



Versuch PCF 2

Raman-Spektroskopie: Polarisation und Festkörperuntersuchung

Aufgabenstellung

- 1 Die Zugehörigkeit der mit CCl_4 beobachteten Banden im Raman-Spektrum zu Symmetrierassen ist anhand ihrer Polarisation/Depolarisation aufzuklären
- 2 Die chemische Identität von drei jeweils ein Halogenat enthaltenden Proben ist aufzuklären.

Grundlagen

In einfachen Raman-Spektren wird das vom bestrahlten Teilchen gestreute Licht in Abhängigkeit von der Wellenzahl gemessen; dabei wird der Polarisation des Streulichtes keine Bedeutung beigemessen. Da übliche Spektrometer, insbesondere aber Gitterspektrographen eine von der Polarisation des einfallenden Lichtes abhängige Durchlässigkeit haben, setzt man vor den Eintrittspalt des Monochromators einen "Scrambler". Dies ist ein optisches Element, das aus linear polarisiertem Licht zirkular polarisiertes Licht macht. Moleküle mit isotroper Polarisierbarkeit (resp. derartige Schwingungen eines Moleküls) zeigen linear polarisiertes Raman-Streulicht. Ist das Erregerlicht senkrecht bezogen auf das Koordinatensystem der Probe polarisiert, so ist auch das Streulicht senkrecht polarisiert. Senkrecht zu dieser Koordinate hat das Streulicht keine oder nur sehr geringe Intensität. Das Verhältnis dieser beiden Intensitäten bezeichnet man als den Depolarisationsfaktor. Im genannten Beispiel ist dieser Faktor Null, eine derartige Schwingung bezeichnet man als vollständig polarisiert (oder totalpolarisiert). Für andere Schwingungen ist dies Faktor ungleich Null (meist ca. 0,75), diese Schwingungen bezeichnet man als depolarisiert.

Da das für die Raman-Spektroskopie verwendete Laserlicht konstruktionsbedingt bereits polarisiert ist bereitet die Messung von Polarisationsfaktoren für flüssige Proben keine Schwierigkeiten. Dem Monochromator wird neben dem bereits erwähnten "Scrambler" ein Polarisationsfilter vorgeschaltet. Das einfallende Laserlicht ist in seiner Polarisationsebene bezogen auf das Koordinatensystem des Probenraumes festgelegt. In den beiden relativ dazu möglichen Stellungen des Polarisationsfilters am Monochromatoreingang wird das Ramanspektrum aufgezeichnet.

Die Aufzeichnung von Raman-Spektren von Festkörpern erfolgt analog der Aufzeichnung von Flüssigkeiten, dabei ist in der Regel ein erhöhter Justieraufwand nötig. Die Auswertung geht dabei von internen Moden der in der Substanz enthaltenen Moleküle oder Ionen sowie bei kristallinen Stoffen von Gittermoden aus. Da Pulverproben in einem transparenten Behälter (Glasrohr) gemessen werden, sind zudem mögliche Beiträge des Behältermaterials zu berücksichtigen.

Ausführung

Geräte und Chemikalien

Laser-Ramanspektrometer mit zwei Gasionenlasern

Meßküvette mit CCl_4

Drei Probenröhrchen (beschriftet 1, 2 und 3) mit den Kaliumhalogenaten

Polarisationsfilter

Optischer Scrambler



Aufbau

Bei diesem Versuch arbeiten Sie mit energiereicher Laser-Strahlung. Die verwendeten Systeme sind für eine Lichtleistung von bis zu fünf Watt bei ausgewählten Lichtwellenlängen ausgelegt. Bereits wenige Mikrowatt genügen dagegen, die Netzhaut des Auges unwiderruflich zu schädigen. Äußerste Umsicht und Vorsicht sind oberstes Gebot. Um unbeabsichtigte Reflektionen des Lichtstrahls zu vermeiden sollten keine reflektierenden Teile (Schmuck, Bekleidung) beim Hantieren im Gerätes getragen werden. Die Bestimmungen der Laserschutzverordnung sind einzuhalten.

Zur Erzeugung des Lichtes sind große elektrische Ströme aus dem Drehstromnetz erforderlich, die erzeugte Abwärme (ca. 15 - 20 kW) wird über eine Wasserkühlung abtransportiert. Berühren elektrischer Leitungen nach Manipulationen an den elektrischen Versorgungsleitungen kann tödlich sein. Ein Versagen der Wasserkühlung nach z.B. unbeabsichtigtem Ausschalten der Umwälzpumpe oder Auslösen der Temperaturüberwachung hat katastrophale Folgen für das Lasersystem, ein Ersatzplasmrohr kostet ca. 30000 EURO.

Die Küvette wird im Strahlengang befestigt und justiert, das Raman-Spektrum auf dem Schreiber bei den beiden möglichen Stellungen des Polarisators aufgezeichnet.

Nach Einbau des Festkörperprobenhalters werden Raman-Spektren der drei Proben aufgezeichnet.

Auswertung

s. Aufgabenstellung. Als Hilfestellung sollten Sie sich Infrarot- und Ramanspektren aus der Bibliothek beschaffen.

Literatur

- Autorenkollektiv: Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin ¹⁴1975, S. 103;
- G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim 1986;
- D.H. Williams und I. Fleming: Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991;
- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971;
- Untersuchungsmethoden in der Chemie (H. Naumer, W. Heller (Hrsg.)), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990;
- J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982;
- H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966;
- S.D. Ross: Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, Maidenhead 1972;
- R.A. Nyquist, C.L. Putzig und M.A. Leugers: Handbook of Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Salts, Academic Press, San Diego 1996;
- Handbook of Raman Spectroscopy (I.R. Lewis, H.G.M. Edwards, Hrsg.) Marcel Dekker Inc., New York 2001;
- R.L. McCreery: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, John Wiley and Sons, New York 2000.