

Josef Brandmüller, Herbert Hacker und Heinz W. Schrötter

Photoelektrische Registrierung der Raman-Spektren farbiger Substanzen mit He-Ne-6328 Å-Laser-Erregung

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München, Abtlg. Prof. Brandmüller

(Eingegangen am 10. August 1965)



Die Vorteile der Erregung von Raman-Spektren mittels He-Ne-6328 Å-Laser für Flüssigkeiten und Kristallpulver mit einer Absorption bis ca. 5800 Å und die damit verbundene Erweiterung des Anwendungsbereiches der Raman-Spektroskopie werden gezeigt. Die dabei erforderlichen geringen Substanzmengen und einfachen Probenanordnungen werden anhand der photoelektrisch registrierten Spektren demonstriert.



Die bisher meist übliche Erregung von Raman-Spektren mit Quecksilberlinien (4047, 4358, 5461 Å) ist durch einige grundsätzliche Mängel gekennzeichnet, deren Überbrückung nunmehr durch Verwendung von Laserstrahlung zur Erregung möglich geworden ist. So konnte man bislang Raman-Spektren gelber, orangefarbener und roter Verbindungen nicht registrieren, und zwar weder in Lösung noch als Feststoff, bis auf besonders günstige Fälle, wo es aufgrund des Resonanz-Raman-Effekts¹⁻⁴⁾ möglich war. Die relativ zu anderen spektroskopischen Untersuchungsmethoden erforderlichen großen Substanzmengen und der große experimentelle Aufwand bei der Aufnahme von Raman-Spektren waren ein weiterer Nachteil der bisherigen Methoden der Erregung. Schließlich erlaubt die einfache geometrische Anordnung bei Laser-Erregung, bei Intensitätsmessungen an Raman-Spektren neue Wege zu beschreiten. So wurden in den letzten beiden Jahren bereits eine Anzahl von Arbeiten durchgeführt⁵⁻¹¹⁾, die die Raman-Erregung mittels He-Ne-Gas- bzw. Rubin-Laser von verschiedenen Gesichtspunkten her erprobten. Das Ziel unserer Untersuchungen, deren hier vorgelegte Ergebnisse nur mit einer vorläufigen Versuchsanordnung erhalten wurden, ist einmal, Raman-Spektren von Verbindungen zu registrieren, die bisher

1) J. Behringer und J. Brandmüller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 643 (1956).

2) J. Behringer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 544 (1958).

3) H. W. Schrötter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 853 (1960).

4) J. Behringer und J. Brandmüller, Z. angew. Physik 14, 674 (1962).

5) H. Kogelnik und S. P. S. Porto, J. opt. Soc. America 53, 1446 (1963).

6) R. C. C. Leite und S. P. S. Porto, J. opt. Soc. America 54, 981 (1964).

7) J. A. Koningstein und R. G. Smith, J. opt. Soc. America 54, 1061 (1964).

8) D. Cossart, G. Taieb, C. Troyanowsky, R. Cagnard und J. L. Otto, C. R. Acad. Sci. Paris 260, 1127 (1965).

9) M. Y. Hobden und J. P. Russell, Physics Letters 13, 39 (1964).

10) J. P. Russell, Appl. Phys. Letters 6, 223 (1965).

11) B. Schrader und M. Stockburger, Naturwissenschaften 52, 298 (1965).

überhaupt nicht oder nur mittels Hg-5461 Å- und He¹²⁾-Resonanz-erregung Spektren zeigten, und zum anderen, Methoden zu erproben, um von kleinsten Mengen farbiger Kristallpulver photoelektrisch das Raman-Spektrum zu gewinnen.

An dem photoelektrisch registrierenden Raman-Spektrometer der Fa. Steinheil, München, wurde ein rot empfindlicher Photomultiplier angebracht. Die Erregungseinheit mit Toronto-Quecksilberniederdruckbrenner wurde durch He-Ne-Gas-Laser ersetzt. Eine Reihe von Testaufnahmen farbloser Flüssigkeiten (z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Methanol, Acetonitril usw.) und der Lösungen einiger Azofarbstoffe konnten von uns an dem photoelektrisch registrierenden Raman-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Corp.¹³⁾ mit einem He-Ne-Gas-Laser als Lichtquelle durchgeführt werden.

Ergebnisse

1. Vergleich mit Hg-4358 Å-Erregung

Um die Leistungsfähigkeit der Anordnung zu prüfen, wurden die Spektren von Tetrachlorkohlenstoff einmal mit der Hg-4358 Å-Linie und zum anderen mit der Laserlinie 6328 Å (Spectra-Physics-Laser Mod. 125, 60 mW) verglichen. Gleiche spektrale Spaltbreite, gleiche Spektrographenausleuchtung und ungeänderte Registrierbedingungen ergaben eine Überlegenheit der Laser-Erregung bezüglich der Intensität um einen Faktor 2, wenn man das Streurohr bei Hg-4358 Å-Erregung mit einer Polarisationsfolie umgibt, um die für Streukoeffizientenmessungen bedeutsame Linienintensität I_s bei senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Erregerlicht zu erhalten, wie sie bei entsprechender Anordnung des Lasers infolge strenger Polarisation des Laserlichts vorliegt. Störend wirken bei der Laser-Erregung die Helium- und Neonlinien des Plasmas, die allerdings unter Intensitätsverlust der Erregerlinie durch ein Interferenzfilter geschwächt werden können.

2. Spektren von Lösungen

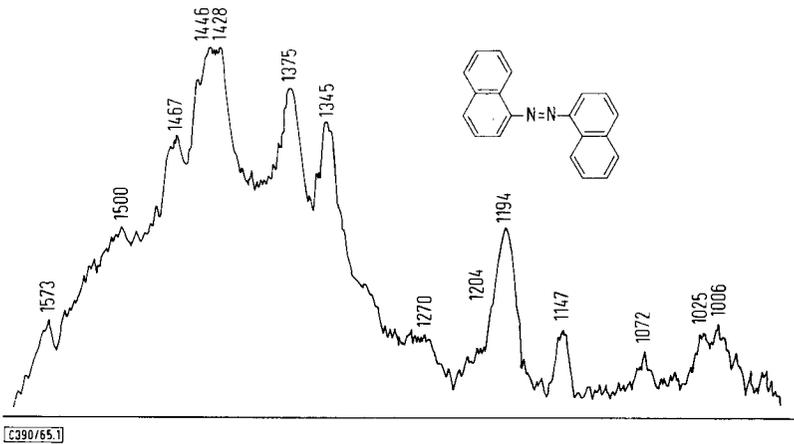
Die Abbild. 1 zeigt einen Ausschnitt des Raman-Spektrums von 1.1'-Azonaphthalin, konzentriert in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Das Spektrum wurde von 0.2 ccm Lösung mit dem Raman-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Corp. aufgenommen. Raman-Linien wurden nur im wiedergegebenen Wellenzahlbereich gefunden, und zwar einige mehr, als uns dies bisher mit Hg-5461 Å-Resonanz-Erregung gelang. Auch die Doppellinienstruktur der Bande bei 1435 cm^{-1} (sie konnte im Resonanz-Raman-Spektrum nicht aufgelöst werden¹⁴⁾) wurde erstmals hier wie auch im Kristallpulverspektrum (siehe unten) beobachtet. Die den Linien beigefügten Zahlenwerte geben die Wellenzahlverschiebung in cm^{-1} bezüglich der Erregerlinie 6328 Å mit einer Genauigkeit von $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ an. Abbild. 2 zeigt dazu das Raman-Spektrum einer nahezu konzentrierten Lösung von *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-azobenzol, wiederum mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer registriert. Diese im kristallinen Zustand braunviolette Verbindung, deren Absorption bis 5800 Å reicht, war bisher Raman-spek-

¹²⁾ H. Stammreich, *Experientia* [Basel] 6, 224 (1950).

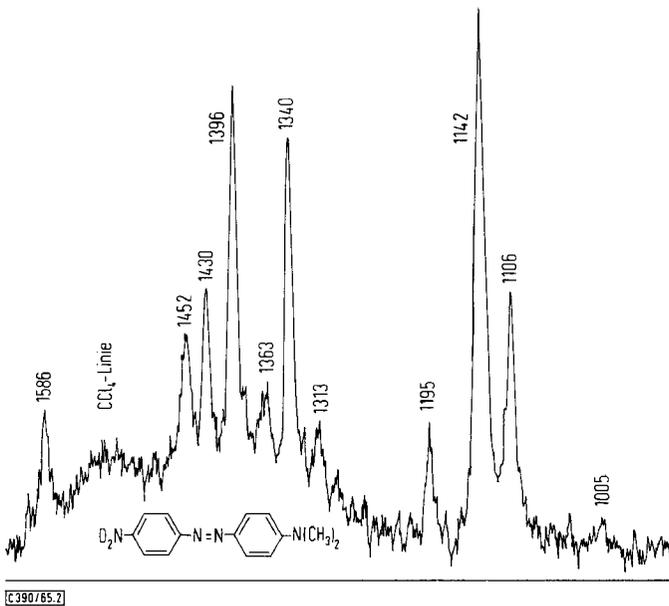
¹³⁾ *Instrument News of the Perkin-Elmer Corp.* 15, No. 3 (1964).

¹⁴⁾ H. Hacker, *Spectrochim. Acta*, im Druck.

roskopisch nicht zu untersuchen und zeigt bei 6328 Å-Laser-Erregung starken Resonanz-Raman-Effekt. Das Spektrum kann als Beispiel für die Erweiterung des Anwendungsbereiches der Raman-Spektroskopie bei Laser-Erregung angesehen wer-

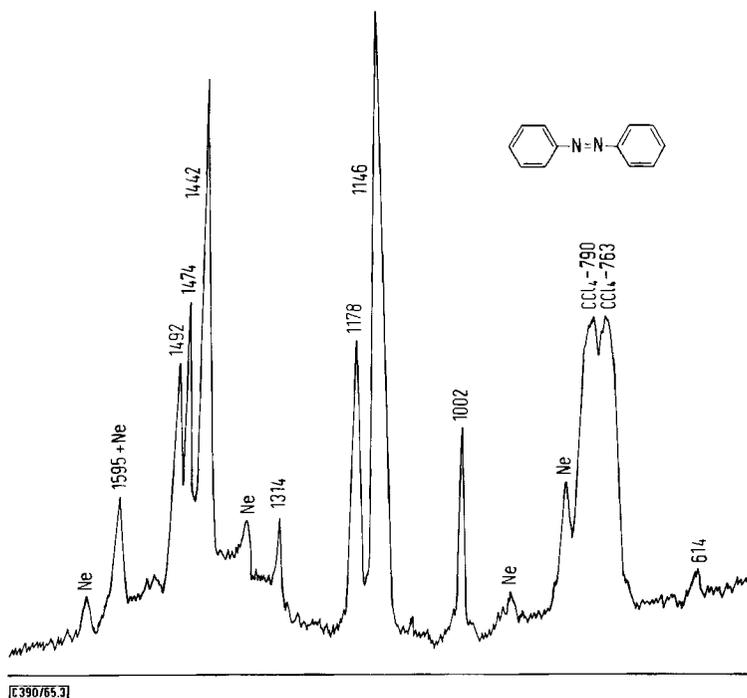


Abbild. 1. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von 1,1'-Azonaphthalin, konzentrierte Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. (Registrierdaten: Multiplierspannung $U_M = 1.75$ kV; Spalt $s = 10$ cm⁻¹; Zeitkonstante $Z = 4.6$ Sek.; Registriergeschwindigkeit $v = 50$ cm⁻¹/Min.; Verstärkung: 95 %)



Abbild. 2. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-azobenzol, nahezu konzentriert in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. (Registrierdaten: $U_M = 1.75$ kV; $s = 5$ cm⁻¹; $Z = 3$ Sek.; $v = 25$ cm⁻¹/Min.; Verstärkung: 100 %)

den. Das Raman-Spektrum einer konzentrierten Lösung von Azobenzol in Tetrachlorkohlenstoff wurde mit unserer Anordnung (Laser Mod. 125) aufgenommen. Die Abbild. 3 bringt einen Ausschnitt von 600 bis 1700 cm^{-1} . Dabei zeigte sich, daß maximale Linienintensitäten bei unserer Küvettenanordnung mit ca. 10 Reflexionen erreichbar sind, die ein effektives Volumen von 0.3 cm^3 notwendig machen.

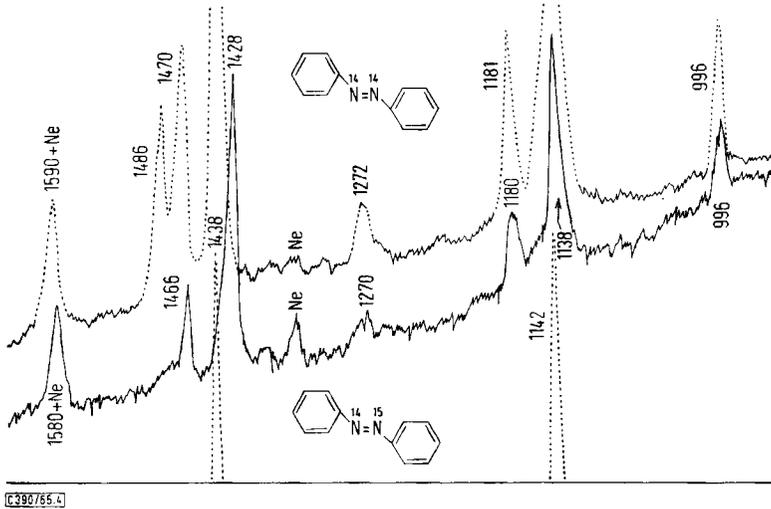


Abbild. 3. Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von Azobenzol, konzentriert in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 4 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 8 \text{ Sek.}$; $v = 40 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$; Verstärkung: 60%)

3. Spektren von Kristallpulvern

Der Schwerpunkt unserer Untersuchungen lag bei der Erregung von Kristallpulverspektren farbiger Substanzen, da hierbei der Vorteil der Verwendung von Lasern besonders deutlich und die Aufnahmetechnik sehr einfach ist. Es wurde das Durchstrahlverfahren angewandt. Die Abbild. 4 gibt einen Teil des Kristallpulver-Raman-Spektrums (980 bis 1600 cm^{-1}) von Azobenzol und einseitig ^{15}N -markiertem Azobenzol wieder. Die nichtmarkierte Probe lag in Form einer Tablette der reinen kristallinen Substanz von 0.8 mm Dicke vor, bei einem Preßdruck von ca. 50 kp/mm^2 . Die markierte Verbindung, von der ca. 4 mg in kristalliner Form vorhanden waren, wurde ohne Pressen in ein Glasröhrchen von 3 mm Innendurchmesser eingefüllt, das so in den Laserstrahl vor den Spalt gebracht wurde, daß das Erregerlicht auf die

Substanz fiel. So konnte ohne großen experimentellen Aufwand das Raman-Spektrum einer markierten Verbindung über das der nichtmarkierten aufgezeichnet werden, wie es in der Infrarot-Spektroskopie bereits seit Jahren üblich ist¹⁵⁾.

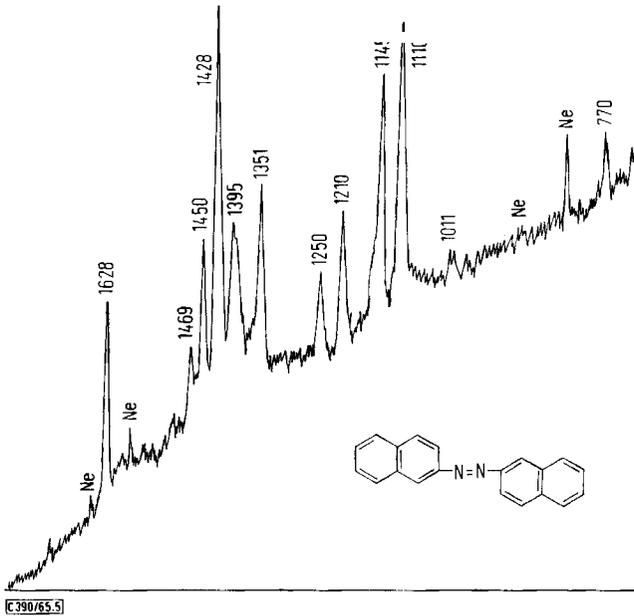


Abbild. 4. Ausschnitt aus den Kristallpulver-Raman-Spektren von Azobenzol (· · · · ·) und einseitig ¹⁵N-markiertem Azobenzol (—). (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 5 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4 \text{ Sek.}$; $v = 40 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$; Verstärkung: 60%)

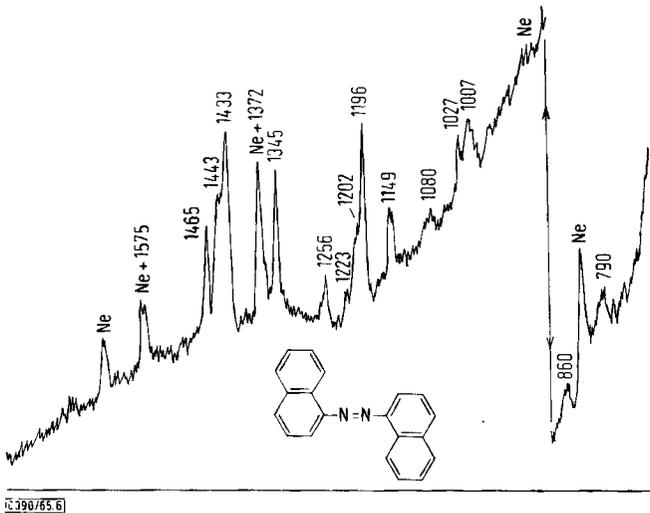
Bei der Aufnahme des Spektrums von 2.2'-Azonaphthalin wurde die sehr feinkörnige, nahezu amorphe Substanz in die Bohrung (1.5 mm \varnothing) einer 0.5 mm dicken Metallscheibe leicht eingedrückt und damit das Spektrum gewonnen, von dem Abbild. 5 einen Ausschnitt wiedergibt. Ein anderer Weg der Probenanordnung wurde bei dem Spektrum von 1.1'-Azonaphthalin beschriftet. Die ebenfalls als feinkörniges Pulver vorliegende Substanz wurde im Massenverhältnis 1 : 2 mit KBr verrieben. Durchstrahlt wurde ein davon hergestellter Preßling von 1 mm Schichtdicke (Preßdruck: 50 kp/mm²). Abbild. 6 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums. Gleich gute Ergebnisse wurden hier und bei anderen Verbindungen, die ebenfalls als feinkörniges Pulver und in sehr geringer Menge vorlagen, erzielt, indem wir 1–2 mg so zwischen zwei Glasplättchen preßten, daß die Substanzschicht für das Erregerlicht gerade noch durchscheinend war.

Bei 2-Benzolazo-benzthiazol, das in feinen nadelförmigen orangefarbenen Kriställchen vorlag und von dem keine stabile Tablette einer Dicke von weniger als 0.2 mm ohne Fließen der Substanz gepreßt werden konnte, wurden ca. 2 mg auf ein einseitig angerautes Glasplättchen mit dem Spatel aufgedrückt. Die dadurch erhaltene Schicht von 0.1 mm Dicke und 3 mm \varnothing wurde durchstrahlt und das Spektrum

¹⁵⁾ R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckerlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 650 (1960).

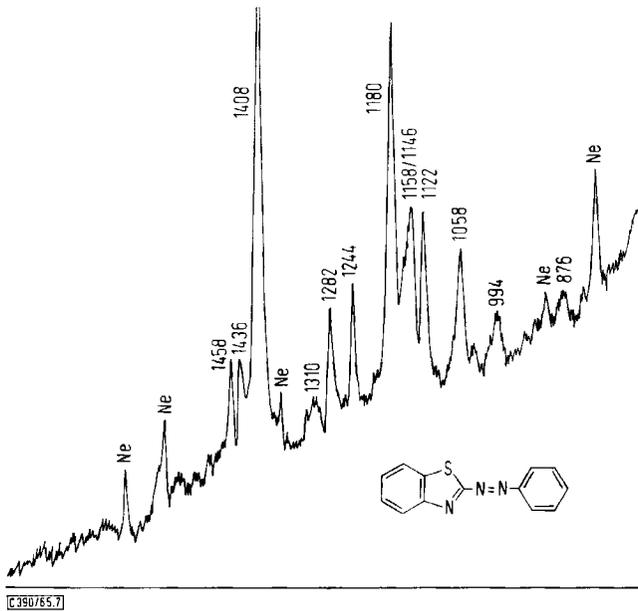


Abbild. 5. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von 2,2'-Azonaphthalin.
 (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 2 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4 \text{ Sek.}$; $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$;
 Verstärkung: 40%)



Abbild. 6. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von 1,1'-Azonaphthalin
 (1:2 mit KBr verrieben). (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 2.5 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4 \text{ Sek.}$;
 $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$; Verstärkung: 40%)

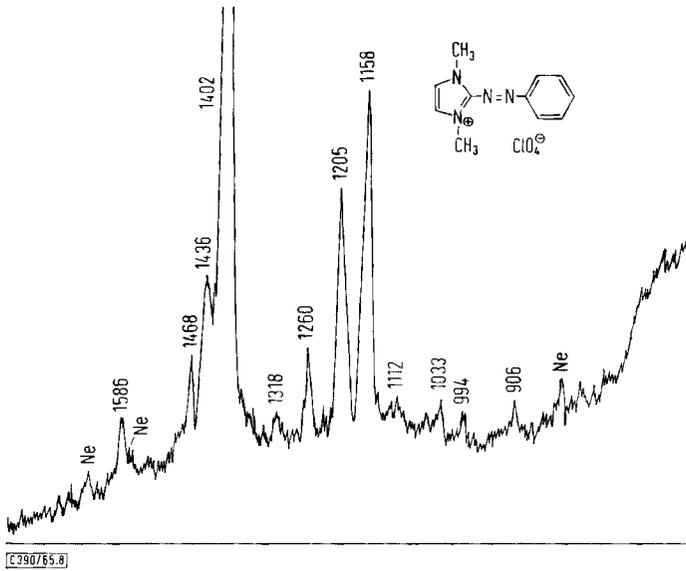
registriert, von dem Abbild. 7 einen Teil zeigt. Mit Hilfe einer reinen Substanztablette von 0.3 mm Dicke ließ sich das Kristallpulverspektrum von 2-Benzolazo-1.3-dimethyl-imidazolium-perchlorat, vgl. Abbild. 8, registrieren. Die Substanz kristallisierte relativ grobkörnig aus, ihre Farbe ist rot (Absorption der Lösung in Acetonitril bis 5200 Å reichend). Unter den gleichen Registrierbedingungen konnte das Kristall-



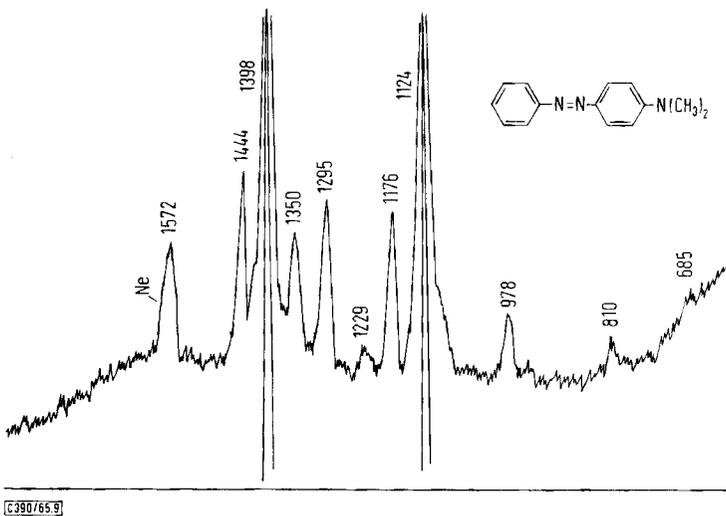
Abbild. 7. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von 2-Benzolazo-benzthiazol. (Registrierdaten: $U_M = 2.3$ kV; $s = 3$ cm⁻¹; $Z = 4$ Sek.; $v = 20$ cm⁻¹/Min.; Verstärkung: 80%)

pulverspektrum von *p*-Dimethylamino-azobenzol erhalten werden. Die Abbild. 9 zeigt einen Ausschnitt davon. Es wurde mit dem Laser Mod. 115 erregt; d. h., daß wohl in vielen Fällen bereits eine Laserausgangsleistung von rund 5 mW für die Raman-Erregung ausreicht. Hier waren die Bedingungen insofern günstig, als die Verbindung bei 6328 Å nur noch wenig absorbiert und sich leicht eine stabile Tablette von 0.5 mm Dicke pressen ließ, ohne daß die Kristalle zu weit zerstört wurden.

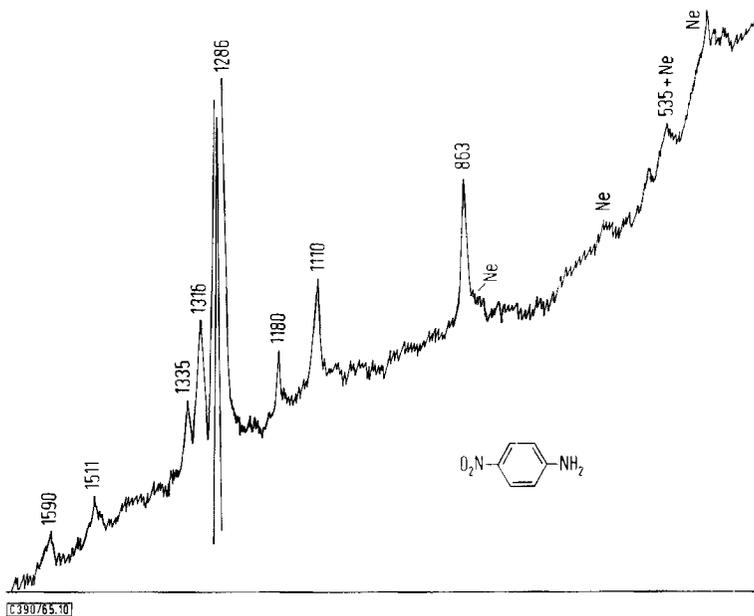
Schließlich möchten wir aus der Reihe der gelben bis orangefelben Nitroverbindungen, die von uns untersucht wurden, als Beispiel die Kristallpulverspektren von *p*- und *o*-Nitranilin anführen. Die Abbild. 10 gibt einen Ausschnitt des *p*-Nitranilinspektrums wieder, das von einer 1 mm dicken reinen Substanztablette (Preßdruck ca. 50 kp/mm²) gewonnen wurde. Das Spektrum von *o*-Nitranilin (vgl. Abbild. 11) wurde bei einer Schichtdicke von 0.6 mm unter genau den gleichen Registrierbedingungen aufgenommen. Ein Vergleich mit den Arbeiten von Behringer²⁾ und Schrötter³⁾, die *p*-Nitranilin in Lösung mit Hilfe des Resonanz-Raman-Effekts untersuchten, veranschaulicht wiederum die Überlegenheit der Raman-Erregung mit Lasern zur Gewinnung vollständiger Spektren bei weit geringerem experimentellem Aufwand.



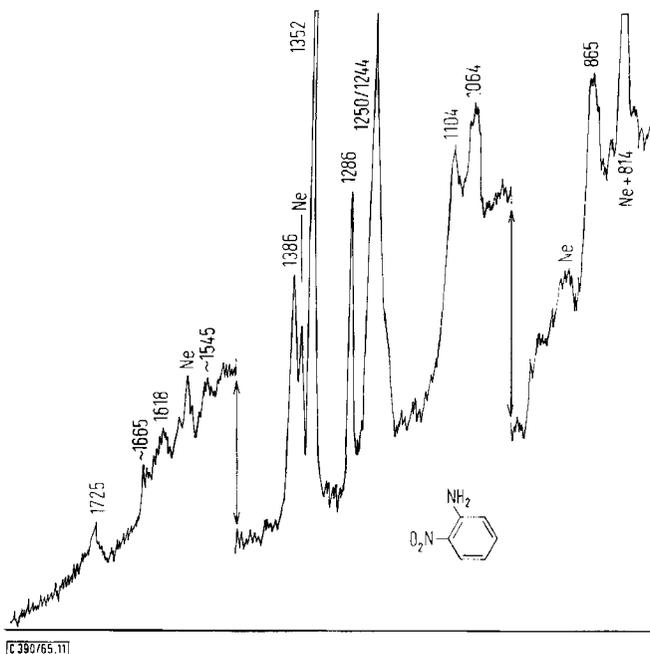
Abbild. 8. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von 2-Benzolazo-1,3-dimethylimidazolium-perchlorat. (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 2.5 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4 \text{ Sek.}$; $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$; Verstärkung: 80%)



Abbild. 9. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von *p*-Dimethylamino-azobenzol. (Registrierdaten: $U_M = 2.3 \text{ kV}$; $s = 2.5 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4 \text{ Sek.}$; $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$; Verstärkung: 70%)



Abbild. 10. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von *p*-Nitranilin. (Registrierdaten: $U_M = 2.3$ kV; $s = 2.5$ cm⁻¹; $Z = 4$ Sek.; $v = 20$ cm⁻¹/Min.; Verstärkung: 80%)



Abbild. 11. Ausschnitt aus dem Kristallpulver-Raman-Spektrum von *o*-Nitranilin. (Registrierdaten: $U_M = 2.3$ kV; $s = 2.5$ cm⁻¹; $Z = 4$ Sek.; $v = 20$ cm⁻¹/Min.; Verstärkung: 80%)

Zusammenfassend möchten wir die Gesichtspunkte herausstellen, die nach den vorliegenden Veröffentlichungen und unseren Untersuchungen für die Raman-Erregung mittels Laser, insbesondere He-Ne-Gas-Laser, uns als charakteristisch erscheinen:

a) Der Anwendungsbereich der Raman-Spektroskopie, der bislang bei gelblichen Verbindungen (Flüssigkeit und Feststoff) eine Grenze besaß, konnte bis zu rotfarbenen Substanzen ausgedehnt werden.

b) Durch die gute Bündelung und die hohe Intensität der Laserstrahlung kann von kleinsten Substanzmengen das Raman-Spektrum registriert werden, und zwar bei He-Ne-Laser-Erregung photoelektrisch. Die Qualität der Spektren ist dann gleichwertig denen, die mit für Hg-Erregung gebauten Raman-Anordnungen registriert werden. Soweit unsere Versuche eine Abschätzung zulassen, dürfte für Flüssigkeitsspektren die erforderliche Minimalmenge bei 0.1 ccm der Flüssigkeit oder Lösung, für Kristallpulverspektren bei 1–5 mg Reinsubstanz liegen. Das Perkin-Elmer-Raman-Spektrometer erreicht fast diese untere Grenze für Flüssigkeiten.

c) Besonders die Aufnahme von Kristallpulverspektren, die bei Hg-Erregung noch einen erheblichen experimentellen Aufwand erfordert, ist nach den gezeigten Ergebnissen bei Laser-Erregung einfacher. Die Probenanordnung kann je nach der Menge und den spezifischen Eigenschaften des vorgegebenen Feststoffes variiert und angepaßt werden (Reintablette, KBr-Preßling, dünne Schicht auf Glaträger, Einschmelzen in dünne Röhrchen, leichtes Einpressen in Träger variabler Dicke mit Bohrungen von 1.5 mm \varnothing). Weitere Möglichkeiten bieten sich sicherlich bei Messungen in Reflexion an, die wir mit unserem für die falsche Wellenlänge vergüteten Prismenspektrographen infolge zu hohen Streulichtanteils bisher nicht durchführen konnten. Dieser Mangel unserer Versuchsanordnung wird in Kürze durch Austausch des Prismenspektrographen durch einen Gittermonochromator behoben werden, wodurch es auch möglich sein wird, in den Wellenzahlbereich um 100 cm^{-1} vorzudringen.

Wir danken der *Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer Corp.*, Überlingen, für die Erlaubnis, Aufnahmen mit dem Raman-Spektrometer vornehmen zu dürfen, und Herrn Dr. *J. Marckmann* für seine Mitarbeit und Unterstützung. Herrn *A. Riedl*, EC-Labor Starnberg, danken wir für die zeitweilige Überlassung der Spectra Physics Laser. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Prof. *S. Hünig*, Würzburg, Herrn Prof. *W. Lüttke*, Göttingen, und Herrn Privatdoz. *H. Bock*, München, für die Bereitstellung der untersuchten Substanzen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* wird für finanzielle Hilfe gedankt.

Beschreibung der Versuche

Das Raman-Spektrometer LR 1 der *Fa. Perkin-Elmer Corp.* verwendet als Lichtquelle einen He-Ne-Laser vom Typ 5200 mit 3 mW Ausgangsleistung für die Linie 6328 Å. Die verwendete Mikroküvette von 0.2 ccm durchstrahltem Volumen bei etwa 6 Reflexionen des Laserstrahls wird mit einer Linse auf den Spalt eines Doppelmonochromators abgebildet. Als Empfänger dient ein E. M. I.-Photomultiplier vom Typ 9558 A (bei 1.75 kV Kathodenspannung ohne Kühlung).

Das Raman-Spektrometer der Fa. Steinheil, München, wie es *Schrötter*¹⁶⁾ beschrieb, erhielt als Lichtquelle He-Ne-Gas-Laser der Fa. Spectra Physics, Mountain View, Calif., Mod. 115 bzw. Mod. 125 mit den Ausgangsleistungen für 6328 Å von 4 mW bzw. 60 mW. Der für 5500 Å vergütete 3-Prismen-GH-Spektrograph (Kollimator: $f = 650$ mm, Kamera: $f = 1650$ mm) war so justiert, daß das 6328 Å-erregte Spektrum sowohl bezüglich der Auflösung als auch der Intensität ein Maximum zeigte. Die photoelektrische Registrierung des Spektrums erfolgte über einen ungekühlten RCA-Photomultiplier vom Typ 7265 mit der Kathodencharakteristik S 20.

Für die Aufnahme von Flüssigkeitsspektren wurde eine kubische Küvette aus Spiegelglas mit den Maßen $5 \times 20 \times 70$ mm verwendet. Sie wurde ohne Abbildung so vor den Spalt gebracht, daß ihre längste Achse mit der optischen Achse des Kollimators zusammenfiel und eine ihrer beiden kleinsten Seitenflächen parallel zum Spalt lag. Der Laserstrahl wurde hinter dem dem Spalt nahen Küvettenfenster eingeblendet und durch außerhalb der Küvette befestigte dielektrische Planspiegel (für 6328 Å verspiegelt) in der durch Spalt und optischer Achse gegebenen Ebene mehrfach reflektiert. Durch Änderung der Neigung der Spiegel konnte die Zahl der Reflexionen variiert werden. Dabei ergab sich, daß etwa 10 eng zusammenliegende Reflexionen zu maximaler Raman-Linienintensität führten. Der ausgeleuchtete Teil des Küvettenvolumens betrug dann ca. 0.3 ccm.

Bei der Registrierung von Kristallpulverspektren wurde der Laserstrahl in die optische Achse des Kollimators justiert und die Probe direkt vor den Spalt gebracht, auf den der Laserstrahl durch eine Linse ($f = 150$ mm) fokussiert war. Zur Schwächung der Helium- und Neonlinien des Laserplasmas wurde nach dem Laser ein Interferenzfilter für $\lambda = 6328$ Å mit einer Durchlässigkeit von ungefähr 50% in den Strahlengang gestellt.

¹⁶⁾ H. W. Schrötter, Z. angew. Physik **12**, 6 (1960).