmodus) gemessen. Ein Ramanspektrum erhält man dann, wenn man den Monochromator über den gewünschten Wellenlängenbereich abstimmt und so die Intensitäten nacheinander mißt.

Im Gegensatz dazu verwendet die Apparatur, an der Sie messen werden, keinen gekreuzten Strahlengang für Anregung und Detektion, sondern eine Rückstreugeometrie. Die Fokussierung des Laserlichtes auf die Probe und das Einsammeln des Ramanlichtes von der Probe geschehen mit der selben Linse. Diese ist im sichtbaren Spektralbereich weitgehend achromatisch, so dass das Ramanlicht aus genau dem selben Volumen eingesammelt wird, das auch mit dem Laser angeregt wird. Die zweite wesentliche Besonderheit ist, dass als Detektor ein CCD-Array verwendet wird, mit dem das Spektrum an 1024 Positionen gleichzeitig gemessen wird. Da dieser Detektor etwa ähnlich empfindlich ist wie ein Photomultiplier, kann die Messung eines Ramanspektrums in viel kürzerer Zeit erfolgen. Das Spektrum wird von einem Spektrographen aufgefächert, aber nicht mehr durch einen engen Austrittsspalt geleitet, sondern direkt auf den Zeilendetektor. Dies hat zur Konsequenz, dass man keinen Mehrfachmonochromator nutzen kann, der im Standardaufbau erforderlich ist, um das sehr intensive Streulicht des Lasers abzutrennen. In unserem Fall wird diese Aufgabe durch ein sogenanntes Notch-Filter gelöst. Das

ist eine Glasplatte, auf die eine dielektrische Beschichtung aufgebracht wurde, die unter einem bestimmten Einfallswinkel (in unserem Fall 9 Grad) nur noch ca. 1 ppm Transmission für Licht bei der Laserwellenlänge hat, während sie schon wenige nm daneben fast vollständig durchlässig ist. Da dieses Filter das Laserlicht nicht absorbiert sondern reflektiert, kann man es benutzen, um das Laserlicht auf die selbe Strahlachse wie das Ramanlicht zu bringen. Der Nachteil bei dieser Konstruktion ist allerdings, dass man nur mit der einen Laserwellenlänge arbeiten kann, für die das Notchfilter konstruiert ist.

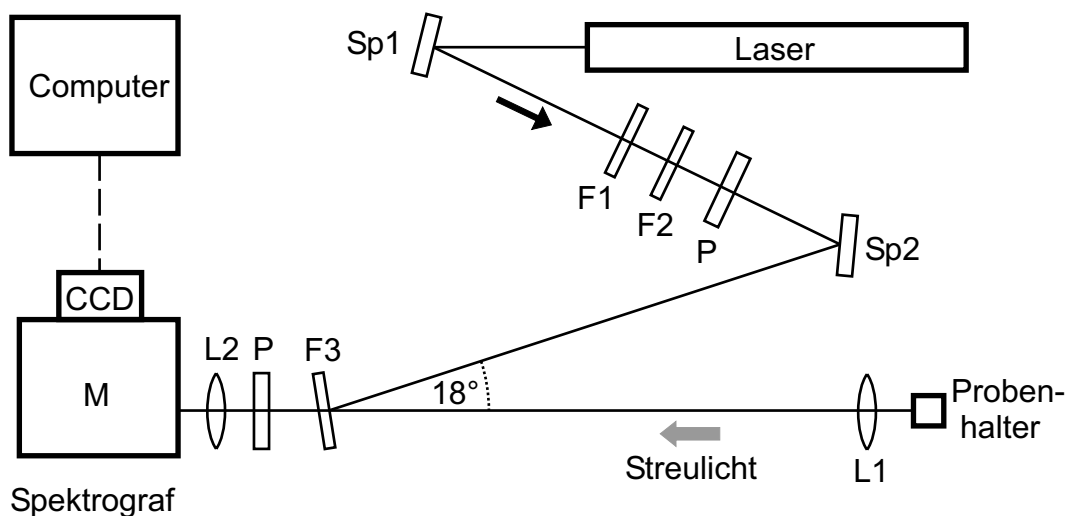


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau der Ramanapparatur.

Die Apparatur ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Das Licht eines Helium-Neon-Lasers (632.8 nm) wird durch zwei Spiegel (Sp1, Sp2) so auf das Notchfilter (F3) geleitet, dass es von dort unter einem Winkel von 18 Grad genau parallel zum Strahlengang der Ramandetektion durch die Linse (L1) auf die Probe (P) geleitet wird. Die beiden Interferenzfilter (F1, F2) lassen nur die Laserwellenlänge durch und blockieren alle anderen Emissionen, die aus der Plasmaentladung des Helium-Neon-Lasers stammen. Das Ramanlicht wird von der Linse (L1) zu einem parallelen Strahl eingesammelt, der anschließend das Notchfilter (F3) passiert und von der Linse (L2) durch den Polarisator (P) auf den Eintrittsspalt des Monochromators (M) fokussiert wird. Dieser Monochromator ist genau genommen ein Spektrograph, der nämlich nicht nur für eine Wellenlänge sondern für einen Bereich von etwa 25 mm Breite ein scharfes Bild in der Austrittsebene

erzeugt. An dieser Stelle befindet sich der CCD-Chip des Detektorkopfes. Der Spektrograph enthält mehrere Gitter, die ausgewählt werden können. Durch Drehen des Gitters wählt man die Wellenlänge aus, die in der Mitte des Messbereiches liegen soll. Durch Wahl der Strichzahl bestimmt man die Größe des Wellenlängenbereiches, der vom CCD-Chip erfaßt wird. Die spektrale Auflösung eines Monochromators wird bestimmt durch die Zahl der Striche des Gitters, die ausgeleuchtet werden sowie die Größe von Eintritts- und Austrittsspalt. Der effektive Austrittsspalt ist hier theoretisch die Breite eines Pixels der CCD-Kamera (ca. $25\ \mu\text{m}$). In der Praxis ist es etwas mehr, da die einzelnen Pixel nicht völlig gegeneinander isoliert sind. Wählt man einen Eintrittsspalt von etwa $50\ \mu\text{m}$, dann sollte man Linien, die 5 Pixel Abstand auf dem CCD-Chip haben, noch trennen können.

WICHTIGER HINWEIS Der Helium-Neon-Laser ist etwa 50 mal intensiver als ein Laserpointer und kann bei direkter Einstrahlung das Auge schädigen. Man darf daher weder den Kopf in die Apparatur stecken noch Gegenstände in den Strahlengang einbringen, die geeignet sind, das Laserlicht in eine andere Richtung zu spiegeln. Außerdem sind die dielektrisch beschichteten Bauelemente, insbesondere das Notchfilter, nicht nur empfindlich, sondern auch sehr teuer. Sie dürfen auf keinen Fall mit den Fingern berührt werden.

3 Aufgabenstellung

Es sollen Ramanspektren einiger Flüssigkeiten und Feststoffe aufgenommen und analysiert werden. Zur Vorbereitung ist es erforderlich, die Wellenlängenskala und die Intensitätsskala zu kalibrieren.

3.1 Kalibrierung der Wellenlänge

Je nach dem geforderten Messbereich wird ein Gitter und eine Mittenwellenlänge gewählt und (vom Assistenten) eingestellt. Die Laserwellenlänge sollte außerhalb dieses Bereiches liegen. Dann wird das Licht einer Glimmlampe diffus auf den Eintrittsspalt gelenkt und dieser auf einen kleinen Wert eingestellt. Auf dem Computerbildschirm sollte ein Spektrum mit scharfen Linien erscheinen, das abgespeichert wird. Der Computer stellt dieses Spektrum bereits auf einer Wellenlängenskala dar, die aus den Gitterparametern und der Stellung der Schrittmotoren im Monochromator berechnet wurde. Diese Grobkalibrierung kann aber durchaus etwas von den exakten Wellenlängen abweichen. Da die Schwingungsfrequenzen die Differenz zwischen optischen Frequenzen sind, muss man diese sehr genau messen. Durch Vergleich (Polynomannpassung) der vom Computer angegebenen Wellenlängen dieser Linien mit den bekannten Wellenlängen der Glimmlampe erhält man die notwendigen Korrekturen. Da die Wellenlängen im Gegensatz zu den Frequenzen vom Brechungsindex der Luft abhängen, muss für sehr präzise Messungen die Kalibrierung bei jeder Änderung des Luftdrucks wiederholt werden. Wir verzichten hier darauf und kalibrieren auf die Vakuumwellenlängen der Glimmlampe. Wiederholen Sie die Messung drei mal, indem Sie den Monochromator zunächst auf eine andere Wellenlänge und dann wieder zurück fahren. Dadurch erhalten Sie einen Eindruck von der

Reproduzierbarkeit der Messung.

3.2 Intensitätskalibrierung

Der CCD-Chip ist nicht für alle Wellenlängen gleich empfindlich, Ausserdem hängt die Transmission des Monochromators von der Polarisation des Lichtes ab. Zur Kalibrierung wird das Spektrum des Lichtes einer Wolframlampe bei den beiden Polarisatorstellungen für parallel und senkrecht polarisiertes Ramanlicht aufgenommen. Der Quotient dieser beiden Spektren ergibt den wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor für die Bestimmung der Polarisationsgrade einzelner Ramanlinien.

Zur Bestimmung der absoluten Ramanstreuquerschnitte müßte man das absolute Spektrum der Wolframlampe kennen. Solche Messungen sind sehr aufwendig. Eine grobe Abschätzung kann man mit der Annahme eines schwarzen Strahlers erhalten, wenn man die Temperatur des Glühfadens kennt.

3.3 Messungen

Sie erhalten vom Assistenten einige Flüssigkeiten und Feststoffe, deren Ramanspektren aufgenommen werden sollen. Dazu wird die Probe in den Fokus des Helium-Neon-Lasers gebracht. Je nach Konzentration der Probe und Schärfe der Linien kann die Messung eines Spektrums zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten dauern. Speichern Sie die Spektren für die spätere Auswertung unter einem Filenamens ab, der Ihre Gruppenbezeichnung und das Datum der Messung enthält.

Messen Sie für jede Probe das Ramanspektrum für parallele und senkrechte Polarisation mit der gleichen Akkumulationszeit. Bestimmen Sie daraus die Schwingungsfrequenzen und Polarisationsgrade der Raman-aktiven Schwingungen der jeweiligen Substanz und versuchen Sie eine Zuordnung.