

Fortgeschrittenenpraktikum der Physik
Universität Ulm

Raman-Spektroskopie

Sabrina Brieger
sabrina.brieger@student.uni-ulm.de

Michael-Stefan Rill
michael-stefan.rill@student.uni-ulm.de

Gruppennummer: 534

Durchgeführt am 06./13.06.2002

Erstabgabe am 20.06.2002

Betreuer: M. Michalski

Aktuelle Version vom 4. Juli 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Klassische Theorie des Ramaneffekts	2
1.2	Quantenmechanische Theorie des Ramaneffekts	4
1.3	Der Polarisierbarkeitstensor	6
1.4	Der Depolarisationsgrad	7
1.5	Resonanz-Ramanspektroskopie	7
2	Versuchsaufbau und technische Grundlagen	8
2.1	Laser	9
2.2	Monochromator	10
2.3	Photomultiplier	11
2.4	Quantenphotometer	11
3	Versuchsbeschreibung und Auswertung	12
3.1	Kalibrierung des Monochromators	12
3.2	Bestimmung der optimalen Spaltbreite	12
3.3	Bestimmung der Laser-Wellenlänge	13
3.4	Raman-Spektrum und Depolarisationsgrad	13
3.5	Temperaturabschätzung	14

1 Theoretische Grundlagen

Der Ramaneffekt ist ein Wechselwirkungsprozess von elektromagnetischer Strahlung und Materie. Der entscheidende Prozess ist dabei die Streuung eines Photons an dem zu untersuchenden Molekül. Hierzu bestrahlt man die Probe mit Licht und beobachtet die Frequenzen in dem von der Probe gestreuten Licht. Meist verwendet man hierfür monochromatische Strahlung im sichtbaren Bereich und stellt den Detektor senkrecht zur einfallenden Strahlung auf. Ein Teil der Strahlung verlässt die Probe ohne eine Änderung der Frequenz. Man spricht von der sogenannten *Rayleighstrahlung*. Liegen dagegen die Frequenzen des gestreuten Lichts um bestimmte Beträge höher oder niedriger als die eingestrahlte Frequenz, so spricht man von *Ramanstreuung*, speziell von der *Anti-Stokes-Streuung* (höhere Frequenzen), bzw. der *Stokes-Streuung* (niedrigere Frequenzen).

Um Raman-Streuung beobachten zu können, müssen an die Strahlungsquelle folgende Bedingungen gestellt werden:

- Hohe Intensität, da der Ramaneffekt bei geringen Intensitäten sehr schwach ist.
- Hohe Monochromasie, so dass die Stokes- und Anti-Stokes-Linie eindeutig einer Frequenz zugeordnet werden können.
- Die Strahlung sollte möglichst im sichtbaren Bereich sein, da Strahlung im Infrarot-Bereich zur Absorption durch Schwingungsübergänge und Strahlung im Ultraviolett-Bereich zur Absorption durch Elektronenübergänge führt.

1.1 Klassische Theorie des Ramaneffekts

Bringt man ein Molekül in ein elektrisches Feld, so wird es bis zu einem gewissen Grad verzerrt. Dabei wird der positiv geladene Kern zum negativen und die Elektronen zum positiven Pol hin gezogen. Diese räumliche Trennung der Ladungsschwerpunkte hat ein induziertes Dipolmoment im Molekül zur Folge; das Molekül ist nun polarisiert. Die Größe des Dipolmomentes $\vec{\mu}$ hängt sowohl von der Stärke des angelegten Feldes \vec{E} als auch von der *Polarisierbarkeit*¹ α des Moleküls ab. Es gilt dabei die folgende Beziehung:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

Viele Moleküle sind schon aufgrund ihres chemischen Aufbaus polarisiert. Bei ihnen bewirkt das angelegte \vec{E} -Feld eine Schwächung, bzw. Verstärkung des Dipolmoments. Setzt man eine Probe einer Strahlung der Frequenz ν_0 aus, dann ändert sich das Feld, das die einzelnen Moleküle verspüren, mit

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

¹Ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle relativ zum Atomkern im elektromagnetischen Feld. In diesem Fall ist α eine skalare Größe. Auf die Tensoreigenschaften der Polarisierbarkeit wird im Abschnitt 1.3 genauer eingegangen.

Mit Gleichung (1) ergibt sich dann

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

Ein auf diese Weise oszillierender Dipol emittiert Strahlung seiner eigenen Schwingungsfrequenz und man erhält mit (2) die klassische Erklärung für die Rayleighstrahlung. Die Abstrahlung der Energie ist senkrecht zum Dipol am größten; in paralleler Richtung wird keine Energie abgestrahlt. Die Intensität dieser Strahlung hängt mit dem Dipolmoment folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{3c^3} \overline{\dot{\mu}^2} \\ &= \frac{16\pi^4 \alpha^2 \vec{E}_0^2}{3c^3} \nu_0^4 \end{aligned}$$

wobei $\overline{\dot{\mu}^2}$ das zeitliche Mittel des Quadrats der 2. Ableitung des Dipolmoments ist.

Falls nun das Molekül zusätzlich eine interne Bewegung ausführt, wie etwa eine Schwingung oder eine Rotation, die die Polarisierbarkeit periodisch ändert, dann wird dem oszillierenden Dipol infolge der Schwingung oder Rotation noch eine weitere Oszillation überlagert. Die Polarisierbarkeit lässt sich dann in erster Näherung Taylor-entwickeln

$$\alpha \approx \alpha_{(q=0)} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{(q=0)} q \quad (3)$$

Dabei ist q die Koordinate der Oszillation mit

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_M t \quad (4)$$

Die Eigenfrequenz des Moleküls wurde hierbei mit ν_M bezeichnet. Setzt man die obigen Beziehungen (3) und (4) in (1) ein, so findet man

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \alpha \vec{E} \\ &= \left[\alpha_{(q=0)} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{(q=0)} q_0 \cos 2\pi\nu_M t \right] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_{(q=0)} \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{(q=0)} [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_M)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_M)t] \quad (5) \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die Rayleigh-, der zweite die Anti-Stokes- und der dritte die Stokes-Streuung.

Unstimmigkeiten zwischen klassischer Theorie und Experiment

- Berechnet man die Intensität der Stokes- und Anti-Stokes-Linie, so ergeben sich nach der klassischen Theorie annähernd gleiche Intensitäten. Das Experiment zeigt aber eindeutig, dass die Stokes-Linien ein viel höhere Intensität aufweisen.

- Lässt man die Temperatur gegen Null streben, so müssten sich aufgrund der klassischen Theorie die Schwingungen und Rotationen zurückbilden und schließlich nicht mehr beobachtbar sein. Allerdings observiert man selbst bei tiefen Temperaturen entgegen der Vermutung Stokes-Linien. Dieser Effekt kann nur mit Hilfe der Quantenmechanik erklärt werden.

1.2 Quantenmechanische Theorie des Ramaneffekts

Die quantenmechanische Beschreibung des Ramaneffekts erfolgt mit dem Modell des harmonischen Oszillators. Man bestrahlt die Probe mit monochromatischem Licht der Frequenz ν_0 . Die Energie eines einfallenden Photons ist demnach $E_{\text{Photon}} = \hbar\omega_0 = h\nu_0$. Die Moleküle sind entweder in ihrem energetisch niedrigsten Zustand² oder in einem, um Vielfache n der Schwingungsenergie $h\nu_M$ höheren, angeregten Zustand. Wie viele Moleküle sich in einem bestimmten Zustand befinden, wird durch die Boltzmannverteilung

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{nh\nu_M}{k_B T}\right)$$

festgelegt. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, n eine natürliche Zahl, T die absolute Temperatur und N_0 die Anzahl der Moleküle im Grundzustand. Durch Einsetzen von Testwerten, erkennt man schnell, dass im ersten angeregten Zustand schon wesentlich weniger Moleküle als im Grundzustand sind. Die Anzahl der Moleküle in Zuständen $i \geq 2$ ist sogar so klein, dass sie ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Man beschränkt sich deshalb auf die beiden untersten Zustände.

Nun sind folgende Übergangsereignisse möglich:

1. Ein Photon der Energie $h\tilde{\nu}_0$ trifft auf ein Molekül. Das Molekül wird auf ein virtuelles Energieniveau³ angehoben und fällt unter Aussendung eines neuen Photons der gleichen Energie $h\tilde{\nu}_0$ auf den ursprünglichen Zustand zurück. Es ergibt sich folglich eine Streustrahlung der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung. Dies ist dann die sogenannte Rayleigh-Streuung. (siehe dazu Abbildung 1(a))
2. Ein Photon der Energie $h\tilde{\nu}_0$ trifft auf ein Molekül, das auf ein virtuelles Energieniveau angehoben wird. Unter Aussendung eines neuen Photons der Energie $h\tilde{\nu}_1 < h\tilde{\nu}_0$ fällt das Molekül auf ein höheres Energieniveau als das Ausgangsniveau zurück. Demnach besitzt die Streustrahlung eine kleinere Frequenz als die einfallende Strahlung. Dies ist die sogenannte Stokes-Streuung. (siehe dazu Abbildung 1(b))
3. Ein Photon der Energie $h\tilde{\nu}_0$ trifft auf ein Molekül, das sich in einem angeregten Zustand befindet. Wieder wird das Molekül auf ein virtuelles Energieniveau angehoben. Diesmal

²dh. sie haben keine zusätzliche interne Schwingungsenergie.

³Das virtuelle Energieniveau existiert tatsächlich. Es entsteht durch Superposition zweier benachbarter Energieniveaus. Allerdings kann ein Elektron nur relativ kurzfristig solch ein Niveau besetzen, bevor es auf ein „stabiles“ Energieniveau zurückfällt.

fällt es jedoch auf ein niedrigeres Energieniveau als das Ausgangsniveau zurück. Demzufolge hat die Streustrahlung eine höhere Frequenz und Energie als die einfallende Strahlung. Dies ist die sogenannte Anti-Stokes-Streuung. (siehe dazu Abbildung 1(c))

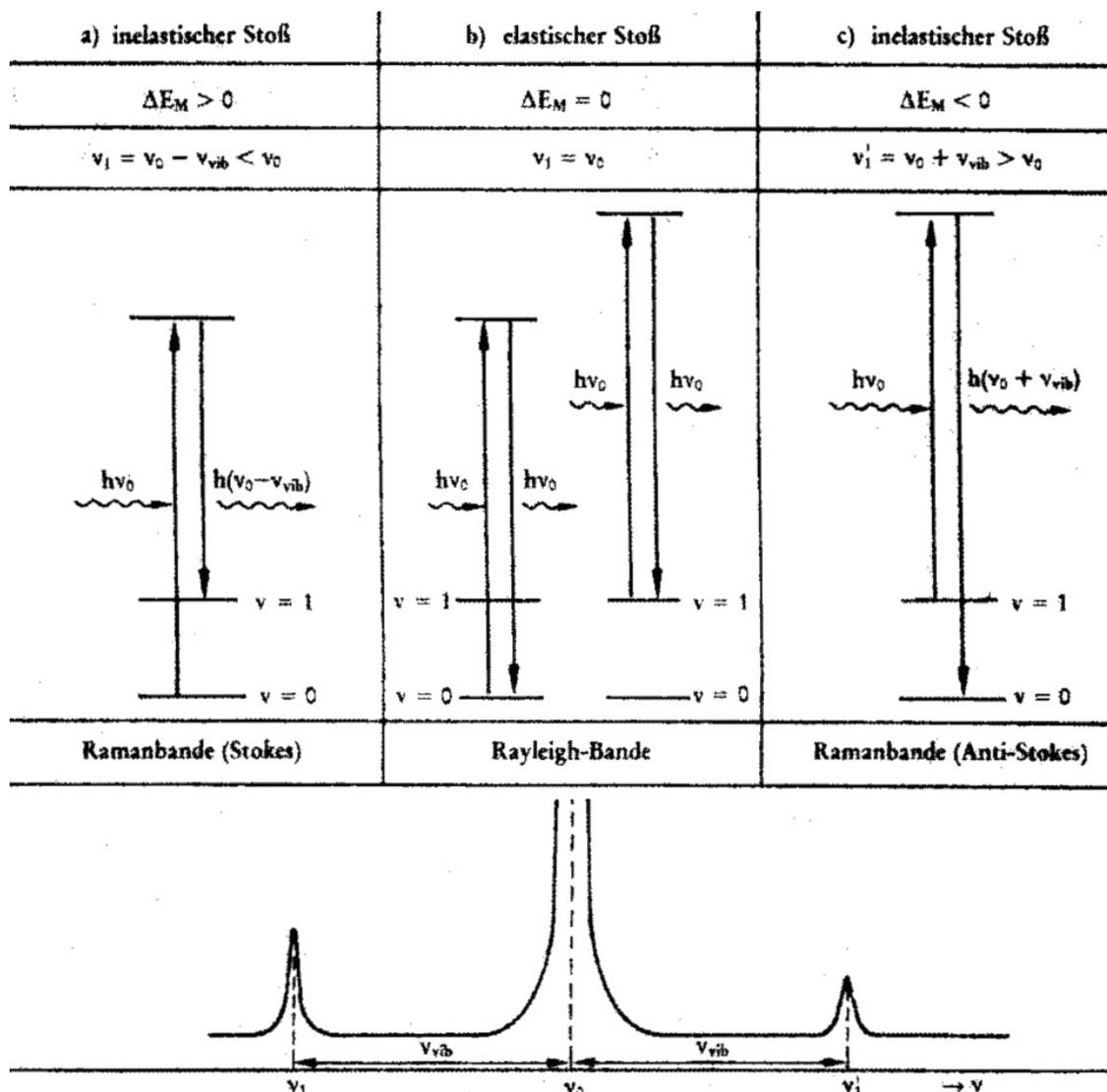


Abbildung 1: Graphische Veranschaulichung des Elektronenübergangs bei der Stokes-Streuung (a), der Raman-Streuung (b) und der Anti-Stokes-Streuung (c). [2]

Noch eine wichtige Bemerkung zu den Intensitäten der einzelnen Streuvorgänge: Die Intensität der Anti-Stokes-Linie ist schwächer als die Stokes-Linie, da sich bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand befinden. Weiterhin nimmt die Intensität der Raman-Linien mit wachsendem Abstand zur Rayleigh-Linie ab, da die Energieniveaus weiter auseinander liegen, also die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang mit höherer Molekülfrequenz abnimmt.

1.3 Der Polarisierbarkeitstensor

Wie bereits in Abschnitt 1.1 angedeutet, wurde die Polarisierbarkeit bisher lediglich als skalare Größe betrachtet. Es kann jedoch im Allgemeinen nicht angenommen werden, dass Richtung und Betrag des elektrischen Dipols mit dem eingestrahlenen \vec{E} -Feld übereinstimmt, also $\vec{\mu} \parallel \vec{E}$. Dieser Spezialfall gilt nur für isotrope Moleküle. Zudem wird die Größe der Polarisierbarkeit von der Richtung, in der das \vec{E} -Feld auf das Molekül trifft, abhängen. Also ist die Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}$ ein Tensor. Somit lautet die allgemeine Beziehung zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{E}

$$\vec{\mu}(t) = \hat{\alpha} \vec{E}(t)$$

$\hat{\alpha}$ kann als Summe eines symmetrischen und eines antisymmetrischen Tensors geschrieben werden. Es kann allerdings gezeigt werden, dass der antisymmetrische Anteil eine optische Drehung beschreibt. Diese kann bei der Beschränkung auf optisch inaktive Moleküle vernachlässigt werden. Deshalb ist der Polarisierbarkeitstensor für diese Moleküle immer symmetrisch und lässt sich auf Hauptachsenform transformieren, so dass sich

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (6)$$

Die Hauptachsentransformation bewirkt, dass das Koordinatensystem auf die Hauptachsen des Polarisationsellipsoids gedreht wird. Die Hauptachsen des Polarisationsellipsoids lassen sich aus $\hat{\alpha}$ folgendermaßen ableiten:

- Die Gleichung der potentiellen Energie lautet

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \vec{E}$$

- Mit der konstanten Energie $K \equiv -\varepsilon$ und der Gleichung (6) ergibt sich

$$K = \alpha_{xx} E_x E_x + \alpha_{yy} E_y E_y + \alpha_{zz} E_z E_z$$

- Daraus erhält man nach einfachen Umformungen die Gleichung des Ellipsoids

$$\frac{E_x^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{xx}}}\right)^2} + \frac{E_y^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{yy}}}\right)^2} + \frac{E_z^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{zz}}}\right)^2} = 1$$

mit den Hauptachsen

$$\sqrt{\frac{K}{\alpha_{xx}}}, \sqrt{\frac{K}{\alpha_{yy}}} \text{ und } \sqrt{\frac{K}{\alpha_{zz}}}$$

1.4 Der Depolarisationsgrad

Bei der Bestrahlung von Molekülen mit polarisiertem Licht erhält man nur bei isotropen Molekülen auch polarisiertes Streulicht. Bei einer Vielzahl von Molekülen ist allerdings das Streulicht unpolarisiert und nicht kohärent. Man beobachtet Licht aller Polarisationsrichtungen, wobei die Verteilung der Lichtintensität von dem jeweiligen Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Einstrahlrichtung abhängig ist. Bei einer Beobachtung senkrecht zur Einstrahlrichtung definiert man den sogenannten *Depolarisationsgrad*

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (7)$$

Die Anisotropie einer Moleküls ist eng mit seiner Symmetrie verbunden. Der Depolarisationsgrad lässt daher Rückschlüsse auf die Art der Symmetrie zu.

1.5 Resonanz-Ramanspektroskopie

Eine Modifikation der eigentlichen Raman-Spektroskopie verwendet Strahlung, deren Frequenz nahezu der Frequenz eines elektronischen Übergangs in der Probe entspricht. Dieses Verfahren bezeichnet man als *Resonanz-Ramanspektroskopie*. Sie liefert eine sehr viel höhere Intensität der gestreuten Strahlung und ein wesentlich einfacheres Spektrum, da nur wenige Schwingungen zur Streuung beitragen. Dieses Verfahren ist von großer Bedeutung für die Betrachtung verdünnter Lösungen.

2 Versuchsaufbau und technische Grundlagen

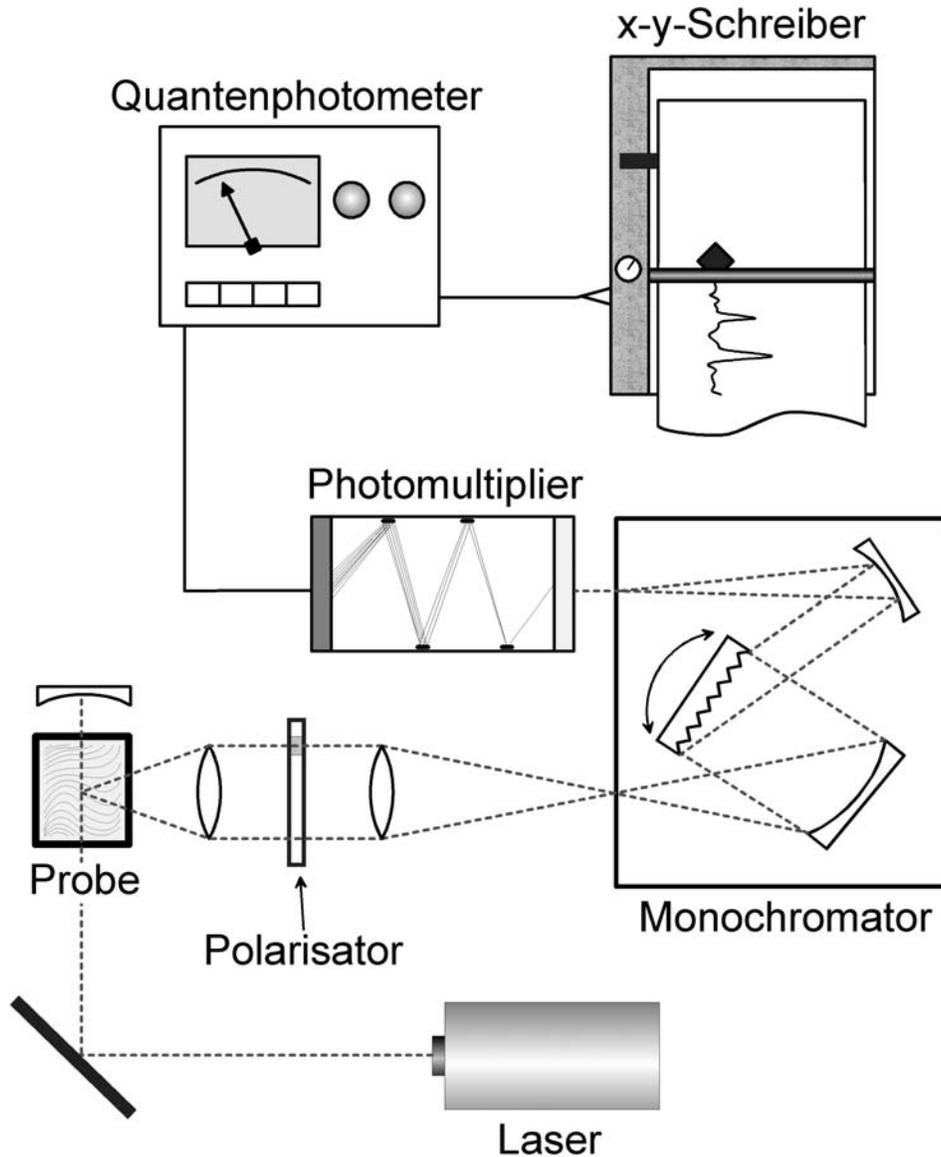


Abbildung 2: Versuchsaufbau des Raman-Spektroskopie-Versuchs

Laserlicht wird über ein Spiegel- und Linsensystem auf die Probe gelenkt und nach der Probe fokussiert wieder zurückgespiegelt. Der Streuprozess findet dann hauptsächlich beim reflektierten Licht statt. Das Streulicht wird danach mit Linsen auf den Eingangsspalt des *Monochromators* fokussiert. Im *Monochromator* werden die Frequenzen selektiert, die durch den Ausgangsspalt in den *Photomultiplier* gelangen. Im *Quantenphotometer* wird das Signal des Photomultipliers weiterverarbeitet und anschließend vom *x-y-Schreiber* aufgezeichnet werden. Im folgenden werden die einzelnen Komponenten näher erläutert.

2.1 Laser

Ein Laser besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten:

- dem *aktiven Medium*, in das von einer
- *Energiepumpe* selektiv Energie hinein gepumpt wird,
- und einem *Resonator*, der einen Teil dieser Energie in Form elektromagnetischer Wellen in wenigen Resonatormoden speichert.

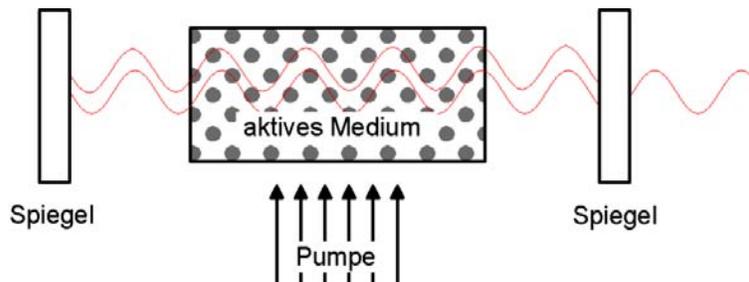


Abbildung 3: Aufbau eines Gas-Lasers (schematische Skizze)

Die Energiepumpe erzeugt im Lasermedium eine vom thermischen Gleichgewicht extrem abweichende Besetzung eines oder mehrerer Energieniveaus. Bei genügend großer Pumpleistung wird zumindest für ein Niveau $|k\rangle$ mit der Energie E_k die Besetzungsdichte N_k größer als die Besetzungsdichte N_i für ein energetisch tiefer liegendes Niveau $|i\rangle$, das mit $|k\rangle$ durch einen erlaubten Übergang verbunden ist (Besetzungsinversion). Da in einem solchen Fall die induzierte Emissionsrate⁴ auf dem Übergang $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ größer wird als die Absorptionsrate, kann Licht beim Durchgang durch das aktive Medium verstärkt werden.

Die Aufgabe des Resonators ist es nun, Licht, das von den durch die Pumpe aktivierten Atomen des Lasermediums emittiert wird, durch selektive optische Rückkopplung wieder durch das verstärkende Medium zu schicken und dadurch aus dem Laserverstärker einen schwingenden Oszillator zu machen. Mit anderen Worten: Der Resonator speichert das Licht in wenigen Resonatormoden, so dass in diesen Moden die Strahlungsdichte so hoch wird, dass die induzierte Emission wesentlich größer als die spontane Emission⁵ werden kann.

Das charakteristische monochromatische Licht des Lasers ist durch die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand festgelegt und ist daher materialabhängig. Im Raman-Versuch benutzt man einen frequenzverdoppelten *Neodym-YAG-Laser*.

⁴induzierte Emission: Nach Einwirkung einer elektromagnetischen Strahlung entsprechender Frequenz erfolgt ein Übergang vom metastabilen zum Grundzustand.

⁵spontane Emission: Das Elektron kehrt ohne äußere Einwirkung vom angeregten in den Grundzustand zurück.

2.2 Monochromator

Mittels einer Optik vor dem Monochromator wird das ankommende Laserlicht in den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Nach dem Passieren des Eingangsspalttes weitet sich das Strahlenbündel auf und trifft auf einen Hohlspiegel, dessen Brennweite dem Abstand zwischen Spiegel und Eingangsspalt entspricht. Die Laserstrahlen laufen deshalb parallel weiter und treffen auf ein drehbar gelagertes Gitter (siehe dazu auch Abbildung 4). Bei diesem Gitter findet

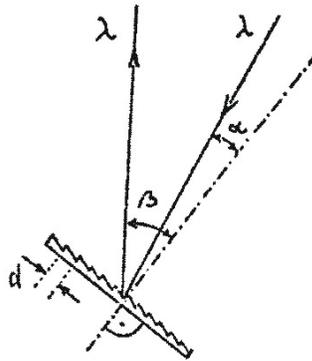


Abbildung 4: Das drehbar gelagerte Monochromator-Gitter. [1]

eine Trennung der verschiedenen Wellenlängen, bzw. Frequenzen des eingestrahltten Lichtes statt. Dabei gilt die Beziehung

$$n\lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta)$$

Wie stark die einzelnen Strahlen abgelenkt werden, hängt natürlich von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel des Lichtes ab. Durch Drehen des Gitters kann man nur Licht bestimmter Wellenlänge auf den zweiten Hohlspiegel fallen lassen. Der zweite Hohlspiegel reflektiert das Licht auf den Ausgangsspalt des Monochromators, wobei auch hier der Abstand zwischen Spiegel und Spalt der Brennweite des Spiegels entspricht. Auf dem Ausgangsspalt entsteht ein idealerweise monochromatisches Bild⁶ des Eingangsspalttes.

Sehr wichtig für die Intensität ist die Breite der beiden Spalte. Ein- und Ausgangsspalt sind mechanisch miteinander gekoppelt, so dass beide stets gleich weit geöffnet sind. Bei einer großen Spaltbreite wird das Intensitätsmaximum sehr stark verbreitert. Verringert man die Spaltbreite, so ergibt sich ein immer schärferer Peak. Gelangt man allerdings in den Bereich, in dem Beugungseffekte am Spalt eine Rolle spielen, so führt eine Verringerung der Spaltbreite zu einer Verschlechterung des Ergebnisses.

⁶Licht, welches nicht auf den zweiten Hohlspiegel fällt wird zu einem großen Anteil von den Wänden des Monochromators absorbiert. Allerdings trifft auch ein Teil dieses Lichts auf den Spalt und wird somit vom Detektor als Hintergrundrauschen aufgenommen.

2.3 Photomultiplier

In einem Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher) lösen die, auf eine Photokathode treffenden Lichtquanten Elektronen aus (Photoeffekt), die durch ein elektrisches Feld auf eine Elektrode (1. Dynode) hin beschleunigt werden. Dort erzeugt jedes Elektron im Mittel $\delta > 1$ Sekundärelektronen, die auf die nächste Dynode beschleunigt werden und dort δ^2 Sekundärelektronen freisetzen, usw. bis an der Anode eine Elektronenlawine ankommt. An der Anode erzeugen die ankommenden Elektronen einen Spannungspuls, dessen Abklingzeit durch einen Abschlusswiderstand R in weiten Grenzen variierbar ist. Der Multiplikationsfaktor δ steigt mit zunehmender Beschleunigungsspannung.

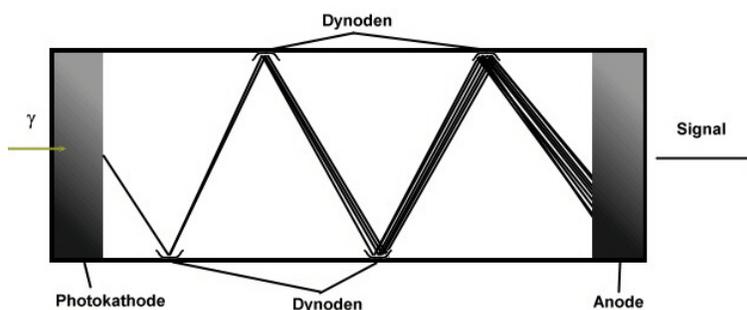


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Photomultipliers. [2]

2.4 Quantenphotometer

Die Signale des Photomultipliers werden in einem Quantenphotometer elektronisch aufbereitet. Die Impulse des Photomultipliers zeigen eine statistische Verteilung (Rauschen). Die Aufgabe des Quantenphotometers besteht darin, eine zeitliche Mittelung durchzuführen. Durch Variation des Widerstands, der in die Zeitkonstante t eingeht, und der Maximalgröße des relativen Fehlers, die am Gerät eingestellt werden können, kann man das Quantenphotometer auf die Messung optimal einstellen. Die Schwankungsunterdrückung wird technisch durch ein RC -Glied verwirklicht. Bei kleinen Größen für C und R hat man eine sehr geringe Schwankungsunterdrückung, bei großen Werten werden die Schwankungen am stärksten unterdrückt. Die Zeitkonstante $\tau = RC$ ist ein Maß für diese Dämpfung.

Bei einer Messung muss darauf geachtet werden, dass Monochromator und Quantenphotometer richtig aufeinander abgestimmt sind. Bei kleinen Zeitkonstanten werden auch kleine Intensitätsänderungen angezeigt. Man kann also die Monochromatorgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Drehung des Gitters) relativ groß wählen, um möglichst rauscharme Linien zu erhalten. Bei der Wahl einer großen Zeitkonstante erscheinen fast keine statistischen Schwankungen mehr. Wählt man nun jedoch zu große Monochromatorgeschwindigkeit, so reagieren die Anzeigeegeräte kaum, da das Bild zu schnell über den Ausgangspalt geht. Es ist also wichtig, dass die Geräte vor Beginn der Messung richtig aufeinander abzustimmen.

3 Versuchsbeschreibung und Auswertung

3.1 Kalibrierung des Monochromators

Zur Kalibrierung des Monochromators wird das gesamte Spektrum einer Quecksilberdampflampe aufgenommen. Zu jedem Peak des Quecksilberspektrums ermittelten wir die Monochromatoreinstellung und anhand der Literaturwerte die dazugehörigen Wellenlängen.

Zur Messwerterfassung benutzten wir folgende Einstellungen:

Monochromator	x-y-Schreiber	Quantenphotometer
Geschw. = 100 ME/min Spaltbreite = 120 μm Startwert = 7000 ME Endwert = 11000 ME	Geschw. = 3 cm/min	RMS = 2,2 % Linear Range = 1M

$ME \equiv$ Monochromator-Einheiten.

In Datenblatt 2 findet man die Messwerte dieses Teilversuchs, sowie ein Diagramm, das den Zusammenhang zwischen Monochromatoreinstellung und der entsprechenden Wellenlänge aufzeigt. Wie an der Regressionsgeraden deutlich erkennen kann, hängen die Monochromatoreinstellungen linear von der Wellenlänge ab. Da die Messpunkte sehr genau auf der Geraden liegen, kann man mit Hilfe der Geradengleichung

$$\text{Wellenlänge (in nm)} = 0,0597 \cdot \text{Monochromatoreinstellung} - 61,8095 \quad (8)$$

direkt die Wellenlänge aus der Monochromatoreinstellung berechnen.

3.2 Bestimmung der optimalen Spaltbreite

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, ist das Auflösungsvermögen des Monochromators von der Breite des Ein- bzw. Ausgangsspalt abhängig. Um das optimale Auflösungsvermögen zu finden, fährt man den Bereich zweier benachbarter, intensitätsstarker Spektrallinien des Quecksilbers mit verschiedenen Spaltöffnungen ab.

Zur Messwerterfassung benutzten wir folgende Einstellungen:

Monochromator	x-y-Schreiber	Quantenphotometer
Geschw. = 50 ME/min Startwert = 10650 ME Endwert = 10750 ME	Geschw. = 12 cm/min	RMS = 2,2 % Linear Range variabel

Die aufgenommenen und ausgemessenen Spektrallinien sind in Datenblatt 3 zu sehen. Das Verhältnis zwischen Spalt- und Linienbreite auf halber Höhe ist in Datenblatt 5 grafisch dargestellt. Die im Diagramm aufgetragenen Werte findet man in der entsprechenden Tabelle (Datenblatt 4). Bei der Messung mit der Spaltbreite 2000 μm können die beiden Spektrallinien nicht einzeln aufgelöst und somit auch nicht die Linienbreite bestimmt werden. Die 3. Messung weist eine viel zu hohe Intensität auf, so dass die halbe Höhe des Peaks nicht herausgefunden

werden kann. Bei den Messungen 11 und 12, bei denen bereits Beugungseffekte eine wesentliche Rolle spielen, kann die Bestimmung der Halbwertsbreite nur geschätzt werden, da Störsignale im Verhältnis zu den Peaks nicht mehr vernachlässigbar sind.

Das Diagramm weist bei einer Spaltbreite von $40\mu\text{m}$ ein Minimum der Halbwertsbreite auf (*Halbwertsbreite* = $2,5\text{mm}$). Man sieht deutlich wie sich die Auflösung sowohl für kleinere, als auch für größere Breiten wieder verschlechtert.

3.3 Bestimmung der Laser-Wellenlänge

Zur Bestimmung der Wellenlänge des Lasers wird die Monochromatoreinstellung gesucht, bei der man den höchsten Intensitätspeak beobachtet (siehe Datenblatt 6), da bei diesem Rayleigh-Streuung vorliegt. Mit der Gleichung (8) erhält man direkt die zugehörige Wellenlänge. Demnach folgt:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{Laser}} &= 0,0597 \cdot 9948 - 61,8095 \\ &= 532,086\text{nm} \\ \Rightarrow \nu_{\text{Laser}} &= 5,63 \cdot 10^{14}\text{Hz}\end{aligned}$$

3.4 Raman-Spektrum und Depolarisationsgrad

In diesem Versuchsteil müssen wir anhand des Raman-Spektrums die jeweilige Substanz der Probe und den zugehörigen Depolarisationsgrad bestimmen. Es stehen uns drei Substanzen zur Auswahl:

- Benzol (C_6H_6)
- Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4)
- Cyclohexan (C_6H_{12})

In den Datenblättern 10 und 11 geben wir die Werte der Stokes- und Anti-Stokes-Linien, sowie die entsprechenden Literaturwerte der Stoffe an. Wir vermuten, dass die Peaks, zu denen keine Literaturwerte existieren vom eingeschalteten Licht kommen. Die sonstigen Messwerte stimmen mit den Literaturwerten recht gut überein.

Weiterhin findet man in diesen Datenblättern auch den Depolarisationsgrad der entsprechenden Messung. Bei nicht bestimmbar Werten können wir in einer der beiden Einstellungen keinen erkennbaren Peak feststellen. Die Peaks bestimmen wir jeweils im Bereich der Stokes-Linien mit horizontal und vertikal polarisiertem Licht.

3.5 Temperaturabschätzung

Da die Proben weder geheizt noch gekühlt werden, müsste deren Temperatur eigentlich im Bereich der Zimmertemperatur (also zwischen $290K$ und $320K$) liegen. Mit der Formel

$$T = \frac{h\Delta\nu}{k_B \ln \frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}}}$$

kann man eine Temperaturabschätzung mit den Messblättern vornehmen. In Datenblatt 12 ist diese Abschätzung für die jeweiligen Proben zu finden. Alle berechneten Werte liegen viel zu hoch (um die $500K!$). Auch die Tatsache, dass die Proben durch den Laserstrahl geheizt werden, rechtfertigt die hohen Temperaturen nicht.

Literatur

- [1] Versuchsbeschreibung: Laser-Raman-Streuung; Universität Ulm, 1995
- [2] Andreas Birnesser / Sascha Wagner: Versuch Raman-Spektroskopie; Universität Ulm, 2002
- [3] Wolfgang Demtröder: Laserspektroskopie; 3. Auflage - Berlin: Springer, 1993
- [4] Max Born: Optik; Springer, 1972
- [5] C. N. Bannwell / W. M. McCash: Molekülspektroskopie; Oldenburg, 1999
- [6] Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure; VNR 1945
- [7] Sabrina Brieger / Michael-Stefan Rill: Michelson-Interferometer als Fourier-Spektrometer; Universität Ulm, 2002