

A u f b a u
e i n e r R a m a n a p p a r a t u r
f ü r d a s
F o r t g e s c h r i t t e n e n p r a k t i k u m

ZULASSUNGSSARBEIT
zur Wissenschaftlichen Prüfung
für das Lehramt an Gymnasien

vorgelegt von
Johann-Peter Elbe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Aufgabe	1
A I Einleitung	2
II Aufbau der Ramanapparatur	
1) Spektrograph	5
2) Lichtquelle	7
3) Ramanrohr	8
4) Ramanlampe	8
5) Filter	9
6) Ausleuchtung des Spektrographen	10
7) Photographische Aufnahme	12
III Auswertung der Aufnahmen	
1) Bestimmung der Wellenzahlen	14
2) Zuordnung der Ramanlinien	18
IV Messungen	
1) Untersuchte Substanzen	20
2) Ergebnisse	25
B He-Ne-Laser	
1) Aufbau des Lasers	29
2) Justierung	31
C Zusammenfassung	34
D Anhang	35
Literaturverzeichnis	38

Aufgabe

Ziel dieser Arbeit war es, die von H. Klein als Diplomarbeit (1) gebaute Apparatur zur Untersuchung des Ramaneffektes in Verbindung mit einem neuen He-Ne-Laser in den Räumen des Fortgeschrittenenpraktikums aufzubauen und zu erproben.

Nach Aufbau des Lasers traten bei der Beschaffung der nötigen Fotoplatten Schwierigkeiten auf. Diese Schwierigkeiten und die in Teil B aufgeführten Überlegungen führten dazu, daß auf die Verwendung des Lasers bei diesem Versuch verzichtet wurde.

A I Einleitung

Läßt man in eine durchsichtige Substanz eine monochromatische Strahlung der Frequenz ν_0 einfallen, so findet man im Streuspektrum neben der unveränderten Frequenz ν_0 mit geringerer Intensität auch Strahlung niederer und höherer Frequenz. Das Auftreten der Streustrahlung mit veränderter Frequenz bezeichnet man als Ramaneffekt.

Die Frequenzverschiebung ist unabhängig von der eingestrahlten Frequenz und der Beobachtungsrichtung, aber abhängig von der molekularen Struktur der streuenden Substanz. Die sichtbare Streustrahlung wird durch die im ultraroten Spektralbereich liegenden Eigenfrequenzen des Moleküls moduliert. Man hat daher durch das Ramanspektrum eine bequeme Möglichkeit zur Ermittlung der Rotations- und Schwingungsspektren der Moleküle.

Rotationslinien können nur mit hochauflösenden Apparaturen an Substanzen im gasförmigen Zustand beobachtet werden. Da die Intensität der Ramanstreuung der Dichte der Substanz proportional ist, sind die experimentellen Anforderungen für einen Praktikumsversuch zu hoch. Untersucht wird der Schwingungsramaneffekt an Flüssigkeiten, bei dem die Rotationen des Moleküls lediglich zur Verbreiterung der Linien führen.

Quantenmechanisch entspricht der Frequenzmodulation ein Zweiquantenprozeß mit einem Übergang zwischen zwei Molekülschwingungsniveaus über ein virtuelles Niveau (Abb. 1).

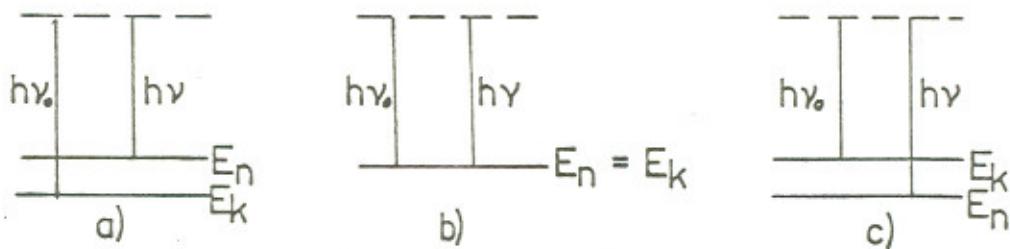


Abb. 1: Übergänge zwischen reellen und virtuellen Niveaus (E_k = Anfangszustand E_n = Endzustand)

Dabei unterscheidet man die Fälle:

- a) $E_n > E_k$ Stokessche Streuung
- b) $E_n = E_k$ Rayleigh-Streuung
- c) $E_n < E_k$ Anti-Stokessche Streuung

Nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz befinden sich stets weniger Moleküle im angeregten als im Grundzustand. Daher kann man unmittelbar schließen, daß die Intensität der anti-Stokesschen Linien geringer sein muß als die der Stokesschen. Zudem kann man bei c) nur bei den niederen Ramanfrequenzen Übergänge in genügender Zahl, d.h. Linien mit registrierbarer Intensität, erwarten.

Um den aus dem Ramanspektrum erhaltenen Eigenfrequenzen die entsprechenden Eigenschwingungen des Moleküls zuordnen zu können, müssen Intensität und Polarisation der Linien untersucht werden. Theoretisch sind diese Größen nur berechenbar, wenn die Energiedifferenzen und die Eigenfunktionen zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt sind. Wegen der Kompliziertheit des Energieschemas mehratomiger Moleküle ist diese Berechnung praktisch nicht durchführbar.

Die von Placzek (8) entwickelte Polarisierbarkeitstheorie erlaubt es unter bestimmten Bedingungen, die Intensitäten der Ramanlinien und die Auswahlregeln zu erhalten, ohne die Energiedifferenzen genau zu kennen.

Die Voraussetzungen der Theorie sind:

$$1) \gamma_e - \gamma_o \gg |\gamma_{nk}| \quad \text{wobei } \begin{aligned} \gamma_o &= \text{Erregerfrequenz} \\ \gamma_e &= \text{Elektronenübergangsfrequenz} \\ \gamma_{nk} &= \text{Kernfrequenz des Überganges} \\ &E_k \rightarrow E_n \end{aligned}$$

d.h. die Erregerfrequenz muß genügend weit von den Absorptionsstellen entfernt sein.

$$2) \gamma_o \gg |\gamma_{nk}| \quad \text{d.h. die Erregerfrequenz muß groß gegen die Kernfrequenz sein.}$$

Diese Voraussetzungen sind normalerweise erfüllt, da

$$\gamma_{nk} \leq 4 \text{ 400 cm}^{-1}$$

$$\gamma_0 \approx 17 \text{ 000} - 25 \text{ 000 cm}^{-1} \text{ bei sichtbarem Licht}$$

γ_e bei durchsichtigen Substanzen im fernen UV liegt.

Ausgehend von der Annahme, daß durch das elektrische Feld \mathcal{E} der einfallenden Lichtwelle ein periodisch sich änderndes elektrisches Moment \mathfrak{M} induziert wird,

$$\mathfrak{M} = \alpha \mathcal{E} \quad (\alpha = \text{Polarisierbarkeitstensor})$$

das die Ursache für die Streustrahlung ist, ergibt die Theorie für die Intensität im Raumwinkel 4π bei einseitiger Einstrahlung beliebig polarisierten Lichtes:

Stokessche Strahlung:

Einführung in Ramanpektroskopie S.62

$$I(\gamma_0 - \gamma_j) = C(\gamma_0 - \gamma_j)^4 g_j \frac{1}{\gamma_j} I_0 (3 \alpha_{1j}^2 + \frac{2}{3} \gamma_{1j}^2) (1 - e^{\frac{h\gamma_j}{kT}})^{-1}$$

Brandmüller Moret Anti-Stokessche Strahlung:

$$I(\gamma_0 + \gamma_j) = C(\gamma_0 + \gamma_j)^4 g_j \frac{1}{\gamma_j} I_0 (3 \alpha_{1j}^2 + \frac{2}{3} \gamma_{1j}^2) (e^{\frac{h\gamma_j}{kT}} - 1)^{-1}$$

$$\alpha_{1j} = \frac{1}{3} \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial q_j} \right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial q_j} \right)_0 + \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial q_j} \right)_0 \right\}$$

$$\gamma_{1j}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial q_j} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial q_j} \right)_0 \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial q_j} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial q_j} \right)_0 \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial q_j} \right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial q_j} \right)_0 \right]^2 \right\}$$

C - Konstante

γ_0 - Erregerfrequenz

I_0 - Intensität der einfallenden Strahlung

γ_j - Schwingungsfrequenz bei Änderung der Schwingungsquantenzahlen um ± 1

ξ_j - Entartungsgrad des angeregten Schwingungszustandes

α_{1j} - Mittelwert } der ersten Ableitung des auf Hauptachsen
 γ_{1j} - Anisotropie } transformierten Polarisierbarkeitstensors
nach der Normalkoordinate q_j der entsprechenden Schwingung

k - Boltzmannkonstante

T - Absolute Temperatur der Substanz

II Aufbau der Ramanapparatur

Eine Ramanapparatur besteht im allgemeinen aus einer monochromatischen oder zumindest diskontinuierlichen Lichtquelle, die ein in der Kollimatorachse liegendes Glasrohr, das die zu untersuchende Substanz enthält, möglichst stark und senkrecht zur Achse beleuchtet. Das von der Substanz seitwärts gestreute Licht gelangt direkt oder durch eine Abbildung in den Spektrographen und wird nach Zerlegung durch das Prisma registriert. Durch Filter zwischen Lichtquelle und Substanz können störende Frequenzgebiete des Erregerlichtes geschwächt werden.

Den schematischen Aufbau der vorliegenden Apparatur zeigt Abb. 2. In der Folge werden die einzelnen Teile der Apparatur beschrieben.

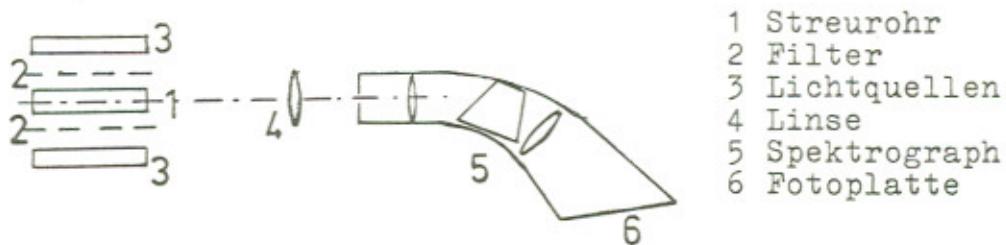


Abb. 2: Schematischer Aufbau der Apparatur

1) Spektrograph

Der Einprismenspektrograph 105 G der Firma Fuess ist ein Glasspektrograph, der nicht speziell für Raman-spektroskopie gebaut ist.

Das Rutherford-Prisma hat eine Basislänge von 170 mm und eine Höhe von 60 mm. Das Kollimatorobjektiv hat einen Durchmesser $d_1 = 60$ mm und eine Brennweite $f_1 = 330$ mm. Die entsprechenden Werte für die Kameralinse betragen $d_2 = 80$ mm und $f_2 = 830$ mm. Damit ergibt sich eine relative Öffnung ($L = f_2:d_2$) von 1:10,4, deren Quadrat der Lichtstärke proportional ist. Der Spektralbereich reicht bei einer Spektrenlänge von 220 mm von 3500-7000 Å. Das Plattenformat der Kamera beträgt 6 x 24 cm.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Leistung des Gerätes in den verschiedenen Wellenlängenbereichen. Eine genaue Dispersionskurve befindet sich im Anhang.

λ	$dn/d\lambda$	$\lambda/d\lambda$	$\Delta\lambda$	D
4 000	3 000	51 000	0,08	8,3
4 500	2 250	38 250	0,12	15,0
5 000	1 500	25 500	0,20	22,6
6 000	800	13 600	0,44	39,2

λ - Wellenlänge (\AA)

$\frac{dn}{d\lambda}$ - Materialdispersion für Flintglas

$\frac{\lambda}{d\lambda}$ - theoretisch berechnetes Auflösungsvermögen

$\Delta\lambda$ - kleinste auflösbare Wellenlängendifferenz

D - lineare Dispersion ($\text{\AA}/\text{mm}$)

Tabelle 1: Eigenschaften des Spektrographen

Die Spaltbreite kann mit einer Mikrometerschraube auf 1μ genau eingestellt werden. Die förderliche Spaltbreite beträgt 4μ . Ein engerer Spalt erhöht die Auflösung nur unwesentlich, verringert aber die Lichtstärke erheblich, während bei größerer Spaltbreite die Auflösung abnimmt, die Linienhelligkeit aber konstant bleibt. Für die Ramanaufnahmen wurde eine Spaltbreite von 20μ gewählt. Aus dieser Spaltbreite resultieren auf der Platte Wellenzahldifferenzen von ungefähr $1,2 \text{ cm}^{-1}$ im violetten bis $2,5 \text{ cm}^{-1}$ im gelben Spektralbereich. Da die Ramanlinien aber mindestens eine Breite von 4 cm^{-1} haben, wird das Auflösungsvermögen für diese Untersuchungen nicht verringert. Die Spalthöhe betrug 4 mm, da bei größeren Spalthöhen die Linien auf der Platte leicht gekrümmmt sind und das Ausmessen daher erschwert wird.

2) Lichtquelle

Als Lichtquelle dienen zwei Hg-Brenner Q 700 (Firma Quarzlampengesellschaft Hanau), die das bekannte Spektrum einer Quecksilberhochdrucklampe aussenden. Die Betriebsdaten sind: 110 V Wechselspannung

ca 12,5 A Strom bei Zündung und
5 A im eingebrennten Zustand.

Die Gesamtlänge beträgt 35 cm, wovon 17 cm auf das Leuchtrohr entfallen. Das von den Brennern ausgesandte Hg-Spektrum ist, soweit es benötigt wird, in Tabelle 2 aufgeführt.

Bez.	Frequenz (cm ⁻¹)	Int.	Bez.	Frequenz (cm ⁻¹)	Int.
q	27 388	100		20 154	5
p	27 353	50		20 065	1
o	27 293	40		19 890	2
m	25 592	20		19 812	2
l	25 098	10		19 593	1
k	24 705	100		19 513	3
i	24 516	30		19 452	1
h	24 335	5		18 799	3
	24 149	2		18 665	4
	23 177	2		18 627	3
g	23 039	20		18 568	2
	23 016	2 ⁺		18 495	2
f	22 995	40	c	18 308	100
e	22 938	100		18 012	2
	20 897	1		17 609	4
	20 742	1	b	17 328	40
	20 442	2	a	17 265	20
d	20 336	15	+	eigene Schätzung	

Tabelle 2: Frequenzen des Hg-Spektrums

Außer den in der Tabelle aufgeführten Linien wurden bei 22 774 cm⁻¹ und 22 795 cm⁻¹ Linien gefunden, die in (2) ebenfalls erwähnt werden, deren Ursprung jedoch unbekannt ist.

Die intensivsten Linien sind in der üblichen Weise (2) mit Buchstaben bezeichnet. Die angegebenen relativen Intensitätswerte dienen nur als Anhaltspunkte. Die in dieser Arbeit zur Anregung benutzten Linien sind unterstrichen. Da die schwachen Hg-Linien durch Rayleigh-Streuung ebenfalls auf den Ramanaufnahmen zu finden sind, ist ihre Kenntnis zur Vermeidung von Verwechslungen mit Ramanlinien notwendig.

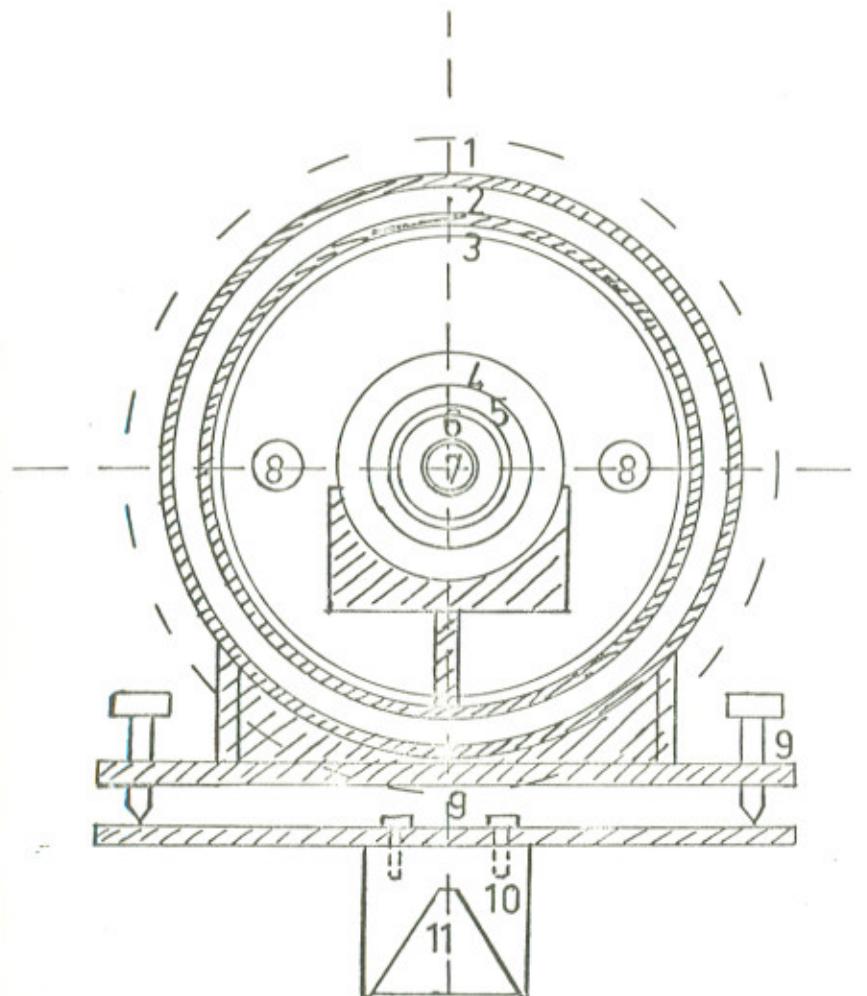
3) Ramanrohr

Das Streurohr (Firma Steinheil) für die zu untersuchenden Flüssigkeiten hat eine Länge von 18 cm und eine lichte Weite von $h = 1$ cm. Das dem Spektrographen zugewandte Ende ist mit einem Planfenster verschlossen. Das andere, aufwärts gebogene Ende ist mit einem Stopfen abgeschlossen und schwarz angestrichen, um den Einfall von Tageslicht und direkte Einstreuung der Hg-Linien in den Spektrographen zu verhüten.

4) Ramanlampe

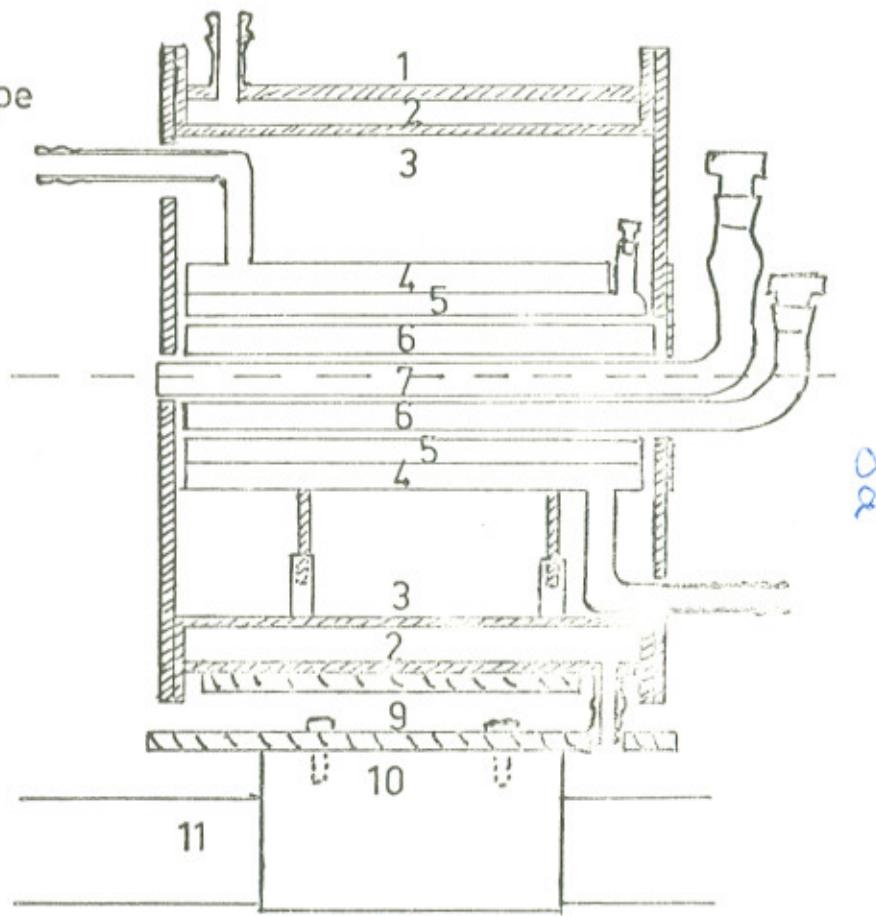
Die Hg-Brenner und das Ramanrohr befinden sich in einem doppelwandigen, wassergekühlten Messingzylinder. Die beiden Stirnseiten sind durch abschraubbare Deckel verschlossen, die entsprechende Öffnungen zur Aufnahme des Ramanrohres und der Hg-Brenner besitzen, um den Einfall von Tageslicht zu vermeiden (Abb.3).

Zwischen Brenner (8) und Streurohr (7) ist ein dreiwandiger Glaszylinder angebracht, dessen innerer Teil eine Filtersubstanz (5) aufnehmen kann, während der äußere die Wasserkühlung (4) für den Filter und die Ramansubstanz aufnimmt. In den Hohlraum zwischen Ramanrohr und diesem fest eingebauten Glaszylinder kann ein



- 1-Messingzylinder
- 2-Kühlmantel
- 3-MgO-Schicht
- 4-Kühlmantel
- 5-Filter
- 6-Filter

Abb.3: Ramanlampe



- 7-Ramanrohr
- 8-Hg-Brenner
- 9-Justierung
- 10-Flachreiter
- 11-Optische Bank

weiterer doppelwandiger Glasmantel mit einer Filtersubstanz (6) bei Bedarf eingeschoben werden. Um die Strahlung der Hg-Brenner maximal ausnutzen zu können, ist die Innenwand des Messingzyinders mit einer MgO-Schicht bedampft. Das Bedampfen geschieht durch Verbrennen von Mg-Band im Abstand von einigen cm unter der zu bedampfenden Fläche. Die Schicht muß mindestens etwa 1 mm dick sein, damit das volle Reflexionsvermögen erreicht wird (4), das über den ganzen Wellenlängenbereich ca 95 % beträgt (5).

Der Messingzyylinder ruht auf einer Auflage, die höhen- und Seitenjustierbar auf einen Flachreiter montiert ist, der auf der am Spektrographen angesetzten optischen Bank steht.

5) Filter

Ein Großteil der ramanaktiven Substanzen ist gegen ultraviolette Strahlung nicht beständig. Um das Zersetzen solcher Substanzen zu vermeiden, kann in den Filtermantel (5) eine gesättigte KNO_2 -Lösung zur Absorption der UV-Strahlung des Hg-Spektrums gefüllt werden (5,6).

Damit bei der Vielzahl der schwachen Hg-Linien im grünen und gelben Spektralbereich sich die Ramanlinien eindeutig bestimmen lassen, können mit dem zweiten Glaszyylinder, der eine Rhodamin F 5G-Lösung (Firma BASF) enthält, diese Linien unterdrückt werden (1,6).

Beide Filter schwächen auch die übrigen Hg-Linien. So wird die e-Linie des Hg-Spektrums um 20 % (KNO_2) bzw. 60 % (Rhodamin F 5G) geschwächt (4,1).

Da die für die Untersuchung im Praktikum vorgesehenen Substanzen, CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , von der UV-Strahlung nicht zersetzt werden, kann auf die Verwendung des

KNO_2 -Filters und damit auch auf den zweiten Filter verzichtet werden, denn durch die große Zahl der Ramanlinien, die von den ultravioletten und violetten Hg-Linien angeregt werden, entfällt die Notwendigkeit, die Ramanlinien im grünen und gelben Spektralbereich zu identifizieren.

Der Verzicht auf die Verwendung der Filter bringt folgende Vorteile:

- a) Die volle Intensität der Hg-Brenner wird in die Substanz eingestrahlt und damit die Belichtungszeit entsprechend verkürzt.
- b) Das gute Auflösungsvermögen des Spektrographen im violetten und blauen Spektralbereich kann ausgenutzt werden.
- c) Die Intensität der Ramanlinien ist groß, da $I \sim \nu^4$ (ν_0 = Erregerfrequenz).

6) Ausleuchtung des Spektrographen

Mit der gegebenen Apparatur ist es nicht möglich, das Streurohr unmittelbar vor den Spalt des Spektrographen zu bringen. Daher wird der Spektrograph mit Hilfe einer Abbildungslinse ausgeleuchtet, die sich in einer röhrenförmigen Halterung befindet, damit kein Tageslicht einfallen kann.

Für die besten Bedingungen, die man bei Verwendung eines Kondensors bei räumlichen Lichtquellen erreichen kann, gilt die von Nielsen (7) entwickelte Theorie. Danach wird das Streurohrenfenster in die Kollimatorapertur und der hintere Querschnitt des Streurohres auf den Spalt so abgebildet, daß Kollimatoröffnung und Spalthöhe ganz ausgeleuchtet sind. Dabei verlaufen die abgebildeten Strahlen stets so, daß sie die Glaswände des Streurohres nicht berühren, so daß das an den Wänden reflektierte, nicht molekular gestreute Licht nicht in den Spektrographen gelangt (Abb. 4).

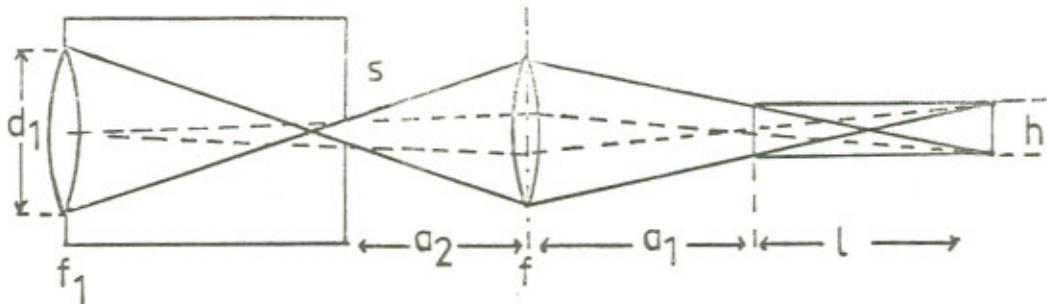


Abb. 4: Ausleuchtung des Spektrographen

Optimale Bedingungen werden erreicht, wenn die folgenden Beziehungen gelten:

f - Brennweite der Abbildungslinse

d_1 - Durchmesser der Kollimatoröffnung

f_1 - Brennweite des Kollimators

a_1 - Abstand Linse - Planfenster des Streurohres

a_2 - Abstand Linse - Spalt des Spektrographen

s - Spalthöhe

h - Innendurchmesser des Streurohres

l - maximal genutzte Streurohrlänge

$$l = \frac{h^2 \cdot f_1}{s \cdot d_1}$$

$$f = \frac{h \cdot f_1}{d_1 - s}$$

$$a_1 = f \frac{d_1 + h}{d_1}$$

$$a_2 = f \frac{h + s}{h}$$

Die verwendete Abbildungslinse hat eine Brennweite $f = 55$ mm. Damit ergeben sich:

$$h = 9 \text{ mm} \quad l = 120 \text{ mm} \quad a_1 = 63 \text{ mm} \quad a_2 = 78 \text{ mm}$$

$\approx (780 \text{ mm})?$

Da die lichte Weite des Ramanrohres 10 mm beträgt, ist sichergestellt, daß kein an den Wänden des Streurohres reflektiertes Licht in den Spektrographen abgebildet wird.

Das Einstellen der Abstände a_1 und a_2 ist bei der gegebenen Anordnung ziemlich unkritisch. Bei Vergleichsaufnahmen, bei denen a_1 bzw. a_2 und beide Abstände bis zu 5 cm größer gewählt wurden, verschlechterte sich die Qualität der Aufnahmen nur geringfügig.

Wesentlich empfindlicher ist die Apparatur bezüglich der Höhen- und Seitenjustierung. Um Spiegelungen im Spektrographen zu vermeiden, die auf der Fotoplatte ganze Teile des Ramanspektrums überdecken können, muß das Streurohr sehr genau in die optische Achse des Spektrographen einjustiert werden.

Dies geschieht nach der Methode des umgekehrten Strahlenganges, indem man an Stelle der Plattenkassette eine Justierlampe anbringt. Die gesamte Ramanlampe wird auf der optischen Bank von der Linsenfassung um einige cm weggeschoben, bis das Streurohrlfenster gut zugänglich ist. Nach Herausziehen des Ramanrohres befestigt man auf dem Deckel ein Stückchen Papier, das die frei gewordene Öffnung überdeckt. Auf dem Papier wird der Rand der Öffnung markiert, sodaß sich die Lage des Spaltbildes genau auf die Mitte einjustieren läßt. Nachdem die Ramanlampe in ihre ursprüngliche Stellung zurückgestellt wurde, verfährt man mit der gegenüberliegenden Öffnung ebenso, so daß die Mitte des Ramanrohres, dessen Lage durch die beiden Öffnungen festgelegt ist, mit der optischen Achse des Spektrographen zusammenfällt.

7) Photographische Aufnahme

Zur Aufnahme der Spektren wurde die panchromatische Platte Peromnia S von Perutz verwandt. Sie hat eine Empfindlichkeit von 19/10 DIN. Die Belichtungszeiten betrugen bei einwandfreier MgO-Bedampfung der Lampe:

CCl_4 - 15 Min CHCl_3 - 45 Min CH_2Cl_2 - 60 Min

Die Platten wurden in Rodinal 1 : 20 4 Minuten in
völliger Dunkelheit und bei ständiger Bewegung ent-
wickelt.

Mit der schon im benötigten Format lieferbaren Platte
Scientia 31 D 65 von Agfa konnten keine Aufnahmen ver-
gleichbarer Qualität erzielt werden. Die schwächeren
Ramanlinien waren nicht mehr auffindbar, da die
Empfindlichkeit dieser Platte zu gering ist.

III Auswertung der Aufnahmen

1) Bestimmung der Wellenzahlen

Zum Ausmessen der Platten wird ein Abbé-Komperator benutzt, dessen Ablesegenauigkeit $5 \cdot 10^{-4}$ mm beträgt. Da die Spektren bei Betrachtung mit dem Komperator an Kontrast verlieren, ist es zweckmäßig, die Platten vorher mit dem bloßen Auge oder mit Hilfe einer Lupe zu betrachten und schwache Linien zu markieren (z.B. mit einer Nadel). Erkennt man diese Linien im Komperator zunächst nicht, so kann man durch Variieren der Plattenbeleuchtung optimalen Kontrast erzielen und schwächere Linien noch feststellen und ausmessen. Kann die Linie selbst nicht erkannt werden, so ermöglicht die Markierung zumindest eine Identifikation. Der auf diese Art erhaltene Frequenzwert ist durch die Ungenauigkeit der Markierung zur Frequenzbestimmung jedoch nicht brauchbar.

Die spätere Zuordnung der einzelnen Ramanlinien zu ihren Erregerlinien wird erleichtert, wenn die Eigenschaften jeder Linie - Breite und relative Intensität - beim Ausmessen mit angegeben werden. Die Intensität wird geschätzt und erhält die Werte

- 0 - nur mit dem Auge (mit Lupe) erkennbar
- 1 - gerade im Komperator sichtbar
- bis 10 - intensivste Linie der Aufnahme

Die Genauigkeit der Frequenzmessung ist durch die Unschärfe der Ramanlinie und die sich während der Aufnahme ändernde Dispersion begrenzt. Das Ausmessen der Ramanlinien ist bei dieser Apparatur je nach Liniencharakter und Spektralbereich bis auf $1 - 6 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar.

Um das Verfahren der Frequenzbestimmung zu vereinfachen und zu beschleunigen, wurde der Spektrograph mit Hilfe

der in (1) angegebenen Werte des Eisenhohlkathoden-spektrums "geeicht" (2). Als Nullpunkt der Eichkurve wurde die Hg-Linie $1 = 25\ 098\ \text{cm}^{-1}$ gewählt. Diese Linie ist auch auf kurz belichteten Platten noch zu erkennen und doch so schwach, daß sie auch bei Überexposition noch gut ausmeßbar ist.

Die im Anhang angegebene Eichkurve gilt nur für die Dispersion zum Zeitpunkt der Eichaufnahme und bedarf daher bei veränderten Druck- und Temperaturbedingungen einer Korrektur. Um das von Kohlrausch (2) vorgeschlagene zeitraubende und mühsame Umrechnen der gemessenen Abstände zu vermeiden, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Beim Ausmessen der Ramanlinien werden die in Tabelle 3 aufgeführten Hg-Linien ebenfalls ausgemessen, die in der Eichkurve den in dieser Tabelle verzeichneten Abstand von der Hg-Linie $25\ 098\ \text{cm}^{-1}$ haben. Abbildung 5 zeigt die Lage dieser Linien im Hg-Spektrum, wobei die Bezeichnung der Linien nach Tabelle 2 und 3 erfolgt.

Bez.	Hg-Linie	Abstand von H_0	Å
H_0	$25\ 098\ \text{cm}^{-1}$	0 10^{-3} mm	3984 4344
H_1	24 335 "	13 380 "	4109
H_2	24 149 "	16 500 "	4140
H_3	23 177 "	31 750 "	4315
H_4	23 016 "	34 110 "	4345 4355
H_5	20 336 "	68 740 "	4917
H_6	20 154 "	70 790 "	4962
H_7	17 609 "	96 100 "	5679 ~ 5461

Tabelle 3: Abstände der Koinzidenzmarken
nach Eichkurve
(Hg-Linien zur Vereinfachung durchnumeriert)

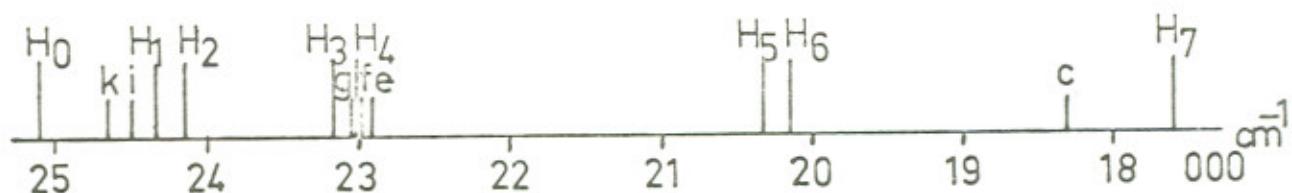


Abb. 5: Lage der Koinzidenzmarken
im Hg-Spektrum

Die bei der Aufnahme gemessenen Abstände dieser Linien werden von den Werten der Eichung in beiden Richtungen abweichen, was auf Änderung der Dispersion und Fehler beim Ausmessen zurückzuführen ist. Mittelt man die Abweichungen zweier Hg-Linien und addiert bzw. subtrahiert den so gewonnenen Wert zu allen Abstandswerten der Ramanlinien, die zwischen diesen beiden Hg-Linien liegen, so erhält man eine Anpassung der gegebenen Dispersion an die, die bei Aufnahme der Eichkurve vorlag.

Wie die Ergebnisse der Messungen zeigen werden, genügt diese einfache Korrektur bereits, um eine für das Praktikum durchaus befriedigende Genauigkeit zu erzielen. Die Mittelung über die Abweichungen von 2 der angegebenen Linien ist der Korrektur, die nur auf der gemessenen Abweichung einer Linie beruht, vorzuziehen, damit Fehler beim Ausmessen dieser Linien nicht auf sämtliche benachbarten Ramanlinien in voller Höhe übertragen werden.

Das Verfahren erscheint zunächst sehr umständlich, doch muß man bedenken, daß sich die Fotoplatte auf dem Komparator nicht auf den Nullpunkt der Meßskala einjustieren läßt. Die Abstände können nicht unmittelbar abgelesen werden, sondern werden durch Differenzenbildung gewonnen. Der Hg-Linie $25\ 098\ \text{cm}^{-1}$ wird durch den Komparator in jedem Fall ein Wert zugeordnet, der von

den entsprechenden Werten der anderen Hg- und Ramanlinien abgezogen werden muß. Daher braucht man nur zwischen zwei Hg-Linien aus Tabelle 3 den der Linie $25\ 098\ \text{cm}^{-1}$ zugeordneten Wert zu korrigieren und diesen abgeänderten Wert von den Werten der Ramanlinien abzuziehen. Die so erhaltenen Abstandswerte ergeben mit Hilfe der Eichkurve die Wellenzahlen für die einzelnen Linien.

In Tabelle 4 ist als Beispiel die Bestimmung der Wellenzahlen einer CH_2Cl_2 -Aufnahme angegeben. Die 5 aufgeführten Ramanlinien dienen nur zur Verdeutlichung des Verfahrens.

Bez.	Wert im Komper.	Abstand zu H_0	Abw.v. Tab.3	Kor- rektur	Korr. Wert	Abstand zu H_0	cm^{-1}
H_0	71 800	0	-	-24	71 776	-	-
1	73 704	-	-	-	-	1 928	24 991
H_1	85 132	13 332	-48	-39	71 761	-	-
2	85 649	-	-	-	-	13 888	24 304
3	86 869	-	-	-	-	15 108	24 233
H_2	88 271	16 471	-29	-22	71 778	-	-
4	90 642	-	-	-	-	18 864	24 004
H_3	103 535	31 735	-15	-42	71 758	-	-
H_4	105 844	34 044	-66	-69	71 731	-	-
5	110 261	-	-	-	-	38 530	22 713
H_5	140 468	68 668	-72	-80	71 720	-	-
H_6	142 502	70 702	-88	-57	71 743	-	-
H_7	167 875	96 075	-25	-	-	-	-

Tabelle 4: Bestimmung der Wellenzahlen
(Hg-Linien nach Tab. 3 bezeichnet,
Ramanlinien durchnumeriert)

2) Zuordnung der Ramanlinien

Die Wellenzahlen des Ramanspektrums werden durch Differenzenbildung der Wellenzahl der Ramanlinien und der zugehörigen Erregerlinie bestimmt.

Die intensivsten Ramanlinien können - wenn sie nicht durch zufällige Überlagerung verschiedener Linien entstanden sind - nur von den stärksten Erregerlinien stammen. In einer Tabelle werden die Wellenzahlen aller Ramanlinien und aller möglichen Erregerlinien aufgeführt und die Differenzen gebildet. Stimmen Differenzwerte mehrmals überein, so kann es sich bei diesen Werten nur um Molekülfrequenzen handeln. Tabelle 5 zeigt einen Ausschnitt der Zuordnung von Wellenzahlen einer Aufnahme mit CH_2Cl_2 als Ramansubstanz.

Tabelle 5: Bestimmung der Ramanfrequenzen

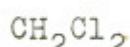
Int.	cm^{-1}	Hg-k 24705 cm^{-1}	Hg-i 24516 cm^{-1}	Hg-f 22995 cm^{-1}	Hg-e 22938 cm^{-1}
3	24 991	<u>+286</u>	+475	+1 996	+2 053
1	24 800	+ 95	<u>+284</u>	+1 805	+1 862
5	24 422	<u>283</u>	+ 94	+1 427	+1 484
3	24 233	472	<u>283</u>	+1 238	+1 295
7	24 004	<u>701</u>	512	+1 009	+1 066
3	23 966	<u>739</u>	550	+971	+1 028
4	23 811	894	<u>705</u>	+816	+873
2	23 643	1 062	873	+648	<u>+705</u>
2	23 554	<u>1 151</u>	962	+559	+616
1	23 370	1 335	<u>1 146</u>	+375	+432
3	23 286	<u>1 419</u>	1 230	+291	+348
5	23 225	1 480	1 291	+230	<u>+287</u>
2	22 713	1 992	1 803	<u>283</u>	225
10	22 654	2 051	1 862	341	<u>284</u>
3	22 199	2 506	2 317	796	<u>739</u>
9	21 717	<u>2 988</u>	2 799	1 278	1 221
3	21 651	<u>3 054</u>	2 865	1 344	1 287
5	19 950	4 755	4 566	(3 045)	<u>2 988</u>
5	19 893	4 812	4 623	3 102	<u>3 045</u>

Die in der Tabelle unterstrichenen Werte sind die Molekülfrequenzen. Molekülfrequenzen schwacher Erregerlinien, die mit stärkeren zusammenfallen sind eingeklammert, da sie bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt werden. Anti-Stokessche Linien sind mit + gekennzeichnet. Insgesamt wurden bei dieser Substanz über 30 Ramanlinien bei einer Aufnahme ausgemessen und den verschiedenen Hg-Linien zugeordnet.

IV Messungen

1) Untersuchte Substanzen

Als Substanzen für die Untersuchungen im Praktikum wurden die flüssigen Methanderivate



ausgewählt. Die Ramanspektren dieser Substanzen sind - bis auf einige Linien des CH_2Cl_2 -Spektrums - ziemlich intensitätsstark und übersichtlich und daher leicht zu bestimmen. Anhand der homologen Reihe ist die Aufhebung von Entartungen bei Erniedrigung der Molekülsymmetrie zu beobachten.

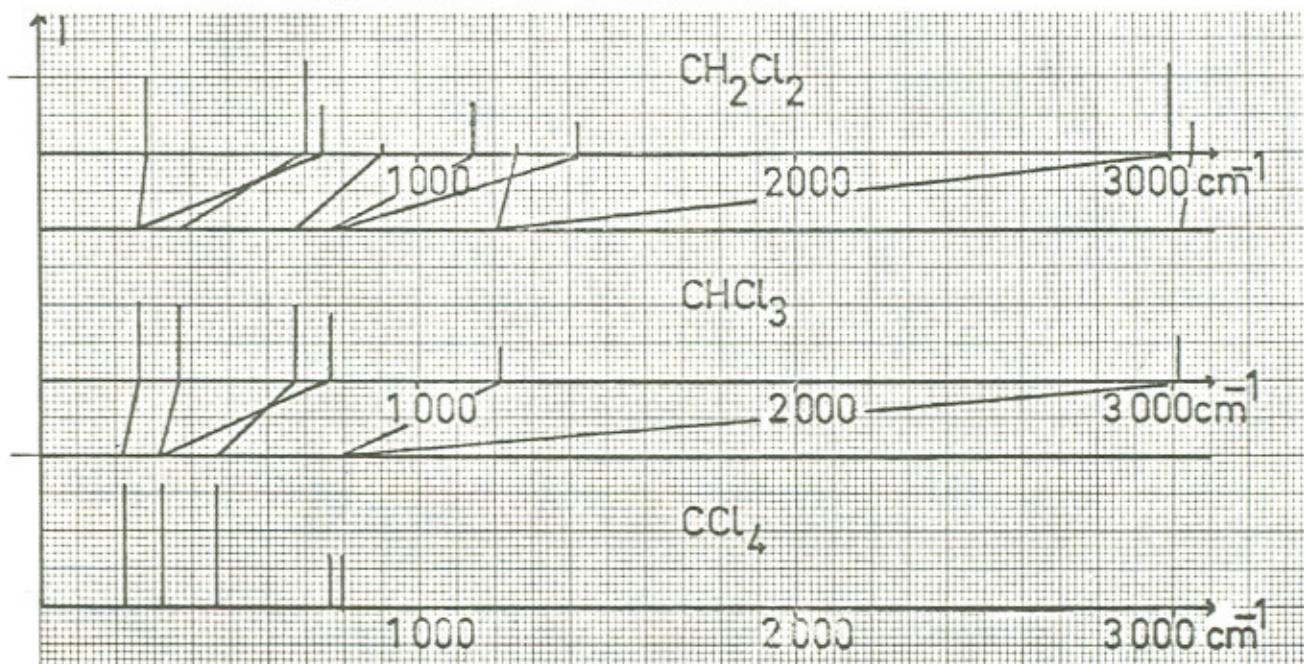


Abb.6: Spektrenübersicht

$$15802 \text{ cm}^{-1} = 6328,57$$

Eine Zuordnung der Spektren, d.h. die Ermittlung einer bestimmten Schwingungsform zu einer Schwingungs-

frequenz ist bei den durchgeföhrten Messungen nicht möglich, da Depolarisationsgrad und genaue Intensitäten der Linien nicht festgestellt werden. Die geschätzten Intensitätswerte erleichtern zwar die Auswertung der Spektren, doch reicht die Genauigkeit nicht aus, um bei fast gleich starken Ramanlinien, die von der gleichen Hg-Linie angeregt werden, die intensivste zu bestimmen. Die Messungen können daher nur einen Überblick über das Ramanspektrum einer Substanz geben.

Abb. 6 zeigt eine schematische Übersicht über die Spektren der untersuchten Substanzen. Die Verbindungsstriche geben die Zusammengehörigkeit der Spektrallinien an. Einen Ausschnitt aus den aufgenommenen Spektren im Bereich $23\ 000 - 20\ 200\ \text{cm}^{-1}$ gibt Abb. 7 wieder. Das gesamte, zur Auswertung benutzte Spektrum ist für die Substanzen einzeln in Abb. 8 - 10 aufgeführt.



Abb. 7: Ausschnitt aus einer Aufnahme
Belichtungszeiten CCl₄: CHCl₃: CH₂Cl₂ = 1:3:4

a) CCl₄

Die 4 Cl-Atome des Moleküls bilden ein Tetraeder, dessen Zentrum das C-Atom einnimmt. Das Molekül gehört somit der Punktgruppe T_d an und besitzt die folgenden Symmetrieelemente:

- 3 zueinander senkrechte zweizählig Symmetrieeachsen, die die Winkel zwischen den C-Cl-Bindungen halbieren
- 4 dreizählig Symmetrieeachsen, wobei jeweils das C- und ein Cl-Atom auf der Achse liegen
- 6 Symmetrieebenen σ_d , die je zwei der dreizählig und eine zweizählig Symmetrieebenen enthalten.

Durch die Existenz der Symmetrieebenen werden die zweizählig Symmetrieeachsen zu vierzählig Drehspiegelachsen.

Auf Grund der Symmetrie vollführt das CCl₄-Molekül statt der $3N - 6$ (= 9 für N = 5) Schwingungsformen in denen ein Molekül beliebiger Struktur mit N Atomen schwingen kann, nur 1 totalsymmetrische, 1 zweifach entartete und 2 dreifach entartete Schwingungen.

Alle 4 Schwingungen sind ramanaktiv. Beobachtet werden 5 Frequenzen (Abb. 8), wobei man das Auftreten der eng benachbarten Linien 760 cm^{-1} und 791 cm^{-1} durch Fermi-Resonanz erklären kann.

Durch Abweichungen von der Harmonizität treten die Normalschwingungen in Wechselwirkung zueinander, die besonders stark wird, wenn zwei Schwingungen ungefähr gleiche Frequenzen besitzen und sich durch Resonanz gegenseitig aufschaukeln. Man erhält zwei Linien nahezu gleicher Intensität, die zudem Resonanzaufspaltung zeigen, d.h. gegenüber den erwarteten Lagen in entgegengesetzter Richtung verschoben sind.

Normalerweise kann man nur die Grundtöne der Eigenfrequenzen nachweisen, da die Intensität der Ober- und Kombinationstöne zu gering ist. Fallen diese

jedoch mit einem Grundton ausreichender Intensität zusammen, so kann man sie beobachten, da durch die Fermiresonanz auf den Ober- oder Kombinationston etwa die Hälfte der Intensität des erwarteten Grundtones entfällt.

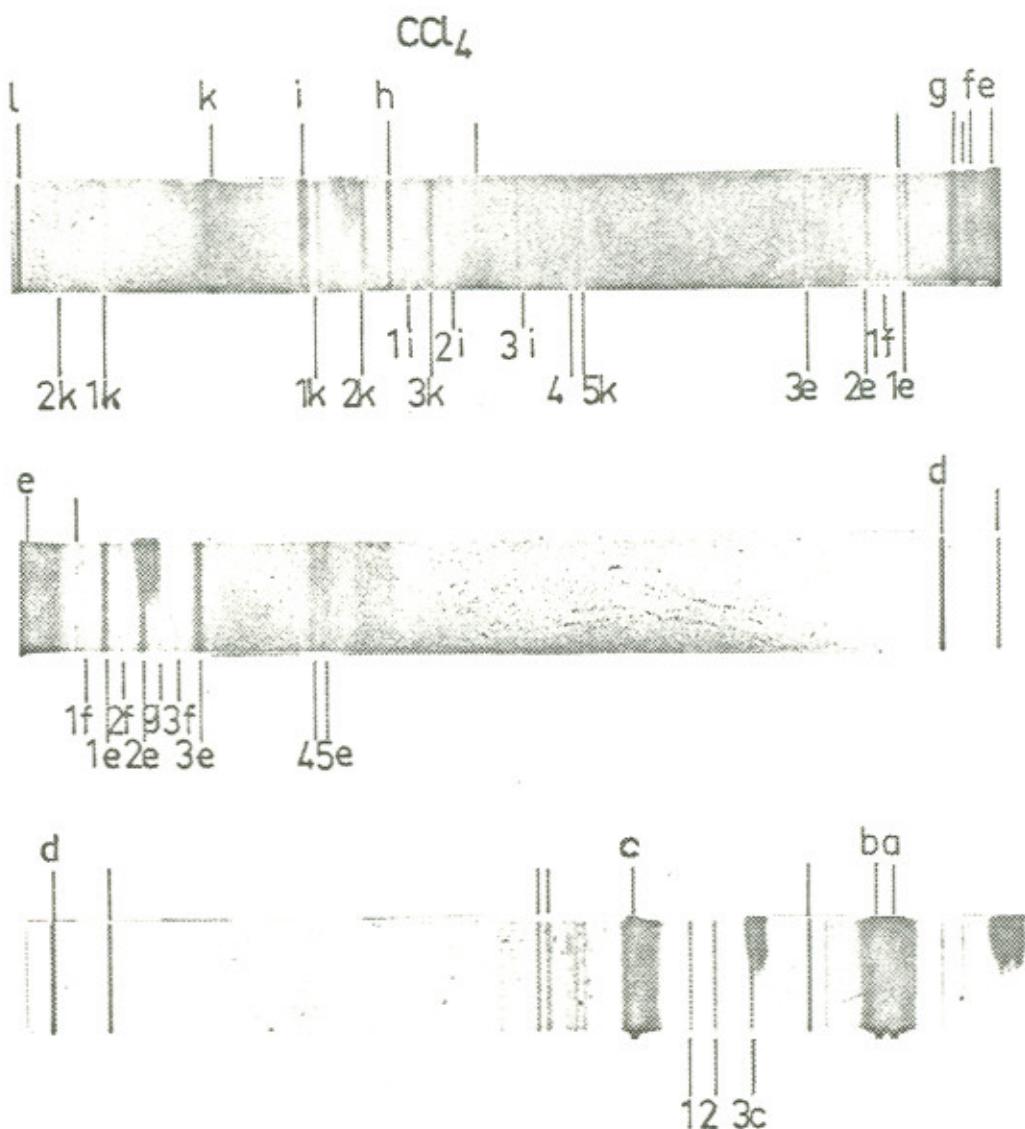


Abb. 8: Aufnahme des Ramanspektrums von CCl_4
 Numerierung der Linien nach wachsenden Frequenzen.
 Die Ergebnisse der Ausmessung sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Bei CCl_4 fällt $313 \text{ cm}^{-1} + 459 \text{ cm}^{-1} = 772 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit dem Grundton 775 cm^{-1} , woraus durch die Resonanzaufspaltung das beobachtete Linienpaar entsteht.

In der Literatur (2,9) werden weitere Linien erwähnt, die als Obertöne identifiziert werden, deren geringe Intensitäten einen Nachweis nicht ermöglichten. Die von Langseth (12) bei großer Dispersion und unter Ausschaltung des Temperatureinflusses auf die Dispersion gefundene Aufspaltung der Linien 217 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 459 cm^{-1} , die ihre Ursache in den verschiedenen Isotopen Cl^{35} und Cl^{37} hat, ließ sich ebenfalls nicht beobachten.

b) CHCl_3

Durch Substitution eines der Cl-Atome des CCl_4 -Moleküls durch ein H-Atom wird die Symmetrie zu der der Punktgruppe C_{3v} . Die durch C- und H-Atom festgelegte dreizählige Achse steht senkrecht auf der Ebene, die durch die 3 Cl-Atome festgelegt wird. C-, H- und je ein Cl-Atom liegen in den 3 Spiegelebenen σ_v .

Das Molekül führt 3 totalsymmetrische und 3 zweifach entartete Schwingungen aus. Vergleicht man mit den Schwingungen von CCl_4 , so erkennt man, daß durch die Erniedrigung der Symmetrie die dreifach entarteten Schwingungen je in eine nicht entartete und eine zweifach entartete aufspalten (Abb. 6). Alle 6 Schwingungen sind ramanaktiv und wurden nachgewiesen (Abb. 9).

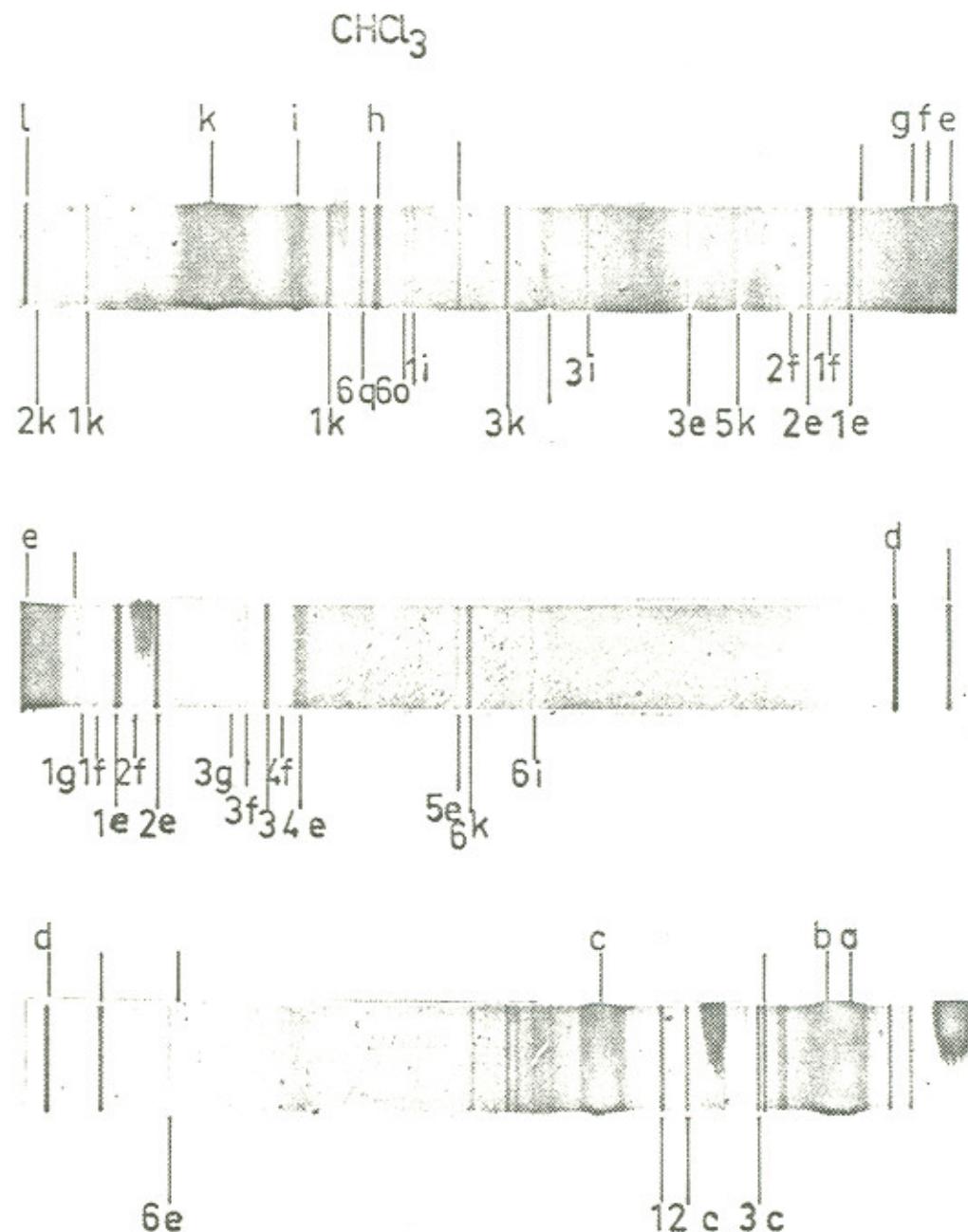


Abb. 9: Aufnahme des Ramanspektrums von CHCl_3
Numerierung der Linien nach wachsenden Frequenzen.

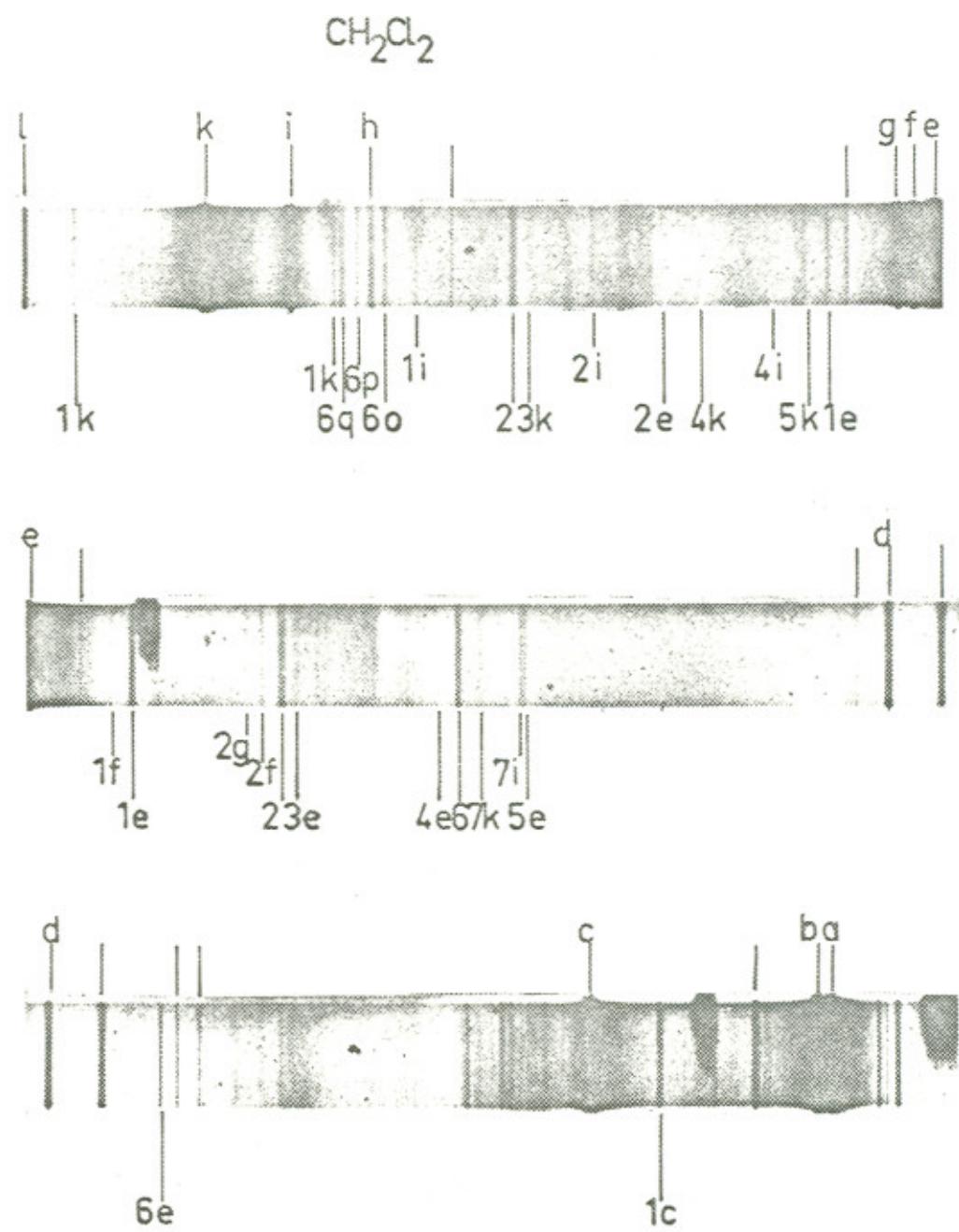


Abb. 10: Aufnahme des Ramanspektrums von CH_2Cl_2
Numerierung der Linien nach wachsenden Frequenzen.

c) CH_2Cl_2

Wird ein weiteres Cl-Atom durch ein H-Atom ersetzt, so wird die Symmetrie des Moleküls zur Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} reduziert. In zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen σ_v liegen jeweils die beiden H- bzw. Cl-Atome; auf der Schnittlinie der Ebenen, die die zweizähliges Symmetriechse bildet, liegt das C-Atom.

Die Entartung der Normalschwingungen ist vollständig aufgehoben, und man erhält 9 ramanaktive Schwingungen. Es konnten nur 7 Molekülfrequenzen festgestellt werden. Die Intensität der Linien 898 cm^{-1} und 1255 cm^{-1} (9) (896 cm^{-1} bzw. 1266 cm^{-1} nach (13)) ist zu gering. Beide Linien sind auch in (3) nicht aufgeführt.

Aus dem Vergleich der 3 Spektren lassen sich grobe Schlüsse auf die Frequenzen der CCl_2 und CH_2 -Gruppen ziehen. Bei CCl_4 liegen alle Frequenzen unter 800 cm^{-1} . Da bei Einführung eines H-Atoms eine Schwingung bei 3000 cm^{-1} und bei CH_2Cl_2 2 Schwingungen mit dieser hohen Frequenz auftreten, muß diese Frequenz für die CH bzw. CH_2 -Gruppe charakteristisch sein. Entsprechende Überlegungen gelten für die Frequenzen 1216 cm^{-1} (CHCl_3) bzw. 1151 cm^{-1} und 1419 cm^{-1} (CH_2Cl_2). Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der reinen Frequenzmessung jedoch nicht möglich.

2) Ergebnisse

Bei jeder Substanz wurden 5 Aufnahmen mit Hilfe der Eichkurve ausgewertet. Die relativ große Zahl von

Messungen wurde durchgeführt, um zu erproben, ob das Auswertungsverfahren bei veränderten Temperatur- und Druckverhältnissen und damit verschiedener Dispersion Resultate mit genügender Genauigkeit liefert.

Je nach Liniencharakter und Lage im Spektrum ist das Ausmessen der Ramanlinien auf $1 - 5 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar. Durch nachträgliche Verwendung der Eichkurve wird eine Wellenzahl auf $3 - 7 \text{ cm}^{-1}$ genau bestimmt. Da bei den meisten Frequenzen über eine größere Anzahl von Linien bei einer Aufnahme gemittelt werden kann, ergeben sich dennoch gute Werte.

Tabelle 6 enthält die aus den 5 Aufnahmen erhaltenen Mittelwerte. Die Buchstaben in Klammern bezeichnen die Erregerlinien nach Tabelle 2. Die Intensitätsangaben beziehen sich auf die geschätzten Werte, wobei über die durch die Hg-k und Hg-e-Linie angeregten Ramanlinien gemittelt wurde. Mit br sind auffallend breite Linien gekennzeichnet. Δ_{\max} gibt die maximale Abweichung eines aus einer Aufnahme gewonnenen Wertes vom Mittelwert an; dabei wurde die Abweichung auf den noch nicht gerundeten Mittelwert berechnet. Zum Vergleich werden der Literaturwert (3) und die in (1) mit der gleichen Apparatur, jedoch unter Verwendung eines Vergleichsspektrums, gewonnenen Werte angegeben.

Die Ergebnisse der Messung stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein, teilweise sogar besser als die mit Hilfe eines Vergleichsspektrums ermittelten Werte, was auf die größere Zahl von ausgewerteten Aufnahmen zurückzuführen ist. Betrachtet man Δ_{\max} und berücksichtigt, daß die maximalen Abweichungen nicht alle bei derselben Aufnahme auftreten, so reicht die mit der Eichkurve erzielte Genauigkeit durchaus, um einen Überblick über das jeweilige Spektrum zu erhalten.

I	Mittelwert	Δ_{\max}	Wert (1)	Liter.(3)
<u>CCl₄</u>				
9	216 (±k, i, +g, ±f, ±e, c)	1,5	217	217 6416 A
9	314 (±k, i, g, ±f, ±e, c)	0,7	315	313
9	458 (k, i, g, f, ±e, c)	0,4	459	459
3br	757 (k, e)	2,4	760	760
3br	790 (k, e)	2,5	794	791
<u>CHCl₃</u>				
9	261 (±k, i, g, ±f, ±e, c)	0,7	258	261
9	366 (+k, +i, +g, ±f, ±e, c)	1,0	366	366
10	666 (m, k, i, g, f, ±e)	0,5	670	667
4br	757 (k, f, e)	2,4	762	761
3br	1214 (k, i, f, e)	1,7	1214	1216
4	3018 (q, o, k, i, f, e)	0,5	3025	3018
<u>CH₂Cl₂</u>				
9	284 (±k, ±i, g, f, ±e, c)	1,3	284	285
9	702 (m, k, i, g, f, ±e)	1,2	706	700
3br	738 (k, e)	2,7	743	736
2	1151 (k, i, e)	3,0	1159	1151
3	1421 (k, e)	0,6	1425	1419
5	2986 (q, p, o, k, i, g, f, e)	1,4	2981	2985
4	3048 (p, k, i, e)	1,9	3050	3044

Tabelle 6: Meßergebnisse

± bedeutet: Stokessche und anti-St. Linien beob.

+ " : nur anti-Stokessche Linie beobachtet

Den Vorteilen bei Verwendung der Eichkurve:

- a) Einmaliges Ausmessen eines Spektrums genügt, da Linien des Hg-Spektrums als Koinzidenzmarken verwandt werden.
- b) Die Spektren befinden sich auf der Platte unmittelbar übereinander, sodaß sich die Ramanlinien leicht vom Hg-Spektrum unterscheiden lassen.
- c) Es ist keine Veränderung an der Apparatur für die Aufnahme von Vergleichsspektren notwendig.

steht der Nachteil einer nur unwesentlich geringeren Genauigkeit gegenüber, so daß die Auswertung mit der Eichkurve im Praktikum gerechtfertigt ist.

B He-Ne-Laser

1) Aufbau des Lasers

Das mit einem He-Ne-Gemisch gefüllte Laserrohr (Firma Osram) ist fest mit den Brewsterfenstern und je einem etwas abgesonderten Brennraum für die Anode und die geheizte Kathode verbunden. Die technischen Daten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Länge:	170 cm
Innendurchmesser:	3,3-3,5 mm
Fülldruck:	1,5 Torr
Gemisch He : Ne:	6 : 1
Zündspannung:	ca 12 kV
Brennspannung:	5 kV
Heizspannung:	9 V
Heizstrom:	850 mA

Tabelle 7: Technische Daten des He-Ne-Lasers

Als Auflage für den Laser dienen zwei in der Höhe verstellbare Tische von 1 m Länge und 30 cm Breite, auf die ein 3 m langes U-Eisen geschraubt ist. Auf das U-Eisen ist eine optische Bank montiert, die 4 höhen- und seitenjustierbare Rohrhalterungen trägt, die das Rohr aufnehmen. Der Aufbau ist gegen mechanische Er- schütterungen weitgehend unempfindlich. Die Oszilla- tion des Lasers setzt selbst nach Wochen noch ein, ohne daß die Spiegel oder das Entladungsrohr nach- justiert werden müssen.

Die für den Betrieb des Lasers benötigte Hochspannung und die Stromversorgung für die Kathodenheizung lie- fert ein in der Elektronik-Werkstatt des Physikalischen

Institutes gebautes Netzgerät. Die vom Gerät erzeugte Zündspannung von maximal 10kV reicht bei zusätzlicher Benutzung eines Tesla-Transformators aus, um die Gasentladung zu zünden, wenn unmittelbar vor der Anode ein Widerstand von mindestens $40\text{ k}\Omega$ liegt. Ohne diesen Widerstand gelang es selbst mit höheren Zündspannungen nicht, die Gasentladung zum Brennen zu bringen. Da ein entsprechender Widerstand am Ausgang des Netzgerätes nicht den gleichen Erfolg bringt, wird vermutet, daß das abgeschirmte Hochspannungskabel mit seiner relativ hohen Kapazität zwischen Netzgerät und Anode die Ursache für hochfrequente Kippschwingungen ist, die mit dem Auge nicht wahrnehmbar sind.

Zur Bildung des Resonators standen 3 sphärische dielektrische Spiegel zur Verfügung, deren Krümmungsradien und Transmission betragen:

	Krümmungsradius	Transmission
Spiegel 1 (S1):	220 cm	3 %
" 2 (S2):	250 cm	3 %
" 3 (S3):	250 cm	3 %

Zur Untersuchung des Ramaneffektes sollte der Laserstrahl die Ramansubstanz in einer Glasküvette durchsetzen. Dies sollte nach Möglichkeit innerhalb des Resonators geschehen. Da nicht bei allen Substanzen Messungen in dieser Anordnung durchführbar sind (1), wurde der Laser assymmetrisch aufgebaut, so daß vor das Tischen mit der Küvette gegebenenfalls Spiegel 2 gestellt werden konnte (Abb. 11).

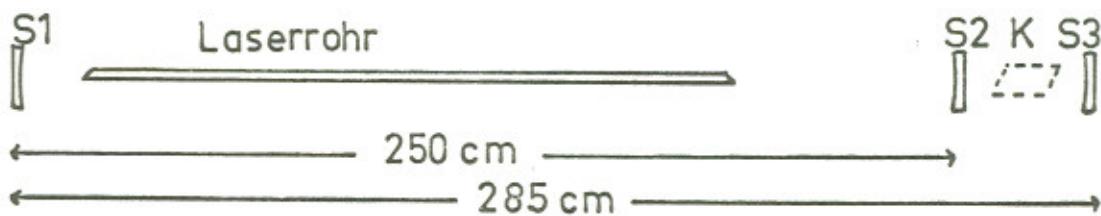


Abb. 11: Laseraufbau

K bezeichnet den für die Küvette vorgesehenen Platz

2) Justierung

Zur Justierung des Lasers wurden aus Pappe zwei Lochblenden mit einer Öffnung von 1-1,5 mm Durchmesser angefertigt und in Linsenfassungen befestigt. Mit Hilfe eines Höhenanreissers (Mechanik-Werkstatt) lassen sich sowohl die beiden Blenden, als auch die Rohrhalterungen sehr genau auf gleiche Höhe über der optischen Bank einstellen.

Eine Blende wird auf der optischen Bank in einem Abstand, der gleich dem Krümmungsradius des Spiegels ist, aufgestellt und von der dem Spiegel abgewandten Seite beleuchtet. Der Spiegel wird so justiert, daß der durch die Lochblende tretende Strahl in sich reflektiert wird. Nachdem man das gleiche mit dem zweiten Spiegel und der anderen Lochblende durchgeführt hat, ist durch die beiden Blenden die optische Achse, in die das Laserrohr gebracht werden muß, festgelegt.

Das Laserrohr wird in den Halterungen befestigt und die dem Rohr zugewandte Seite der Lochblende beleuchtet. Das Rohr wird so lange ausgerichtet, bis man die Blendenöffnung in der Mitte des Rohres als dunklen Punkt erkennt. Zur Kontrolle, ob man wirklich durch das Rohr hindurchsieht und nicht durch Reflexionen getäuscht wird, kann man ein eng mit Parallelen bezeichnetes Papier an die Stelle der Blende bringen. Durch das Rohr müssen sich helle und dunkle Streifen erkennen lassen. Mit der zweiten Blende verfährt man ebenso und erreicht, daß man durch Blende und Laserrohr hindurch die Blendenöffnung auf der anderen Seite des Rohres erkennt. Nach Wegnahme der Blenden und Zünden der Gasentladung setzt die Oszillation meist sofort oder nach geringfügigem Verkippen eines Spiegels ein.

Der Spiegel S3 wird nach Einsetzen der Oszillation im Resonator, der aus dem Spiegelpaar S1/S2 gebildet wird, so justiert, daß der Laserstrahl in sich reflektiert wird. Nach Entfernen von Spiegel 2 ist höchstens ein leichtes Verstellen an Spiegel 3 notwendig, um das Einsetzen der Laseroszillation zu erreichen.

Um maximale Intensität zu erzielen, werden Spiegel und Rohr nachjustiert. Dabei wird die Intensität mit einer Fotozelle mit vorgeschaltetem Interferenzfilter für diesen Wellenlängenbereich gemessen. Zur Verfügung stand eine von H. Klein nach der in (1) beschriebenen Methode geeichte Fotozelle, bei der

85 μ A - 2,3 mW entsprechen. Der Fehler dieser Eichung muß mit 30 % angesetzt werden.

Mit abnehmendem Brennstrom nahm die Intensität des Laserstrahles bis zum Erlöschen der Gasentladung zu. Die optimalen Intensitätswerte wurden bei einem Brennstrom von 8,4 mA erzielt. Bei kleinerer Stärke des Brennstromes brach die Gasentladung schon bei geringen Netzschwankungen zusammen. Die gemessene Intensität bei einem Heizstrom von 850 mA betrug:

Spiegelpaar S1/S2: hinter Spiegel S2 (3 %): 20 mW
" " S1 (3 %): 1,5 mW

Spiegelpaar S1/S3: hinter Spiegel S1 (3 %): 4,5 mW

Die Wellenlänge des vom He-Ne-Laser ausgesandten Strahls beträgt 6328 Å. Daher reicht der Empfindlichkeitsbereich einer panchromatischen Platte für die Aufnahme der Ramanspektren nicht mehr aus. Bei Anregung mit dem Laser werden die Fotoplatten Kodak 103 a F benötigt, die die erforderliche Empfindlichkeit und einen Empfindlichkeitsbereich bis 7000 Å haben. Bei der Lieferung dieser Platten traten Verzögerungen auf, nachdem der Aufbau des Lasers schon abgeschlossen war. Acht Monate nach Bestel-

lung waren die Platten noch nicht eingetroffen. Da die Platten nur begrenzt haltbar sind (nach Angaben des Herstellers 6 Monate) ist eine der Lieferzeit entsprechende Vorratshaltung nicht möglich. Eine schnellere Lieferung kann auch in Zukunft nicht garantiert werden; daher wurde auf die Verwendung des Lasers für diesen Praktikumsversuch nachträglich verzichtet. Zu diesem Entschluß haben auch die folgenden Gesichtspunkte beigetragen:

- a) Die eingestrahlte Wellenlänge beträgt 6328 \AA ($\cong 15\ 803 \text{ cm}^{-1}$). Daher sind mit dem vorgesehenen Spektrographen 105 G, dessen Spektralbereich bis 7000 \AA ($\cong 14\ 286 \text{ cm}^{-1}$) reicht, Ramanlinien nur bis maximal 1600 cm^{-1} nachweisbar. Zur vollständigen Bestimmung eines Ramanspektrums wäre bei den meisten Substanzen noch eine weitere Aufnahme mit der Hg-Lampe nötig.
- b) Die Belichtungszeit bei flüssigen Substanzen ist nur dann kürzer als bei Verwendung der Ramanlampe mit Hg-Brennern, wenn die Probe sich innerhalb des Resonators befindet. Diese Anordnung ist nur bei Flüssigkeiten mit höherem Siedepunkt und bei größter Reinheit möglich (1).
- c) Die Einstrahlung monochromatischen Erregerlichtes vereinfacht zwar die Zuordnung des Ramanspektrums, doch lassen sich Fehler bei der Bestimmung der Wellenzahlen der Ramanlinien schlecht feststellen, da bis auf Linien, die auch anti-Stokesch festgestellt werden können, ein Spektrum jeweils nur einen Frequenzwert liefert.

Da Polarisationsmessungen bei Anregung mit der Hg-Lampe mit hohen Intensitätsverlusten verbunden sind, wurde auf diese Messungen verzichtet, die bei Verwendung des Lasers sehr leicht zu erhalten sind.

C Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur zur Untersuchung des Ramaneffektes an Flüssigkeiten mit Hg-Brennern als anregender Lichtquelle aufgebaut und erprobt.

Die Spektren der für die Untersuchung im Praktikum ausgewählten Substanzen CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 wurden ausgewertet, wobei bei den beiden erstgenannten Substanzen das vollständige Raman-Spektrum beobachtet werden konnte. Anti-Stokessche Linien wurden bis 700 cm^{-1} festgestellt.

Zur Auswertung der Spektren wurde eine Eichkurve aufgenommen. Bei Anwendung eines einfachen Korrekturverfahrens zur Berücksichtigung der sich ändernden Dispersion, stimmten die erhaltenen Frequenzwerte gut mit den Literaturwerten überein.

Die Verwendung der Dispersionskurve bringt gerade für den im Umgang mit dem Eichspektrum unerfahrenen Praktikanten eine wesentliche Zeitsparnis beim Bestimmen der Wellenzahlen. Daher ist diese Methode der Auswertung zu empfehlen, zumal der Zeitaufwand für das sorgfältige Ausmessen eines Spektrums auch dann noch erheblich ist.

D Anhang

Aufnahme der Dispersionskurve

Die Eichkurve des Spektrographen wurde ermittelt, indem das Spektrum der Eisenhohlkathodenröhre ausgemessen wurde, dessen Eichung in (1) vorliegt. Ausgehend von einer willkürlich festgelegten Linie des Eisenspektrums wurden die Abstände der zu kleineren Wellenzahlen folgenden Linien ermittelt. Die Wellenzahlen wurden gegen die Abstandswerte aufgetragen und aus dieser Kurve wurde der Wert für die Hg-Linie $25\ 098\ \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Da diese Linie als Nullpunkt für die Ausmessung der Ramanspektren dient, wurden die Abstände sämtlicher Linien des Eisenspektrums von $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $17\ 800\ \text{cm}^{-1}$ auf diesen interpolierten Wert bezogen. (Abb. 12). Die so erhaltenen Werte wurden als endgültige Eichkurve im Maßstab

$$1\ \text{mm} \cong 5\ \text{cm}^{-1} \text{ bzw. } 1\ \text{mm} \cong 20 \cdot 10^{-3}\ \text{mm}$$

aufgetragen.

Die Verwendung eines kleineren Maßstabes ist nicht sinnvoll, da

- a) die Meßpunkte schon bei diesem Maßstab etwas streuen, eine Verkleinerung des Maßstabes also keinen wesentlichen Gewinn an Genauigkeit bringt.
- b) schon bei diesem Maßstab die Wellenzahlen von Linien ausreichend genau bestimmt werden können.
- c) die Eichkurve schon jetzt 8 Seiten umfaßt und eine beträchtliche Erhöhung der Seitenzahl gerade im Hinblick auf die Handhabung im Praktikum nicht ratsam ist.

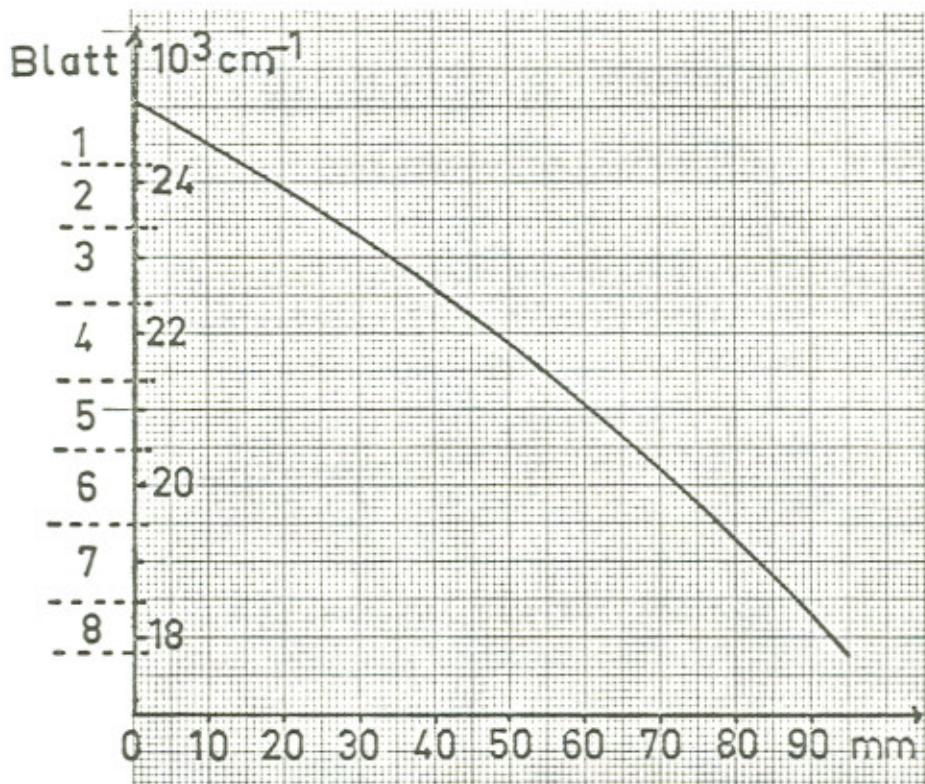


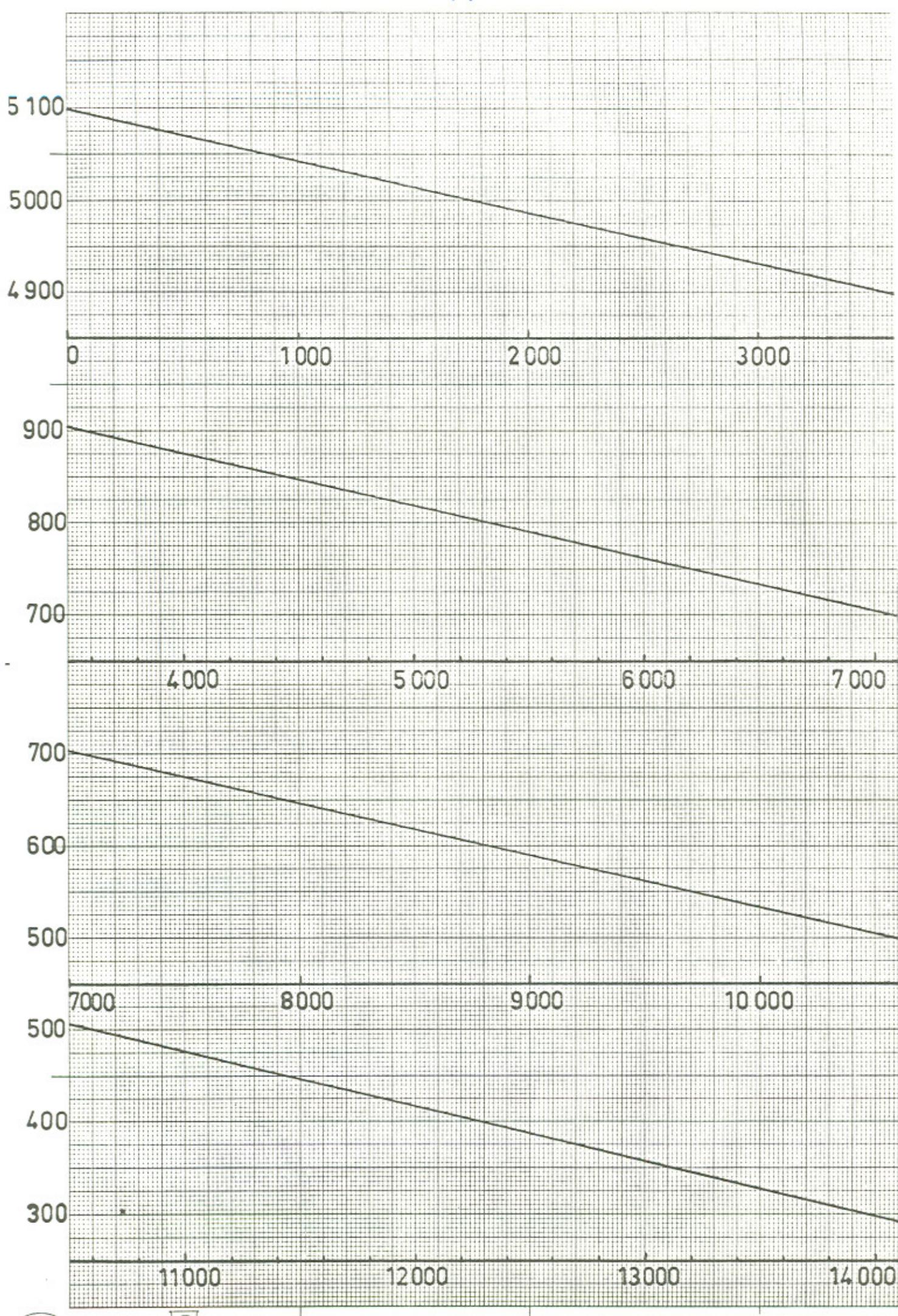
Abb. 12: Dispersionskurve des Spektrographen 105G
Durch den großen Maßstab ist die Krümmung der Kurve
erkennbar. Am linken Rand sind die Bereiche der ein-
zelnen Blätter der Eichkurve aufgetragen.

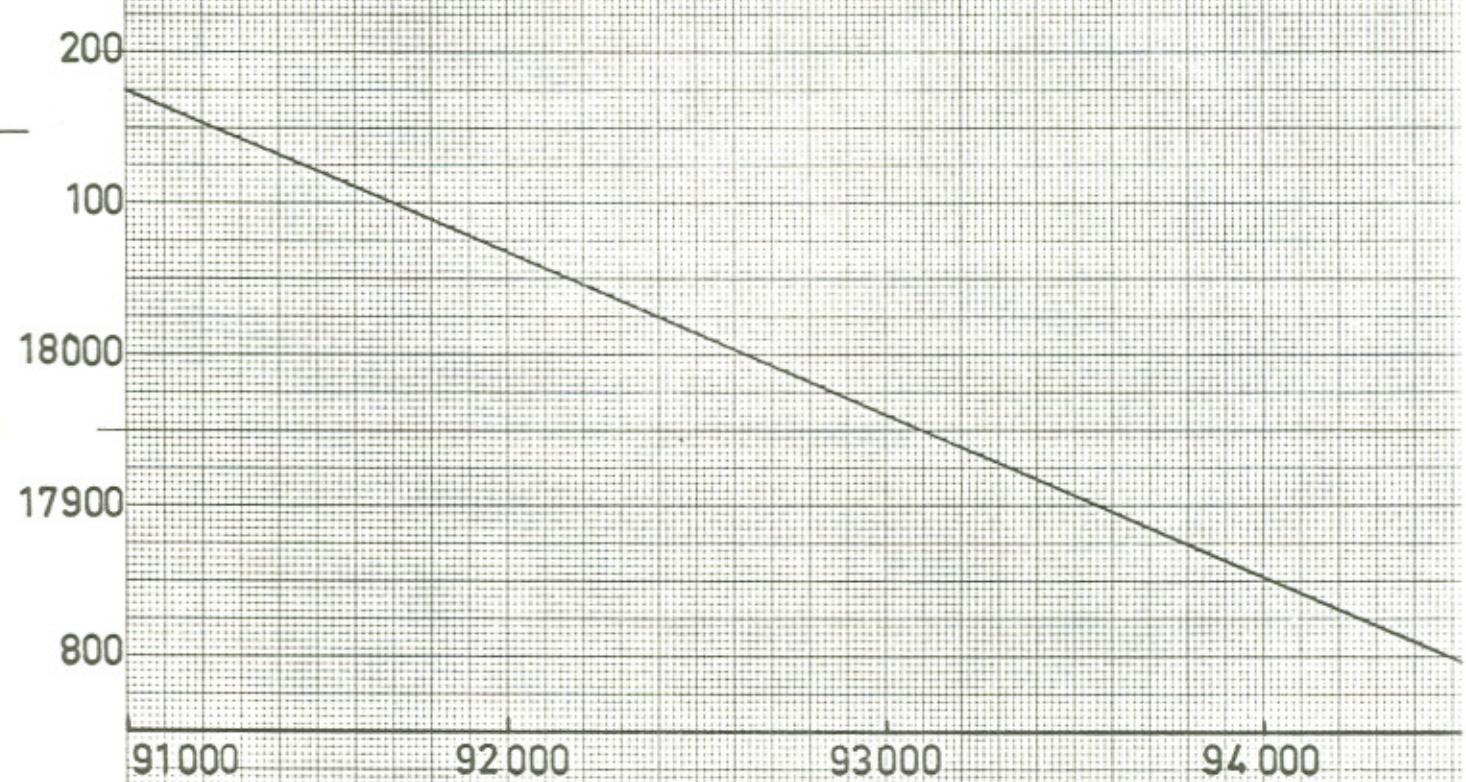
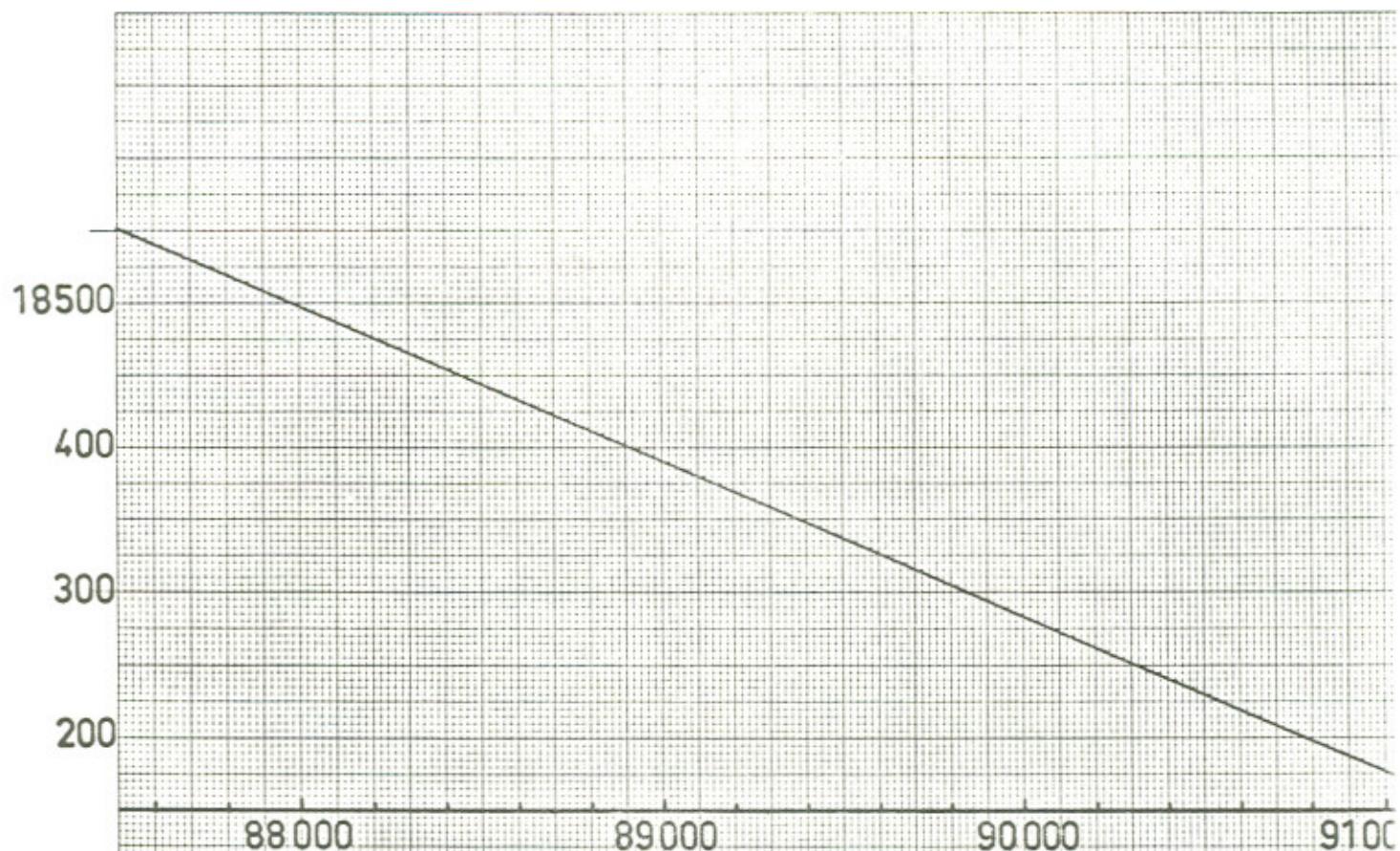
Die Eichkurve ist in Abschnitte zu $3500 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$, das
entspricht 200 cm^{-1} im violetten bis 350 cm^{-1} im
gelben Spektralbereich, unterteilt. Innerhalb der
einzelnen Abschnitte war die Krümmung der Kurve, die
in Abb. 12 noch zu erkennen ist, anhand der aus dem
Eisenspektrum erhaltenen Meßpunkte nicht festzustellen,
da sie zu gering ist und die Meßpunkte schon leicht
streuern. Über den Bereich eines solchen Abschnittes
wurde die Kurve daher durch eine Gerade approximiert.
Der dabei begangene Fehler beträgt weniger als 2 cm^{-1}

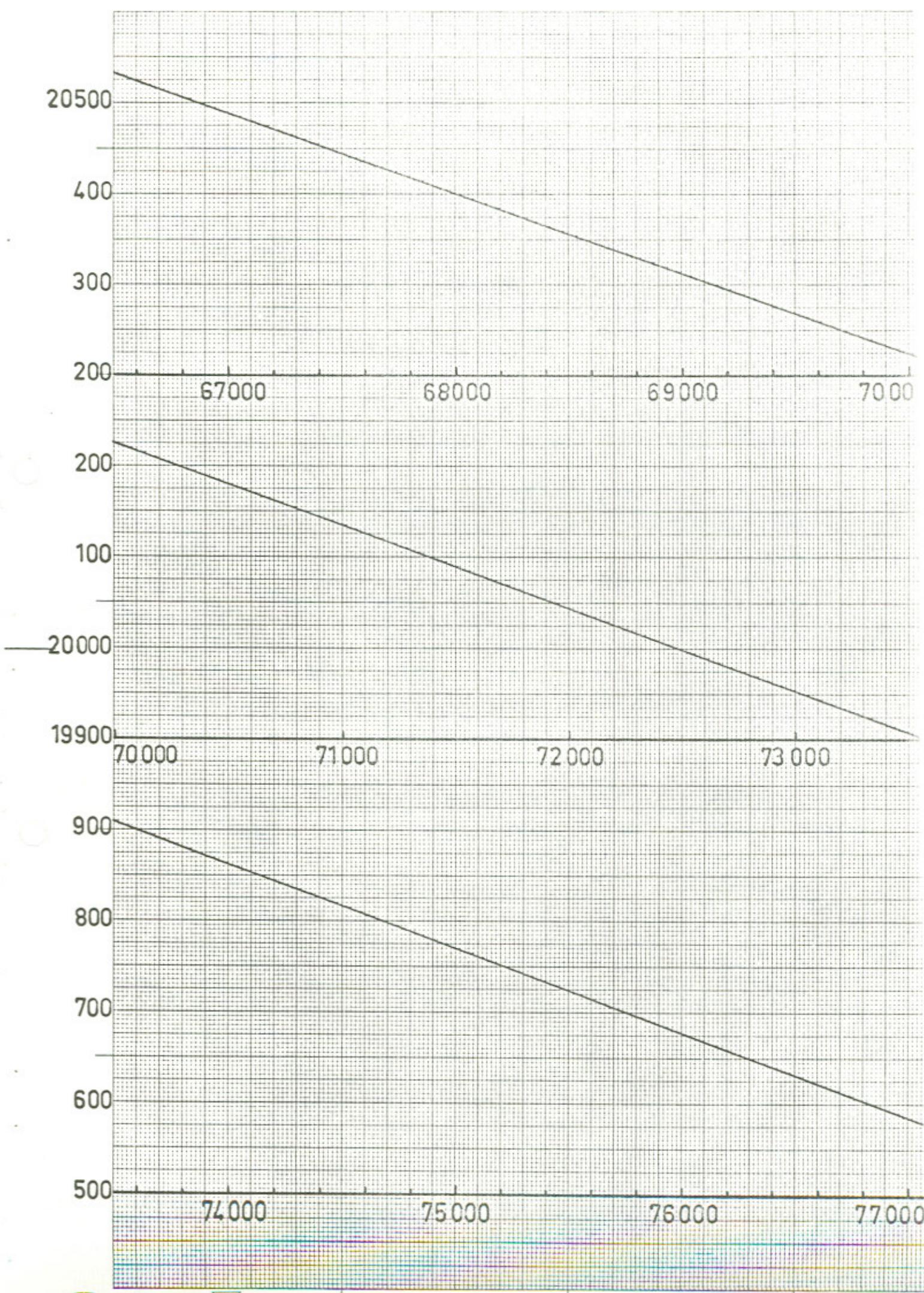
und ist somit von der gleichen Größenordnung wie die Zeichen- und Ablesegenauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

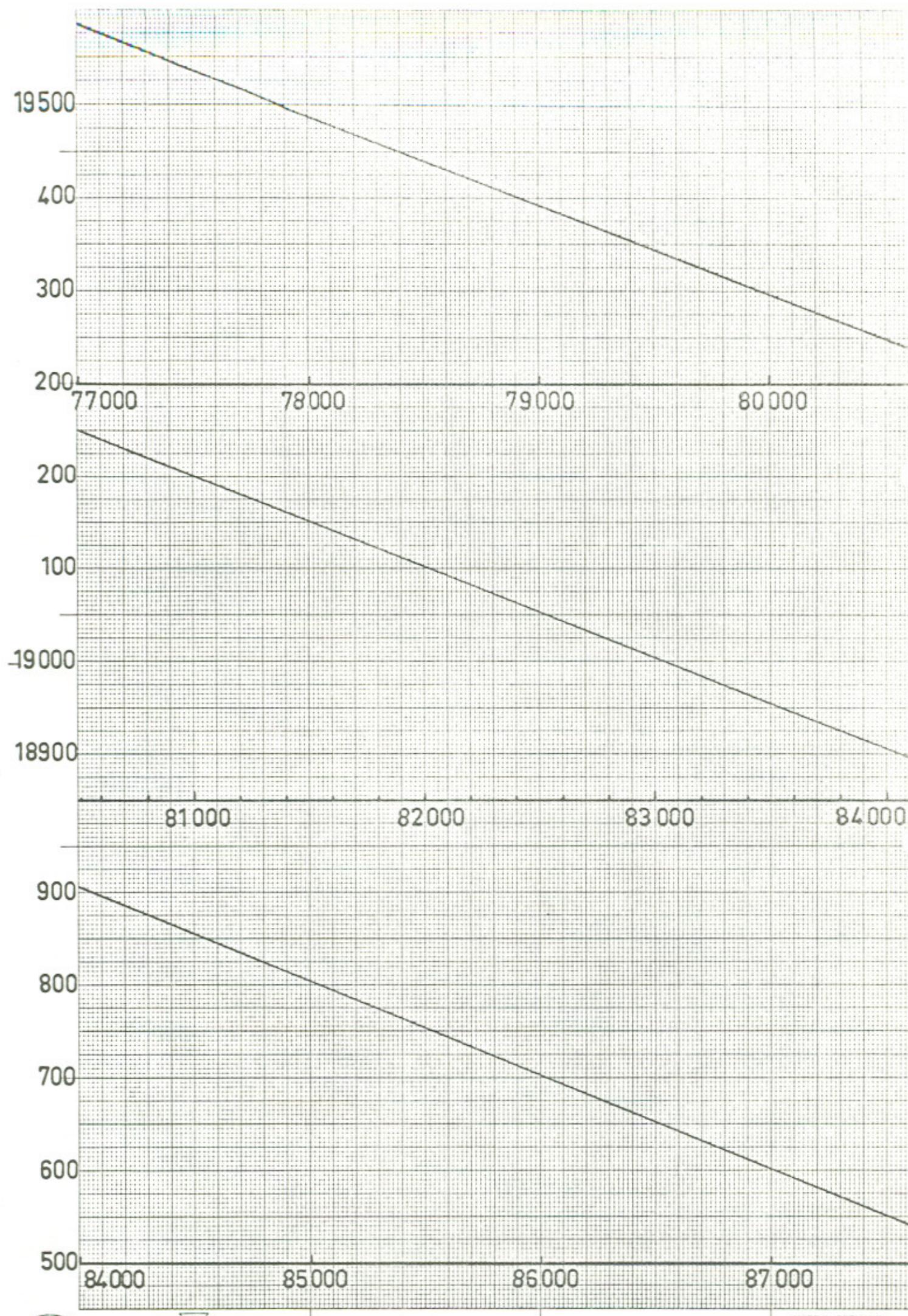
Da die Identifikation der Ramanlinien mit Wellenzahlen kleiner als 17800 cm^{-1} wegen nachlassender Plattenempfindlichkeit und der großen Zahl von schwachen Hg-Linien schwierig und oft fehlerhaft ist, wurde auf diesen Spektralbereich verzichtet.

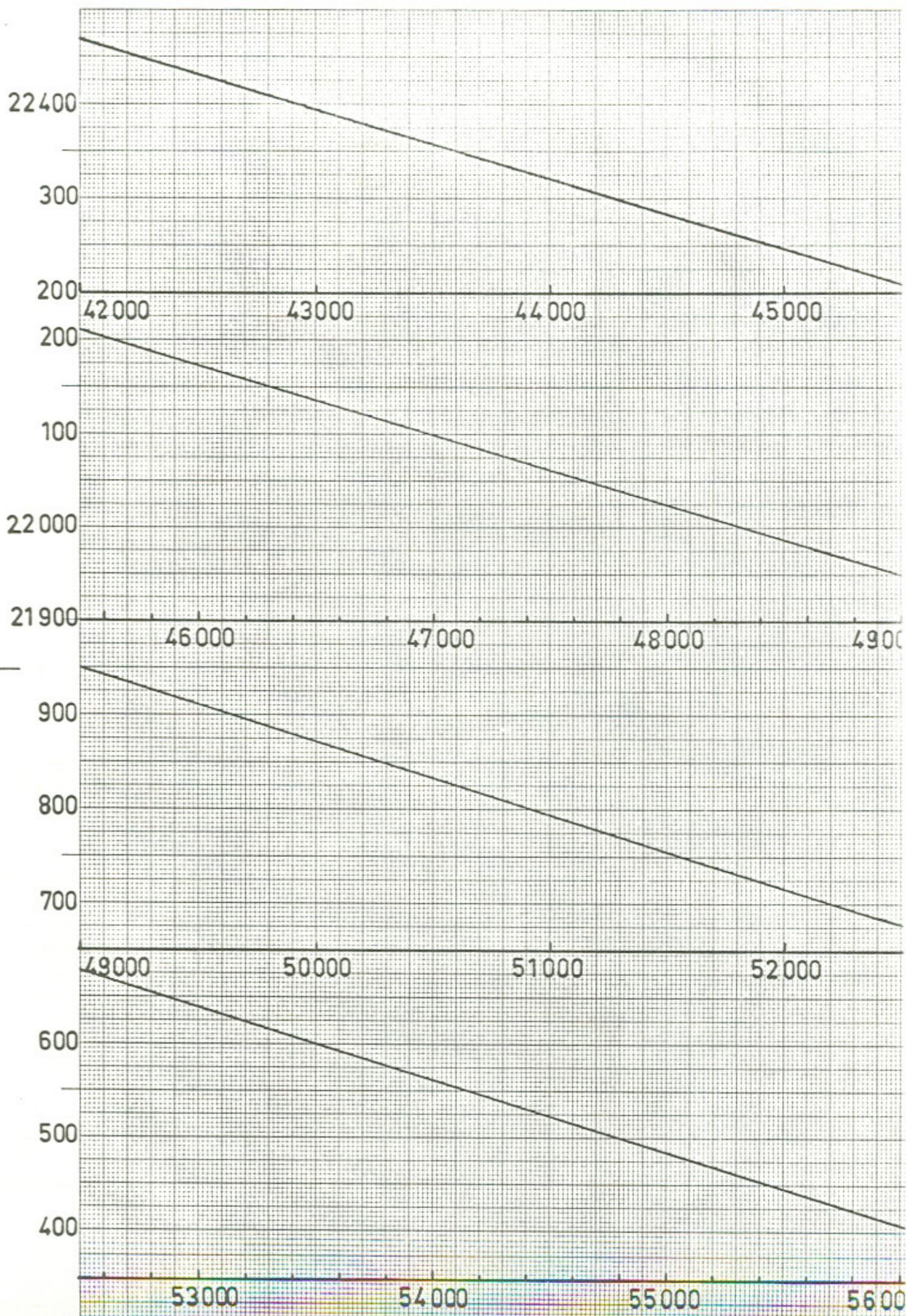
A

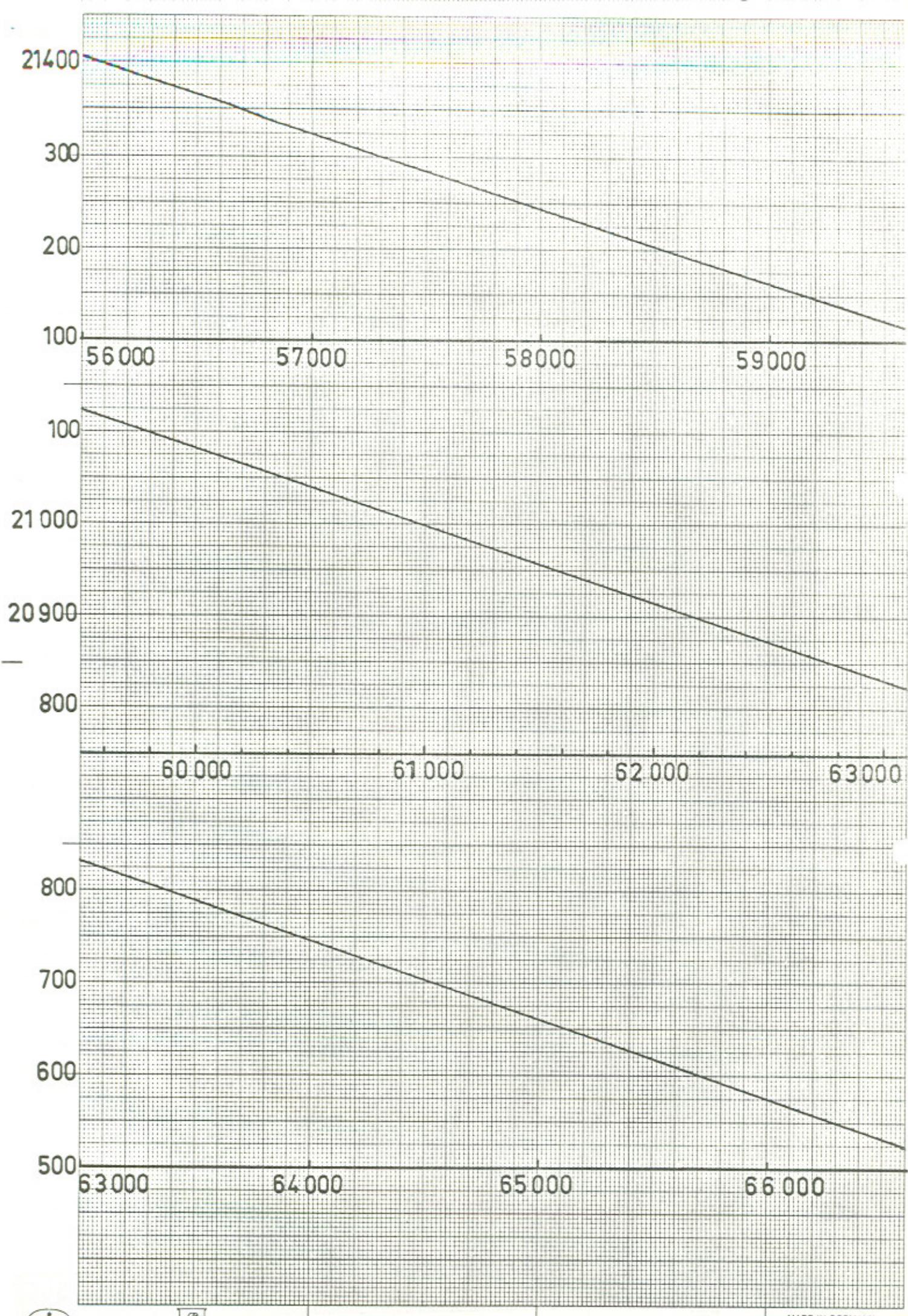


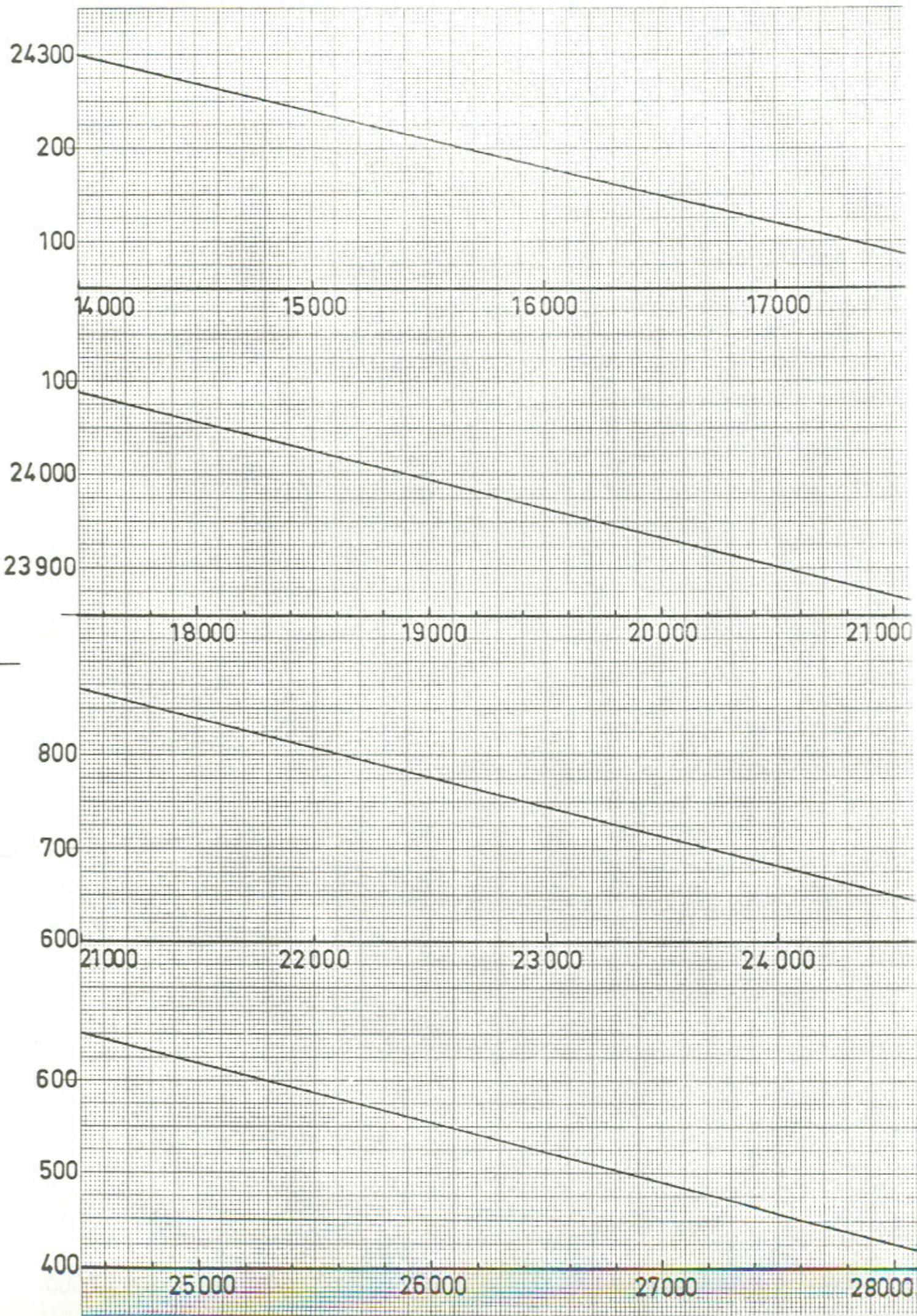


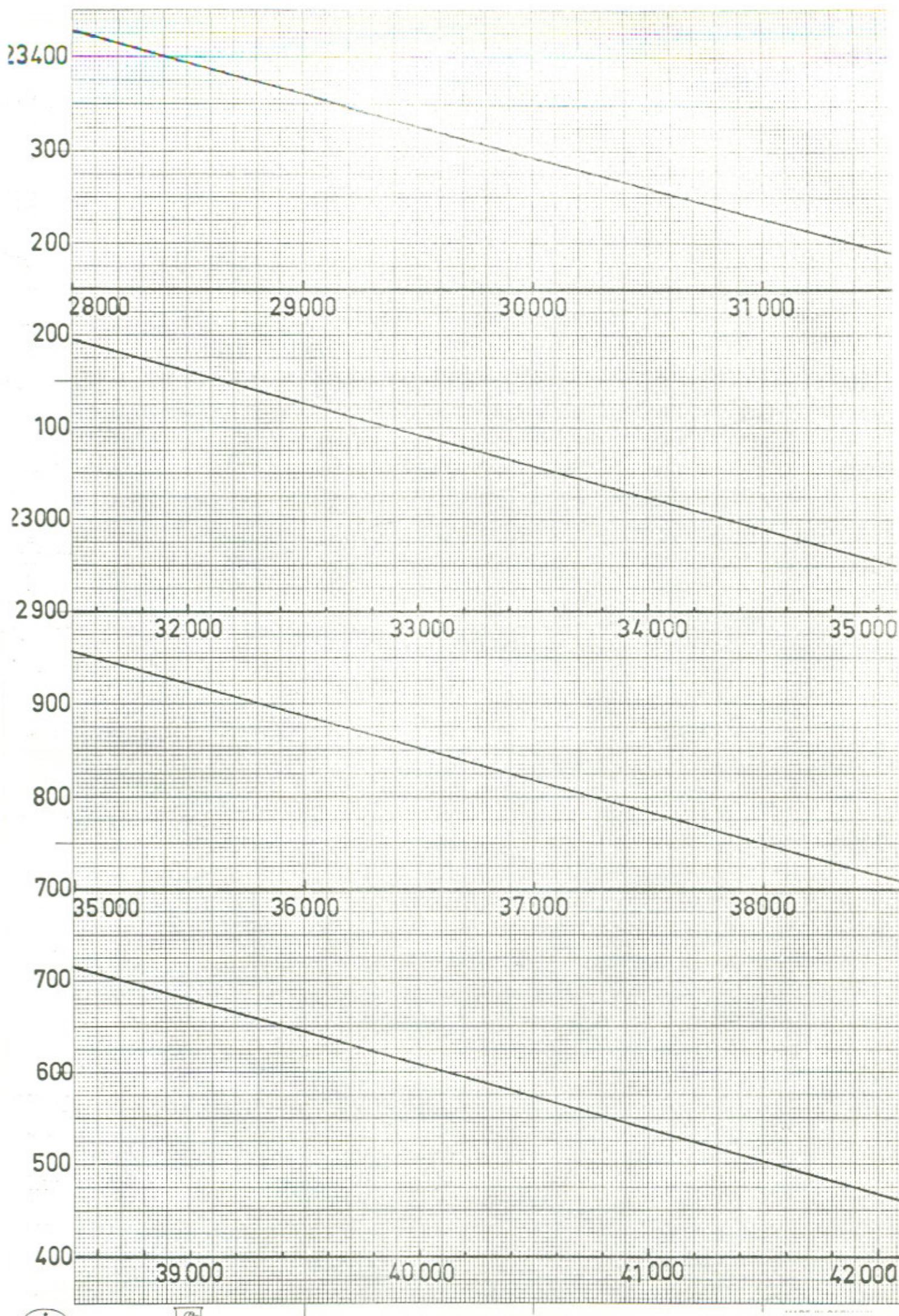












Literaturverzeichnis

- 1) H. Klein: Diplomarbeit Freiburg (1967)
- 2) K.W.F. Kohlrausch: Ramanspektren
(Akadem. Verlagsges. Leipzig 1943)
- 3) K.W.F. Kohlrausch: Der Smekal-Ramaneffekt I,II
(Springer 1931/37)
- 4) J. Brandmüller, H. Moser: Einführung in die
Ramanspektroskopie (Dr.D. Steinkopff Verlag 1962)
- 5) A.E. Meyer, E.O. Seitz: Ultraviolette Strahlen (1949)
- 6) Simon et al.: Zeitschr.ph.Chemie, Leipzig,
209, 222 (1958) MOS 67
Brandmüller
- 7) J.R. Nielsen: J.opt.S.Am. 20, 701 (1930)
J.opt.S.Am. 37, 494 (1947)
- 8) G. Placzek in Marx: Handb.der Radiologie VI,2
(Akadem. Verlagsanst. Leipzig 1934)
- 9) G. Herzberg: Infrared and Raman spectra
(van Nostrand Comp. 1951)
- 10) E. Fermi: Zeitschr.f.Physik 71, 250 (1931)
- 11) W. Dietrich: Diplomarbeit Freiburg (1951)
- 12) A. Langseth: Z. Physik 72, 350 (1931)
- 13) M.W. Wolkenstein: Struktur und phys. Eigenschaften der Moleküle (Teubner Leipzig 1960)

Herrn Professor Dr. O. Osberghaus danke ich für die
Überlassung des Themas.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. G. Baumgartner
für seine Unterstützung bei allen auftretenden
Schwierigkeiten.