

# Raman-Spektroskopie

Christina Gräble, WS 07/08

## Gliederung

1	Theoretische Grundlagen .....	1
1.1	Induktion des Dipols .....	1
1.2	Raman-Frequenzverschiebung .....	2
1.2.1	Rayleigh-Streuung .....	2
1.2.2	Stokes-Streuung .....	3
1.2.3	Anti-Stokes-Streuung .....	3
2	Anwendung .....	3

**Einstieg:** Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie, die auf dem inelastischen Streu-Prozess eines Photons an der zu untersuchenden Materie beruht. Diese Analyse-Methode lässt sich ergänzend zu optischen Absorptions- und Emissions-Spektroskopie-Methoden einsetzen, da sich z. B. einfachste homonukleare Moleküle ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,...) nicht mit diesen bezüglich ihrer Schwingungen untersuchen lassen, da solche Moleküle kein elektrisches Dipolmoment besitzen.

Die Raman-Spektroskopie dient der Untersuchung der Struktur von Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen. Der ihr zu Grunde liegende Raman-Effekt wurde 1923 von dem österreichischen Physiker Adolph Smekal in der Theorie vorausgesagt, um dann 1928 vom indischen Physiker C.V. Raman experimentell beobachtet und nachgewiesen zu werden.

## 1 Theoretische Grundlagen

Wird eine Probe mit monochromatischem Licht (Laser) im sichtbaren Bereich bestrahlt, so resultiert hieraus einerseits die Induktion eines Dipols, woraus andererseits die zu beobachtenden und auszuwertenden Streuungseffekte resultieren.

### 1.1 Induktion des Dipols

Die Induktion des Dipol-Moments erfolgt durch das E-Feld des Lasers, da die Bindungselektronen des Moleküls entlang der Bindungsachse hin und her verschoben werden, oder anders ausgedrückt das Molekül in Schwingung versetzt wird. Somit kann von einer Verzerrung des Moleküls gesprochen werden, auf Grund der räumlichen Trennung der Ladungsschwerpunkte, da die Protonen vom negativen, die Elektronen vom positiven Pol angezogen werden. Auf diese Weise wurde ein Dipol-Moment erzeugt, das Molekül polarisiert. Dieses Dipol-Moment ist einerseits abhängig von der Stärke des E-Feldes, andererseits von der Polarisierbarkeit „ $\alpha$ “ des Moleküls.

$$\mu = \alpha * E$$

Die Polarisierbarkeit ihrerseits steht in einem Abhängigkeitsverhältnis zur Stärke des E-Feldes und zur Isotropie, bzw. Anisotropie des Moleküls. Im Allgemeinen ist „ $\alpha$ “ durch einen symmetrischen Tensor (multilineare Abbildung, also Abbildung in der jede Variable linear ist) gegeben. Bei anisotrop polarisierbaren Molekülen erzielen Tensor-Rotationen eine Frequenz-Modulation des induzierten Dipol-Moments. Auf weitere spezifische Erläuterung wird hier verzichtet, da dies für das Verständnis der folgenden Ausführungen nicht notwendig ist (für spezifische Information siehe Grasselli [1] und Pelletier [2]).

## 1.2 Raman-Frequenzverschiebung

Die energetische Betrachtung zweier Teilchen sind für die folgenden Ausführungen, welchen das quanten-mechanische Modell des harmonischen Oszillators zu Grund liegt, wichtig, einerseits die energetische Betrachtung des Photons, andererseits die des Moleküls. Die Probe wird durch einen Laser mit monochromatischem Licht der Frequenz „ $\nu_0$ “ bestrahlt. Die Energie eines Photons ergibt sich entsprechend.

$$E_{\text{Photon}} = h * \nu_0$$

*h = plancksches Wirkungsquantum*

Das Molekül kann sich vor dem Stoß im energetischen Grund-Zustand, dem ersten angeregten Zustand oder einem um Vielfache „ $n$ “ der Schwingungsenergie „ $h * \nu_M$ “ höheren angeregten Zustand befinden. Die Boltzmann-Verteilung gibt an wie viele Moleküle sich im jeweiligen Zustand befinden.

$$N_i = N_0 * \exp\left(-\frac{(n * h * \nu_M)}{(k_B * T)}\right)$$

*$k_B T$  = Boltzmann-Konstante*

*$n$  = natürliche Zahl*

*$T$  = absolute Temperatur*

*$N_0$  = Anzahl Moleküle im Grund-Zustand*

Im Allgemeinen befinden sich deutlich mehr Moleküle im Grund-Zustand als im ersten angeregten Zustand und vernachlässigbar wenige in höheren, angeregten Zuständen. Daher erfolgt eine Beschränkung auf diese beiden Zustände für die folgenden Betrachtungen.

Das Aufeinandertreffen von Photon und Molekül kann in unterschiedlichen Ergebnissen resultieren. Die im Folgenden aufgezeigten Energie-Differenzen zwischen eingestrahlttem und gestreuten Photon bezeichnet man als Raman-Frequenzverschiebungen.

### 1.2.1 Rayleigh-Streuung

Trifft ein Photon der mit der Energie „ $h * \nu_0$ “ auf ein Molekül, wird dieses Molekül auf ein virtuelles Energie-Niveau (existent, aber nur für sehr kurze Zeit besetzbar) angehoben, um dann sofort wieder unter Aussendung eines neuen Photons mit ebenfalls der Energie „ $h * \nu_0$ “. Die eingegangene Strahlung ist somit gleich der ausgehenden Streu-Strahlung und das Molekül fällt auf sein ursprüngliches Energie-Niveau zurück, wie in Abb. 1 erkennbar. Es kommt zu keiner Frequenz-Verschiebung.

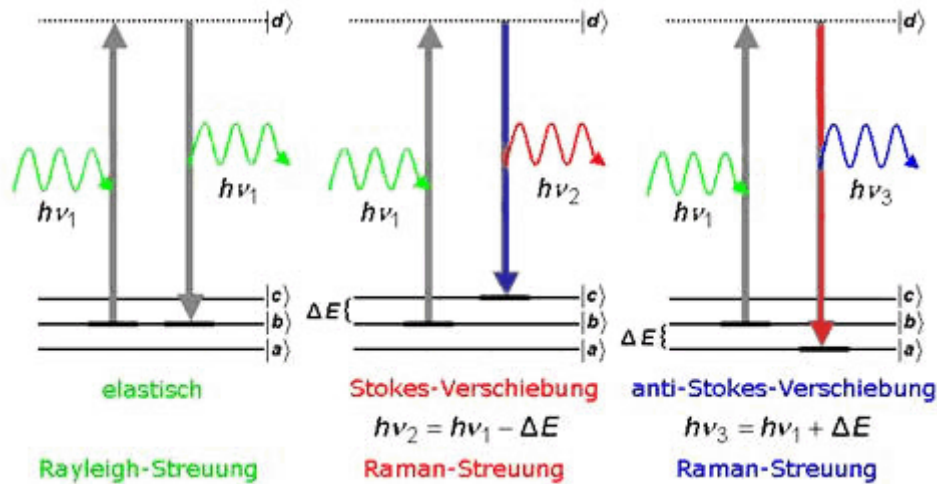


Abb. 1: Schematische Darstellung der energetischen Zustände eines Moleküls hinsichtlich der Rayleigh-Streuung und der zwei möglichen Raman-Streuungen; blau steht für energiereichere Zustände, rot für energieärmere Zustände [3].

### 1.2.2 Stokes-Streuung

Auch hier trifft das Photon mit der Energie „ $h\nu_0$ “ auf ein Molekül, welches resultierend auf ein virtuelles Energie-Niveau angehoben wird. In diesem Fall jedoch fällt es auf ein höheres Energie-Niveau als das Ausgangs-Niveau zurück unter Aussendung eines Photons mit „ $h\nu_1$ “ kleiner als „ $h\nu_0$ “. Die nun ausgesendete Streustrahlung hat daher eine niedrigere Frequenz als die Eingangsstrahlung. Durch die Energie-Übertragung von Photon auf Molekül kommt es zu einer Schwingungsanregung, somit zu höherer Schwingungsenergie. Diese Frequenz-Verschiebung ist in Abb. 1 verdeutlicht.

### 1.2.3 Anti-Stokes-Streuung

Trifft das Photon mit der Energie „ $h\nu_0$ “ auf ein Molekül, das sich schon in einem angeregten Zustand befindet, ist auch folgendes Resultat möglich. Das Molekül wird ebenso auf ein virtuelles Energie-Niveau angehoben und fällt jedoch in diesem Fall auf ein niedrigeres Energie-Niveau zurück. Dies geschieht unter Aussendung eines Photons mit „ $h\nu_1$ “ größer als „ $h\nu_0$ “. Die Streustrahlung hat resultierend eine höhere Frequenz als die Eingangsstrahlung, während das Molekül einen niedrigeren energetischen Zustand, also niedrigere Schwingungsenergie erreicht. Es kommt in diesem Fall somit zu einem Energie-Übertrag von Molekül auf Photon. Auch diese Frequenz-Verschiebung ist in Abb. 1 verdeutlicht.

## 2 Anwendung

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um eine spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen und Festkörpern, somit um eine Untersuchung der Energie-Niveaus, an Hand der Streuprozesse am Molekül. Frequenz-Unterschiede entsprechen molekül-charakteristischen Energien von einerseits Schwingungen und Rotationen, andererseits dem Phonon-Prozess und dem Spin-Flip-Prozess.

An Hand von Frequenz, Intensität, Spektrum und Polarisation des gestreuten Lichts können unterschiedliche Material-Eigenschaften, wie Kristallinität, Orientierung, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur und Dotierung abgeleitet werden. Auch können Rückschlüsse auf die Bindungskräfte gezogen werden.

## Quellen:

1. Grasselli, J.G. (1991): Analytical Raman Spectroscopy (Chemical Analysis); WILEY Interscience, New York
2. Pelletier, M.J. (1999): Analytical Applications of Raman Spectroscopy; Blackwell Publishing Ltd, Oxford
3. verändert nach Reuter, R. (2008): LIDAR - Versuch im Fortgeschrittenenpraktikum, WS 2008/09 (Skript), Abb.3; Arbeitsgruppe Meeresphysik, Universität Oldenburg; [http://las.physik.uni-oldenburg.de/teaching/FPr\\_Lidar\\_Anleitung.htm](http://las.physik.uni-oldenburg.de/teaching/FPr_Lidar_Anleitung.htm), 28.05.2010 (Quelle verschollen, 10.07.2020)
4. Schnepel, F.M. (2008): Raman-Spektroskopie; In: Physikalische Methoden in der Chemie; Hrsg. Schröder, S. und Rudolph, J.; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; S. 19-36
5. Atkins, P.W. (2001): Physikalische Chemie; 3.Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, NewYork