

PHYSIKALISCHES PRAKTIKUM FÜR FORTGESCHRITTENE

RAMAN-EFFEKT

Inhalt	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	2
2. Versuchsanordnung	3
3. Versuchsdurchführung	5
4. Versuchsauswertung	9
5. Fragen zur Vorbereitung	10
6. Erforderliche Kenntnisse	11
7. Literatur	12

1. Einleitung und Aufgabenstellung

a) Raman-Spektroskopie an Flüssigkeiten

Zur Untersuchung der Struktur von Molekülen gibt es mehrere experimentelle Methoden, von denen sich insbesondere die Infrarot- und Raman-Spektroskopie dadurch auszeichnen, daß sie über das dynamische Verhalten der Moleküle Auskunft über deren Molekülaufbau geben. Da je nach Symmetrie des zu untersuchenden Moleküls bestimmte Schwingungen nur im Raman- bzw. nur im Infrarotspektrum zu beobachten sind, ergänzen sich i.a. diese beiden Messmethoden gegenseitig. Bei Molekülen, deren Schwingungen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum Spektrallinien erzeugen, hat die Raman-Spektroskopie jedoch den großen Vorteil, daß sie, aufgrund der zusätzlichen Möglichkeit der Messung von Polarisationsseigenschaften der Raman-Linien, oft eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Linien zu bestimmten Molekülschwingungen zuläßt. Dies wird durch den Vergleich der Raman-Spektren mit gruppentheoretischen Überlegungen möglich, da Zahl und Art der das Molekül aufbauenden Atome, zusammen mit der Symmetrie des Moleküls, die Anzahl und die Polarisationsseigenschaft der Raman-Linien bestimmen.

Ziel des Versuchs ist es, anhand der Raman-Spektren von einfachen (fünfatomigen) Molekülen verschiedener Symmetrie und verschiedenem atomaren Aufbau, die Struktur der Moleküle zu ermitteln. Hierzu sollen mit Hilfe einer Laser-Ramanapparatur die frequenzverschobenen Streuspektren der Moleküle CCl_4 , CHCl_3 , CDCl_3 und CHBr_3 aufgenommen, die Wellenzahlen der beobachteten Raman-Linien und zum Teil deren Depolarisationsgrade bestimmt werden.

b) Raman-Spektroskopie an Festkörpern

Seit der Realisierung des Lasers ist die Raman-Spektroskopie außerdem ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung elementarer kollektiver Anregungen im Festkörper (Phononen, Plasmonen, Polaritonen, usw.) geworden. Im Versuch soll die Streuung von Licht an Phononen in einem BaF_2 -Kristall untersucht werden.

2. Versuchsanordnung

2.1 Blockdiagramm der Versuchsanordnung

Abbildung 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung zur Messung von Raman-Spektren im sichtbaren Spektralbereich. Im Unterschied zur klassischen Anordnung (s. z.B. Literatur 7.1, 7.2), bei der das Streulicht unter 90° beobachtet wird, erfolgen hier Anregung und Detektion über denselben optischen Weg (konfokaler Aufbau). Die verwendete kurzbrennweitige Linse vor der Probe liefert eine hohe Intensität in einem kleinen Probenvolumen (Ortsauflösung). Dies kann verwendet werden, um z.B. den inelastischen Untergrund durch die Streuung an der Küvette zu minimieren oder die Streuung an der Kristalloberfläche zu untersuchen.

Die Raman-Streuung wird durch Fokussierung eines He-Ne-Laserstrahles in einer Probenküvette erzeugt. Der verwendete dichroitische Strahlteiler hat für die Anregungswellenlänge und hin zu kürzeren Wellenlängen eine hohe Reflexion. Unmittelbar anschließend an die Anregungswellenlänge zu längeren Wellenlängen sinkt die Reflexion stark ab und die Transmission nimmt entsprechend zu. Die Ramanspektren zeigen deshalb bei kleinen Wellenzahlen im Stokesbereich eine ansteigende Grundlinie, die das Transmissionsverhalten des Strahlteilers widerspiegelt. Das Reflexionsverhalten des Strahlteilers bei der Anregungswellenlänge ist schwach polarisationsabhängig mit $R(0^\circ) = 0,86$ und $R(90^\circ) = 0,97$.

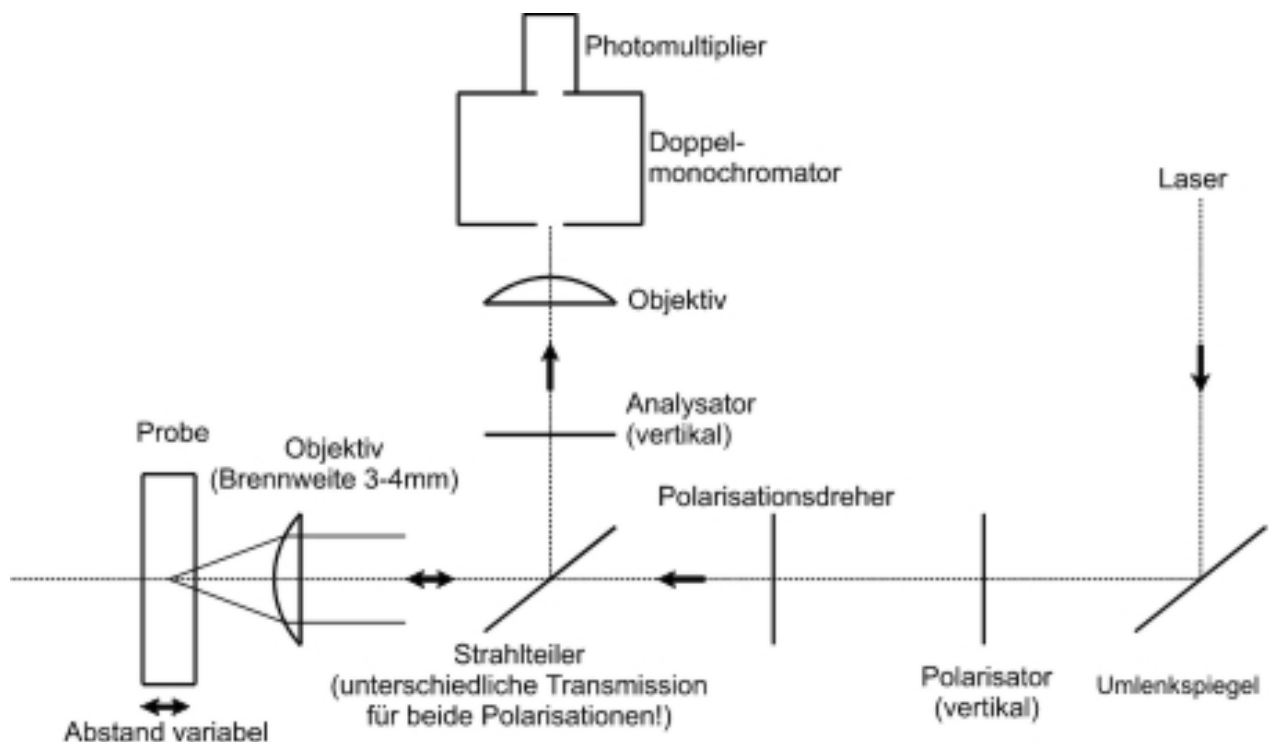


Abb. 1: Blockdiagramm der Versuchsanordnung (optischer Teil)

Die Streustrahlung wird mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt eines Doppelgittermonochromators fokussiert, mit dessen Hilfe das Ramanlicht spektral zerlegt wird. Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein Photonenzählsystem, das aus Photomultiplier, Vorverstärker, Ratemeter mit Rechner besteht. Durch diese Anordnung wird eine direkte photoelektrische Registrierung der Raman-Spektren erreicht.

2.2 Photonenzählsystem

Abb. 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Photonenzählsystems.

Kurzbeschreibung: Fällt ein Photon auf die Photokathode eines Photomultipliers, so löst es ein Elektron aus. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird als "Quantenausbeute" bezeichnet; sie ist je nach PM-Typ und Wellenlänge des Photons ca. 1-30 %. Das ausgelöste Elektron wird in einem elektrischen Feld beschleunigt und löst seinerseits mehrere Elektronen auf einer weiteren Elektrode ("Dynode") aus. Durch Nachschalten weiterer Dynoden ("Dynodenkette") kann so ein Gesamtstrom von ca. 10^6 Elektronen auf einer Anode aufgefangen werden. Dieser Strom fällt an einem Arbeitswiderstand R ab und erzeugt ein negatives Spannungssignal mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von ca. 10 ns, welches mit einem hochfrequenten Verstärker verstärkt wird. Ein nachfolgender Diskriminator schneidet Impulse ab, deren Ursprung auf Elektronen zurückzuführen ist, die nicht von der Photokathode ausgehen, also keine Signalimpulse sind. Die diskriminierten Impulse werden durch thermisches Rauschen der Dynoden verursacht. Ein Zähler verwandelt die vom Diskriminator hindurchgelassenen Signale in wohldefinierte Rechteckimpulse bestimmter Breite und Höhe. Diese werden dann einem Digital-Analog-Konverter mit einstellbarer Zeitkonstante (zur Mittelung der statistisch folgenden Zählimpulse) zugeführt und mit einem Rechner aufgezeichnet.

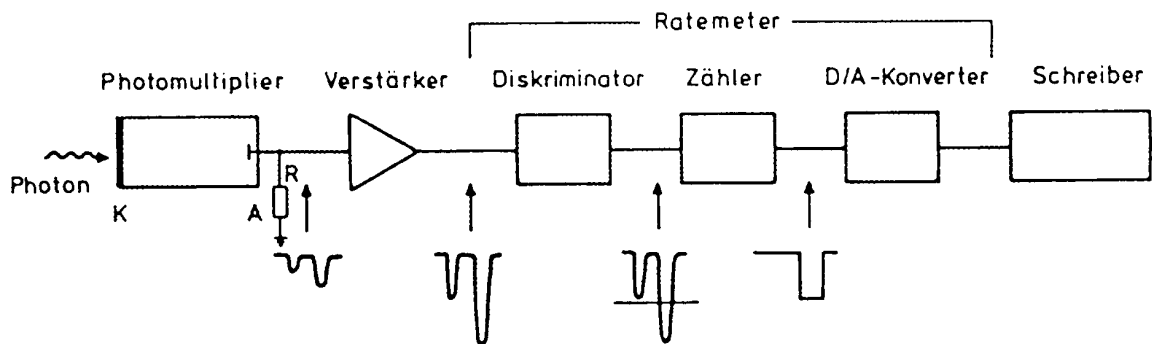


Abb. 2: Blockdiagramm des Photonenzählsystems

3. Versuchsdurchführung

3.1 Vorsichtsmaßnahmen und Hinweise

a) Verletzungsgefahr

- Nicht direkt in den Laserstrahl schauen: Erblindungsgefahr! Nicht in Reflexe des Laserstrahls an glatten Oberflächen schauen.
- Vorsicht beim Wechseln der Küvetten: **Graufilter in den Strahlengang!**
- Die verwendeten Substanzen sind brennbar, giftig und ätzend. Bei Kontakt mit Haut oder Augen diese mit kaltem Wasser spülen. Küvetten nicht am Verschlussstopfen tragen.

b) Beschädigungsgefahr

- Der Photomultiplier wird durch zu starkes Licht beschädigt. Achten Sie deshalb darauf, daß eine Zählrate von 500.000 c.p.s. nicht überschritten wird. Bei Verwendung der Justierküvette mit Fluoreszenzfarbstoff den Eintrittsspalt fast ganz schließen ($<5\mu\text{m}$). Beim Überfahren der Laserlinie zur Bestimmung der Rayleighlinie unbedingt geeignete Graufilter benutzen.
- Nicht an die Apparatur stoßen.
- Spalte nicht unkontrolliert verstellen.
- Spektrometer nicht unbeaufsichtigt laufen lassen, weil Mechanik u. Umständen klemmt. Bei Störung sofort Motor abschalten und Betreuer holen.
- Zum Ausgleich des "toten Ganges" des Antriebs Spektren immer in derselben Richtung (von kleinen Wellenlängen beginnend) registrieren!
- Schrittmotorsteuerung erst einschalten, wenn der Rechner gebootet hat.

3.2. Einschalten der Apparatur: Reihenfolge unbedingt einhalten!

1. Ratemeter: Schalter "Range": Stellung $2^{15} = 32768$ c.p.s. Schalter RC: 0,25 Sek. Netzschalter: Ein. Zeigerinstrument: kein Ausschlag
2. Spektrometer: Eingangsspalt zu.
3. Hochspannungsnetzgerät einschalten (die Versorgungsspannung ist bereits voreingestellt).
4. Ratemeter: Zählrate überprüfen: ≤ 30.000 c.p.s.
5. Einschalten des Lasers: (Vorher Spektrometer-Eingangsspalt schließen und Graufilter in den Strahlengang!). Schlüsseldrehschalter nach rechts drehen. Laserstrahl sollte nach kurzer Zeit erscheinen.
6. Computer einschalten (Programm startet automatisch).
7. Schrittmotorsteuerung einschalten.

3.3. Abschalten der Apparatur

Eintrittsspalt des Spektrometers schließen, Laser abschalten.
Hochspannung des PM ausschalten, Ratemeter ausschalten.

Schrittmotorsteuerung und Computer ausschalten.

3.4 Justierung der Probenanordnung (nur bei Bedarf durch den Betreuer):

(Monochromator bei 6700 Å)

Die Justierung der Probenanordnung erfolgt unter Verwendung einer "Justierküvette" mit Fluoreszenzfarbstoff (Pyridinfarbstoff). Durch Anlegen eines weißen Papiers auf den Eintrittsspalt wird das Bild des in dieser Küvette erzeugten Laserfokus beobachtet.

Grobjustierung:

Eintrittsspalt geschlossen, Laserstrahl ohne Graufilter. Überprüfung des Strahlengangs. Fokussierung auf das Küvetteninnere (schwacher roter Punkt vor gleichmäßigem Hintergrund). Keine direkten Reflexe auf den Eintrittsspalt.

Feinjustierung:

Laserstrahl mit Graufilter, Eintrittsspalt minimal geöffnet ($<5\mu\text{m}$), Bereich $2^{14} = 16384$ c.p.s. Strahlteiler und evtl. Objektiv vor Eintrittsspalt auf maximale Intensität einstellen (ca. 40% Zeigerausschlag). Hierzu sollte Monochromator auf eine starke Stokeslinie gefahren werden.

Vorsicht: Die Fluoreszenzküvette erzeugt sehr starkes Streulicht. Vor Einbringen in den Laserstrahl unbedingt den Eintrittsspalt des Spektrometers schließen, um eine Überlastung des PM zu verhindern.

3.5. Durchführung der Messungen

Allgemeines:

- Im Versuch werden zur Untersuchung der verschiedenen Proben nur **Stokes-Ramanlinien** detektiert. Zur Überprüfung der Monochromatoreichung können mit CCl_4 auch einige starke Antistokeslinien oder die Rayleighlinie vermessen werden. Bei letzterem sind unbedingt 2 starke Graufilter in den Strahlengang einzubringen.
- Die Steuerung des Monochromators erfolgt über eine Schrittmotorsteuerung vom Computer. Dazu muß der gewünschte Messbereich in Å (Wellenlänge!) eingegeben werden. **Rechnen Sie daher vor dem Versuch alle Angaben von cm^{-1} in Å um!**
- Eintrittsspalt 200 μm , Registriergeschwindigkeit 0.6 Å/s für alle Messungen.

Probenwechsel:

- Eintrittsspalt schließen, Graufilter im Strahlengang.
- Abstand Probe-Objektiv vergrößern, um Verkratzen der Linse zu vermeiden.
- Justierung des Abstandes, so daß Fokus in der Probe (Brennweite ca. 2-3mm).
- Küvette nicht an das Objektiv anstoßen lassen (Verkratzen der Linse).
- Hinweis: Um Reflexe von der Glaswand zu vermeiden, sollte die Küvette nicht unter 90° zum Laserstrahl stehen.

Zeitkonstante der Registrierung:

Die Größe der Zeitkonstante sollte, um eine Überdämpfung zu vermeiden, so gewählt werden, daß der sogenannte Schubertfaktor $SF \leq 0,25$ ist. Dieser berechnet sich nach:

$$SF = \frac{V t}{S} \leq 0.25$$

wobei V = spektrale Vorschubgeschwindigkeit des Spektrometers, t = gesuchte Zeitkonstante der Registrierelektronik und S = spektrale Spaltbreite.

(Spaltbreite: Austrittsspalt 300 μm ; Dispersion des Monochromators: 1 nm/mm.)

Polarisationsgrad:

Zur Messung des Depolarisationsgrades

$$\rho = \frac{I_1}{I_2} = \frac{3 \gamma^2}{45 \alpha^2 + 4 \gamma^2}$$

registriert man die Ramanspektren bei zwei zueinander senkrechten Richtungen der Polarisation des erregenden Lichtes. Die Polarisation des Laserstrahles kann mit einem Polarisationsdreher, der sich im Strahlengang befindet, um 90° gedreht werden. Die Formel für den Polarisationsgrad ist in der Ausarbeitung herzuleiten.

Polarisationsstellung 90° : E-Vektor nach Polarisator vertikal. Bei dieser Stellung beobachtet man das vollständige Ramanspektrum (isotroper + anisotroper Streuanteil, d.h. $I_2 \approx 45 \alpha^2 + 4 \gamma^2$).

Polarisationsstellung 0° : E-Vektor nach Polarisator horizontal, Beobachtung nur des anisotropen Streuteiles ($I_1 \approx 3 \gamma^2$). Warum?

Hinweis: Am Polarisator nur äußeren Ring verdrehen.

MESSUNGEN

a) Flüssigkeiten

Es sind bereits abgefüllte Probenküvetten mit den Flüssigkeiten CCl_4 , CHCl_3 , CDCl_3 und CHBr_3 vorhanden.

Bei allen Proben ist der Abstand Küvette-Objektiv so einzustellen, daß der inelastische Untergrund (Streuung an der Glaswand) minimiert wird (Fokus im Innern der Küvette). Gegebenenfalls kann das Signal dann auf einer Ramanlinie durch kleine Variation des Abstandes noch maximiert werden.

1. Messungen an flüssigem Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4):
Aufnahme der Ramanspektren von ca. $100 - 900 \text{ cm}^{-1}$ für beide Polarisierungen (90° und 0°).
2. Messungen an flüssigem Chloroform (CHCl_3)
Entsprechend der Messungen an CCl_4 , Bereich: ca. $100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$
3. Messungen an deuteriertem Chloroform (CDCl_3)
Polarisation des Laserstrahles: 90° , Bereich: ca. $100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$
4. Messungen an Bromoform (CHBr_3)
Polarisation des Laserstrahles: 90° , Bereich: ca. $100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$
(Hinweis: Bromoform ist instabil v.a. unter Lichteinwirkung. Küvette deshalb immer im Dunkeln aufbewahren. Bei sichtbarer Braunfärbung der Flüssigkeit in der Küvette sollte sie vom Betreuer gewechselt werden!)

b) Messungen am Festkörper

5. Messung des Ramanspektrums von BaF_2 von $100 - 900 \text{ cm}^{-1}$, (Polarisation 90°)
Registrieren Sie jeweils ein Spektrum mit dem Laserfokus im Innern des Kristalls und an der Kristalloberfläche (Oberfläche senkrecht zum Laserstrahl).

4. Versuchsauswertung

a) Flüssigkeiten

4.1. Aus den registrierten Ramanspektren von CCl_4 , CHCl_3 , CDCl_3 und CHBr_3 sollen jeweils die Wellenzahlen der beobachteten Ramanlinien bestimmt werden.

Angabe der Genauigkeit der Messwerte. Vergleich mit Literaturwerten (auch die nicht gemessenen Werte angeben) ohne Zuordnung zu den Molekülschwingungen.

4.2. Bestimmung der Depolarisationsgrade aus den Spektren von CCl_4 und CHCl_3 . Es genügt dabei die Bestimmung der jeweiligen Peak-Intensitäten. Beachten Sie die unterschiedliche Reflexion des Strahlteilers für die beiden Polarisationsrichtungen (s. Abb. 1)!

Was folgt daraus über die Symmetrie der Schwingungen?

4.3. Zeichnen Sie die Lagen der Spektrallinien sämtlicher Moleküle in ein gemeinsames Diagramm. Markieren Sie polarisierte Linien durch Farbe.

Tragen Sie auch für die nicht gemessenen Linien der C-H-Schwingung die Literaturwerte ein.

4.4. Zuordnung der beobachteten Ramanlinien zu den entsprechenden Molekülschwingungen (Normalschwingungen).

Begründen Sie die Zuordnung an Hand der Symmetrie und energetischer Argumente.

Diskutieren Sie dabei die Energieverschiebungen der Schwingungen bei Substitution einzelner Atome im Molekül (z.B. $\text{CHCl}_3 \leftrightarrow \text{CDCl}_3$ und $\text{CHCl}_3 \leftrightarrow \text{CHBr}_3$).

4.5. Vergleichen Sie die Verhältnisse der gemessenen Schwingungsfrequenzen bei Substitution mit den theoretisch zu erwartenden Werten.

Hinweis: C-H- bzw. C-D-Valenzschwingungen liegen in einem Energiebereich, der außerhalb des gemessenen Wellenzahlenbereiches liegt. Bei der Zuordnung bzw. Diskussion verwende man deshalb die für diese Schwingungen in der Literatur (6) angegebenen Werte.

b) Festkörper

4.6. Bestimmung der Energie der Raman-Linien von BaF_2 , Zuordnung zu Phononenzweigen.

Diskussion der Ursache für eventuell weitere Linien im Spektrum (insbesondere wenn der Fokus in die Kristalloberfläche verlegt wird).

5. Fragen zur Vorbereitung

a) Flüssigkeiten

5.1 Wodurch unterscheidet sich die Ramanspektroskopie von der IR- und von der Fluoreszenzspektroskopie? Skizzieren Sie jede der Methoden im Energieniveauschema. Wie unterscheiden sich die Auswahlregeln?

5.2 Wie kommen polarisierte Ramanlinien zustande? Wie ist der Depolarisationsgrad definiert? Herleitung des Depolarisationsgrades für konfokale Anordnung (schriftlich).

5.3 Was versteht man unter Normalkoordinaten und Normalschwingungen? Wieviele Normalschwingungen hat ein n-atomiges Molekül? Überlegen Sie sich die Normalschwingungen von einfachen Molekülen.

5.4 Warum erhält man aus dem Ramanspektrum Informationen über die Symmetrie eines Moleküls?

5.5 Welche Vorteile hat ein Laser in der Ramanspektroskopie gegenüber anderen Lichtquellen (z.B. Hg-Hochdrucklampe)?

5.6 Wie funktioniert ein Photonenzählsystem? Was ist die Aufgabe des Diskriminators?

b) Festkörper

5.7 Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Kristallstruktur und den Phononenzweigen (am Beispiel Si)?

5.8 Wie lauten die Erhaltungssätze für die inelastische Streuung an Phononen? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für Phononenspektroskopie mit Licht? (Hinweis: Abschätzung des Impulsübertrags durch Licht im Vergleich zum Phononimpuls.)

c) Experimentelles

5.9 Wie ist die Zeitkonstante für die Registrierung der Spektren unter den in 3.4. angegebenen Bedingungen zu wählen? (**Schriftlich**)

5.10 Umrechnung aller Angaben von Wellenzahlen (cm^{-1}) in Wellenlängen (\AA). (**Schriftlich**)

6. Erforderliche Kenntnisse (in Klammern Literaturangaben)

a) Flüssigkeiten

- Grundlagen der Molekülphysik (Vorlesung Molekülphysik oder entspr. Lehrbuch)
- Klassische Beschreibung des Ramaneffektes mit Auswahlregeln (7.1, 7.2, 7.3)
- Depolarisationsgrad (7.1, 7.2, 7.3)
- Fermi-Resonanz (7.6)
- Prinzip des He-Ne-Lasers (7.4)
- Experimentelle Grundlagen der Ramanspektroskopie (7.1, 7.2, 7.3)

b) Festkörper

- Gitterschwingungen (Phononen): (7.7. Kap. 4 oder 7.8. Kap. 4 oder Vorlesung Festkörperphysik)
- Raman-Spektroskopie an Festkörpern (7.7. S. 358-361 oder 7.8. Tafel III)

7. Literatur

a) Moleküle

7.1.a W. Kiefer, Raman-Spektroskopie, Vortragsmanuskript zur Lehrerfortbildung des Physikalischen Institutes der Universität Bayreuth, Oktober 78

bzw. aktueller:

7.1.b W. Kiefer, Kapitel über Raman-Spektroskopie in:
D. Haarer, H.W. Spiess (Hrsg.): Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1995

7.2. D.A. Long: Raman Spectroscopy, New York 1977, S. 1-12, 41-51, 132-145

7.3. Bergmann-Schaefer, Band IV, Teil 1, S. 247-253, Ramaneffekt

7.4. Bergmann-Schaefer, Band III, Kap. VII, 10, Laser

7.5. B. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Berlin 1966, Schwingungsspektren fünfatomiger Moleküle (S. 63-64, 69-72)

7.6. G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2, Fermi-Resonanz (S. 215-218), Ramanspektren von CCl_4 (s. 310-312), CHCl_3 und CDCl_3 (S. 316-317)

b) Kristalle

7.7. C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg

7.8. H. Ibach, H. Lüth: Festkörperphysik, Springer

Nr. 7.1.b-7.4 und 7.7-7.8 befinden sich in der Lehrbuchsammlung der Bibliothek.

Nr. 7.1.a und 7.5-7.6 erhalten Sie als Kopien beim Betreuer.

Die Kopien sind mit der Ausarbeitung wieder abzugeben.

Hinweis:

Zur Vorbereitung genügen - entsprechende Grundkenntnisse aus den Vorlesungen Molekül- und Festkörperphysik vorausgesetzt - die Literatur 7.1.a oder b und 7.2 sowie die entsprechenden Seiten in 7.7 oder 7.8.

Die übrige angegebene Literatur dient zur Vertiefung bzw. Auswertung.