

A56

Raman-Spektroskopie

Jan. 2017

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

1 Aufgabe

1. Aufnahme der Raman-Spektren von $\text{CO}_2(\text{s})$, $\text{CS}_2(\text{l})$, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ und $\text{C}_6\text{D}_6(\text{l})$,
2. Bestimmung der Raman-aktiven Schwingungen und Zuordnung zu den jeweiligen Moden,
3. Bestimmung der Kraftkonstante der C=O- und der C=S-Bindung,
4. Vergleich der Schwingungsfrequenzen von C_6H_6 und C_6D_6 .

2 Hinweise zur Gefährdungsbeurteilung

Unterteilen Sie Ihre Gefährdungsbeurteilung in:

1. Umgang mit dem Laser des Ramanspektrometers (Klasse 3A),
2. Umgang mit festem CO_2 , dem sogenannten Trockeneis,
3. Was ist zu tun, falls eine der Küvetten zerbricht, die die organischen Flüssigkeiten hermetisch abschließen.

Unterscheiden Sie nach

1. Organisatorischen und administrativen Schutzmaßnahmen,
2. Technischen Schutzmaßnahmen und
3. der persönlichen Schutzausrüstung

3 Theoretische Grundlagen

Die Raman-Spektroskopie liefert – ähnlich wie die Infrarot-Absorptionsspektroskopie – Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Beide Me-

thoden ergänzen sich und beide Methoden können heute relativ preiswert in der Routineanalytik eingesetzt werden. Die Anregung der Probe, die Auswahlregeln und die physikalischen Grundlagen unterscheiden sich.

3.1 Der Ramaneffekt

Bestrahlt man Moleküle mit Licht der Frequenz ν_L ,¹ so können prinzipiell drei Prozesse ablaufen:

1. Wenn die Photonen von den Molekülen nicht resonant absorbiert werden können, durchstrahlt der größte Teil des Lichts die Probe ohne Wechselwirkung.
2. *Elastische Streuung*: ein kleiner Teil des Lichts wird in alle Raumrichtungen elastisch gestreut. Man spricht von Rayleigh-Streuung: $\tilde{\nu}_{\text{Rayleigh}} = \tilde{\nu}_L$. Die Rayleigh-Streuung hängt von der mittleren Polarisierbarkeit der Moleküle ab und ist proportional zu $\tilde{\nu}_L^4$! Blaues Licht wird stärker gestreut als rotes ($\Rightarrow$ Wo macht sich dieser Umstand im täglichen Leben bemerkbar?). $\Leftarrow$
3. *Inelastische Streuung*: ein sehr kleiner Anteil des Lichts wird inelastisch gestreut. Die Frequenz kann zu höheren und zu tieferen Werten verschoben sein. Dieses frequenzverschobene Licht ist die *Ramanstreuung*, der Gegenstand dieses Versuchs.

Die Streuung von Licht an Molekülen kann man sich in einem vereinfachten, klassischen Bild wie folgt vorstellen: die einlaufende elektromagnetische Welle ist ein oszillierendes elektrisches Feld, das mit den Ladungen im Molekül wechselwirkt. Die Elektronenwolke wird zu räumlichen Auslenkungen gezwungen. Bewegte Ladungen wiederum fungieren als Quellen von elektromagnetischen Wellen, die nahezu gleichmäßig in alle Raumrichtungen abgestrahlt werden. Warum die Wellen elastisch oder inelastisch gestreut werden, kann in diesem einfachen Bild allerdings nicht erklärt werden.

Dazu muss man den Prozess quantenmechanisch deuten: das einlaufende Photon regt das Molekül in einen virtuellen Zustand an. Man nennt diesen Zustand *virtuell*, da er keine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung des Moleküls ist. Gleichwohl gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit, diesen Zustand anzuregen, da er eine endliche Lebensdauer hat ($\Rightarrow$ Warum? Wie könnte man die Lebensdauer abschätzen?). $\Leftarrow$

Aus diesem kurzlebigen, virtuellen Zustand kann das Molekül in unterschiedlicher Weise relaxieren (siehe dazu die Abb. 1). Am häufigsten tritt die elastische Rayleigh-Streuung auf, die den Rücksprung in den Startzustand entspricht. Das emittierte Licht hat dieselbe Frequenz wie das eingestrahlte.

Bei den inelastisch gestreuten Photonen unterscheidet man zwischen der *Stokes-Raman-Streuung* und der *anti-Stokes-Raman-Streuung*.

- **Stokes-Raman-Streuung**: Der Endzustand liegt höher als der Ausgangszustand (rote Pfeile in Abb. 1). Das gestreute Photon hat eine geringere Energie als das

¹Im folgenden wird statt der Frequenz ν_L die Wellenzahl $\tilde{\nu}_L$ verwendet. Beide Größen sind proportional zur Photonenenergie. Es gilt mit der Lichtgeschwindigkeit c : $\nu_L = c \cdot \tilde{\nu}_L$

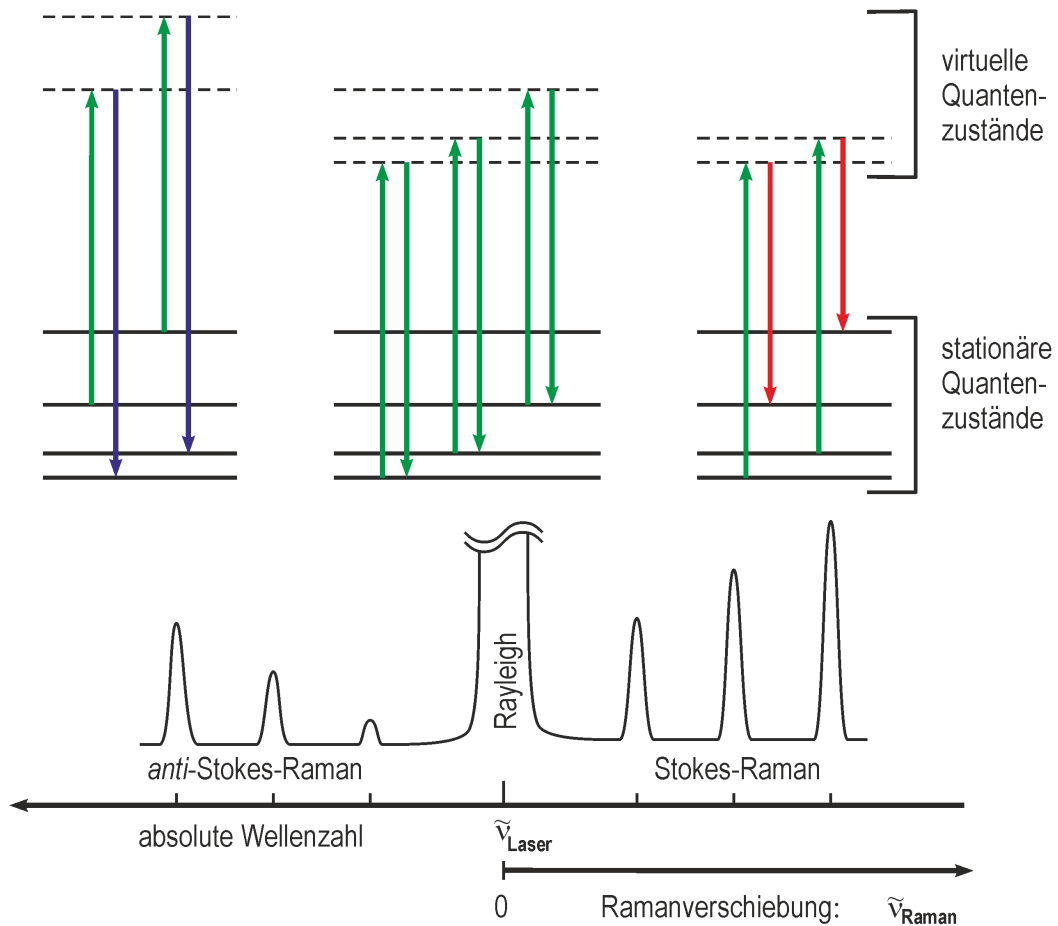


Abb. 1: Schema der Energieübergänge und des Spektrums beim Raman-Streuprozess, hier gezeigt für reine Rotationsübergänge

eingestrahlt. Der Energieunterschied entspricht der Differenz zwischen zwei stationären Quantenzuständen des Moleküls. Dabei kann es sich um Rotationszustände und/oder Schwingungszustände handeln.

$$\frac{\Delta E_{\text{Molekül}}}{hc} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_{\text{Stokes}} \quad (1)$$

- **anti-Stokes-Raman-Streuung:** Der Endzustand liegt tiefer als der Ausgangszustand (blaue Pfeile in Abb. 1). Das gestreute Photon hat eine höhere Energie als das eingestrahlt. Auch hier entspricht der Energieunterschied der Differenz zwischen zwei stationären Quantenzuständen des Moleküls.

$$\frac{\Delta E_{\text{Molekül}}}{hc} = \tilde{\nu}_{\text{anti-Stokes}} - \tilde{\nu}_L \quad (2)$$

Die anti-Stokes-Streuung ist nur möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß mit dem Photon in einem thermisch angeregten Zustand befindet. Da bei Raumtem-

peratur die meisten Moleküle gemäß der Boltzmann-Verteilung im Grundzustand vorliegen,² ist die Stokes-Streuung intensiver als die anti-Stokes-Streuung. Das in diesem Versuch verwendete Routine-Ramanspektrometer ist so konfiguriert, dass nur die Stokes-Seite des Spektrums aufgezeichnet werden kann. Außerdem sind nur Schwingungszustände zugänglich, reine Rotationsübergänge können nicht aufgelöst werden.

3.2 Auswahlregeln

Erst die Kenntnis der Raman- und IR-Spektren eines Moleküls liefert die vollständige schwingungsspektroskopische Information. Anhand von Auswahlregeln kann man vorhersagen, welche Schwingungen Raman- bzw. IR-aktiv³ sind. Die allgemeine Auswahlregel für infrarot-aktive Schwingungsübergänge lautet:

Das Dipolmoment des Moleküls muss sich beim Schwingungsübergang ändern.

Das Dipolmoment kann permanent oder durch die Schwingung induziert sein. IR-inaktiv sind Schwingungen, welche das Dipolmoment eines Moleküls nicht beeinflussen (z. B. Schwingungen von homoatomaren zweiatomigen Molekülen).

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie setzt also die Existenz eines sich mit der Rotation oder Schwingung ändernden Dipols voraus. Bei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment kann durch Einwirkung eines elektrischen Feldes ein Dipolmoment $\vec{p}_i$ induziert werden:

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_L \sin(2\pi\nu_L t) \quad (3)$$

mit: α Polarisierbarkeit (i. A. ein Tensor 2. Stufe), ν_L Frequenz des anregenden Lasers, $\vec{E}$ elektrische Feldstärke mit der Maximalamplitude $\vec{E}_L$.

Die Polarisierbarkeit aus Gleichung 3 hat im SI-System die unanschauliche Einheit $[\alpha] = \frac{\text{C}\cdot\text{m}^2}{\text{V}}$. Teilt man α durch $4\pi\epsilon_0$ (Vakuumpermittivität ϵ_0), so erhält man die Polarisierbarkeit im älteren CGS-System. $\Rightarrow$ Welche Einheit hat α im CGS-System, warum ist diese wesentlich anschaulicher und was sagt α über das Molekül aus? $\Leftarrow$

Im Folgenden werden die Auswahlregeln für die Schwingungs-Raman-Spektroskopie hergeleitet. Ausgangspunkt ist die Darstellung der Polarisierbarkeit als Funktion der Auslenkung $x = (r - r_v)$ aus der Ruhelage r_v (im Schwingungszustand mit der Quantenzahl ν) im Verlauf der Molekülschwingungen:

$$\alpha(x) = \alpha_v + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} x + \dots ; \quad (4)$$

α_v ist die Polarisierbarkeit in der Ruhelage $x = 0$. Da die explizite Form von $\alpha(x)$ nicht bekannt ist, wird sie mit einer Taylorreihe approximiert, die nach dem linearen Glied abgebrochen wird.

²Die Aussage trifft für Schwingungszustände zu, aber nicht für Rotationszustände.

³Man spricht von „IR-aktiv“ oder „infrarot-aktiv“, wenn man ausdrücken will, dass ein Übergang im IR-Absorptions-Spektrum sichtbar ist.

Das Molekül schwingt mit der Schwingungsfrequenz ν_v um die Ruhelage $x = 0$ (x_v Maximalauslenkung im Schwingungszustand v):

$$x(t) = x_v \sin(2\pi\nu_v t) \quad (5)$$

Setzt man die Gleichungen 5 und 4 in Gleichung 3 ein, so erhält man:

$$\vec{p}_i(t) = \alpha \vec{E} = \left[\alpha_v + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} x_v \sin(2\pi\nu_v t) \right] \vec{E}_L \sin(2\pi\nu_L t) \quad (6)$$

Beachten Sie, dass das induzierte Dipolmoment $\vec{p}_i(t)$ durch zwei Frequenzen moduliert wird: (1) durch die von und mit der Laserfrequenz ν_L erzwungenen Verschiebungen der Elektronenhülle gegen das Kerngerüst und (2) durch die Eigenschwingungen ν_v des Kerngerüsts. Unter Beachtung von

$$\sin \phi \sin \theta = \frac{1}{2} [\cos(\phi - \theta) - \cos(\phi + \theta)]$$

erhält man für $\vec{p}_i(t)$:

$$\vec{p}_i(t) = \underbrace{\alpha_v \vec{E}_L \sin(2\pi\nu_L t)}_{\text{Rayleigh-Streuung}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dx} x_v \vec{E}_L \left[\underbrace{\cos(2\pi(\nu_L - \nu_v)t)}_{\text{Stokes}} - \underbrace{\cos(2\pi(\nu_L + \nu_v)t)}_{\text{anti-Stokes}} \right]}_{\text{Raman-Streuung}} \quad (7)$$

Man sieht aus Gleichung 7, dass das induzierte Dipolmoment drei Frequenzkomponenten enthält, nämlich bei der unveränderten Laserfrequenz ν_L , was der Rayleigh-Streuung entspricht, dann bei den Frequenzen $\nu_L \pm \nu_v$, die der anti-Stokes- bzw. Stokes-Raman-Streuung entsprechen. Ferner kann die **allgemeine Auswahlregel** für die Ramanstreuung abgeleitet werden, denn es muss gelten $(d\alpha/dx) \neq 0$. Oder in Worten:

Die Polarisierbarkeit des Moleküls muss sich beim Schwingungsübergang ändern.

Diese Bedingung ist anschaulich erfüllt, wenn sich das Molekül während der Schwingung periodisch vergrößert und verkleinert. Das trifft auf alle zweiatomigen Moleküle zu (auch die homonuklearen) und z. B. auch auf die symmetrische Streckschwingung des CO_2 , nicht aber auf die antisymmetrische Streckschwingung.

Die in diesem Versuch vermessenen Moleküle besitzen alle ein Inversionszentrum. Für sie gilt die Ausschlussregel, die aussagt, dass eine Schwingungsmode entweder im Raman- oder im IR-Spektrum zu sehen ist.

Die **spezielle Auswahlregel** für Raman-Schwingungsübergänge in der harmonischen Näherung lautet wie in der IR-Schwingungsspektroskopie: $\Delta v = \pm 1$.

3.3 Das Raman-Spektrometer

Die Hauptbestandteile des Raman-Spektrometers sind eine Strahlungsquelle, das optische Lichtführungssystem, der Monochromator, sowie der Detektor. Die Lichtquelle eines Raman-Spektrometers sollte folgende Bedingungen erfüllen:

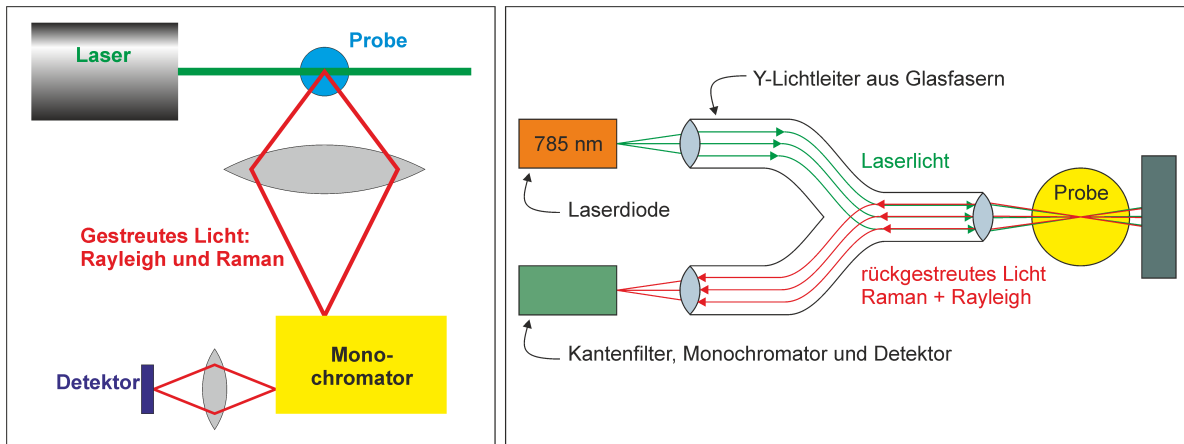


Abb. 2: Schematische Darstellung von zwei Raman-Spektrometerarchitekturen. Links: klassisches Spektrometer in 90°-Konfiguration mit Laser, Probe, Monochromator und Detektor. Rechts: Spektrometer in Rückstreugeometrie mit Glasfaseroptik (nach diesem Prinzip ist das Spektrometer des Praktikums aufgebaut)

- hohe Intensität, da der Ramaneffekt ein relativ schwacher Effekt ist (siehe den Vorfaktor $\vec{E}_L$ in Gleichung 7),
- hohe Monochromasie, damit die Spektrallinien eindeutig einer Frequenz zugeordnet werden können,
- Wellenlänge des Lichts möglichst im sichtbaren Bereich, da Strahlung im IR-Bereich zu Absorption durch Schwingungsübergänge und im UV-Bereich zu Absorption durch Elektronenübergänge führen kann.

Daher werden in der Raman-Spektroskopie intensive monochromatische Laser als Strahlungsquellen verwendet. Der Laserstrahl wird zur Erzeugung einer hohen Intensität mit Hilfe einer Sammellinse auf die Probe fokussiert. Das gestreute Licht wird über eine weitere Sammellinse in den Spalt eines Doppelmonochromators eingekoppelt, welcher in einem Winkel von 90° oder 180° zur Anregungsstrahlung platziert ist

Um das relativ schwache Ramansignal von der viel stärkeren Rayleigh-Streuung trennen zu können, hat der Monochromator besondere Anforderungen zu erfüllen. Beim klassischen Aufbau (Abb. 2 links) verwendet man mindestens zwei, meist aber drei hintereinander aufgestellte Gittermonochromatoren, die für eine effektive Streulichtunterdrückung sorgen. Dieses Bauprinzip ist teuer und bei einigen Forschungsgeräten zu finden. Es hat den Vorteil, dass man bis auf wenige reziproke Zentimeter an die Rayleigh-Linie heranmessen kann, wodurch auch reine Rotations-Ramanspektren zugänglich sind.

Der in diesem Versuch realisierte Aufbau ist einfacher und wesentlich preiswerter (siehe Abb. 2 rechts). Das Laserlicht (hier: 785 nm) wird durch eine Y-Glasfaseroptik auf die Probe fokussiert. Das rückgestreute Licht läuft durch dieselbe Optik zurück in das Spektrometer. Dort befindet sich nur ein relativ einfacher Monochromator, dem aber ein effektiver Kantenfilter vorgeschaltet ist.

3.4 Anwendungen

Raman- und IR-Absorptions-Spektroskopie sind komplementäre Methoden, die Auskunft über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen geben. Die charakteristische Abfolge der Absorptions- bzw. Streu-Linien ist der *Fingerabdruck* eines Moleküls. Beide Methoden können also zur eindeutigen Identifizierung von Molekülen herangezogen werden.

Im IR-Spektrum zeigen sich vor allem Schwingungen, die das Dipolmoment modulieren. Dies sind Schwingungen polarer Gruppen sowie antisymmetrische Schwingungen von Atomgruppen. Im Raman-Spektrum zeigen sich hingegen Schwingungen, welche die Polarisierbarkeit modulieren. Dabei handelt es sich um Schwingungen von unpolaren Gruppen sowie totalsymmetrische Schwingungen. IR- und Raman-Spektren ermöglichen Aussagen über die Symmetrie und Struktur von Molekülen und deren Isomeren. Häufig zieht man zur Interpretation Methoden der Theoretischen Chemie heran.

Bei der IR-Absorptionsspektroskopie kann darüberhinaus das Lambert-Beersche Gesetz für die quantitative Konzentrationsbestimmung angewendet werden. Quantitative Aussagen sind mit der Raman-Spektroskopie weit schwieriger zu treffen. Die Intensität der Raman-Linien hängt ab vom anregenden Laser, von gerätespezifischen Parametern und vor allem von der Wellenlängencharakteristik des Detektors. Das wird im Rahmen dieses Experiments besonders deutlich, wenn man die sogenannte *Atmungsschwingung* des Benzolmoleküls betrachtet. Quantitative Aussagen sind dann möglich, wenn man sich für kleine Änderungen in einer Probe interessiert und dabei immer das gleiche Raman-spektrometer verwendet. Ein interessantes Beispiel sind Lebensmittelproben, die man im Verlauf der Haltbarkeitsperiode untersucht. Die Alterung von Lebensmitteln (z. B. von Fleischproben) ist durch charakteristische Veränderungen des Ramanspektrums bereits in der Lebensmittelauslage des Supermarktes nachzuweisen.

3.5 Ramanspektren von Kohlenstoffdioxid und -disulfid

Wendet man für ein dreiatomiges lineares Molekül die Näherung des harmonischen Oszillators an, so erwartet man eine Raman-aktive Schwingung und somit nur eine einzige Linie im Spektrum. In den Spektren von CO_2 und CS_2 sind jedoch 2 Peaks zu sehen. Einer dieser Peaks kommt durch eine Kombinationsschwingung zustande.

Reale Moleküle können nicht unbegrenzt zusammengestaucht oder gedehnt werden, daher muss für eine genauere Beschreibung der Molekülschwingungen das Modell des anharmonischen Oszillators verwendet werden. Die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ wird für den anharmonischen Oszillator auf $\Delta v = \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots$ erweitert. Aus diesem Grund können neben den Grundschnwingungen sogenannte Obertöne auftreten, allerdings mit deutlich geringerer Intensität. Hat aber der Oberton einer Schwingung ungefähr die gleiche Frequenz wie eine andere (Grund-)Schwingung kommt es zu Wechselwirkungen zwischen beiden Banden: Sie verschieben sich ein wenig und eine Bande gewinnt Intensität auf Kosten der anderen. Diesen Effekt bezeichnet man als *Fermi-Resonanz*. Im Fall des CO_2 und CS_2 kommt es zu einer Kopplung zwischen dem ersten Oberton der Biegeschwingung und der symmetrischen Streckschwingung. Deshalb ist der Oberton der

Biegeschwingung im Ramanspektrum (mit geringer Intensität) sichtbar.

4 Durchführung

1. Öffnen Sie das Programm BWSpec 4
2. Zur Dunkelmessung den Schieber am Laser öffnen und den leeren Probenraum mit dem Deckel verschließen. Die Laserstärke auf 100 einstellen und auf den Knopf *Dark Scan* drücken.
3. *Dark subtracted* unter *Display options* einstellen.
4. Zur Probenmessung die Küvette in den Probenraum stellen (Vorsicht, die Küvette ist bruchempfindlich). Probenraum mit dem passenden Deckel verschließen. Dann den Messvorgang mit dem Knopf: *Acquire one spectrum* auslösen.

Für die Messung am Trockeneis den Abstandshalter auf den Laserkopf aufsetzen und diesen direkt auf das Trockeneis drücken. Achtung: die Messprozedur darf nicht zu lange dauern, da sonst die Linse im Laserkopf geschädigt werden kann!

5. Variation der Integrationszeit: Die Speichertiefe des Detektors beträgt zwei Byte, man kann also eine Intensitätsskala von 0 bis $2^{16} = 65536$ darstellen. Sie sollten darauf achten, dass die stärkste Bande diese Intensität nicht überschreitet. Zeigt eine Substanz (z. B. C_6H_6) ein Spektrum mit drastisch unterschiedlichen Bandenintensitäten, dann nehmen Sie ein Spektrum auf, bei dem alle Banden unter 65000 liegen, und ein weiteres Spektrum, das so lange belichtet wurde, dass Sie die schwächste Bande deutlich identifizieren können.
6. Unter *Tools* Auswahl von *peak analysis*. Adäquates peak gate auswählen. Notieren Sie sich die Werte der ausgewählten peaks.
7. Speichern der Daten über *File ... save as* unter Eigene Dateien, A-Praktikum, in Ihrem Gruppenverzeichnis.

5 Auswertung

1. Bearbeiten Sie zunächst die Fragen im Text (mit dem randständigen Pfeil markiert).
2. Wie viele Schwingungsfreiheitsgrade besitzen die untersuchten Moleküle? Bestimmen und beschreiben Sie die Schwingungsmoden von CO_2 und CS_2 . Welche sind IR- und welche Raman-aktiv?
3. Stellen Sie die Spektren der untersuchten Substanzen dar. Verwenden Sie entweder die am Experiment ausgedruckten Spektren oder Sie plotten Sie erneut mit Hilfe der abgespeicherten Spektrendaten (z. B. als *.txt- oder *.csv-Dateien)

4. In der Regel sieht man bei einer Ramanverschiebung von ca. 0 cm^{-1} den Durchbruch der Rayleigh-Linie durch den Kantenfilter. Hier kann der genaue Nullpunkt der Ramanshift-Skala festgelegt werden. Oberhalb von etwa 100 cm^{-1} wird der Kantenfilter durchlässig und man erkennt den auslaufenden Fuß der Rayleigh-Bande. Berechnen Sie die absolute Wellenlänge λ_K , bei der der Kantenfilter öffnet (der Kantenfilter hat folgende spektrale Charakteristik: $T \approx 0$ für $\lambda \leq \lambda_K$ und $T \approx 1$ für $\lambda > \lambda_K$, mit der Transmission T).
5. Ordnen Sie die Spektrallinien von CO_2 und CS_2 den jeweiligen Molekülschwingungen zu (Skizze) und diskutieren Sie die Ergebnisse.
6. Berechnen Sie die Kraftkonstante der C=O und der C=S Bindung.
7. In welchem Verhältnis und aus welchem Grund verschieben sich die Linien der *Atmungsschwingung* (höchste Wellenzahl) bei C_6H_6 und C_6D_6 ?

6 Literaturwerte

	ν_1	ν_2	ν_+	ν_-
CO_2 : $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	1384,6	659,3	1384,6	1273,3
CS_2 : $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	653,8	396,0	653,8	802,4

ν_1 : symmetrische Streckschwingung, ν_2 : Biegeschwingung,
 ν_+ , ν_- : im Spektrum beobachtete Raman-Moden

C_6H_6 : $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	606	849	992	1178	1584, 1606	3045	3061
C_6D_6 : $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	577	661	867	945	1560	2264	2292

1. F. Bolduan, H. D. Hochheimer, H. J. Jodl; J. Chem. Phys. 84 (1986) 6997.
2. G. Allen, H. J. Bernstein; Can. J. Chem. 33 (1955) 1137.
3. Siehe auch: Ramanspektroskopie an Lebensmitteln

7 Was man wissen sollte

- Funktionsweise eines Lasers
- Allgemeiner Überblick: spektroskopische Methoden
- Streuprozesse
- Harmonischer Oszillator, Schrödingergleichung
- Auswahlregeln für IR-Absorptions- und Raman-Spektroskopie
- Anharmonizität und Obertöne

