

3. INELASTISCHE LICHTSTREUUNG: DER RAMAN-EFFEKT

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Einfluß der Gestalt eines Probenvolumens auf sein Streuverhalten betrachtet wurde, wird im folgenden die Lichtstreuung auf molekularer Ebene beschrieben. In den 1920er Jahren war die Streuung elektromagnetischer Strahlung an geladenen Teilchen ein Feld intensiver Forschung. Die als Compton-Effekt bezeichnete Wellenlängenänderung von γ -Photonen bei der Streuung an Elektronen wurde 1923 beschrieben. Daraufhin sagte Smekal einen analogen Effekt für die Streuung von Licht an Molekülen voraus. Eine ähnliche Vorhersage von Kramers und Heisenberg auf der Basis der klassischen Elektrodynamik folgte 1925. Bereits 1928 wiesen Raman sowie Landsberg und Mandelstam den Effekt der Wellenlängenänderung bei der Streuung von Licht an Molekülen experimentell nach ([Bulkin, 1991]). Ramans Erfolg wurde schon 1930 mit dem Nobel-Preis gewürdigt. Die inelastische Streuung von Licht an Molekülen wird seither als Raman-Streuung bezeichnet.

Im folgenden wird die klassische Theorie des Raman-Effektes wiedergegeben. Die Darstellung folgt [Colberg, 2001] und [Bulkin, 1991]. Dabei wird als Raman-Effekt durchgehend die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülschwingungen bezeichnet. Rotationseffekte werden nicht berücksichtigt. Es folgt eine Betrachtung der Polarisationsverhältnisse der Raman-Emission. Diese ist ausführlicher gestaltet, da die Polarisation beobachteter Raman-Linien im weiteren Verlauf dieser Arbeit mehrfach eine Rolle spielt. Abschließend werden Formeln für Raman-Intensitäten angegeben, die aus der quantenmechanischen Betrachtung stammen.

Die Darstellung von Aspekten des Raman-Effektes in diesem Kapitel ist insgesamt bewußt kurz gehalten, da weitere Grundlagen in unzähligen Standard-Lehrbüchern über Schwingungsspektroskopie nachzulesen sind (z.B. [Herzberg, 1991]). Die Aussagekraft der Raman-Streuung wird im 6. Kapitel ausführlich am Beispiel der hier untersuchten Übergänge der Ionen HSO_4^- und SO_4^{2-} dargelegt.

3.1. Klassische Theorie des Raman-Effektes

In der klassischen Darstellung des Raman-Effektes induziert das elektrische Feld einer elektromagnetischen Lichtwelle im Streusystem ein Dipolmoment. Diesen Vorgang kann man sich als periodische Verschiebung der Elektronenwolken gegenüber den Molekülrümpfen im äußeren Feld vorstellen. Das induzierte Dipolmoment schwingt mit der Frequenz des anregenden Feldes und wird dadurch selbst zur -sekundären- Strahlungsquelle. Wird die Schwingung des induzierten Dipolmoments zusätzlich durch Eigenschwingungen des Streusystems moduliert, treten zusätzliche Wellenlängen im Spektrum des Streulichtes auf. Dies ist der Raman-Effekt.

Das elektrische Feld des einfallenden Lichtes

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.1)$$

induziert im elektrisch polarisierbaren Streusystem ein Dipolmoment

$$\vec{\mu}_{ind} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E} . \quad (3.2)$$

Dabei ist $\hat{\alpha}$ die Polarisierbarkeit des Streuers, im allgemeinen gegeben durch einen Tensor zweiter Stufe. Für den einfachsten Fall eines Mediums mit isotroper Polarisierbarkeit wird $\hat{\alpha}$ zu einem Skalar. Dann ergibt sich aus Gl. (3.1) und Gl. (3.2) für das induzierte Dipolmoment

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t . \quad (3.3)$$

Das induzierte Dipolmoment schwingt also mit der gleichen Frequenz wie das anregende Lichtfeld. Dies ist Ursache für die elastische Lichtstreuung, die auch als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Die Intensität der Rayleigh-Streuung ist proportional zu ν^4 , eine Tatsache, die sich z.B. in der blauen Farbe des Taghimmels äußert.

Die Moleküle des Streusystems besitzen mechanische Eigenschwingungen, welche die Form der Elektronenwolken und damit auch die Polarisierbarkeit der Moleküle verändern. Die durch Gleichung (3.3) beschriebene Schwingung des induzierten Dipolmoments wird dadurch in ihrer Frequenz moduliert. Eine als harmonisch angenommene Eigenschwingung des Systems mit der Frequenz ν_r sei in Normalkoordinaten gegeben durch

$$q = q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_r t . \quad (3.4)$$

Weiter seien die betrachteten Auslenkungen so klein, daß der Einfluß der Eigenschwingung auf die Polarisierbarkeit α in Form einer Taylor-Reihe entwickelt werden kann:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) q + \text{Terme höherer Ordnung} \quad (3.5)$$

Einsetzen der Terme dieser Gleichung bis einschließlich der ersten Ordnung in Gl. (3.3) ergibt unter Verwendung von Gl. (3.4) für das induzierte Dipolmoment

$$\mu_{ind} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_r t \right] \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t . \quad (3.6)$$

Das Produkt der beiden Kosinus-Funktionen läßt sich mithilfe eines trigonometrischen Additionstheorems auflösen, man erhält dann

$$\begin{aligned} \mu_{ind} = & \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t && \text{Rayleigh-Streuung} \\ & + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_r) t && \text{Stokes-Raman-Streuung} \\ & + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_r) t && \text{Anti-Stokes-Raman-Streuung} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Wie aus Gl. (3.7) ersichtlich ist, führt die Modulation der erzwungenen Dipolschwingung durch eine Eigenschwingung des Systems zum Auftreten zweier neuer Frequenzbeiträge ($\nu_0 - \nu_r$) und ($\nu_0 + \nu_r$). Dies sind die Beiträge des Raman-Effektes. Notwendige Bedingung für die Raman-Aktivität einer Eigenschwingung ist dabei eine Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Normalkoordinate dieser Schwingungsmode. Die frequenzverschobenen Komponenten der Streuung werden als Stokes-Raman-Streuung ($\nu_0 - \nu_r$) bzw. Anti-Stokes-Raman-Streuung ($\nu_0 + \nu_r$) bezeichnet.

3.2. Rayleigh- und Raman-Streuung im Energie-Diagramm

Die Abbildung 3.1 stellt die Prozesse bei der Rayleigh- und der Raman-Streuung in Form von Energie-Schemata (oben) und als typisches Spektrum (unten) dar. Die Rayleigh-Streuung kann im Energie-Diagramm als virtuelle Absorption eines Photons der Energie $h\nu_0$ und nachfolgende Reemission eines Photons gleicher Energie aufgefaßt werden. Dabei können alle thermisch besetzten Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes Ausgangs- und Endzustand sein. Es findet kein Energietübertrag statt ($\Delta E_M = 0$).

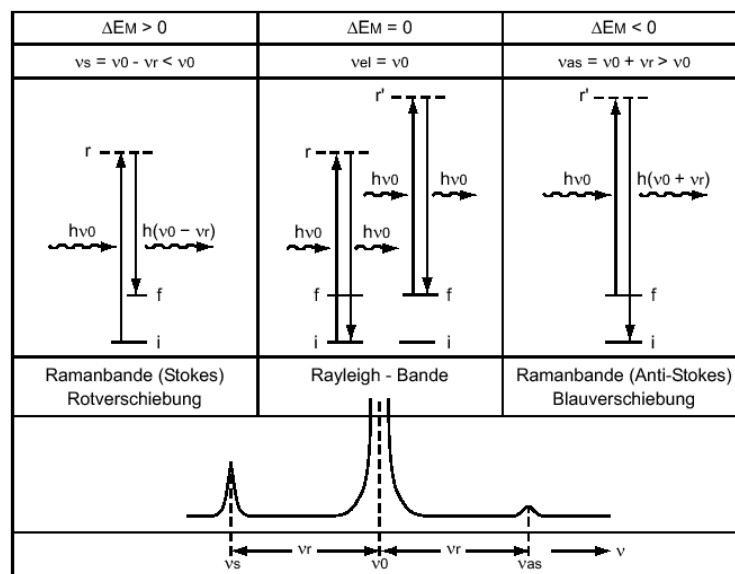


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Prozesse Raman-Streuung und Rayleigh-Streuung im Energie-Diagramm (oben) und im Spektrum (unten). Abb. aus [Colberg, 2001], bearbeitet.

Bei der Stokes-Raman-Streuung geht ein Molekül nach Absorption eines Photons $h\nu_0$ in einen virtuellen Zwischenzustand über, aus dem es unter Emission eines Photons der Energie $h(\nu_0 - \nu_r)$ in einen angeregten Schwingungszustand (des elektronischen Grundzustandes) relaxiert. Dabei wird die Energie $\Delta E_M = h\nu_r$ aus dem Strahlungsfeld im Molekül deponiert. Im umgekehrten Prozess der Anti-Stokes-Raman-Streuung wird ein Photon der Energie $h\nu_0$ von einem Molekül in einem angeregten Schwingungszustand virtuell absorbiert, das Molekül relaxiert unter Emission eines Photons $h(\nu_0 + \nu_r)$ in den Schwingungsgrundzustand des gleichen elektronischen Zustandes. Dabei verliert das streuende Molekül die Energie $\Delta E_M = -h\nu_r$.

Da im thermischen Gleichgewicht nur wenige Moleküle in einem angeregten Schwingungszustand sind, ist die Anti-Stokes-Raman-Streuung sehr viel schwächer ausgeprägt als die Stokes-Raman-Streuung (siehe Gl. (3.22), Seite 58). Die Intensitätsverhältnisse sind in der Abb. 3.1 unten angedeutet. Sie werden erst von der quantenmechanischen Beschreibung des Raman-Effektes richtig wiedergegeben (s. u.).

3.3. Depolarisationsgrad von Raman-Linien

Die Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}$ ist durch einen Tensor zweiter Stufe zu beschreiben, der in Matrixform darstellbar ist. Das gilt ebenso für den Tensor der Ableitungen der Polarisierbarkeit nach der Eigenschwingungskordinate q_0 . Dementsprechend lautet der "Raman-Anteil" der Gl. (3.2) ausgeschrieben

$$\vec{\mu}_{ind}^R = \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_0} \cdot \vec{E} = \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

Die Striche bedeuten hier in diesem Abschnitt "Ableitung nach q ". Im allgemeinen wird die Matrixform in Gl. (3.8) symmetrisch sein. Je nach Geometrie von Anregung, Probe und Beobachtung tragen die einzelnen Tensorkomponenten zum beobachteten Raman-Signal bei. Die Darstellung in diesem Abschnitt folgt [Colberg, 2001].

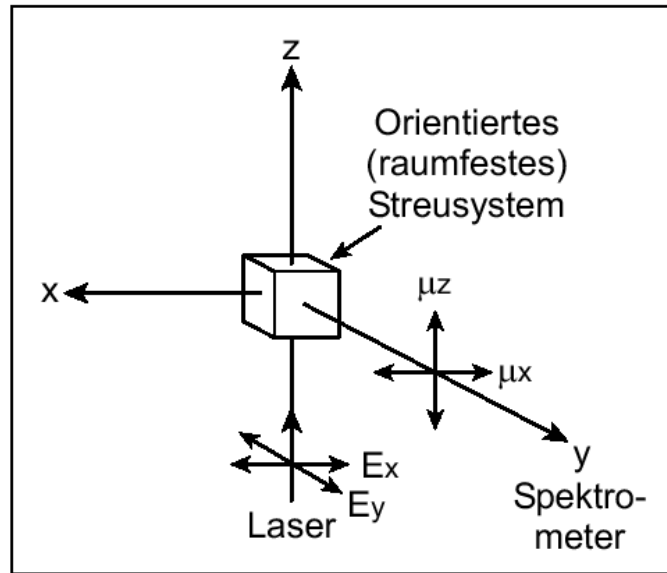


Abbildung 3.2: Geometrie eines Raman-Streuexperimentes unter 90° . Abb. aus [Colberg, 2001].

Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Geometrie eines typischen Raman-Streuexperimentes. Als Anregungslichtquelle dient üblicherweise ein Laser. Hier sei angenommen, daß dessen Strahlung linear polarisiert ist. Der elektrische Feldvektor sei E_x . Bei Beobachtung des Raman-Streulichtes in y -Richtung sind die relevanten Komponenten des induzierten Dipolmomentes

$$\begin{aligned} \mu_x^R &= \alpha'_{xx} \cdot E_x \\ \mu_z^R &= \alpha'_{zx} \cdot E_x. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die in y -Richtung beobachtete Raman-Intensität ist dann

$$I_{x(x+z)} = \tilde{C} I_0 (\alpha_{xx}'^2 + \alpha_{zx}'^2) \quad (3.10)$$

mit einer Konstanten \tilde{C} . Entsprechend erhält man bei E_y -Polarisation des Laserlichtes

$$I_{y(x+z)} = \tilde{C}I_0 (\alpha'_{xy}{}^2 + \alpha'_{zy}{}^2) . \quad (3.11)$$

Der erste Index bezeichnet dabei die Laser-Polarisationsrichtung, der zweite die Richtung(en) der Beobachtung.

Im Spezialfall eines raumfesten und geordneten Streusystems wie etwa eines Kristalls lassen sich so Summen je zweier Tensorkomponenten bzw. derer Quadrate abfragen. Bei Verwendung eines Analysators im Beobachtungsstrahlengang sind auch Einzelkomponenten meßbar. So fallen bei Durchlaß des Analysators in x-Richtung die jeweils zweiten Komponenten in den Gln. (3.10) und (3.11) weg:

$$I_{\parallel} = I_{x(x+z)x} = \tilde{C}I_0 (\alpha'_{xx}{}^2) \quad (3.12)$$

$$I_{\perp} = I_{y(x+z)x} = \tilde{C}I_0 (\alpha'_{xy}{}^2) \quad (3.13)$$

Dabei wurden zwei gängige Definitionen eingeführt: Die Intensität der Streulichtkomponente, deren elektrischer Feldvektor dem \vec{E} -Vektor der Anregung parallel ist, wird mit I_{\parallel} bezeichnet. Die dazu senkrecht polarisierte Komponente wird als I_{\perp} definiert¹.

In allen übrigen Fällen ungeordneter Systeme wie Flüssigkeiten und Gase hingen werden immer Moleküle beliebiger Ausrichtung zur Raman-Streuung angeregt. Dementsprechend ist bei der Berechnung der Intensitäten über alle Orientierungen zu mitteln. Dabei verlieren die einzelnen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors jegliche experimentelle Bedeutung. Das gilt ebenso für die Ableitungen $\partial\alpha_{ij}/\partial q_0$. Sie sind zu ersetzen durch zwei unter Koordinatentransformationen invariante Größen, die als isotroper ($\overline{\alpha'}$) und anisotroper (γ'^2) Anteil der Ableitung der Polarisierbarkeit aufzufassen sind:

$$\overline{\alpha'} = \frac{1}{3} (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (3.14)$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6 (\alpha'_{xy}{}^2 + \alpha'_{yz}{}^2 + \alpha'_{zx}{}^2) \right]. \quad (3.15)$$

Der letzte Term in Gl. (3.15) verschwindet bei einer Transformation auf die Hauptachsen des Tensors $\hat{\alpha}'$. Nur totalsymmetrische Eigenschwingungen haben eine von Null verschiedene mittlere Polarisierbarkeit $\overline{\alpha'}$, so daß auch nur in diesem Fall die Ableitung $\overline{\alpha'}$ ungleich Null sein kann.

Der genaue Zusammenhang zwischen orientierungsgemittelten Werten der ursprünglichen Ableitungen des Polarisierbarkeitstensors und den Größen $\overline{\alpha'}$ und γ' hängt jetzt von der Art der Polarisation (unpolarisiert, linear, zirkular) ab. Für den Fall der linearen Polarisation gilt

$$\overline{\alpha'_{xx}{}^2} = \overline{\alpha'_{yy}{}^2} = \overline{\alpha'_{zz}{}^2} = (45\overline{\alpha'}^2 + 4\gamma'^2) / 45 \quad (3.16)$$

$$\overline{\alpha'_{xy}{}^2} = \overline{\alpha'_{yz}{}^2} = \overline{\alpha'_{zx}{}^2} = \gamma'^2 / 15 . \quad (3.17)$$

¹Es ist hier darauf hinzuweisen, daß im Fall der Mie-Streuung die gleichen Symbole in anderer Bedeutung gebraucht werden. Dort wird die Polarisationsrichtung auf die Streuebene bezogen.

Für die oben beschriebene 90°-Geometrie mit Analysator (Durchlaß in x-Richtung) ergibt sich aus den Gleichungen (3.12) und (3.16) bzw. aus den Gleichungen (3.13) und (3.17) für den Fall des ungeordneten Streusystems (Index u)

$$I_{||,u} = I_{x(x+z)x,u} = \tilde{C}I_0 \left(45\overline{\alpha'^2} + 4\gamma'^2 \right) / 45 \quad (3.18)$$

$$I_{\perp,u} = I_{y(x+z)x,u} = \tilde{C}I_0 \gamma'^2 / 15 . \quad (3.19)$$

Das Verhältnis dieser beiden Intensitäten wird als Depolarisationsgrad ρ bezeichnet:

$$\rho = \frac{I_{\perp,u}}{I_{||,u}} = \frac{3\gamma'^2}{45\overline{\alpha'^2} + 4\gamma'^2} \quad (3.20)$$

Da $\overline{\alpha'^2}$ und γ'^2 nichtnegative Größen sind, ist der Wertebereich des Depolarisationsgrades $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$. Raman-Linien mit $\rho = 0$ werden als vollständig polarisiert bezeichnet, solche mit $\rho = \frac{3}{4}$ als depolarisiert. Die Raman-Linien aller nicht totalsymmetrischen Schwingungsmoden sind depolarisiert. Nur totalsymmetrische Eigenschwingungen führen wegen $\overline{\alpha'^2} > 0$ (s. o.) zu Depolarisationsgraden $\rho < \frac{3}{4}$. Dadurch liefert der Depolarisationsgrad beobachteter Raman-Banden wertvolle zusätzliche Strukturinformationen. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Gleichungen dieses Abschnittes mit den Ersetzungen $\alpha' \rightarrow \alpha$ bzw. $\gamma' \rightarrow \gamma$ auch für die entsprechenden Eigenschaften der Rayleigh-Streuung gelten ([Herzberg, 1991], [Wilson, jr. et al., 1955]).

3.4. Quantenmechanische Berechnung der Raman-Intensität

Die quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effektes bedient sich der zeitabhängigen Störungstheorie. Eine solche Rechnung geht weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Hier soll lediglich der Vollständigkeit halber ein Teilergebnis genannt werden. Die quantenmechanische Berechnung der Intensität der Stokes-Raman-Streuung liefert folgendes Ergebnis ([Bulkin, 1991]):

$$I_{Stokes} = C \frac{(\nu_0 - \nu_r)^4}{|\nu_r|} \cdot \frac{N I_0}{1 - \exp(-h\nu_r/k_B T)} \quad (3.21)$$

Darin ist C eine Konstante, die auch die Geometrie der Messung bzw. den Depolarisationsgrad berücksichtigt, N die Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand, I_0 die Intensität der anregenden Strahlung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Gleichung (3.21) gilt mit $-\nu_r \rightarrow \nu_r$ entsprechend für die Anti-Stokes-Streuung. Dies erlaubt es, das Verhältnis der Intensitäten der Raman-Übergänge zwischen einem festen Paar von Schwingungszuständen zu berechnen:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\nu_0 - \nu_r)^4}{(\nu_0 + \nu_r)^4} \exp(h\nu_r/k_B T) \quad (3.22)$$

Demnach läßt sich theoretisch aus den Intensitätsverhältnissen zusammengehöriger Stokes- und Anti-Stokes-Ramanlinien die Temperatur der streuenden Moleküle bestimmen.