

Fortgeschrittenenpraktikum der Physik
Universität Ulm

Versuch Raman-Spektroskopie

Andreas Birnesser
Andreas.Birnesser@wirtschaftsphysik.de

Sascha Wagner
Sascha.Wagner@wirtschaftsphysik.de

3. Mai 2002

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	1
---------------------------	---

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretische Grundlagen	3
1	Ramaneffekt	3
1.1	Klassische Theorie des Ramaneffektes	4
1.2	Quantenmechanische Theorie des Ramaneffektes	6
2	Der Polarisierbarkeitstensor	8
3	Depolarisationsgrad	9
4	Resonanz-Ramanspektroskopie	9
II	Versuchsbeschreibung	11
5	Geräte	12
5.1	Laser	12
5.2	Monochromator	13
5.3	Photomultiplier	15
5.4	Quantenphotometer	16
6	Versuchsdurchführung	16
6.1	Kalibrierung	16
6.2	Linienbreite	16
6.3	Wellenlänge des Lasers	17
6.4	Ramanstreuung	17
6.5	Temperaturabschätzung	17
III	Auswertung	18
7	Kalibrierung	18
7.1	Linienbreite	19
7.2	Wellenlänge des Lasers	21
8	Raman-Spektrum	21

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
9 Temperaturabschätzung	24

Teil I

Theoretische Grundlagen

1 Ramaneffekt

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 dann 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 der Ramanstreuung, speziell von der Anti-Stokes-Streuung bzw. der Stokes-Streuung.

Folgende Bedingungen müssen an die Strahlungsquelle gestellt werden:

- Hohe Intensität, da der Ramaneffekt bei geringen Intensitäten sehr schwach ist.
- Hohe Monochromasie, damit Stokes und Anti-Stokes-Linie eindeutig einer Frequenz zugeordnet werden können.
- Möglichst im sichtbaren Bereich. Strahlung im IR-Bereich führt zur Absorption durch Schwingungsübergänge, im UV-Bereich zur Absorption durch Elektronenübergänge.

1.1 Klassische Theorie des Ramaneffektes

Wird ein Molekül in ein elektrisches Feld gebracht, dann wird es bis zu einem gewissen Grad verzerrt, wobei die positiv geladenen Kerne im Feld zum negativen, die Elektronen zu positiven Pol hin gezogen werden. Diese räumliche Trennung der Ladungsschwerpunkte hat ein induziertes Dipolmoment im Molekül zur Folge, und man bezeichnet das Molekül als polarisiert. Die Größe des Dipolmomentes μ hängt sowohl von der Stärke des angelegten Feldes E als auch davon ab, wie leicht das Molekül verzerrt werden kann. Man kann dies in folgender Form ausdrücken:

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

Mit α als Polarisierbarkeit des Moleküls. Auf die Tensoreigenschaften der Polarisierbarkeit werden wir in einem der folgenden Kapitel genauer eingehen. Hier beschränken wir uns auf die vereinfachte Darstellung der Polarisierbarkeit als skalare Größe. Viele Moleküle sind aber auch schon alleine von ihrem chemischen Aufbau her polarisiert. Bei ihnen bewirkt das E-Feld dann eine Verstärkung bzw. Schwächung des Dipolmomentes.

Setzt man nun eine Probe einer Strahlung mit der Frequenz ν_0 aus, dann ändert sich das Feld, das die einzelnen Moleküle verspüren, nach folgender Gleichung:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

Das Dipolmoment errechnet sich nach Gleichung (1):

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3)$$

Ein auf diese Weise oszillierender Dipol emittiert Strahlung seiner eigenen Schwingungsfrequenz und man erhält mit Gleichung (3) die klassische Erklärung für die Rayleighstrahlung.

Die Intensität der abgestrahlten Strahlung hängt mit dem Dipolmoment folgendermaßen zusammen:

$$I = \frac{2}{3c^3} \ddot{\mu}^2 \quad (4)$$

$$= \frac{16\pi^4 \alpha^2 E_0^2}{3c^3} \nu_0^4 \quad (5)$$

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 als Taylorreihe entwickeln:

$$\alpha \approx \alpha_{q=0} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q \quad (6)$$

Dabei ist q die Koordinate der Oszillation und besitzt folgende Gleichung:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_M t$$

Die Eigenfrequenz des Moleküls wurde hierbei mit ν_M bezeichnet. Somit ergibt sich für die Polarisierbarkeit:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E \\ &= \left(\alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos 2\pi\nu_M t \right) E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_M)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_M)t] \end{aligned}$$

Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde hier der Index $q = 0$ an den relevanten Stellen weggelassen. Dabei beschreibt der erste Term die Rayleighstreuung, der zweite die sogenannte Anti-Stokes-Linie und der dritte die Stokes-Linie.

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 für die Stokes und Anti-Stokes-Linien. Das Experiment zeigt aber eindeutig, daß die Stokes-Linien eine 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 ganz verschwinden. Allerdings beobachtet man bei tiefen Temperaturen entgegen der Vermutung die Stokes-Linien. Dieser Effekt kann nur mit der Quantenmechanik gedeutet werden.

1.2 Quantenmechanische Theorie des Ramaneffektes

Die quantenmechanische Beschreibung des Ramaneffektes erfolgt hier mit Hilfe des Modells des harmonische Oszillators. Man bestrahlt die Probe mit monochromatischem Licht der Frequenz ν_0 . Daraus ergibt sich die Energie des einfallenden Photons zu $h\nu_0$. Die Moleküle sind also entweder in ihrem Grundzustand, d.h. sie besitzen keine zusätzliche Schwingungsenergie oder sie sind in einem angeregten Zustand. Man erhält, wenn man gezielt diese Schwingungen anregt, die sogenannten Schwingungsramanspektren.

Analog können Rotationen der Moleküle betrachtet werden. Auch dadurch entstehen diskrete Energiewerte, welche zu diskreten Energiezuständen führen. Man erhält hierbei die Rotationsramanspektren.

Die Verteilung der Moleküle auf die Zustände wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben, wobei bei einem harmonischen Oszillator nur Zustände zur Verfügung stehen, die um ein ganzzahliges Vielfaches der Schwingungsenergie $h\nu_0$ über dem Grundzustand liegen. Für die Anzahl N_m der Moleküle in einem Zustand, der um die Energie $m h\nu_0$ über dem Grundzustand liegt, gilt daher:

$$N_m = N_0 e^{-\frac{m h\nu_0}{kT}} \quad (7)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, m eine nicht negative ganze Zahl, T die absolute Temperatur und N_0 die Anzahl der Moleküle im Grundzustand. Aufgrund des exponentiellen Abfalls, genügt es, sich auf die beiden untersten Zustände zu beschränken, wobei festzustellen ist, daß im ersten angeregten Zustand wesentlich weniger Moleküle als im Grundzustand sind.

Folgende drei Ereignisse sind nun möglich:

- Ein Photon der Energie $h\nu'_0$ trifft auf ein Molekül. Das Molekül wird auf ein virtuelles Energieniveau angehoben und fällt unter Aussendung eines neuen Photons der Energie $h\nu'_0$ auf den ursprünglichen Zustand zurück. Es ergibt sich eine Streustrahlung der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung. Dies ist die sogenannte Rayleigh-Streuung.
- Ein Photon der Energie $h\nu'_0$ trifft auf ein Molekül. Das Molekül wird auf ein virtuelles Energieniveau angehoben und fällt unter Aussendung eines neuen Photons mit einer kleineren Energie als $h\nu'_0$ auf ein höheres Energieniveau als sein Ausgangsniveau zurück. Die Streustrahlung besitzt eine geringere Frequenz als die einfallende Strahlung. Dies ist die sogenannte Stokes-Streuung.

1 RAMANEFFEKT

- Ein Photon der Energie $h\nu'_0$ trifft auf ein Molekül in einem angeregten Zustand. Das Molekül wird auf ein virtuelles Energieniveau angehoben und fällt unter Aussendung eines neuen Photons mit einer höheren Energie als $h\nu'_0$ auf ein niedrigeres Energieniveau als sein Ausgangsniveau zurück. Die Streustrahlung besitzt eine höhere Frequenz als die einfallende Strahlung. Dies ist die sogenannte Anti-Stokes-Streuung.

Nachstehende Abbildung zeigt eine Darstellung der drei Effekte:

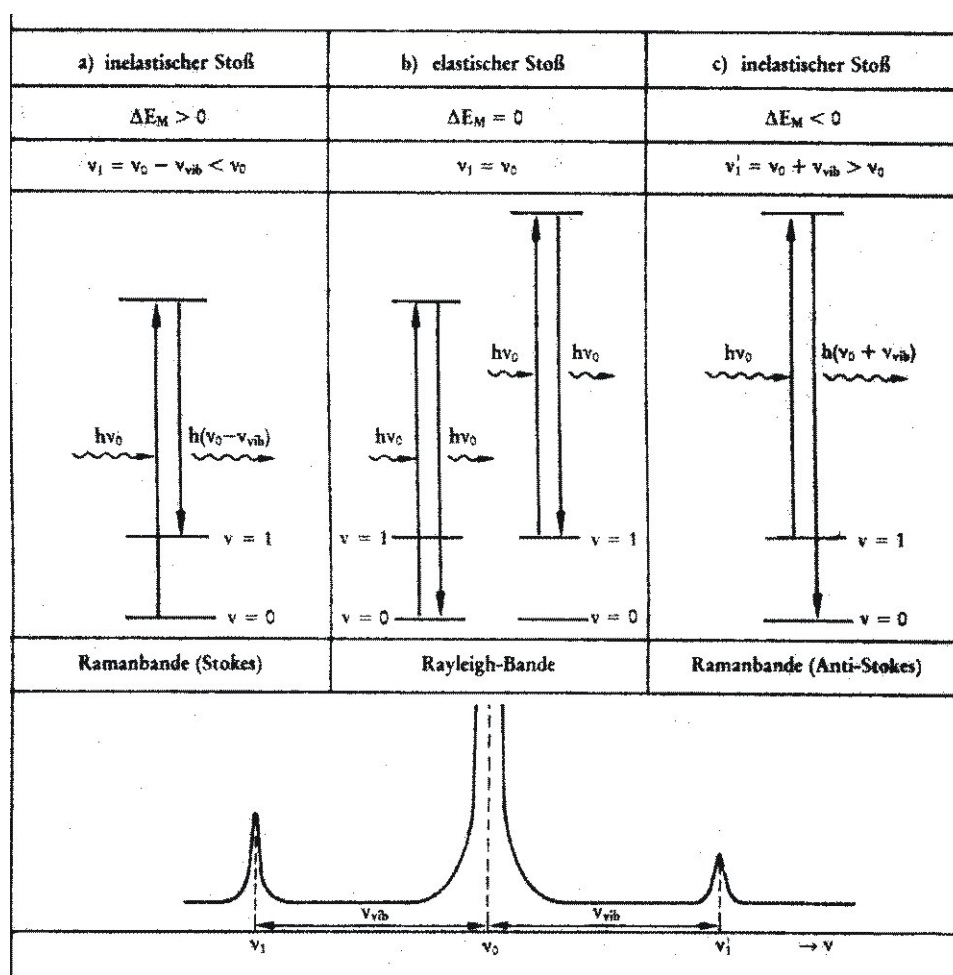


Abbildung 1: Schematische Darstellung der drei Effekte

2 Der Polarisierbarkeitstensor

Wie bereits oben angedeutet, wurde die Polarisierbarkeit bisher lediglich als skalare Größe betrachtet. Dies ist allerdings die Ausnahme. Es kann nicht allgemein angenommen werden, daß die Richtung des elektrischen Dipols mit der Richtung des eingestrahnten E-Feldes übereinstimmt. Dies gilt nur für isotrope Moleküle. Genauer muß die bereits eingeführte Beziehung zwischen Dipolmoment und elektrischem Feld folgendermaßen lauten:

$$\vec{\mu}(t) = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}(t) \quad (8)$$

Der Tensorcharakter der Polarisierbarkeit kommt dadurch zustande, daß im Allgemeinen

1. die Größe der Polarisierbarkeit von der Richtung abhängt, in der das E-Feld auf das Molekül trifft.
2. das induzierte Dipolmoment und der Vektor des elektrischen Feldes sich in Betrag und Richtung unterscheiden.

Der Polarisierbarkeitstensor 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 nichtaktive Moleküle vernachlässigt werden. Deshalb ist der Polarisierbarkeitstensor für diese Moleküle immer symmetrisch und wir können ihn auf Hauptachsenform transformieren, so daß sich folgende Formel ergibt:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (9)$$

Die Hauptachsentransformation bewirkt, daß das Koordinatensystem so gedreht wird, daß die neuen Achsen auf den Hauptachsen des Polarisationsellipsoids zu liegen kommen. Das Polarisationsellipsoid läßt sich aus dem Polarisierbarkeitstensor folgendermaßen ableiten. Die Gleichung der potentiellen Energie ist:

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \vec{E} \quad (10)$$

3 DEPolarisationsgrad

9

Mit der konstanten Energie K und den zwei vorhergehenden Gleichungen ergibt sich die potentielle Energie zu:

$$K = \alpha_{xx}E_xE_x + \alpha_{yy}E_yE_y + \alpha_{zz}E_zE_z \quad (11)$$

Daraus erhält man nach einigen Umformungen die Gleichung eines Ellipsoids:

$$\frac{E_x^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{xx}}}\right)} + \frac{E_y^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{yy}}}\right)} + \frac{E_z^2}{\left(\sqrt{\frac{K}{\alpha_{zz}}}\right)} = 1 \quad (12)$$

mit den Hauptachsen:

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

3 Depolarisationsgrad

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

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (13)$$

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

4 **Resonanz-Ramanspektroskopie**

Eine Modifikation der eigentlichen Raman-Methode verwendet Strahlung, deren Frequenz beinahe der Frequenz eines elektronischen Übergangs in der Probe entspricht. Dieses Verfahren wird als Resonanz-Ramanspektroskopie bezeichnet. Sie liefert eine sehr viel größere Intensität der gestreuten Strahlung und ein wesentlich einfacheres Spektrum, da nur wenige Schwingungen zur Streuung beitragen.

Teil II

Versuchsbeschreibung

Das folgende Bild zeigt den Versuchsaufbau.

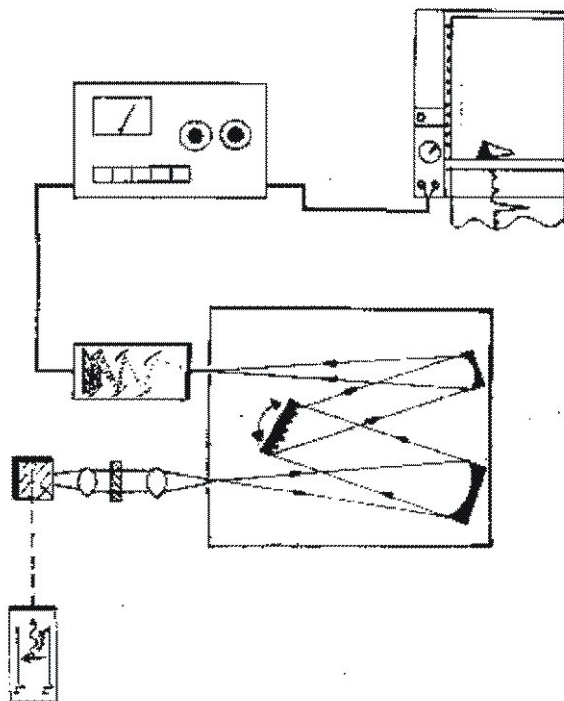


Abbildung 2: Versuchsaufbau

Das 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 gestreute Licht wird nun wiederum über ein Linsensystem auf den Eingangsspalt des Monochromators projiziert. Zu bemerken ist, daß der Eingangs- und Ausgangsspalt in ihrer Öffnungsweite gekoppelt waren und somit immer identische Spaltbreite hatten. Am Ausgangsspalt des Monochromators tritt nun, abgesehen von einem gewissen Streulicht, nur das Licht eines kleinen Frequenzbereiches aus. Dessen Intensität wird über den Photomultiplier gemessen. Das Signal des Photomultipliers wird in den Quantenphotometer geleitet, welcher einen Mittelwert der Signale des Photomultipliers über ein gewisses Zeitintervall bildet. Das Ausgangssignal des Quantenphotometers ist daher der Intensität des durch den Monochromator separierten Lichts proportional und wird auf einen y-t-Schreiber geleitet.

5 Geräte

5.1 Laser

Der prinzipielle Aufbau eines Lasers sieht folgendermaßen aus:

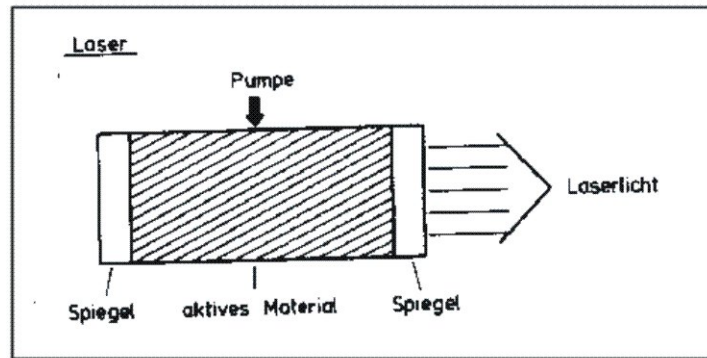


Abbildung 3: Aufbau eines Lasers

Laser steht für: Light amplification by stimulated emission of radiation. Der Laser ist aus der heutigen Technik nicht mehr wegzudenken.

Seine besonderen Eigenschaften sind:

- Stark gebündeltes paralleles Licht
- Monochromatisch auch über die Zeit
- Kohärentes Licht über eine lange Zeit
- Sehr hohe Intensität

Im aktiven Material des Lasers befinden sich die Mehrzahl der Atome im angeregten Zustand. Dies ist die Bedingung für die Funktion eines Lasers. Hierzu muß allerdings von außen Energie aufgewendet werden. Fällt nun eines dieser angeregten Atome in den Grundzustand, so wird ein Photon abgestrahlt. Trifft dieses Photon auf ein anders angeregtes Atom, so kann dieses dadurch ebenfalls zur Emission stimuliert werden. Dieses neu emittierte Photon hat dann nicht nur dieselbe Energie des ersten Photons, sondern auch dieselbe Phase. Finden nun viele solcher Ereignisse statt, erhält man Licht einer Frequenz, das zudem noch kohärent ist. Im Laser wird dieser Effekt zum einen dadurch verstärkt, daß die in den Grundzustand gefallenen Atome durch die Pumpe wieder in den angeregten Zustand gebracht werden und zum anderen wird das emittierte Licht zwischen den Spiegeln sehr oft reflektiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit der stimulierten Emission stark ansteigt. Somit kommt es zur Photonenlawine. Das charakteristische monochromatische Licht des Lasers ist durch die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand festgelegt und ist daher materialabhängig. Im Versuch benutzten wir einen frequenzverdoppelten Neodym-YAG-Laser.

5.2 Monochromator

Mittels einer Optik vor dem Eingangsspalt des Monochromators wurde das ankommende Laserlicht in den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Nach dem Passieren des Eingangsspalt des Monochromators weitet sich das Strahlenbündel auf und trifft auf einen Hohlspiegel, dessen Brennweite dem Abstand zwischen Spiegel und Eingangsspalt entspricht. Die Lichtstrahlen laufen deshalb parallel weiter und treffen auf ein drehbar gelagertes Gitter. Dieses Gitter ist im folgenden Bild veranschaulicht.

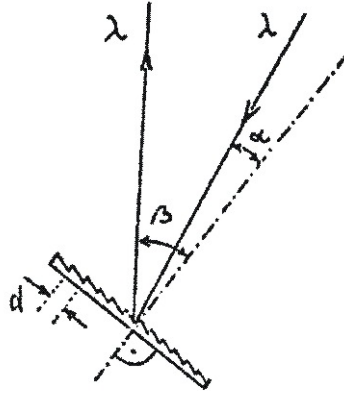


Abbildung 4: Das Monochromatorgitter

Es gilt die Gitterformel:

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (14)$$

Beim Gitter findet also die Trennung der verschiedenen Frequenzen des Lichtes statt. Wie stark die einzelnen Strahlen abgelenkt werden hängt natürlich vom Einfallswinkel des Lichtes auf das Gitter und von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. Durch das Verdrehen des Gitters kann man jetzt 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 das Bild des Eingangspaltes.

Sehr wichtig für die Intensität ist die Breite der beiden Spalte. 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.

Anzumerken ist an dieser Stelle auch, daß das Licht, welches nicht auf den zweiten Hohlspiegel fällt, zu einem großen Anteil von den Monochromatorwänden absorbiert wird. Allerdings trifft auch ein Teil dieses Lichts auf den Spalt und wird vom Detektor als Hintergrundrauschen aufgenommen.

5.3 Photomultiplier

Photomultiplier wandeln schwache Lichtsignale (z.B. Photonen eines schwachen Lichtblitzes) in einen nachweisbaren elektrischen Impuls um. Das Gerät besteht aus mehreren Teilen, die in folgender Abbildung zu erkennen sind:

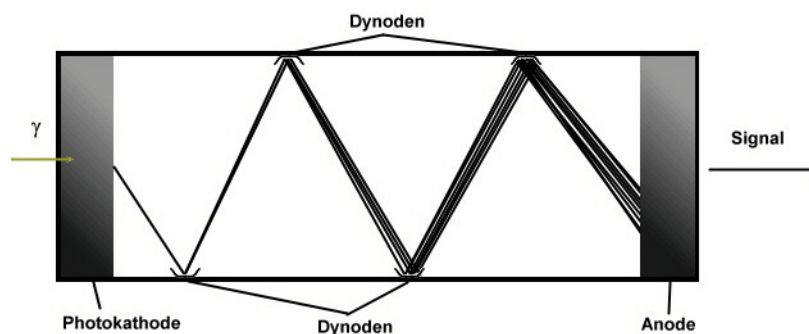


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers

Auf ein schmales Eintrittsfenster folgt eine Photokathode. Diese besteht aus einem Material, das nur schwach gebundene Valenzelektronen (Austrittsarbeit wenige eV) besitzt, so dass es einen großen Wirkungsquerschnitt für die Umwandlung von Photonen in Elektronen mittels Photoeffekt besitzt. Fast jedes einfallende Photon erzeugt somit ein Elektron. Hinter der Kathode sind eine Reihe sogenannter Dynoden aus einem Material mit kleiner Austrittsarbeit angebracht, wobei das Potential von Dynode zu Dynode um ca. 100 - 200 V ansteigt. Jede Dynode beschleunigt die erzeugten Elektronen bis zur nächsten und fügt durch Sekundäremission ein Vielfaches an weiteren Elektronen hinzu. In einem Photomultiplier befinden sich zwischen 6 bis 14 solcher Dynodenstufen, wodurch eine Verstärkung des Eingangssignals von etwa 10^4 bis 10^7 erreicht wird. Das Endsignal ist somit ein gut messbarer Rechteckimpuls und bis auf statistische Schwankungen proportional zum Eingangssignal.

5.4 Quantenphotometer

Das Ausgangssignal des Photomultipliers beschreibt jeweils das Auftreffen eines Photons auf die Photodiode. Da im Versuch die Intensität entscheidend ist, wird im Quantenphotometer das zeitliche Mittel an auftreffenden Photonen in einem kleinen Zeitintervall ermittelt. Diese wird durch ein RC-Glied realisiert, dessen Zeitkonstante $\tau = RC$ in Beziehung zum Zeitintervall steht, über das gemittelt wird. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß für kleine τ die Rauschunterdrückung gering, und für große τ sehr stark ist. Im Versuch muß nun das richtige Maß zwischen Monochromatorgeschwindigkeit und Zeitkonstante τ gefunden werden. Je schneller der Spiegel des Monochromators gedreht wird, desto geringer muß die Rauschunterdrückung sein, da bei zu hoher Rauschunterdrückung die Peaks nicht eindeutig zu erkennen sind. Zudem ist am Quantenphotometer die Maximalgröße des relativen Fehlers einzustellen.

6 Versuchsdurchführung

6.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Monochromators strahlten wir mit einer Quecksilberdampfampe in den Eingang des Monochromators. Dann ließen wir das Gitter über einen gewissen Bereich motorgesteuert drehen und zeichneten mit dem y-t-Schreiber während dieser Zeit die Intensitäten der verschiedenen Frequenzen auf. Zu jedem Peak des Quecksilberspektrums ermittelten wir die Monochromatoreinstellung und dann anhand der Literaturwerte die zugehörige Frequenz.

6.2 Linienbreite

Wie schon oben erwähnt, war die Spaltbreite von Ein- und Ausgang variabel. Je kleiner nun die Öffnung ist, desto kleiner ist der aus dem Monochromator austretende Frequenzbereich. Diese verbesserte Auflösung geht allerdings auf Kosten der Intensität und wird ab einem gewissen Punkt von Beugungseffekten zunichte gemacht. Das optimale Auflösungsvermögen zu finden war das Ziel dieses Versuches. Wir fuhren dazu den Bereich einer Spektrallinie des Quecksilbers mit verschiedenen Spaltöffnungen ab.

6.3 Wellenlänge des Lasers

Da beim Ramaneffekt immer nur die Differenz zum gestreuten Licht ausschlaggebend ist, mußten wir dies gesondert untersuchen. Hierzu bestimmten wir die Wellenlänge des durch Rayleighstreuung detektierten Lichtes. Dessen Intensität ist um ein Vielfaches höher als das der Ramanstreuung.

6.4 Ramanstreuung

Im letzten Versuchsteil benutzten wir nun den zu Beginn beschriebenen Versuchsaufbau. Wir hatten 3 verschiedene Proben von denen wir jeweils die Stokes und Anti-Stokes-Peaks untersuchten. Hierzu ließen wir, ausgehend vom Rayleigh-Peak, das Gitter des Monochromators motorgesteuert in beide Richtungen drehen.

Anschließend fuhren wir bei allen Proben den Bereich der Stokes-Linien noch einmal ab. Dieses mal allerdings mit einem Polarisationsfilter vor dem Eingangsspalt, so daß nur das horizontal oder das vertikal polarisierte Licht detektiert wurde. Hier bestimmten wir dann die Intensität der einzelnen Peaks, womit sich dann der Depolarisationsgrad berechnen läßt.

6.5 Temperaturabschätzung

Mit Hilfe der Boltzmannverteilung

$$N_m = N_0 e^{-\frac{m h \nu_0}{k T}} \quad (15)$$

und der dadurch beschriebenen Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände bei der Temperatur T, läßt sich eine Aussage über die Intensitäten von Stokes- und Antistokeslinien bei der Temperatur T machen. Wir werden nun umgekehrt, anhand der unterschiedlichen Intensitäten, überprüfen, ob bei uns dies größenordnungsmäßig zutrifft.

In der Boltzmannverteilung entspricht das Verhältnis $\frac{N_m}{N_0}$ dem der Intensität der Antistokeslinie zur Intensität der Stokeslinie.

Teil III

Auswertung

7 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Monochromators benutzten wir, wie in der Versuchsbeschreibung schon beschrieben, eine Quecksilberdampfampe. Die Peaks bestimmten wir jeweils am Monochromator mit der größtmöglichen Genauigkeit, in dem wir die Peaks des y-t-Schreibers noch einmal gesondert untersuchten. Durch Vergleich mit den Literaturwerten für das Quecksilberspektrum erhielten wir folgende Werte:

Monochromatorwert	Wellenlänge λ in Angström
7806,5	4046,56
7860,0	4077,83
8313,0	4347,49
8332,0	4358,33
10181,5	5460,74
10698,0	5769,60
10733,0	5790,66

Diese Werte im Diagramm aufgetragen ergeben das auf der nächsten Seite aufgeführte Schaubild:

Die Steigung der Geraden beträgt: 0,5961 Angström/Monochromatorwert. Für einen theoretischen Monochromatorwert von Null ergibt sich ein Wert für die Wellenlänge von -607,38 Angström. Im gesamten Versuch blieben wir aber in einem Bereich von 7.000 bis 11.000 Monochromatoreinheiten. Die gemessenen Werte liegen alle mit einer großen Genauigkeit auf der Geraden, weshalb im weiteren nicht anzunehmen ist, daß durch den Monochromator ein Fehler in die Messungen kommt.

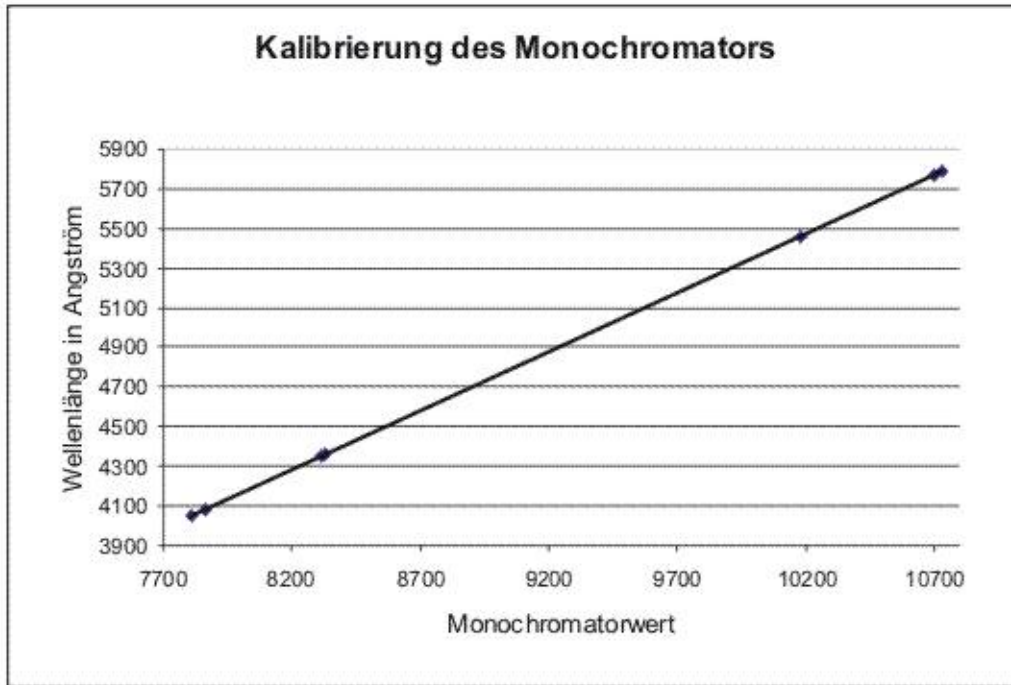


Abbildung 6: Kalibrierung des Monochromators

7.1 Linienbreite

Zur Bestimmung der minimalen Linienbreite analysierten wir einen Peak der Quecksilberdampfampe bei verschiedenen Spaltöffnungen des Monochromators. Als Linienbreite bestimmten wir die Breite des Peaks auf halber Höhe. Dabei bekamen wir folgende Daten:

7 KALIBRIERUNG

20

linear range	Spaltbreite [μm]	Linienbr. [mm]	Ges.br. [mm]	Ges.br. [Einh]	Linienbr. [Einh]
1 K	20	21,5	109	9,1	1,79
3 K	30	13,5	93	8	1,16
10 K	45	13	100	8,2	1,07
30 K	60	14	85,5	7,2	1,18
30 K	75	15	91	7,8	1,29
0,1 M	100	20,5	92,5	8	1,77
0,1 M	150	30	108,5	9	2,49
0,1 M	200	37	110	9	3,03
1 M	1000	201	396	29,4	14,92

Diese Werte für die Linienbreite in Abhängigkeit der Spaltbreite in μm aufgetragen ergibt folgendes Diagramm:

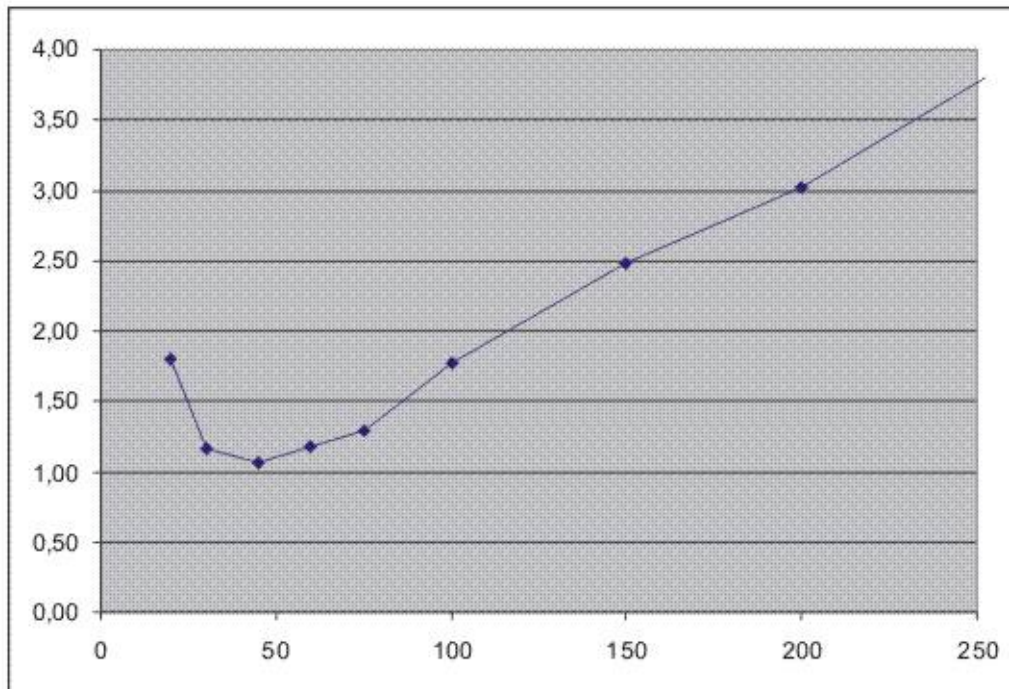


Abbildung 7: Linienbreite in Abhängigkeit der Spaltbreite

Wir haben hier den Wert für die Spaltbreite $1000 \mu\text{m}$ abgeschnitten, da durch ihn nur eine lange Gerade entsteht, sich an dieser aber nichts wesentliches erkennen läßt. Aus den Werten läßt sich ablesen, daß die beste Auflösung bei einer Spaltbreite von ca. $45 \mu\text{m}$ zu erreichen ist. Bei kleineren Spaltbreiten machen sich dann Beugungseffekte deutlich bemerkbar.

7.2 Wellenlänge des Lasers

Zur Bestimmung des Ramaneffektes benötigen wir zunächst die Wellenlänge des einfallenden Laserlichtes. Dies untersuchten wir anhand der Rayleighstrahlung des Lasers. Hierbei erhielten wir folgende Werte:

Monochromatoreinheiten	Wellenlänge in Angström	Frequenz in 10^{12} Hz
9948,0	5322,6	563,63
9946,5	5321,7	563,73

Zu bemerken ist, daß der erste dieser zwei Peaks um einiges höher war als der zweite Peak. Für die weitere Auswertung haben wir den Mittelwert der beiden Werte als Referenzwert für die Laserfrequenz benutzt. Dieser liegt bei: $563,68 \cdot 10^{12}$ Hz.

8 Raman-Spektrum

In diesem Versuchsteil mußten wir, anhand des Raman-Spektrums, die jeweilige Substanz der Probe und den zugehörigen Depolarisationsgrad bestimmen. Laut Versuchsbeschreibung stehen folgende 4 Substanzen zur Auswahl: Benzol (C_6H_6), Cyclohexan (C_6H_{12}), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Chloroform ($CHCl_3$). In den folgenden Tabellen geben wir die Werte der Stokes-Linien und der Anti-Stokeslinien sowie die entsprechenden Literaturwerte der Stoffe an.

8 RAMAN-SPEKTRUM

22

Probe 2 : C_6H_6

ν Theorie [cm^{-1}]	ν Versuch [cm^{-1}] Stokeslinie	Fehler	ν Versuch [cm^{-1}] Anti-Stokeslinie	Fehler
605,6	606,78	0,19%	-606,64	0,17 %
848,9	845,60	-0,39%	-	-
991,6	991,43	-0,02%	-990,85	-0,08 %
1178,0	1174,38	-0,31%	-	-
1584,8	1583,59	-0,08%	-	-

Probe 3 : CCl_4

ν Theorie [cm^{-1}]	ν Versuch [cm^{-1}] Stokeslinie	Fehler	ν Versuch [cm^{-1}] Anti-Stokeslinie	Fehler
217,9	218,71	0,37%	-214,44	-1,59 %
314,0	312,79	-0,38%	-313,99	0,00 %
458,4	459,36	0,21%	-459,76	0,30 %
461,5	477,37	3,44%	-	-
-	537,14	-	-	-
762,0	764,63	0,34%	-	-
790,5	789,77	-0,09%	-	-
-	912,53	-	-	-
-	1058,02	-	-	-

Wir vermuten, daß die Peaks, zu denen wir keinen Literaturwert gefunden haben, vom eingeschalteten Licht kam.

Probe 4 : C_6H_{12}

ν Theorie [cm^{-1}]	ν Versuch [cm^{-1}] Stokeslinie	Fehler	ν Versuch [cm^{-1}] Anti-Stokeslinie	Fehler
802	799,81	-0,27%	-798,92	-0,38%
1030	1026,48	-0,34%	-	-
1157	1153,83	-0,27%	-	-
1267	1265,47	-0,12%	-	-
1446	1437,66	-0,58%	-	-

Die Werte stimmen für alle Proben recht gut mit den Literaturwerten überein.

Der letzte Teil des Versuchs lag nun in der Bestimmung des Depolarisationsgrades. Bei den nicht bestimmbaren Werten konnten wir in einer der beiden Einstellungen keinen erkennbaren Peak feststellen. Die Peaks bestimmten wir jeweils im Bereich der Stockes-Linien mit horizontal und vertikal polarisiertem Streulicht.

Probe 2

ν Versuch in cm^{-1}	Depolarisationsgrad
606,78	0,283
845,60	-
991,43	0,011
1174,38	0,267
1583,59	0,205
1607,69	-

Probe 3

ν Versuch in cm^{-1}	Depolarisationsgrad
218,71	0,295
312,79	0,300
353,57	-
459,36	-
477,37	-
764,63	0,158
789,77	-

Probe 4

ν Versuch in cm^{-1}	Depolarisationsgrad
475,77	-
428,01	-
799,81	0,024
1026,48	0,295
1153,83	-
1265,47	0,231
1437,66	0,218

9 Temperaturabschätzung

Die Formel für die Temperatur ist:

$$T = - \frac{h\Delta\nu}{k_B \ln \left(\frac{I_{AS}}{I_S} \right)} \quad (16)$$

Probe 2

$\Delta\nu$ in $10^{12} Hz$	I_S	I_{AS}	Temperatur in K
18,20	35,5	6,5	515
29,74	471	18	437

Probe 3

$\Delta\nu$ in $10^{12} Hz$	I_S	I_{AS}	Temperatur in K
6,56	112	60	505
9,38	131	50	468
13,78	178	43	466

Probe 4

$\Delta\nu$ in $10^{12} Hz$	I_S	I_{AS}	Temperatur in K
23,99	91	6,3	431

Die Temperatur der Proben lag wohl zwischen 290 und 320 Kelvin. Zu beachten ist, daß die Probe mit der Versuchsdauer vom Laser aufgeheizt wurde und somit die Stokeslinien immer bei einer niedrigeren Temperatur abgefahren wurden, als die Antistokeslinien, die wir immer später gemessen haben. Insgesamt sind die Temperaturen um 150 bis 200 K zu hoch.

Literatur

- [1] Optik, Max Born, Springer-Verlag 1972
- [2] Physikalische Chemie, Peter W. Atkins, WILEY-VCH 2001
- [3] Molekülspektroskopie, C.N.Bannwell / W.M.McCash, Oldenburg 1999
- [4] Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, B. Schrader, WILEY-VCH 1989
- [5] Molecular Spectra and Molecular Structure, Herzberg, VNR 1945
- [6] Versuchsbeschreibung und Theorie vom Versuchsbetreuer