

Raman-Streuung

Vorgelegt von: Andreas Rohde
Matr.Nr.: 5508634
WS 2005-2006
LOA-Mathematik/Physik 7. Semester
Tel.: 040-64536727
E.Mail: andreasrohde@gmx.net

Inhaltsverzeichnis

Raman-Streuung.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	2
Raman-Streuung.....	3
Phononen-Ramanstreuung	4
Ramanspektroskopie	6
Anhang	11
Sir Chandrasekhara Venkata Raman.....	11
Trichinopoly	11
Bangalore	12
Bharat Ratna.....	12
Nobelpreis	12
Bildnachweis	13
Quellenangaben.....	14
Internet	14
Literaturliste	16

Raman-Streuung

Ramanstreuung ist eine molekulare Lichtstreuung, beruhend auf der Ausstrahlung von in der Frequenz des einfallenden Lichtes schwingenden Ladungen.

Erwarten würde man also, dass bei der Bestrahlung mit monochromatischem Licht, im gestreuten Licht nur die Frequenz des eingestrahnten Lichtes auftritt.

Bei der Untersuchung des an staubfreien Flüssigkeiten oder Gasen gestreuten Lichtes, findet man im Spektrum diese Lichtes auch die sog. verschobenen Linien. Es muss also eine Frequenzverschiebung stattgefunden haben. Diese auftretenden Frequenzverschiebungen sind für das jeweilige Molekül charakteristisch. Üblicherweise bezeichnet man die unverschobene Strahlung als *Rayleigh-Strahlung* und die verschobene als *Raman-Strahlung* bzw. *Raman-streuung*.

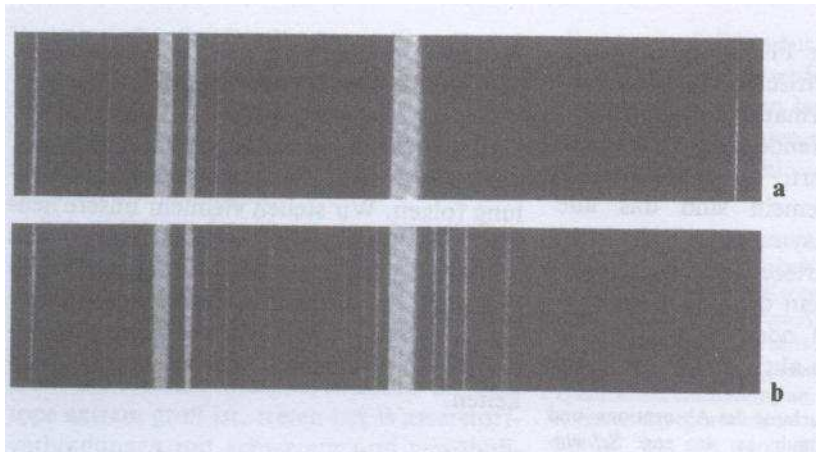


Abbildung 1: Raman-Spektrum

Oben ist ein Ramanspektrum des Tetrachlorkohlenstoffes abgebildet.

(a) Spektrum des einfallenden Lichtes aus einer Quecksilberdampf Lampe.

(b) Spektrum des gestreuten Lichtes

Dieser Effekt (Raman-Streuung) wurde ursprünglich von dem deutschen Physiker Smekal theoretisch vorhergesagt, jedoch von dem indischen Wissenschaftler Chandrasekhara Venkata Raman erstmals praktisch beobachtet. Dieser erhielt dann auch 1930 für seine Entdeckung den Physiknobelpreis.

Phononen-Ramanstreuung

(Raman-Streuung an Phononen [Gitterschwingungen])

Wird ein Festkörper mit monochromatischem Laserlicht der Frequenz ω_0 bestrahlt, so kann es dazu kommen, dass das Licht eine Gitterschwingung (Phonon) der Frequenz Ω im Festkörper anregt. Die inelastisch gestreuten Photonen $\hbar\omega_s$ haben dann die Energie $\hbar\Omega$ abgegeben (verloren). Wenn man nun diesen Vorgang als inelastischen Streuprozess eines Photons an einem Phonon betrachtet, so folgt aus dem Energie- und Impulserhaltungssatz:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_s + \hbar\Omega \quad (1)$$

$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_s + \hbar\vec{K} \quad (2)$$

wobei ich hier die Frequenz und den Wellenvektor des Phonons mit großen Buchstaben versehen habe, um sie einfacher unterscheiden zu können.

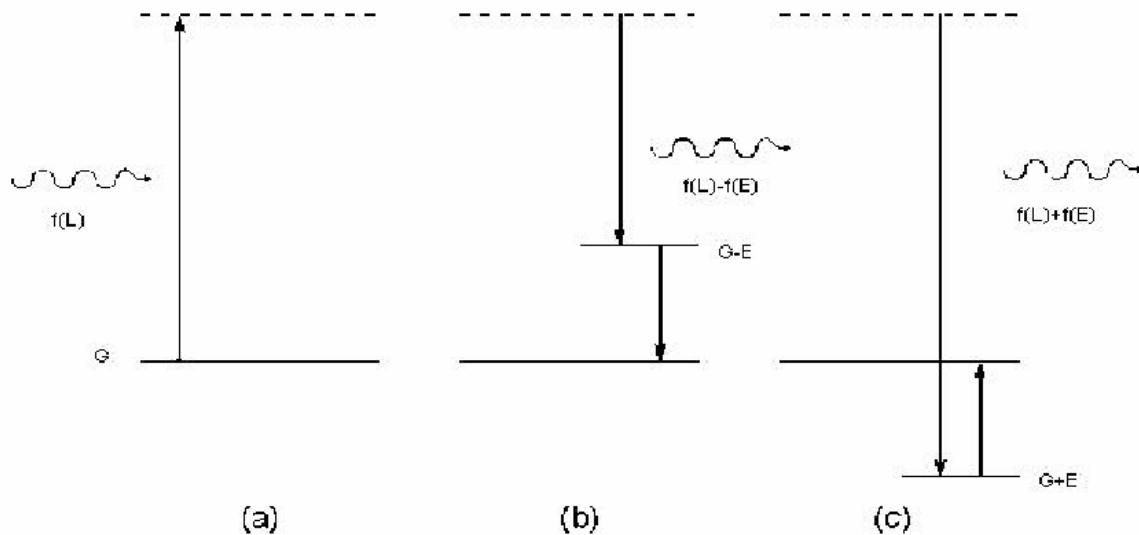
Der maximale Impulsübertrag erfolgt bei der Rückwärtsstrahlung, wo \vec{k}_s antiparallel zu \vec{k}_0 ist.

$$\Delta\vec{p}_{\max} = \hbar\vec{K}_{\max} = \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \quad (3)$$

Weil nun aber $\omega = c \cdot k$ und $\Omega = v_s \cdot K$ gilt, folgt aus $v_s \ll c$, dass $\Omega \ll \omega$ ist.

D.h. die Frequenz Ω der durch Licht angeregten Phononen ist sehr klein im Vergleich zu der Frequenz ω des Lichtes.

Den Streuprozess kann man wie folgt erklären:



(a) Die Probe wird durch die Photonen der Laserstrahlung $f(L)$ in einen energetisch angeregten Zustand gebracht (gestrichelte Linie).

(b) 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).

(c) Andererseits können durch thermisch angeregte Moleküle ($G+E$) zusätzlich die Schwingungsenergie der Molekülgruppen an die Photonen abgegeben werden ($f(L)+f(E)$, Anti-Stokes-Streuung, Abstrahlung kürzerer Wellenlängen).

Ramanspektroskopie ¹

Die Ramanspektroskopie kann man als inelastischen Streuprozess von Photonen $\hbar\omega_0$ an Molekülen auffassen, bei dem sich die Moleküle im Anfangszustand E_k befinden und in einen höheren Zustand $E_i > E_k$ übergehen. Bei diesem Übergang verliert das Photon, welches gestreut wird, die Energie

$$\Delta E = \hbar(\omega_0 - \omega_s) = E_i - E_k. \quad (4)$$

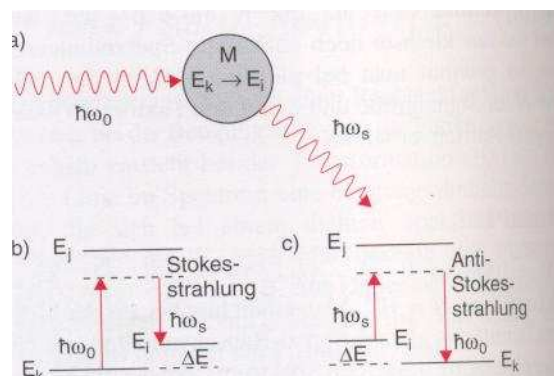


Abbildung 2: Ramanstreuung

- (a) Ramanstreuung als inelastische Photonenstreuung an Molekülen
- (b) Inelastische und
- (c) Superelastische Streuung

$$\hbar\omega_0 + M(E_k) \Rightarrow M^*(E_i) + \hbar\omega_s \quad (5)$$

Strahlt man nun monochromatisches Laserlicht auf eine zu untersuchende Probe, so beobachtet man in der Streustrahlung, die man durch einen Monochromator spektral zerlegt, auf der langwelligen Seite der elastisch gestreuten Wellenlänge λ_0 (Rayleigh-Strahlung) neue Linien, die Stokes-Strahlung, deren Energieabstand der Rotations-Schwingungs-Energiedifferenzen der Moleküle entsprechen.

Manchmal erscheinen auch auf der kurzwelligen Seite der Wellenlänge λ_0 neue Linien (Anti-Stokesstrahlung)

¹ Nach Demtröder: Experimentalphysik 3

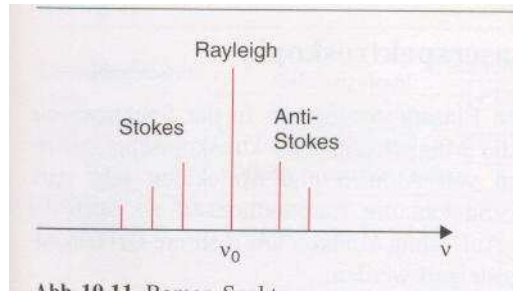


Abbildung 3: Raman-Spektrum

Sie entstehen, wenn das einfallende Licht an bereits angeregten Molekülen gestreut wird, die dann in einen tieferen Zustand übergehen. (Superelastische Photonenstreuung. Vgl. Abb. 2 (c))

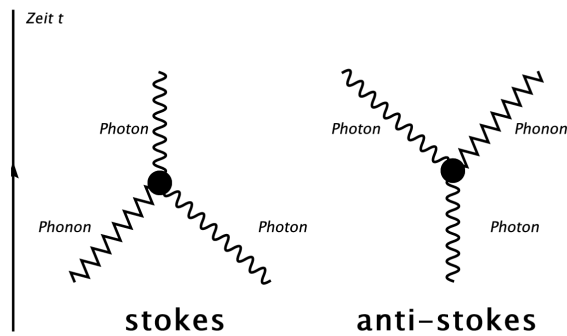


Abbildung 4: Stokes und Anti-Stokes

In der klassischen Beschreibung des Raman-Effektes geht man davon aus, dass in dem Molekül selbst, von der einfallenden Welle (Licht), ein elektrisches Dipolmoment \vec{p}_{el}^{ind} induziert wird, welches proportional zur elektrischen Feldstärke \vec{E} der Welle ist und sich mit einem eventuell bereits vorhandenem permanenten Dipolmoment \vec{p}_{el}^0 überlagert. Das gesamte Dipolmoment ist dann

$$\vec{p}_{el} = \vec{p}_{el}^0 + \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (6)$$

wobei $\tilde{\alpha}$ der Tensor der Polarisierbarkeit des Moleküls ist, dessen Komponenten α_{ik} wiederum abhängig von den Rückstellkräften der Elektronenhülle in den jeweiligen Richtungen sind.

Das elektrische Dipolmoment

$$\vec{p}_{el} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_k Z_k \vec{R}_k \quad (7)$$

hängt von den Koordinaten \vec{r}_i der Elektronen und \vec{R}_k der Kerne ab.

Der über die schnelle Elektronenbewegung gemittelte Wert des elektrischen Dipolmomentes ist dann nur noch durch die Kernkoordinaten bestimmt und kann deshalb in einer Taylor-Reihe nach den Auslenkungen $Q_k = |\vec{R}_k - \vec{R}_k^0|$ der Kerne aus ihrer Ruhelage entwickelt werden. Man wählt die Q_k so, dass sie den Normalschwingungsauslenkungen entsprechen.

Analog wird die Polarisierbarkeit entwickelt, so dass man die Anhängigkeiten des Dipolmomentes $\vec{p}(Q)$ und der Komponenten $\vec{\alpha}_{ij}(Q)$ des Polarisierbarkeitsvektors von den Normalkoordinaten erhält.

$$\vec{p}_{el}(Q) = \vec{p}_{el}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \vec{p}_{el}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n \quad (8)$$

$$\alpha_{ij}(Q) = \alpha_{ij}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n \quad (9)$$

Für kleine Schwingungsamplituden kann man die Normalkoordinaten durch harmonische Schwingungen

$$Q_n(t) = Q_{n0} \cdot \cos \omega_n t \quad (10)$$

mit der Amplitude Q_{n0} und der Frequenz ω_n beschreiben. Setzt man nun die Gleichungen (8), (9) und (10) in die Gleichung (7) ein, so erhält man das zeitabhängige elektrische Dipolmoment.

$$\vec{p}_{el} = \vec{p}_{el}^0 + \sum_n \left(\frac{\partial \vec{p}_{el}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos \omega_n t + \vec{\alpha}(0) \vec{E}_0 \cos \omega t + \left(\sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos(\omega \pm \omega_n) t \right) \cdot \frac{\vec{E}_0}{2} \quad (11)$$

Das permanente Dipolmoment wird von dem ersten Term beschrieben, in dem zweiten wird der mit den Molekülschwingungen oszillierende Anteil beschrieben, der für

das Infrarotspektrum verantwortlich ist. Die weiteren Terme in (11) geben die durch die einfallende Welle induzierten Anteile des molekularen Dipolmomentes an. Da von einem oszillierenden elektromagnetischen Dipol elektromagnetische Wellen auf seiner Oszillationsfrequenz abgestrahlt werden, zeigt (11), dass jedes Molekül einen mikroskopischen Anteil zur Streustrahlung beiträgt. Die Amplitude der elastischen Streuwelle (Rayleigh-Streuung) auf der Frequenz ω der einfallenden Welle hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküls in Richtung des Vektors \vec{E}_0 der Welle ab.

Die Amplitude der inelastisch ($\omega - \omega_n$) bzw. superelastisch ($\omega + \omega_n$) gestreuten Welle wird durch die Abhängigkeit $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n}\right)$ der Polarisierbarkeitskomponenten von den Auslenkungen Q_n der Kerne bestimmt.

Homonukleare Moleküle besitzen kein Infrarotspektrum, weil bei ihnen $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) = 0$ ist, aber sie haben ein Raman-Spektrum, weil $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$ gilt.

An den gemessenen Verschiebungen der Stokes-Linien bzw. Anti-Stokes-Linien kann man die Schwingungsfrequenz ω_n des Moleküls bestimmen und bei genügend hoher spektraler Auflösung auch die Energieabstände ihrer Rotationsniveaus. Dabei können im Raman-Spektrum mit geringer Intensität „Obertöne“ (Oberschwingungen) mit $\Delta v > 1$ auftreten, bei denen das Molekül mehr als ein Schwingungsquant aufnimmt.

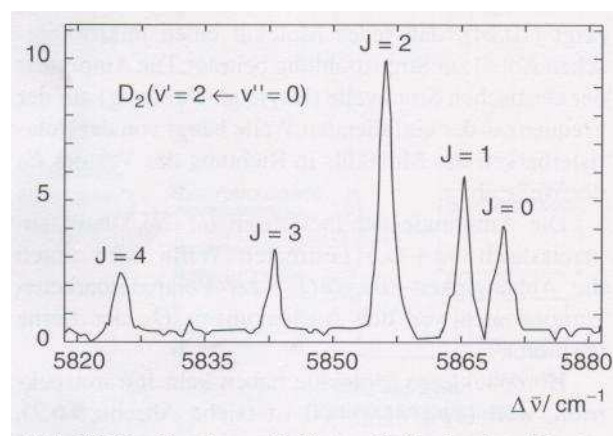


Abbildung 5: Rotationsaufgelöster Q-Zweig im Oberton-Raman-Spektrum des D_2 -Moleküls

In Abbildung 5 ist als Beispiel ein rotationsaufgelöstes Oberton-Raman-Spektrum des Wasserstoff-Isotops D_2 zu sehen, bei dem das D_2 -Molekül vom Zustand $(v'' = 0, J'')$ in den Zustand $(v' = 2, J' = J'')$ übergeht.

Aus den gemessenen Intensitäten und Streustrahlungen lassen sich die Abhängigkeiten $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n}\right)$ der Polarisierbarkeit von den Normalkoordinaten ermitteln, woraus man die Ladungsverschiebung und die Rückstellkonstanten bei Molekülschwingungen bestimmen kann.

Da die Intensität der inelastischen Streustrahlung sehr klein gegen die der elastischen Strahlung ist, muss ein Spektrometer mit starker Unterdrückung der Rayleigh-Strahlung verwendet werden. Man benutzt hierzu zwei oder drei Monochromatoren hintereinander (Doppel- bzw. Tripel-Monochromator).

Anhang

Sir Chandrasekhara Venkata Raman

Sir Chandrasekhara Venkata Raman (* 7. November 1888 in Trichinopoly (Tiruchirapalli), † 21. November 1970 in Bangalore) war ein indischer Physiker, der vor allem für die experimentelle Entdeckung der Ramanstreuung (inelastische Streuung des Lichtes, die elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet) bekannt ist.

Das daraus abgeleitete Verfahren der Ramanspektroskopie ist eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Molekül- und Festkörperphysik, bzw. eine wichtige Methode der Materialcharakterisierung.

Raman erhielt 1930 für seine Entdeckungen den Physiknobelpreis. 1954 erhielt er den Bharat Ratna. (Quelle: <http://de.Wikipedia.org>)

Trichinopoly

Tiruchirapalli (auch Tiruchirappalli, früher Trichinopoly; kurz auch Trichy oder Tiruchi) ist die viertgrößte Stadt des indischen Bundesstaats Tamil Nadu im Delta des Kaveri mit 775.484 Einwohnern. Der Ballungsraum hat 903.101 Einwohner (Stand: jeweils 1. Januar 2005).

Metall- und Textilindustrie. Universität, Technische Hochschule und Sitz eines katholischen und eines evangelisch-lutherischen Bischofs. Hinduwallfahrtsstätte.

Trichy ist der Geburtsort des Physikers und Nobelpreisträgers Chandrasekhara Venkata Raman. (Quelle: <http://de.Wikipedia.org>)

Bangalore

Bangalore (Kannada für Dorf der gekochten Bohnen) ist Hauptstadt des Bundesstaates Karnataka in Indien und mit 4.931.603 Einwohnern in der eigentlichen Stadt und 6.062.577 als Agglomeration (Stand jeweils 1. Januar 2005) nach Mumbai und Delhi die drittgrößte Stadt des Landes. (Quelle: <http://de.Wikipedia.org>)

Bharat Ratna

Der Bharat Ratna ist der höchste zivile Orden in Indien und wird nur verliehen in Anerkennung höchster Verdienste. Er hat einen Durchmesser von 35 mm, auf ihm ist eine Sonne sowie der Schriftzug Bharat Ratna in Devanagari, und er ist umgeben von einem Blütenkranz.

1954 wurde der Orden zum ersten Mal verliehen. Er war zunächst nicht für postume Verleihungen vorgesehen (was erklärt, dass er nicht an Mahatma Gandhi verliehen wurde), doch dies wurde später geändert. Zunächst war er nur für Inder gedacht, doch später erhielten 1980 auch die eingebürgerte Mutter Theresa und dann auch zwei Nicht-Inder, 1988 Khan Abdul Ghaffar Khan und 1990 Nelson Mandela, den Orden.

(Quelle: <http://de.Wikipedia.org>)

Nobelpreis

Der Nobelpreis wurde von dem schwedischen Erfinder und Industriellen Alfred Nobel gestiftet. In seinem Testament legte er fest, dass mit seinem Vermögen eine Stiftung gegründet werden sollte, deren Zinsen „als Preise denen zugeteilt werden, die im verflossenen Jahr der Menschheit den größten Nutzen geleistet haben“. Das Geld sollte zu fünf gleichen Teilen auf die Gebiete Physik, Chemie, Physiologie oder Medizin, Literatur und für Friedensbemühungen verteilt werden. Die Nobel-Stiftung wurde am 29. Juni 1900, vier Jahre nach dem Tod Alfred Nobels, gegründet, die ersten Preise dann 1901 verliehen. Seit 1969 wird auch ein Preis für Wirtschaftswissenschaften verliehen, der allerdings von der schwedischen Reichsbank, in Erinnerung an Nobel, gestiftet wurde.

(Quelle: <http://de.Wikipedia.org>)

Bildnachweis

Abbildung 1: Raman-Spektrum	3
Abbildung 2: Ramanstreuung.....	6
Abbildung 3: Raman-Spektrum	7
Abbildung 4: Stokes und Anti-Stokes.....	7
Abbildung 5: Rotationsaufgelöster Q-Zweig im Oberton-Raman-Spektrum des D ₂ - Moleküls.....	9

Quellenangaben

Internet

<http://carbon.cudenver.edu/public/chemistry/classes/chem4538/raman.htm>

Stand: 06.01.2006

<http://www.chemie.uni-muenchen.de/ac/klapoetke/htm/raman.pdf>

Stand: 06.01.2006

<http://www.diss.fu-berlin.de/2002/299/kapitel4.pdf>

Stand: 06.01.2006

<http://frzsun.physik.uni-freiburg.de:8080/~bamberg/fpII/raman.pdf>

Stand: 06.01.2006

<http://www.ict.uni-karlsruhe.de/index.pl/themen/raman/index.html>

Stand: 06.01.2006

http://www.iup.uni-bremen.de/diss/Vountas/ring_diss/node16.html

Stand: 06.01.2006

<http://www.mbi-berlin.de/cars/cars1.html>

Stand: 06.01.2006

<http://www.opus-bayern.de/uni-regensburg/volltexte/2005/538/>

Stand: 06.01.2006

<http://stilzchen.kfunigraz.ac.at/skripten/raman.pdf>

Stand: 06.01.2006

<http://wwwex.physik.uni-ulm.de/Lehre/Fortgeschrittenenpraktikum/fp/node6.html>

Stand: 06.01.2006

http://www.raman.de/html/body_grundlag.htm

Stand: 06.01.2006

<http://www.uni-hohenheim.de/~behrendt/mirror%20GKSS%20Ramanlidar/Raman-Streuung.html>

Stand: 06.01.2006

<http://de.Wikipedia.org>

Stand: 06.01.2006

<http://de.wikipedia.org/wiki/Ramanstreuung>

Stand: 06.01.2006

http://de.wikipedia.org/wiki/Chandrasekhara_Venkata_Raman

Stand: 06.01.2006

<http://www.raman.de/html/grundlag.htm>

Stand: 06.01.2006

Literaturliste

1. Demtröder; Experimentalphysik 3; 3.Auflage; Springer; Berlin; 2005
2. Stuart – Klages; Kurzes Lehrbuch der Physik; 16. Auflage; Springer; Berlin; 2003