

Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie

Gunnar Spieß, AK Prof. Dr. Thomas M. Klapötke, LMU

Das Ziel dieses Artikels ist es, zur Annäherung an die Raman-Spektroskopie beizutragen. Grundlegende Kenntnisse der Infrarot-Spektroskopie sollten allerdings vorhanden sein.

Der Raman-Spektroskopie zu Grunde liegende Effekt wurde 1923 von A. Smekal vorausgesagt und 1928 von dem indischen Physiker C.V. Raman (1888-1970, Nobelpreis 1930) entdeckt. Bis zur Einführung moderner Komponenten wie Laser, Halbleiterdetektoren, empfindlicher Verstärker und computergestützter Auswertung, war die Aufnahme von Raman-Spektren schwierig und deshalb wenig verbreitet.

Eine kurze Einführung

Physikalische Grundlagen
Aufbau eines Ramanspektroskopes
Der praktische Einsatz
Übersichtstabelle wichtiger Gruppenschwingungen
Die quantitative Analyse
Depolarisierung

Aufnahme von Raman-Spektren

Fluoreszenz und Aufheizung der Probe
Wiederholte Aufnahme
Auflösung
Isotopeneffekt
Temperaturverhalten von Proben

Beispiele und kurze Diskussion von Ramanspektren

Toluol
Dichlormethan
Aceton

Literatur & Links

Literatur über Raman-Spektroskopie
Links über Raman-Spektroskopie

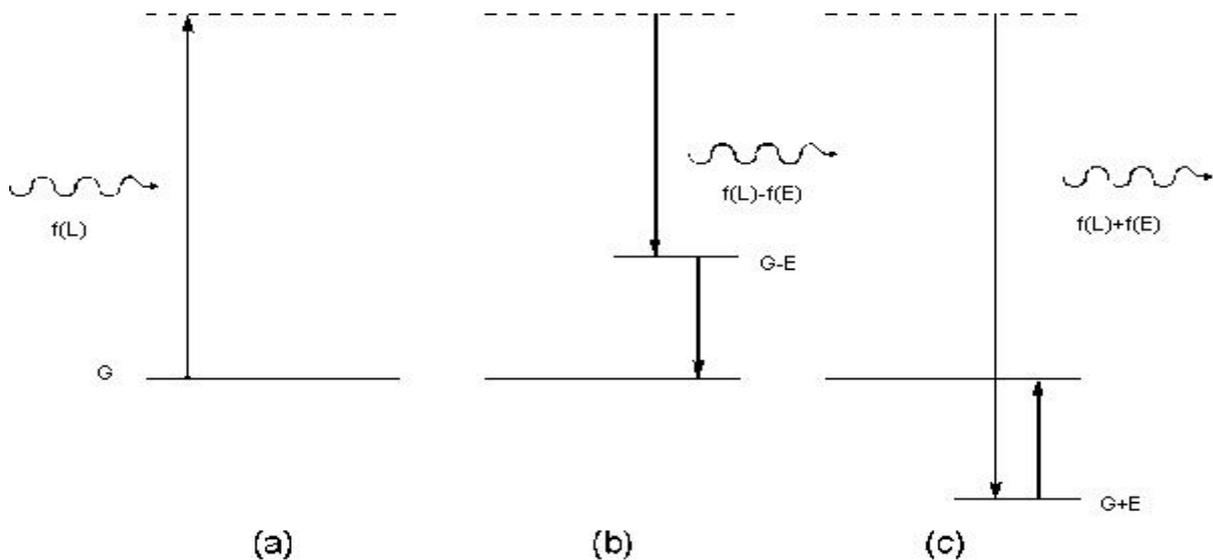
Physikalische Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Die physikalischen Grundlagen und die Anregung der Probe ist jedoch unterschiedlich.

Der Ramaneffekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und der Elektronenhülle der Molekel und ist im Gegensatz zur IR-Spektroskopie praktisch unabhängig von der Wellenlänge der Erregerstrahlung.

Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Laser-Strahlung auf die Probe gerichtet. Der größte Teil (99,99 %) des Laserlichtes durchstrahlt die Probe, ein sehr kleiner Anteil wird von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut (elastische Streuung der Lichtquanten an den Molekülen, sog. Rayleigh-Streuung, gleiche Frequenz wie der Laser). Ein noch viel geringerer Teil (ca. 10^{-6} %) wird dagegen unelastisch gestreut (sog. Raman-Streuung, enthält Information über die Probe). Verantwortlich dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) des Moleküls während des Schwingungsvorgangs (- periodische Verschiebung der Bindungselektronen im Molekül → Schwingung des Kerngerüsts).

Der Streuprozess kann physikalisch wie folgt erklärt werden:



- Die Probe wird durch die Photonen der Laserstrahlung $f(L)$ in einen energetisch angeregten Zustand gebracht (gestrichelte Linie).
- Die angeregte Probe emittiert Photonen, und geht dabei in einen energetischen Endzustand (G-E) über, der etwas über dem Ausgangszustand (G) liegt (bei der Rayleigh Streuung Übergang in den Grundzustand (G)) . Der Rest der Energie ist der Betrag, den z.B. die Molekülgruppen zu den mechanischen Schwingungsanregung benötigen. Die abgestrahlten Photonen haben daher eine längere Wellenlänge ($f(L)-f(E)$, Stokes-Streuung).
- Andererseits können durch thermisch angeregte Moleküle (G+E) zusätzlich die Schwingungsesenergie der Molekülgruppen an die Photonen abgegeben werden ($f(L)+f(E)$, Anti -Stokes-Streuung, Abstrahlung kürzerer Wellenlängen).

Meistens wird dieser Frequenzunterschied in Wellenzahlen relativ zur Laserfrequenz, dem sog. Raman Shift (die Wellenzahl des Lasers wird dabei gleich null gesetzt), angegeben. Stokes- und Anti-Stokes Strahlung haben praktisch den gleichen Raman- Shift, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Unterschiede der Intensität im Spektrum ergeben sich häufig durch die eingesetzten optischen Filter.

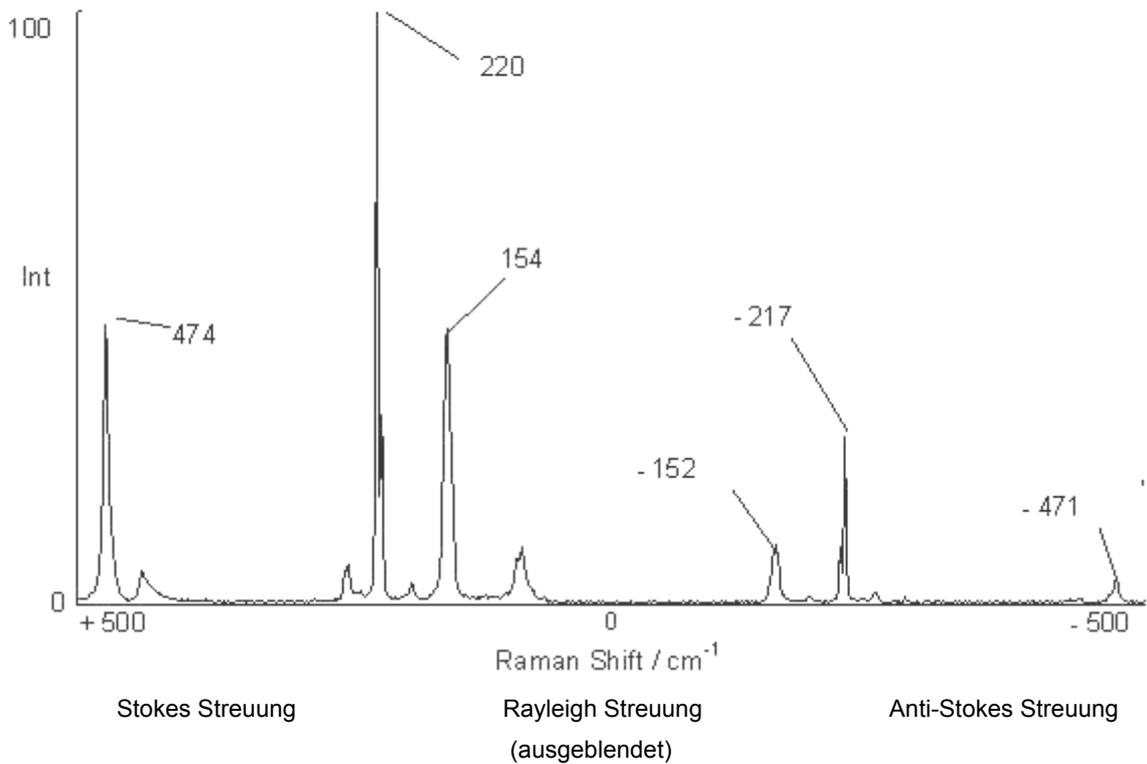


Abb. : Ramanspektrum von Schwefel

Bei Raumtemperatur sind die meisten Moleküle im Vibrations-Grundzustand und daher ist die Stokes-Streuung intensiver als die Anti-Stokes-Streuung.

Bindungen, die polare Atomgruppen (z.B. O-H, C-F) besitzen, sind stark IR-aktiv (intensive IR-Banden). Wenig polare Bindungen oder Moleküle mit leicht deformierbaren Elektronenhüllen (z.B. S-H, C=C, Te-Te) sind stark Raman-aktiv.

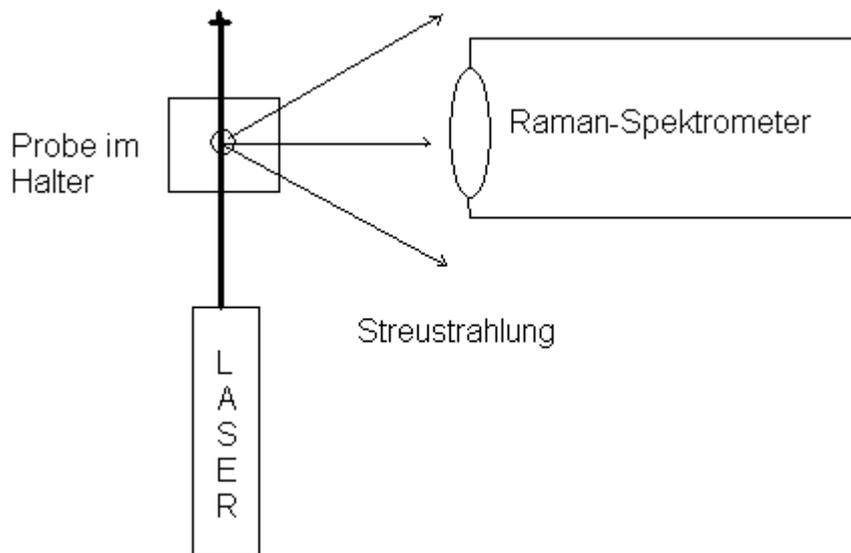
Bei Molekülen mit Spiegelpunkt (Inversionszentrum) gilt die sog. Ausschlußregel: Keine der Schwingungen kann gleichzeitig IR- und Raman- aktiv sein.

Aufbau eines Raman-Spektrometers

Während die Anregung bei einem IR Spektrometer durch einen glühenden, keramischen Stift erfolgt (kontinuierliche Strahlungsquelle), wird bei der Raman-Spektroskopie ein intensiver monochromatischer Laserstrahl verwendet. Da die Rayleigh Streuung wesentlich stärker als die Raman Streuung ist, wird diese durch optische Filter entfernt. Anschließend gelangt die gefilterte Strahlung in ein Spektrometer. Meistens wird ein Neodym-YAG Laser (Wellenlänge 1060 nm, Ausgangsleistung häufig unter 1 Watt) und ein NIR-Fourier-Spektrometer ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) verwendet.

Der Aufbau eines Raman-Spektrometers (Laser, Probenraum, Probenhalter) und die Software zur Auswertung der Spektren ist gegenüber der Infrarot-Spektroskopie nur leicht verändert.

Hier wird die 90° Anordnung skizziert. Andere Anordnungen (180°) sind möglich und bei der Untersuchung von Feststoffen gebräuchlich. Dabei wird der Laserstrahl z.B. durch ein kleines Prisma umgelenkt, so daß er parallel zum Strahlengang der Optik des Spektrometers auf die Probe trifft.



Der praktische Einsatz der Raman-Spektroskopie

In der Raman-Spektroskopie können Proben aller Aggregatzustände untersucht werden, die Messung gasförmiger Substanzen ist jedoch aufgrund der sehr geringen Dichte schwierig. Das Probenmaterial wird in Glas- oder Polychlorotrifluorethylengefäße (für HF-Lösungen) gefüllt und in den Strahlengang gebracht. Für temperatur- oder luftempfindliche Chemikalien bietet die Raman-Spektroskopie den Vorteil das Proben u.U. direkt im Reaktionsgefäß vermessen werden können.

Die Messung selbst wird zum Beispiel so vorgenommen:

Eine Justierprobe (z.B. das sehr ramanaktive Schwefel in einem Glasröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser und einigen cm Länge) wird im Probenhalter, der in allen drei Raumrichtungen beweglich ist, befestigt und danach der Probenhalter so lange verstellt, bis die maximale Intensität erreicht ist (sog. monitoring). Anschließend wird die Justierprobe gegen die zu untersuchende Probe vertauscht und das Spektrum aufgenommen. Selbstverständlich muß dabei die Probe die gleichen geometrischen Abmessungen haben. Mit der Justierprobe wird nur die optimale Position der Probe im Meßraum bestimmt, nicht aber auf Wellenlängen "geeicht". Wellenlängenkalibrierung wird mit speziellen Substanzen wie Bariumsulfat vorgenommen. Die heute routinemäßig eingesetzten Geräte sind in Bezug auf zeitlichen Abweichungen (sog. drifting) sehr stabil. Abweichung von der Vorgehensweise sind unter Umständen von dem Gerätetyp abhängig und Details im Handbuch des Geräteherstellers nachzulesen. Obwohl in der Raman-Spektroskopie temperaturempfindliche und auch farbige Substanzen vermessen werden können, sind doch zwei Probleme bedeutsam:

- Aufheizung der Probe durch die intensive Laserstrahlung (dunkle Proben)
- Fluoreszenz der Probe (teilweise oder vollständigen Überlagerung eines Raman-Spektrums)

Durch den heute vorwiegend eingesetzten Neodym-YAG Laser (1060 nm) werden diese Nachteile minimiert.

Wie in der IR-Spektroskopie können aus der Lage der Wellenzahl einer Schwingung auf charakteristische Gruppen im Molekül geschlossen werden.

In der Praxis lassen sich auch wegen der sehr geringen Raman-Aktivität von Wasser recht gut wässrige Lösungen untersuchen, wobei allerdings meist eine Bandenverbreiterung der gelösten Probe auftritt.

Ein Fall, der den Vorteil der Raman-Spektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie zeigt, ist die Untersuchung von instabilem, hygroskopischem Distickstoffpentoxid (N_2O_5), das bei Raumtemperatur merklich sublimiert bzw. zerfällt und zu dem eine hohe Oxidationskraft (Bromid wird sofort zu elementarem Brom oxidiert) besitzt .

Durch die unkomplizierte Probenvorbereitung (Vermessung im verschlossenem Glasröhrchen) und die Möglichkeit, den Probenhalter und damit die Probe auf z.B. $-60^\circ C$ zu kühlen, ist dagegen in einigen Sekunde ein gutes Ramanspektrum der Reinsubstanz zu bekommen.

Ebenso kann eine Probe in einem heizbaren Probenhalter (< ca. $180^\circ C$) analysiert werden.

Die minimal untersuchbaren Mengen sind mit der IR-Spektroskopie zu vergleichen. Die Schwierigkeit einzelne Kristalle von Salzkorngröße zu messen besteht hauptsächlich in der mechanischen Justierung der Probe. Auch können ganze Gegenstände, begrenzt durch den Probenraum und dem Durchmesser des anregenden Laserstrahls (typisch 1 mm Durchmesser, Lage verstellbar) , direkt untersucht werden.

Leider gibt es zur Zeit im Vergleich zur IR-Spektroskopie wesentlich weniger Literaturspektren und Tabellenwerke. Auch der Einsatz dieser Untersuchungsmethode ist momentan außerhalb von Forschungsstätten noch nicht sehr verbreitet.

Eingesetzt wird die Raman-Spektroskopie, wenn auch relativ selten, in vielen Bereichen, unter anderem Pharmazie, Archäologie, Lebensmittelchemie, Pigmentherstellung, Halbleiter- und Spengstoffuntersuchungen.

Übersichtstabelle wichtiger Gruppenschwingungen

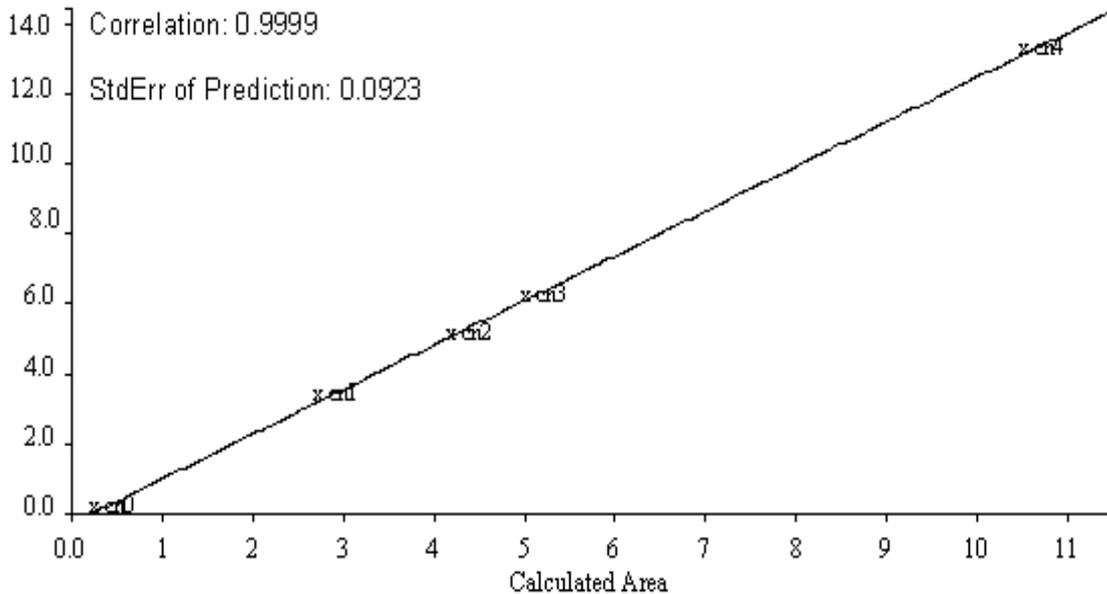
C-J	480 - 520
C-Br	510 - 595
C-Cl	570 - 710
C-C verzweigte Paraffine	670 - 1100
C-C unverzweigte Paraffine	800 - 1100
substituierte Aromaten	990 - 1010
C=S	1050
O-H (bei R-OH, R=org. Rest)	1110
alkylierte Aromaten	1580 - 1625
N=O	1610 - 1640
C=C	1620 - 1680
C=N	1630 - 1670
C=O	1650 - 1800
C≡C	2100 - 2300
C≡N	2150 - 2250
C-H aliphatisch	2800 - 3000
C-H aromatisch	3000 - 3200
O-H	3150 - 3640
N-H	3300 - 3380

Bereiche sind nur Richtwerte. Wellenzahlen als Raman-Shift

Quelle: W. Otting, Der Raman-Effekt u. s. analyt. Anwend., Springer-Verlag, 1952

Die quantitative Analyse

Wie bei fast allen spektroskopischen Untersuchungsmethoden können auch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie quantitative Analysen vorgenommen werden. Im Rahmen dieses Artikels soll aber nicht auf Einzelheiten eingegangen werden. Details liefern u.a. die Handbücher der Gerätehersteller. In diesem einfachen Beispiel handelt es sich um die Kalibriergerade von Acetonitril (0-13 Gew % CH_3CN) in Dichlormethan (CH_2Cl_2). Zur Auswertung kam das Integral der CN-Schwingung bei ca. 2250 cm^{-1} .



Depolarisierung

Aus der Wechselwirkung von polarisiertem Licht (z.B. Laser) mit dem Molekül ergeben sich folgende Beobachtungen :

isotrop polarisierbare Moleküle = Streulicht ist vollständig polarisiert

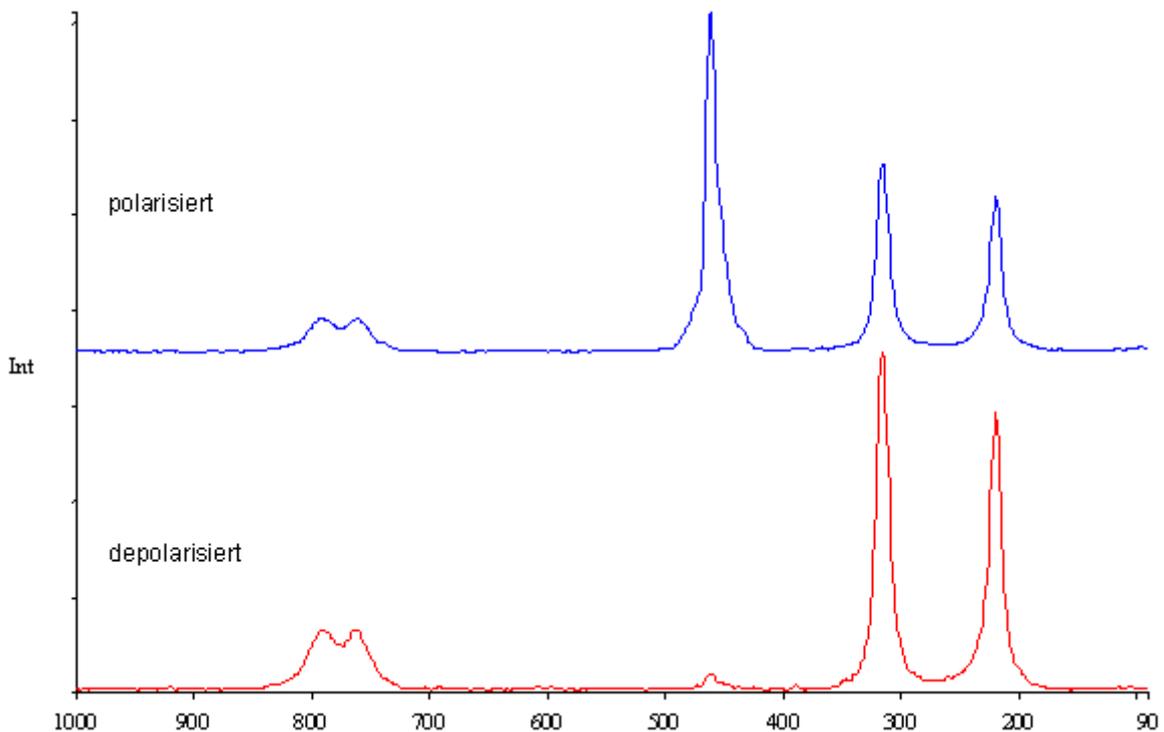
anisotrop polarisierbare Moleküle = Streulicht ist teils polarisiert

Der Depolarisationsgrad p wird folgendermassen definiert (I = Intensität):

$$p = I_{\text{senkrecht}} / I_{\text{parallel}}$$

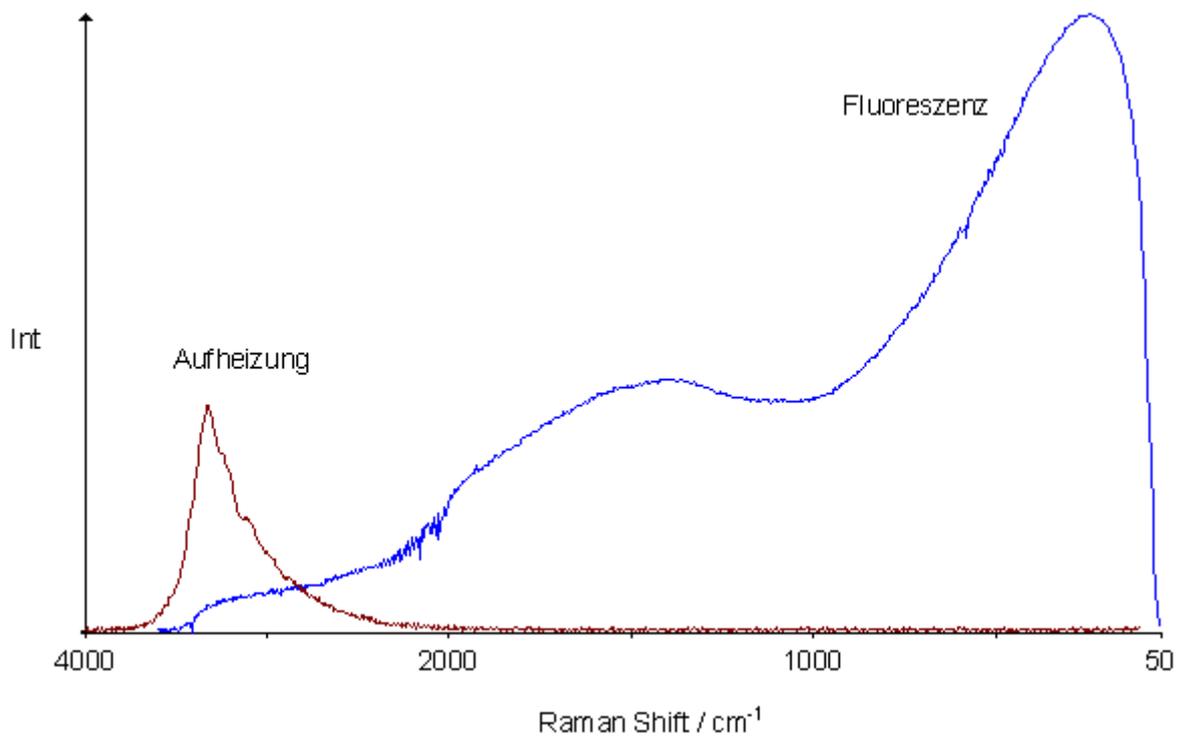
Der Depolarisierungsgrad kann zur Strukturaufklärung (Beschreibung der Symmetrie) herangezogen werden. Es werden in den Strahlungsgang Polarisationsfilter eingebracht und das Spektrum polarisiert und depolarisiert aufgenommen.

In dem Beispiel sieht man deutlich den Unterschied der totalsymmetrischen Schwingung von CCl_4 bei ca. 470 cm^{-1}



Aufheizung und Fluoreszenz der Probe

Auf Grund der Anregung der Probe durch den intensiven Laserstrahl kann es, besonders bei dunklen Substanzen, zur Aufheizung kommen (dann evt. Kühlen, bzw mit weniger Laserleistung bestrahlen). Das zeigt sich durch ein Ansteigen der Basislinie zur längerwelligen Seite des Spektrogramms. Wird die Probe jedoch zur Fluoreszenz gebracht, steigt die Basislinie zur kürzerwelligen Seite des Spektrogramms an. Abhilfe ist da jedoch in den seltensten Fällen (ändern der Laserfrequenz) möglich. Die in dem Diagramm steil abfallenden Flanken (bei ca. 3500 cm^{-1} und ca. 90 cm^{-1}) sind durch den Durchlassbereich des optischen Filters in dem zur Verfügung stehenden Raman-Spektrometer zu erklären.

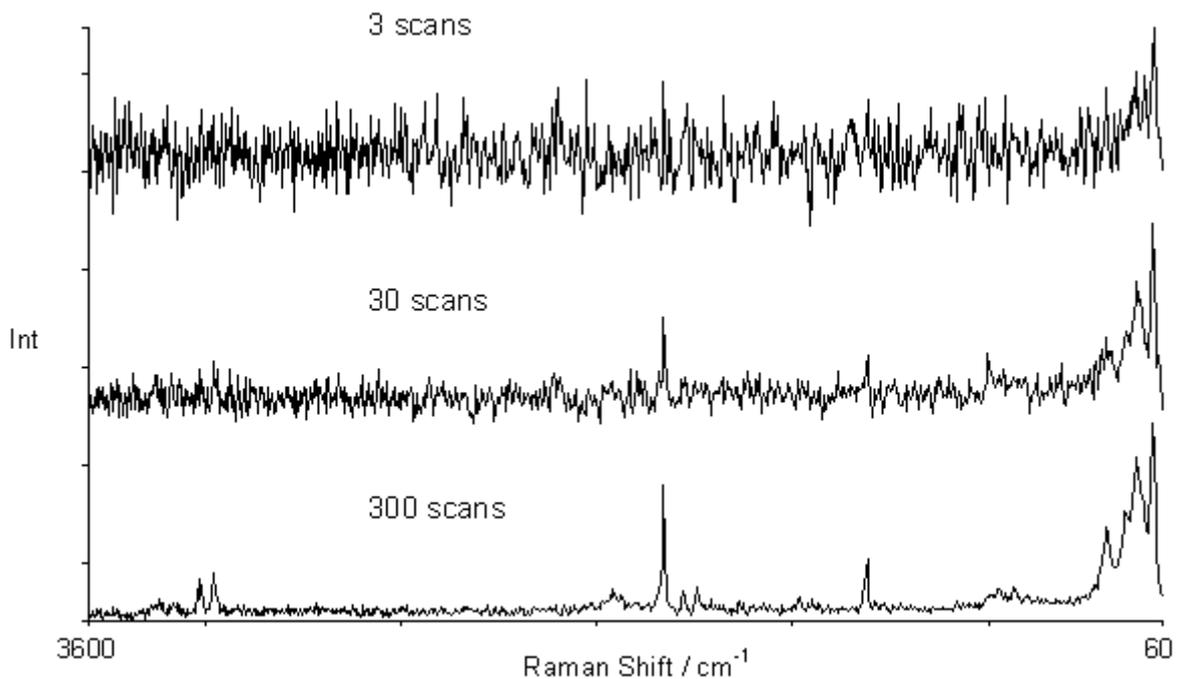


Wiederholte Aufnahme einer Probe

Durch fortlaufende Wiederholung der Messung (scan) und anschließender Bildung des Mittelwertes, wird das Signal/Rauschverhältnis (S/N) verbessert. Diese Methode ist bei den heute allgemein gebräuchlichen Fourier-Geräten (z.B. IR, NMR) üblich und Stand der Technik.

Es geht die Anzahl der scans als Wurzelfunktion ein. Jede Probe und jedes Gerät verhält sich anders, so daß die optimale Durchführung der Aufnahme individuell bestimmt werden muß. Die Scanzeit beträgt im Allgemeinen zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden.

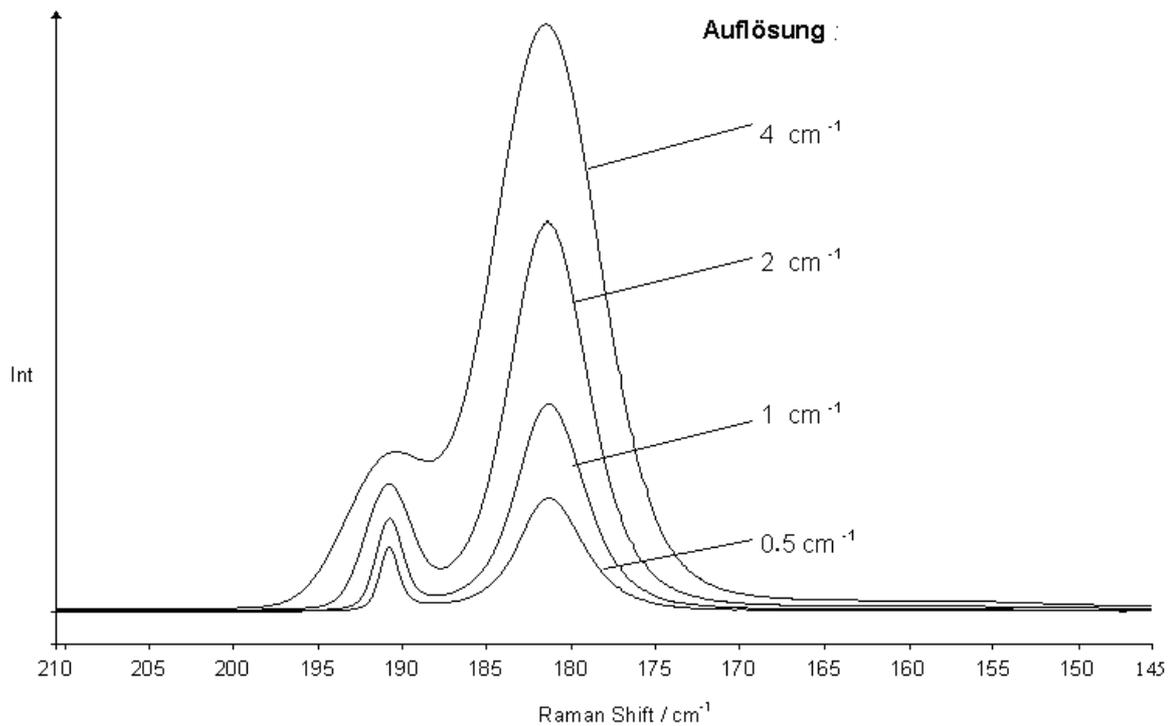
Ein scan dauert in diesem Beispiel ca. fünf Sekunden (Auflösung 4 cm^{-1}) :



Gewählte Auflösung bei der Aufnahme

Durch die Wahl der Auflösung ändert sich auch die Aufnahmedauer des Spektrums, die Peakhöhe und das Verhältnis der Peakhöhen untereinander. Es ist natürlich darauf zu achten, daß bei Vergleichsmessungen immer die gleichen Bedingungen eingehalten werden. Das Ergebnis ist auch gerätespezifisch und muß aus Versuchen ermittelt werden.

Beispiel : Spektrum von festem Iod

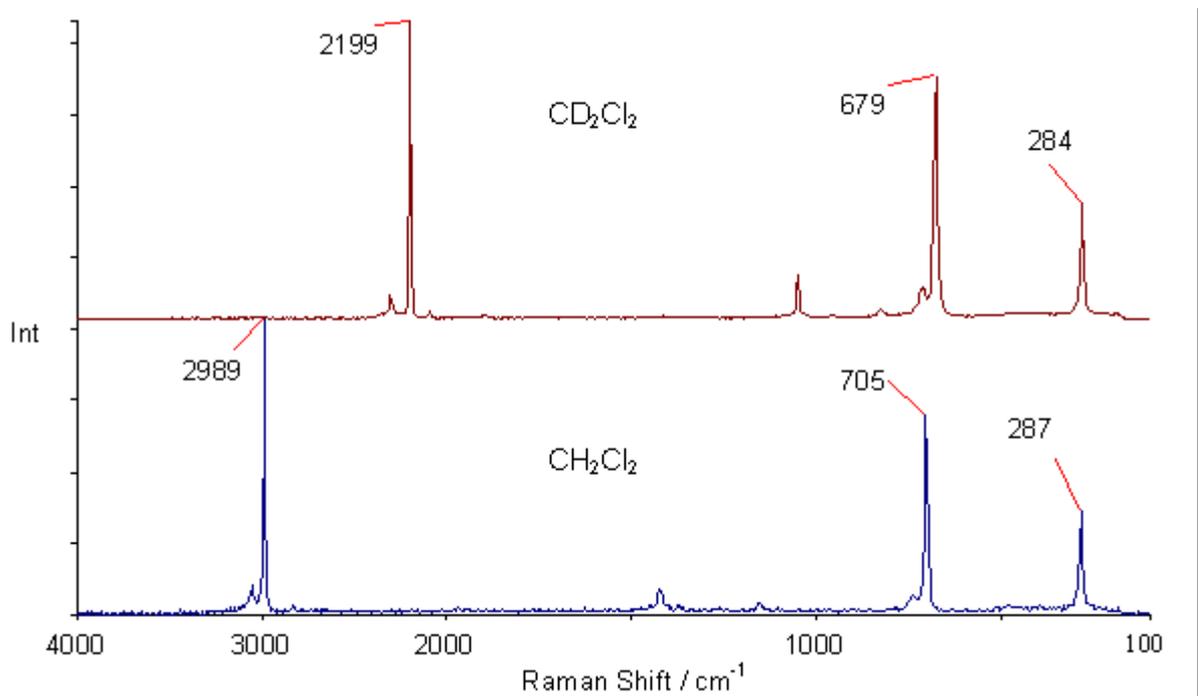


Der Isotopeneffekt

Durch die unterschiedliche Masse der verschiedenen Isotope ändern sich , besonders bei leichten Atomen, die Banden der einzelnen Gruppenschwingungen.

Ein extremes Beispiel zeigt das Ramanspektrum von normalem Dichlormethan (^1H , CH_2Cl_2) gegenüber deuterierten (^2H , CD_2Cl_2):

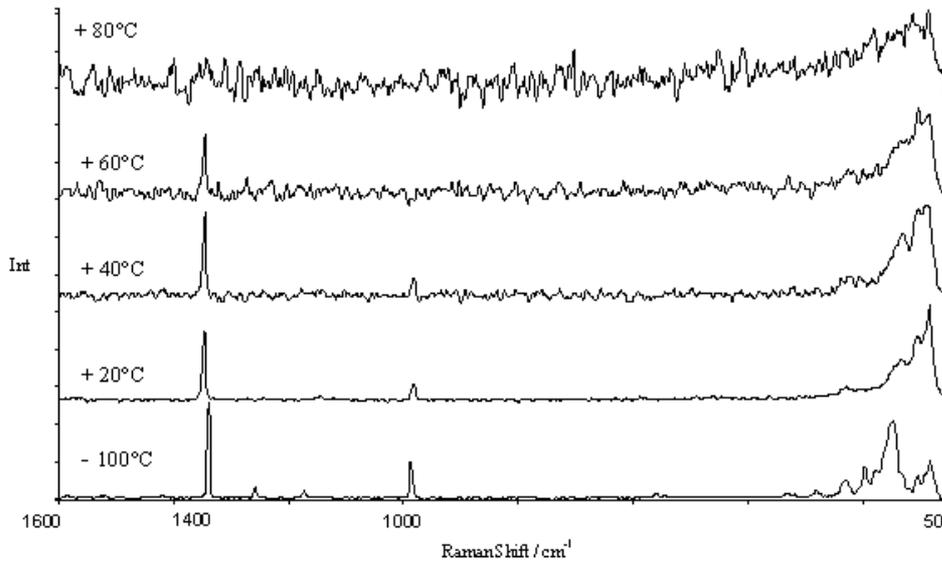
Die $\text{C}-^2\text{H}$ Schwingung (2199 cm^{-1}) ist im Vergleich zur $\text{C}-^1\text{H}$ Schwingung (2989 cm^{-1}) deutlich zur länger welligen Seite verschoben, während die $\text{C}-\text{Cl}$ Bande ($287\text{--}284\text{ cm}^{-1}$, ca. $75\% \text{ } ^{35}\text{Cl}$ / $25\% \text{ } ^{37}\text{Cl}$) kaum durch die größere Masse und den daraus folgenden kleinen Massenunterschied der Isotope betroffen ist.



Das Temperaturverhalten von Proben

Das Spektrum einer Substanz kann sich auch durch die Temperatur der Probe (z.B. Zersetzung oder Phasenumwandlung) verändern .

Ein Beispiel zeigen die Spektren von Hydraziniumazid ($\text{N}_2\text{H}_5^+ \text{N}_3^-$) im Temperaturbereich von -100°C bis $+80^\circ\text{C}$.

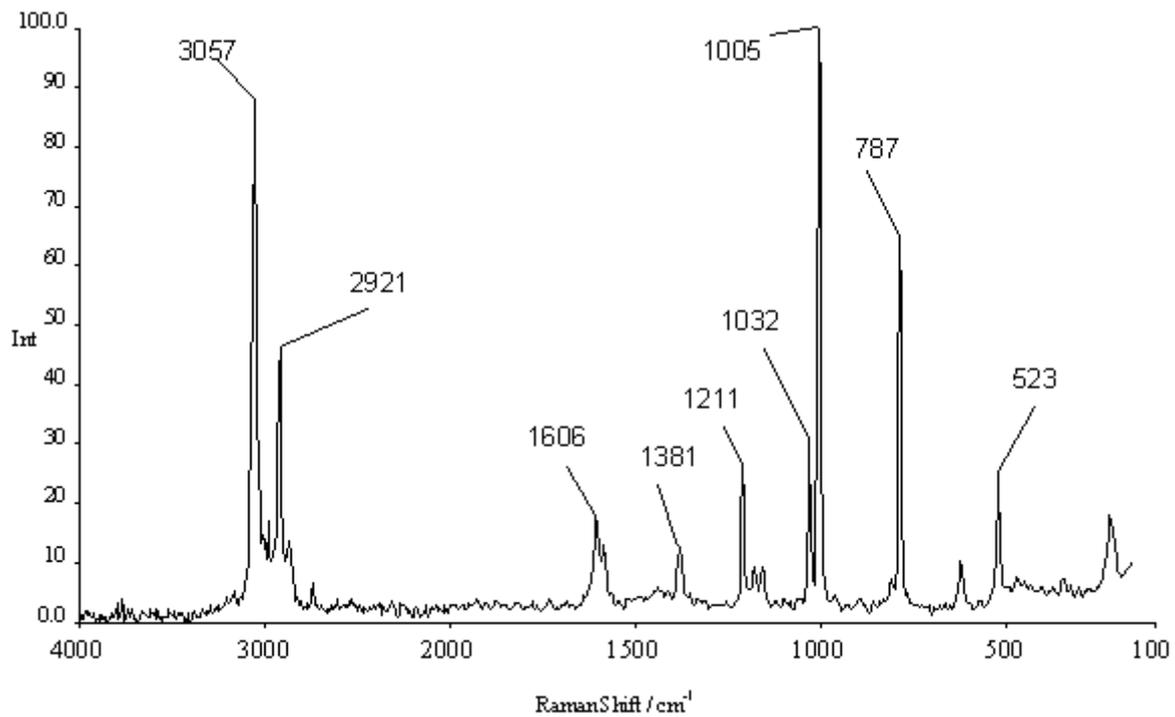


Das Raman-Spektrum von Toluol

Toluol: $C_6H_5-CH_3$, farblose Flüssigkeit, 92 g/mol, 0.87 g/mL, Sdp. 110°C

kurze Diskussion: (alle Zahlen in cm^{-1}):

3057, 2921	C-H
1606, 1211, 1032, 1005	Aromat
1381	-CH ₃
787, 523	-CH ₃ monosub. Benzol

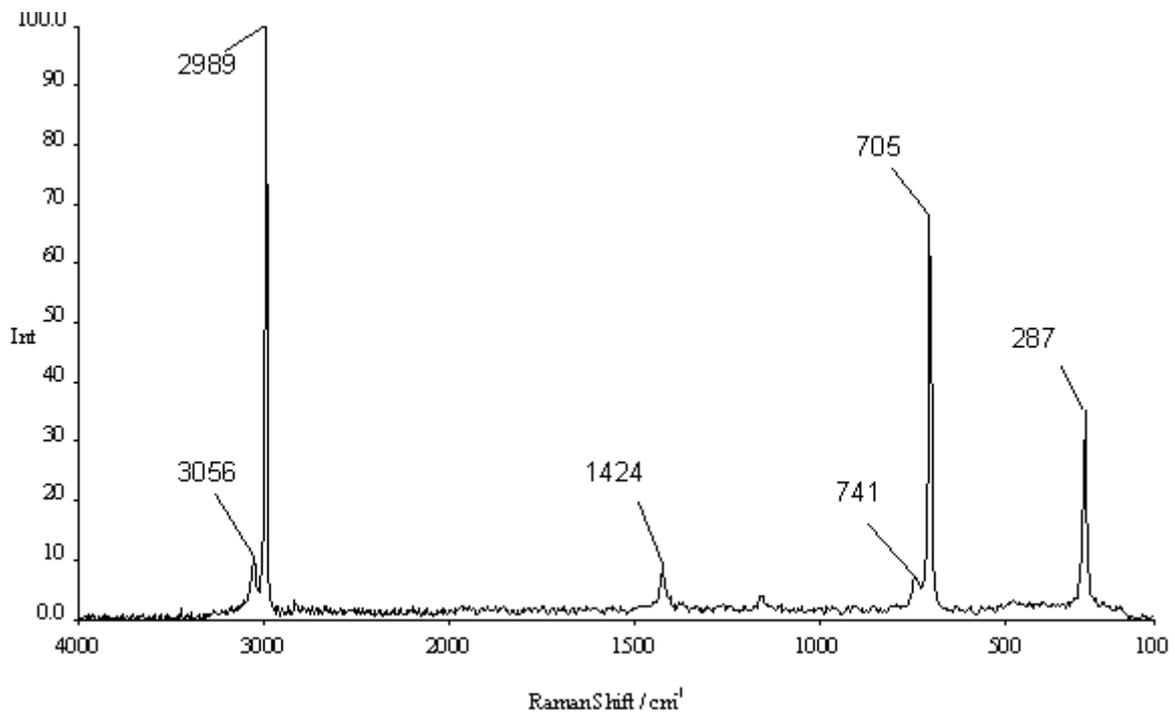


Das Raman-Spektrum von Dichlormethan

Dichlormethan (Methylenchlorid): CH_2Cl_2 , farblose Flüssigkeit, 85 g/mol, 1.58 g/mL, Sdp: 40°C

kurze Diskussion: (alle Zahlen in cm^{-1}):

3056, 2989 =CH₂
1424 C-H
741, 705, 287 C-Cl₂

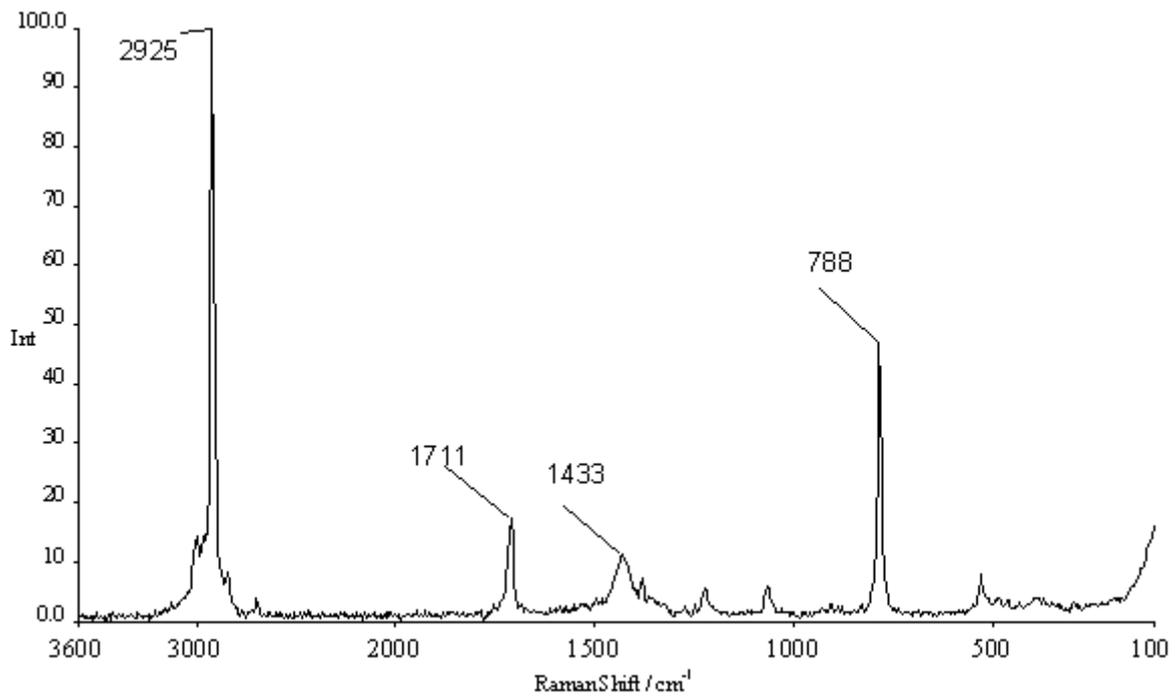


Das Raman-Spektrum von Aceton

Aceton: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$: farblose Flüssigkeit, 58 g/mol , 0,79 g/mL, Sdp: 56°C

kurze Diskussion: (alle Zahlen in cm^{-1})

2925 C-H
1711 C=O
1433 CH_3 Deformation
788 Deformationsschwingung



Literatur

Auswahl der Literaturstellen:

- [1] Hesse, Meier, Zeeh; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1995.
- [2] B.Schrader; Die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie im Nah-Infrarot-Bereich, Chemie in unserer Zeit, 1997, 5 / 6.
- [3] Naumer, Heller; Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1986
- [4] P.Hendra, C Jones, G Warnes; Fourier Transform Raman Spectroscopy , Ellis Horwood Limited, 1991
- [5] Chemistry in Britain, June 1989, 589-622

Links zu Internetseiten

Auswahl der Links (Feb. 1999):

The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy : <http://www.ijvs.com>
(kostenfrei, speziell Raman / IR , viele Grundlagen/Praxistips)

Center of Excellence for Raman Technology : <http://www.elen.utah.edu/~devans/raman/>
(kostenfrei, u.a. Theorie der Raman-Spektroskopie)

analytik.de: <http://www.analytik.de>
(kostenfrei, kommerziell, viele Links zu Firmen, Zeitschriften ect., nur z.T. brauchbar)

Journal of Raman Spectroscopy : <http://www.interscience.wiley.com/jpages/0377-0486/>
(gebührenpflichtig, sehr speziell)