

## Laser-Mikro-Anordnungen für die Raman-Spektroskopie von Flüssigkeiten und Kristallpulvern

BERNHARD SCHRADER und WILFRIED MEIER

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,  
Dortmund

(Z. Naturforsch. 21 a, 480—481 [1966]; eingegangen am 24. Februar 1966)

Die Laser eröffnen neue Möglichkeiten für die RAMAN-Spektroskopie: Gefärbte Substanzen und solche, bei denen die herkömmlichen Lichtquellen Fluoreszenz auslösen, lassen sich jetzt untersuchen<sup>1, 2</sup>. Die hohe Strahldichte im Laserstrahl, die um Größenordnungen höher als bei herkömmlichen RAMAN-Lichtquellen ist, ermöglicht die intensive Beleuchtung sehr kleiner Proben volumina, so daß jetzt lichtstarke RAMAN-Anordnungen möglich sind, bei denen der Substanzbedarf im mg-Bereich liegt.

Abb. 1 a zeigt unsere Laser-Mikro-Anordnung für Flüssigkeiten: Der Lichtstrahl eines kontinuierlichen He-Ne-Gas-Lasers wird von der Linse  $L_1$  in der Flüssigkeitsküvette  $K$  fokussiert; in einem dünnen Flüssigkeitsfaden entsteht eine sehr hohe Energiedichte der Laser-Strahlung. Die aus dem Flüssigkeitsfaden austretende RAMAN-Strahlung wird von der asphärischen Linse  $L_2$  sowie dem optischen System  $S_4$ , IF,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $L_3$ ,  $L_4$  (Abb. 1 b) in das Spektrometer geleitet. Da die

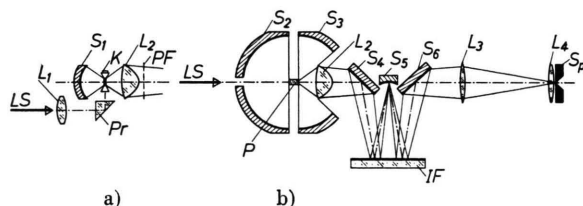


Abb. 1. a) Probenanordnung für Flüssigkeiten, Ansicht von der Seite (Küvettenachse ist parallel zum Eintrittsspalt des Spektrometers); b) Probenanordnung für Festkörper, Ansicht von oben, Erklärungen im Text.

Energiedichte im Laserstrahl proportional zum Quadrat des reziproken Durchmessers des Strahls ist, sollte die Intensität der vom Spektrometer genutzten RAMAN-Strahlung sehr groß werden, wenn der Strahl in der Küvette sehr dünn ist. Der beleuchtete Flüssigkeitsfaden läßt sich nur dann exakt, reproduzierbar und vom Brechungsindex der Flüssigkeit unabhängig auf dem Spalt abbilden, wenn man ihn von einer möglichst dünnen, dünnwandigen zylindrischen Glaskapillare umgibt und ihn stark vergrößert abbildet. Infolgedessen ist auch das benötigte Volumen sehr klein.

Wir benutzen als Küvette ein normales Rohr zur Schmelzpunktsbestimmung. Das zur Füllung benötigte Volumen beträgt  $5 \mu\text{l}$ . Der gegenüber dem Eintrittsfenster liegende Küvettenstopfen trägt einen Spiegel, der den auftreffenden Laserstrahl reflektiert und so die Energiedichte in der Küvette verdoppelt. Der Spiegel  $S_1$  bildet den beleuchteten Flüssigkeitsfaden in sich selbst ab und verdoppelt die genutzte Intensität der RAMAN-Strahlung. Die Polarisationsfolie  $PF$  ermöglicht die Bestimmung des Depolarisationsfaktors der RAMAN-Strahlung. Die von der Probe ausgesandte Strahlung wird zweifach auf einem schmalbandigen Interferenzfilter reflektiert, das für die Erregerstrahlung durchlässig ist. Dadurch gelangt nur ein geringer Bruchteil der RAYLEIGH-Strahlung in das Spektrometer; der Hof um die Erregerlinie und das Falschlicht aus dem Spektrometer wird infolgedessen stark vermindert.

Abb. 2 zeigt das RAMAN-Spektrum von  $5 \mu\text{l}$  Acetyl- $\alpha$ -oxypropionitril, einer Substanz, deren stark RAMAN-aktive Linie  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum praktisch inaktiv ist<sup>3</sup>.

Abb. 3 a zeigt das RAMAN-Spektrum von  $5 \mu\text{l}$   $\text{CCl}_4$ , Abb. 3 b und c das gleiche Spektrum mit Polarisationsfolie  $PF$ ; der elektrische Vektor der untersuchten Strahlung liegt bei b senkrecht, bei c parallel zur Küvettenachse. Die polarisierte Linie  $456 \text{ cm}^{-1}$  ist bei c praktisch vollständig ausgelöscht.

Anordnung für Kristallpulver: Die höchste Intensität der RAMAN-Strahlung von Kristallpulvern bei minimaler Intensität der Erregerstrahlung im untersuchten Licht

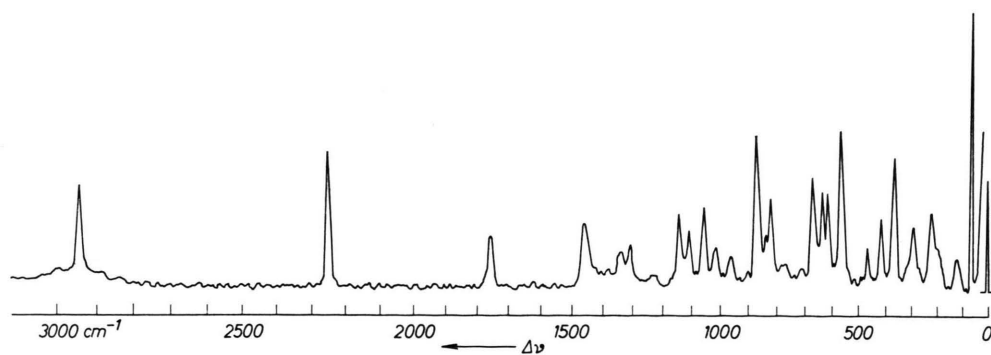


Abb. 2. RAMAN-Spektrum von  $5 \mu\text{l}$  Acetyl- $\alpha$ -oxypropionitril.

<sup>1</sup> Perkin-Elmer Instrument News 15 (Nr. 3), 1 [1964].

<sup>2</sup> B. SCHRADER u. M. STOCKBURGER, Z. Analyt. Chem. 216, 117 [1966].

<sup>3</sup> Wir danken Herrn Professor PESTEMER, Leverkusen, für diesen Hinweis und die Überlassung der Substanz.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

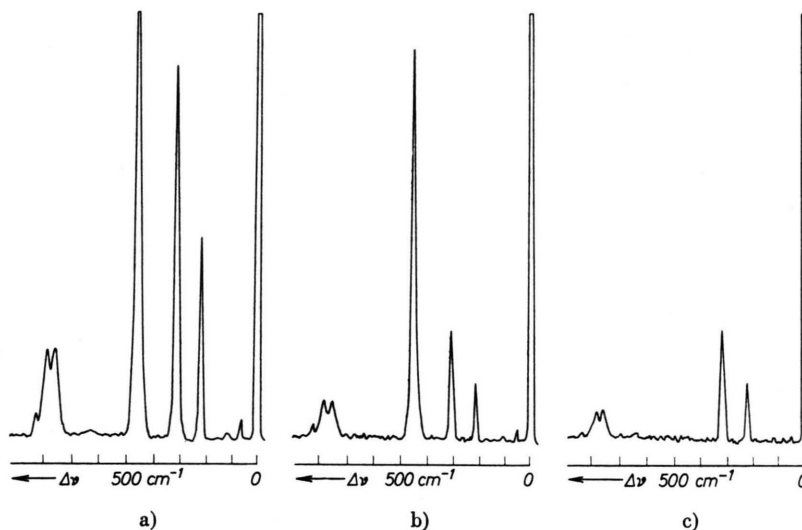


Abb. 3. RAMAN-Spektrum von 5  $\mu\text{l}$   $\text{CCl}_4$ , a) ohne Analysator, b) Durchlaßrichtung des Analysators senkrecht, c) parallel zur Küvettenachse.

erhält man<sup>4</sup>, wenn man 1. grobkörniges Kristallpulver oder einen Preßling aus reinem Kristallpulver in „Durchstrahlungsanordnung“ bei „optimaler Schichtdicke“<sup>5</sup> untersucht; 2. die Strahlungsverluste mittels eines Spiegelsystems (Halbkugelspiegel  $S_2$  und  $S_3$ , Abb. 1 b) möglichst niedrig hält und 3. die Probe mit maximaler Energiedichte beleuchtet — den Laserstrahl also auf einer kleinen Probenfläche bündelt.

Abb. 1 b zeigt die Probe  $P_1$ , in einem spiegelnden Rohr eingebettet. Die Vorderseite wird vom Laserstrahl LS beleuchtet, die Strahlung von der Rückseite wird vom optischen System  $L_2-L_4$  in das Spektrometer geleitet, bei starker Verminderung der Erregerstrahlung durch die zweifache Reflexion auf IF. Die Halbkugelspiegel  $S_2$  und  $S_3$  werfen die von der Vorder- und Rückseite der Probe ausgehende Strahlung auf die Probe zurück.

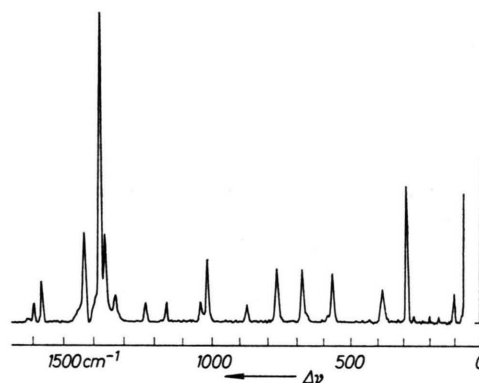


Abb. 5. RAMAN-Spektrum von 30 mg Chrysen.

Abb. 4 zeigt das Spektrum von 7 mg Triphenylcyclopropyliumbromid<sup>6</sup> mit der totalsymmetrischen Ringpulsation bei  $1840\text{ cm}^{-1}$ , Abb. 5 das Spektrum von 30 mg Chrysen.

*Apparatives:* He-Ne-Laser, konfokal, 130 cm lang, Eigenbau<sup>7,8</sup>; JARREL-ASH-EBERT-Gitter-Monochromator 50 cm, Gitter 30 000 Linien/Zoll, Blaze  $7500\text{ \AA}$ , Multiplier EMI 9558 B, S20.

Wir danken Professor BOERSCH und Dr. HERZIGER, Berlin, für Hinweise zum Bau des Gas-Lasers sowie Herrn Professor KAISER für Anregungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

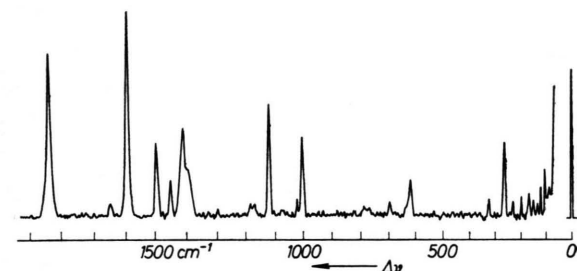


Abb. 4. RAMAN-Spektrum von 7 mg Triphenylcyclopropyliumbromid.

<sup>4</sup> B. SCHRADER u. G. BERGMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

<sup>5</sup> B. SCHRADER, F. NERDEL u. G. KRESSE, Z. Analyt. Chem. **170**, 43 [1959].

<sup>6</sup> Wir danken Herrn Dr. A. KREBS, Heidelberg, für die Substanz.

<sup>7</sup> F. FRANK, G. HERZIGER u. H. WEBER, Z. Angew. Phys. **17**, 69 [1964]. — G. HERZIGER, W. HOLZAPFEL u. W. SEELIG, Z. Phys. **189**, 385 [1966].

<sup>8</sup> E. SPILLER, Z. Phys. **182**, 487 [1965].