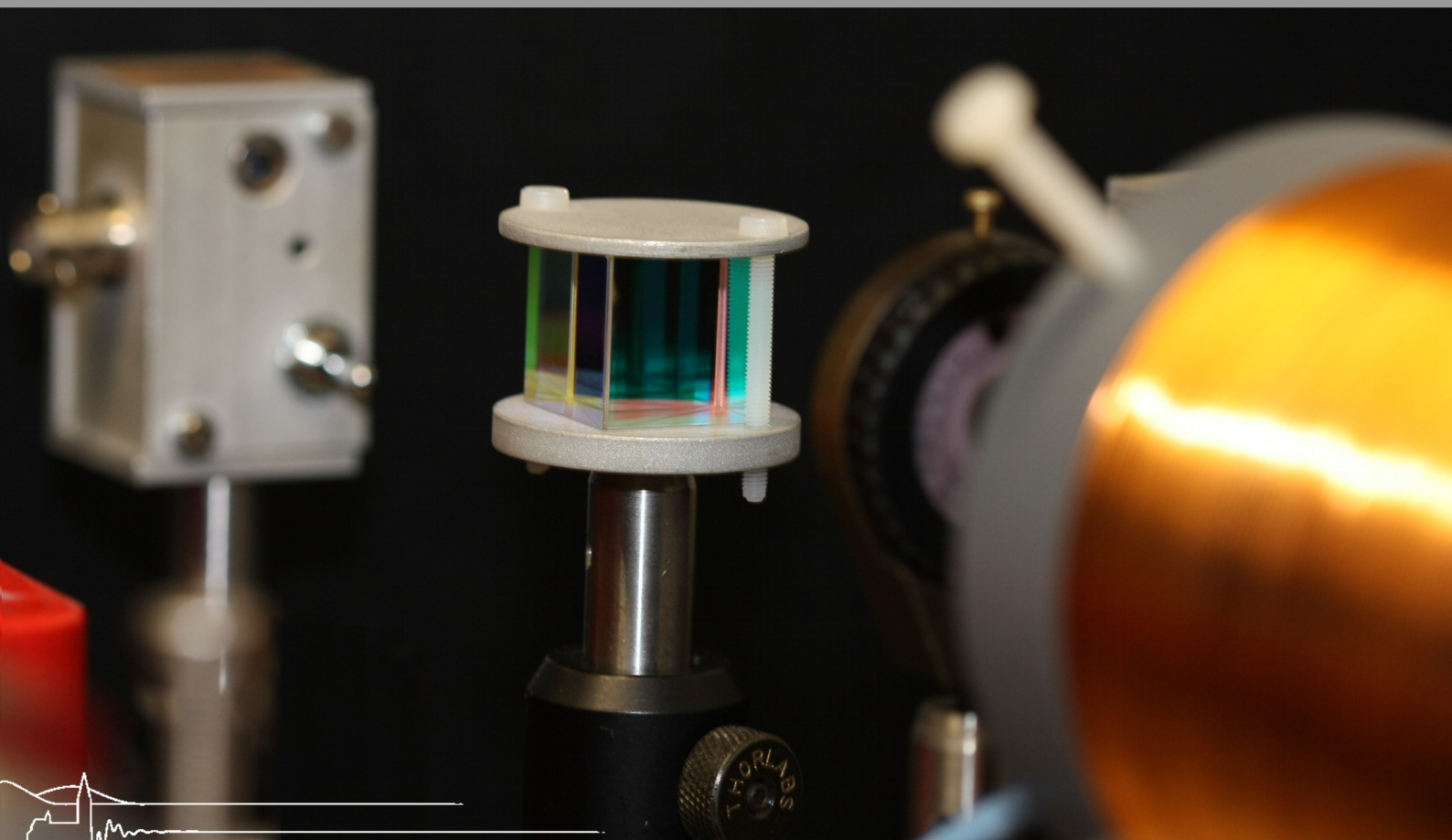




Universität Freiburg

Versuchsanleitung  
**Fortgeschrittenen  
Praktikum**  
Teil II

# Raman-Effekt



# Raman-Effekt

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK  
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT  
FREIBURG IM BREISGAU

13. OKTOBER 2011

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Versuchsbeschreibung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Vorkenntnisse zum Versuch</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Fragen zum Versuch</b>	<b>5</b>
5.1	Theorie . . . . .	5
5.2	Aufbau des Experimentes . . . . .	5
5.3	Durchführung des Experimentes . . . . .	6
<b>6</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>7</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>8</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>9</b>

# 1 Versuchbeschreibung

Dem indischen Physiker C.V. RAMAN gelang 1928 als erstem der experimentelle Nachweis, dass die von einem molekularen System emittierte Streustrahlung für die jeweilige Substanz charakteristische frequenzverschobene Linien enthält. Die aus dieser Entdeckung hervorgegangene Ramanspektroskopie hat bedeutende Aufschlüsse über die Schwingungsstruktur und die Symmetrien der Moleküle erbracht und dient darüberhinaus in Chemie und Biochemie zur Identifizierung funktioneller Gruppen, Klärung von Bindungsverhältnissen und zur Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte.

Der Raman-Effekt lässt sich qualitativ schon klassisch erklären. Das mit der Lichtfrequenz  $\omega_L$  oszillierende elektrische Feld eines Photonenstrahls  $\vec{E}(t)$  induziert im Molekül ein Dipolmoment  $\vec{\mu}$ , das aus einer Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber den Kernen entsteht. Der Polarisierbarkeitstensor  $\alpha_{ij}$  verbindet beide Größen, so dass:

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j(t) = \sum_j \alpha_{ij} E_j^0 \cos(\omega_L t). \quad (1)$$

Wird nur eine Dimension betrachtet, ergibt sich:

$$\mu = \alpha E^0 \cos(\omega t). \quad (2)$$

Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür wie leicht sich die Elektronenhülle gegenüber den Kernen verschieben lässt. Aufgrund der Schwingungen der Kerne gegeneinander ist die Polarisierbarkeit, die vom jeweiligen Kernabstand abhängt, zeitlich nicht konstant, sondern sie ist Schwingungen mit denselben Grundfrequenzen  $\omega_M$ , die auch bei den Molekülschwingungen auftreten, unterworfen. Werden Terme, die höchstens linear in den Ableitungen der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten  $q(t)$  sind mitgenommen, lässt sich die Polarisierbarkeit wie folgt darstellen:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q(t) = \alpha_0 + \alpha' Q^0 \cos(\omega_M t) \quad (3)$$

und für das induzierte Dipolmoment resultiert damit:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E^0 \cos(\omega_L t) + \alpha' E^0 \cos(\omega_L t) \cos(\omega_M t) \\ &= \alpha_0 E^0 \cos(\omega_L t) + \alpha' E^0 \cos((\omega_L + \omega_M) t) + \alpha' E^0 \cos((\omega_M - \omega_L) t). \end{aligned} \quad (4)$$

Das zeitliche Verhalten des induzierten Dipolmoments wird also durch drei Frequenzen bestimmt und zwar durch die Lichtfrequenz und zwei relativ dazu um die Schwingungsfrequenz  $\omega_M$  verschobene Frequenzen. Dieses oszillierende Dipolmoment emittiert nun seinerseits Photonen mit diesen charakteristischen Frequenzen. Die spektrale Zusammensetzung des Streulichtes enthält somit die Lichtfrequenz  $\omega_L$  selbst (Rayleigh-Streuung) und aus den Frequenzen  $\omega_L - \omega_M$  (Raman-Streuung, Stokes-Linie) und  $\omega_L + \omega_M$  (Raman-Streuung, Anti-Stokes-Linie).

Nach diesen klassischen Betrachtungen sollte die Stokes-Ramanlinie und die Anti-Stokes-Ramanlinie, die zu einer gleichen Grundfrequenz  $\omega_M$  gehören, dieselbe Intensität zeigen. Im Experiment wird jedoch ein Intensitätsunterschied zwischen Stokes und zugehöriger Anti-Stokes-Linie festgestellt. Dieser Unterschied wird erst durch eine quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effektes erklärt. Hier wird die Lichtstreuung an einem Molekül als 2-Photonenprozess beschrieben, ein Photon wird absorbiert und ein Photon wird emittiert. Wenn der molekulare Schwingungsanfangszustand mit dem Schwingungsendzustand übereinstimmt, resultiert die Rayleigh-Streuung, sind Anfangs- und Endzustand verschieden wird die Raman-Streuung beschrieben. Für die Herleitung der Intensitäten ist in diesem quantenmechanischen Bild die Besetzungshäufigkeit des jeweiligen Anfangszustandes zu berücksichtigen. Diese wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben. Da sich die Stokes- und die Anti-Stokes-Ramanstreuung gerade in den Anfangszuständen unterscheiden, lassen sich so die unterschiedlichen Intensitäten erklären.

Die experimentelle Untersuchung des Raman-Effektes verlangt den Aufbau eines Experimentes der

Emissionsspektroskopie. Typischerweise besteht ein solches Experiment aus einem monoenergetischen Primärstrahl, einem Target und einem Spektrometer, das zur Energie- und Intensitätsanalyse der Produkte der untersuchten Reaktion verwendet wird. Für das im Praktikum aufgebaute Experiment zur Untersuchung des Raman-Effektes dient als Primärstrahl das Licht eines frequenzverdoppelten Feststofflasers. Als Targets werden die Flüssigkeiten  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , sowie als Feststoff Schwefel, außerdem wird der Ethanolgehalt eines Ethanol-Wasser-Gemisches bestimmt. Als Spektrometer dient ein Monochromator, der die spektrale Zusammensetzung des unter  $90^\circ$  gestreuten Lichtes bestimmt. Die Photonen werden mit einem Photomultiplier nachgewiesen, alternativ wird das gestreute Licht über einen Spiegel in ein CCD-Spektrometer umgelenkt.

In Abbildung 1 ist die Versuchsanordnung skizziert. Das Licht des Lasers ( $\lambda \approx 532\text{ nm}$ ) trifft auf die Streuzelle, optional kann seine Polarisierung durch ein  $\lambda/2$ -Blättchen um  $90^\circ$  verdreht werden. Die Streuzelle wird von einer Küvette gebildet, die die zu untersuchende Flüssigkeitenthält. Nach Durchlaufen der Küvette wird der Laserstrahl in einem Lichtfänger eingefangen (nicht abgebildet). Von der in alle Raumrichtungen emittierten Streustrahlung wird durch die Linse ein Teil des unter  $90^\circ$  gestreuten Lichtes aufgenommen. Die hierdurch parallelisierte Strahlung wird durch eine Doppelspiegel Anordnung geschickt und schließlich mit der Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Die Doppel-Spiegel Anordnung dient zur Anpassung des horizontalen Bildes des Primärstrahls an den vertikalen Eintrittsspalt des Monochromators. Der Monochromator dient zur spektralen Zerlegung des Streulichtes. Er besteht aus Eintritts- und Austrittsspalt, zwei parabolischen Spiegeln und einem ebenen Gitter, als dispersivem Element. Die den Monochromator durchlaufenden Photonen werden in einem Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt. Nach einer Verstärkung werden diese Signale in einem (Schwellen-) Diskriminator in Normpulse umgewandelt. Ein sogenanntes Rate-Meter (Frequenz-Spannungswandler) sammelt die ankommenden Impulse über einen einstellbaren Zeitraum und liefert ein zu der so gemessenen Zählrate proportionales Spannungssignal, das von einem LabView-Programm registriert wird. Alternativ wird mittels eines zusätzlichen Spiegels anstelle der zweiten Linse, die Streustrahlung um  $90^\circ$  abgelenkt und trifft so auf eine weitere Linse, die die Streustrahlung auf die Eintrittsöffnung eines CCD-Spektrometer abbildet, welches mit der SpectraSuite-Software ausgelesen wird. (Der Alternativweg ist nicht abgebildet). Es besteht die Möglichkeit sowohl eine Quecksilberlampe, eine Weißlichtlampe, mehrere Polarisationsfilter und einen Kerbfilter (Notchfilter) an verschiedenen Orten in den Versuch zu integrieren, je nach Bedarf und Aufgabenstellung.

## 2 Aufgabenstellung

führen sie folgende Aufgaben in einer sinnvollen Reihenfolge durch, überlegen und entscheiden sie über den Einsatz von Kerb-, Polarisationsfilter sowie dem  $\lambda/2$ -Blättchen selbstständig:

- bestimmen Sie den Ethanolgehalt des vorliegenden Ethanol-Wasser-Gemisch
- untersuchen Sie den Kerbfilter
- Führen Sie eine Wellenlängenkalibrierung des Monochromators und des CCD-Spektrometers durch. (Hilfsmittel: Hg-Lampe)
- bestimmen Sie die langwellige Nachweisgrenze des Photomultipliers (Hilfsmittel: Weißlichtlampe)
- Messen Sie Nachweiswahrscheinlichkeit für vertikal und horizontal polarisiertes Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie ein Übersichtsspektrum von  $\text{CCl}_4$  sowohl mit und ohne  $\lambda/2$ -Blättchen auf (Photomultiplier und CCD-Spektrometer), bestimmen Sie den Depolarisationsgrad der einzelnen Ramanlinien und schließen sie auf die Standardpolarisierung des Laser. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie die Übersichtsspektren von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$  auf und bestimmen Sie die einzelnen Ramanlinien
- untersuchen sie die Auswirkung der Spaltbreite des Monochromators (mögliches Hilfsmittel: Hg-Lampe)
- versuchen Sie eine Zuordnung der gemessenen Ramanlinien der Flüssigkeiten zu den möglichen Normalschwingungen der verschiedenen Moleküle
- bestimmen Sie die Wellenlänge des Laser
- zeichnen Sie mit verschiedenen Lasereinstellungen mehrere Übersichtsspektren von Schwefel auf (nicht alle mit dem CCD-Spektrometer) und ermitteln sie die Temperatur der Probe
- machen Sie sich die Vorteile einer Raman-Untersuchung und deren Einsatzgebiet klar

## 3 Vorkenntnisse zum Versuch

- Schwingungsstruktur mehratomiger Moleküle.
- Klassische und quantenmechanische Theorie des Raman-Effekts.
- Funktionsweise der für den Versuch relevanten Geräte
- Grundlagen der statistischen Mechanik.

## 4 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn immer Vor- und Rücklaufventile öffnen (Hauskühlleitung), gegebenenfalls Verteilerventile aufdrehen (hinter dem Versuch) und Kühlmobil aktivieren (grüne Taste). Nach der Versuchsdurchführung, die gesamte Versuchskühlung wieder ausschalten. Starten Sie die Messungen erst, wenn sich die Kühltemperatur stabilisiert hat.

Der Laser regelt seine Leistung beim öffnen des Versuchsgehäuse automatisch herunter, dieser Automatismus darf nicht überbrückt werden. Beachten sie auch bei der „Justier“-Einstellung des Lasers, die Laserschutzvorschriften.

Tipps zur **Justage**: einer Messung mit dem Monochromator/ Photomultiplier

1. Monochromatorspalt weit öffnen.
2. Den Strahlengang gemäß Abbildung 1 aufbauen und justieren. Hierzu kann anstelle der Probe ein Papier eingebracht werden, sodass überprüft werden kann, ob der Fokus zentriert auf dem Spalt des Monochromators liegt (nicht mit dem Laser in den angeschalteten Photomultiplier treffen).
3. Alle benötigten Geräte einschalten. Hochspannungsnetzgerät für den Photomultiplier auf 700 V einstellen. Eine konstante Dunkelpulsrate des Photomultipliers ist nach etwa 2 h erreicht. Es ist zu empfehlen diese zu registrieren.
4. Die Streuzelle mit der zu untersuchenden Probe wird in den Probenhalter eingesetzt. Mit dem Monochromator wird bei einer Spaltbreite von etwa 200  $\mu\text{m}$  das Maximum der Rayleigh-Streuung gesucht. Durch Feinjustage der Linsen und des Spiegels wird die maximale Intensität eingestellt.

Tipps zur **Datennahme** mit dem Monochromator/ Photomultiplier:

- Anpassung der Spaltbreite, der Hochspannung für den Photomultiplier, der Verstärkung und der Diskriminatorschwelle
- Übersichtsspektren bei einer Monochromatorspaltöffnung von maximal 300  $\mu\text{m}$  messen (jedoch so klein wie möglich, gegeben falls nachjustieren) die Abtastgeschwindigkeit sollte 0,5  $\text{\AA}/\text{s}$  nicht überschreiten.
- einzelne Ramanlinien langsamer abtasten. Achtung bei 0,05  $\text{\AA}/\text{s}$  können Probleme mit der Mitführung des Gitters auftreten.

Überlegen sie sich die Reihenfolge der Messungen gut, da Umbauten immer wieder Nachjustierungen erzwingen!

## 5 Fragen zum Versuch

### 5.1 Theorie

- Wie lassen sich Molekülschwingungen klassisch beschreiben?
- Wie werden Eigenfrequenzen und Schwingungen bestimmt?
- Was sind Normalkoordinaten?
- Wie wird ein linear polarisierter Lichtstrahl klassisch beschrieben?
- Wie sieht die Abstrahlcharakteristik eines oszillierenden Dipols aus?
- Welche Polarisationszustände der emittierten Strahlung erhält man?
- Was versteht man unter der Polarisierbarkeit eines Moleküls?
- Wieso ist die Polarisierbarkeit ein Tensor?
- Wie lässt sich die Polarisierbarkeit anschaulich erklären?
- Man betrachte ein dreiatomiges lineares Molekül. Wie ändert sich die Polarisierbarkeit bei der Knickschwingung? Wie bei den Schwingungsmoden in Richtung der Molekülachse?
- Wie lauten die ersten Terme einer Taylor-Entwicklung der Polarisierbarkeit nach den Molekülkoordinaten?
- Was sind raman-aktive, was raman-inaktive Molekülschwingungen?
- Wie können die Oberschwingungen im Raman-Streuspektrum interpretiert werden?
- Wie ist der Depolarisationsgrad der Raman-Linien definiert?
- Welches Intensitätsverhältnis zwischen den Stokes- und den Anti-Stokes Ramanlinien resultiert im klassischen Modell?
- Wie wird der Raman-Effekt in einem quantenmechanischen Modell erklärt?
- Durch welche Verteilungsfunktion wird die Besetzungshäufigkeit von Zuständen eines System, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet, beschrieben?
- Wie hängen Temperatur und das Verhältnis der Stokes- und Anti-Stokes-Linien zusammen?

### 5.2 Aufbau des Experimentes

- Wozu dient das optische Abbildungssystem bestehend aus Linsen und Spiegelsystem?
- Wie funktioniert ein Monochromator?
- Was ist die Ursache der Dunkelrate eines Photomultipliers?  
Warum fällt sie mit sinkender Temperatur?
- Wie wird im Allgemeinen eine Zählrate (Ereignisse/Zeiteinheit) gemessen?  
Wodurch ist der Fehler gegeben?
- Wie funktioniert ein CCD-Spektrometer



### 5.3 Durchführung des Experimentes

- Wodurch wird die Linienform der gemessenen Rayleigh- und Ramanlinien bestimmt?
- Wird zur Intensitätsbestimmung die Höhe der Linie oder die Fläche unter der Linie verwendet?
- Aus welchen Gründen können die Nachweiswahrscheinlichkeiten bei horizontal bzw. vertikal polarisierten Licht unterschiedlich sein?
- Wie sieht die primäre Energieverteilung der Weißlichtlampe (entspricht einem schwarzen Strahler) aus?

## 6 Versuchsaufbau

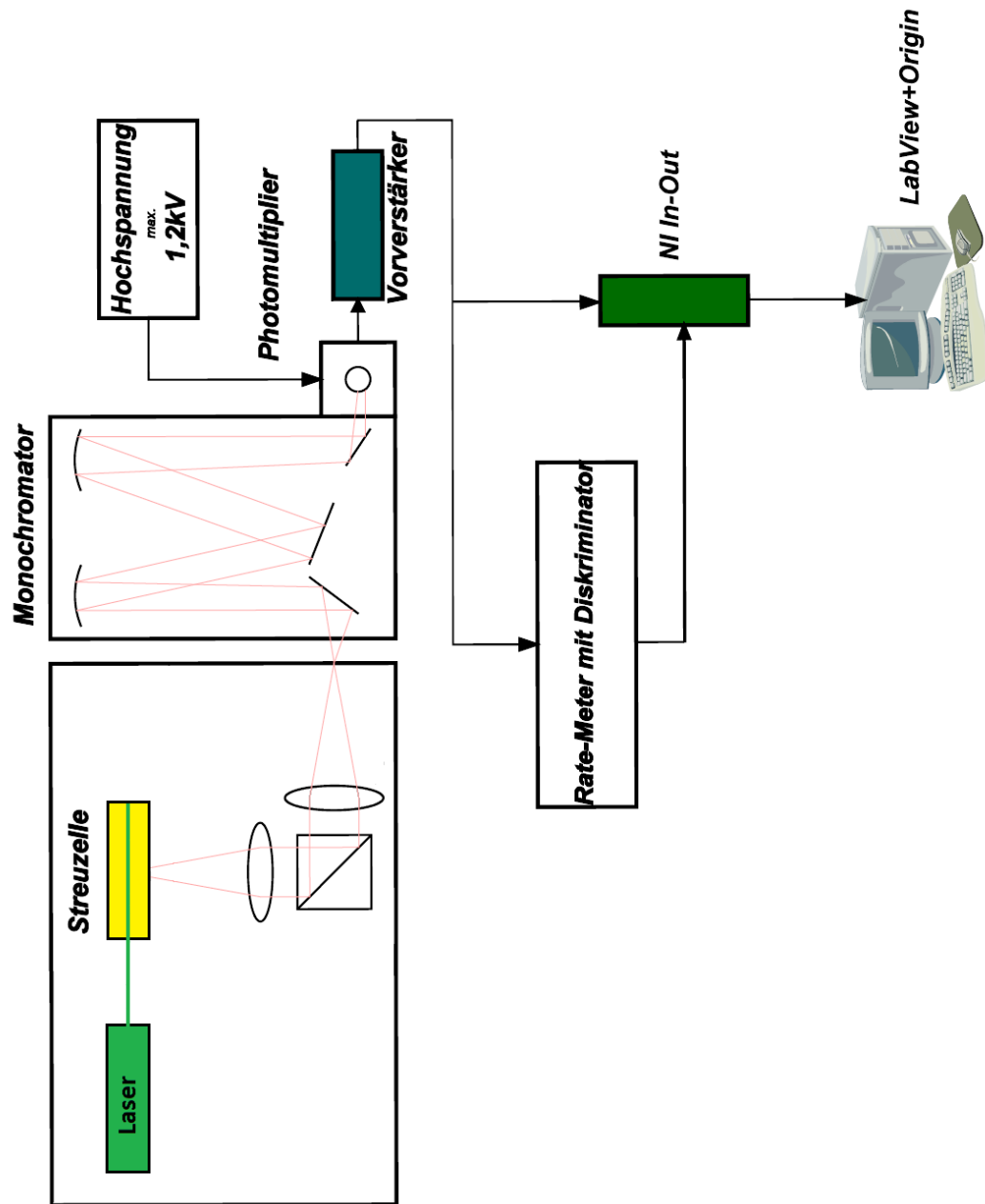


Abbildung 1: Blockschaltbild des Versuches

## 7 Literatur

### Wissenschaftliche Arbeiten

- BRANDMÜLLER, J.: *Neue Möglichkeiten der Laser-Raman-Spektroskopie*, Physik in unserer Zeit, Volume 2, Issue 5, 1971, S.139-147
- ELBE, J.P.: *Aufbau einer Ramanapparatur für das FP II*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, 1969
- GOHN, P.: *Aufbau und didaktische Aufbereitung eines Experimentes zum Raman-Effekt, im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikum*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, 2011

### Weiterführende Literatur

- BRANDMÜLLER, J.; MOSER, H.; KRIEGSMANN, H.: *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Verlag D. Steinkopff, 1962 (MoS 67)
- HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol II - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger Pub. Co., 1991
- COLTRUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 3rd ed., 1990 (MoS 40)
- HELLWEGE, K.H.: *Einführung in die Physik der Moleküle*, Springer Verlag, 1974, (Besonders wichtig Kapitel A, B, C, H, I)
- STEINFELD, J.I.: *Molecules and Radiation*, The MIT Press, 2nd ed., 1985

## 8 Anhang

Die Tabelle stammt aus K.W.F. Kohlrausch: Ramanspektren, VI 34 §10

$\nu$	$\lambda$	Bez.	Farbe	$\nu$	$\lambda$	Bez.	Farbe
27388	3650	q***	ultraviolett	23039	4339	g*	blau
27353	3655	p**	"	22995	4348	f**	"
27293	3663	o**	"	22938	4358	e***	"
25592	3906	m	"	20336	4916	d	grün
25098	3984	l	"	18308	5461	c***	"
24705	4047	k***	violett	17328	5770	b*	gelb
24516	4078	i**	"	17265	5791	a*	"
24335	4108	h	"	-	-	-	-

**Tabelle 1:** Die Erregerlinien nach Frequenz  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Wellenlänge  $\lambda$  [ $\text{\AA}$ ] des Hg-Lichtes und ihre Bezeichnung