

Wissenschaftliche Arbeit für das Staatsexamen im Fach Physik

Aufbau und didaktische Aufbereitung eines Experimentes zum Ramaneffekt, im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikum



PHYSIKALISCHES INSTITUT
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG

vorgelegt bei Herrn
Prof. Dr. Günter Reiter

vorgelegt von
Pirmin Gohn
15. November 2011

Vorwort

Fällt eine monochromatische Strahlung mit der Frequenz ν_0 auf eine Substanz, ohne dass die Substanz zur Fluoreszenz anregt wird, so kann man in ihrem Streuspektrum sowohl die ursprüngliche Frequenz ν_0 messen, was man als Rayleigh-Streuung bezeichnet, als auch höhere und niedere Frequenzen mit deutlich geringerer Intensität. Der Raman-Effekt bezeichnet das Auftreten dieser Streustrahlung. Diese Ramanstreuung bildet die Grundlage der Ramanspektroskopie. Vor allem in der Chemie dient sie zur Untersuchung von Materialeigenschaften, der Temperatur oder Zusammensetzungen (unter anderem [Elb][Mat]).

Das Fortgeschrittenenpraktikum ist für Diplom- und Bachelorstudenten in 2 Blöcke aufgeteilt. Der erste Teil erstreckt sich über 9 Versuche, für welche jeweils 1,5 Tage zur Durchführung und 1,5 Tage zur Vor- und Nachbereitung zur Verfügung. Im zweiten Block sind 3 Versuche Pflicht, zwei über eine Woche und einen Hauptversuch über 2 Wochen. Nach dem 2. Block findet ein Seminar statt, indem jede Gruppe ihren zweiwöchigen Versuch und dessen Ergebnisse, allen anderen Teilnehmern, in einem Vortag präsentieren muss. Für Lehramtsstudenten gibt es eine verkürzte Form des Fortgeschrittenenpraktikum, das FP-LA es setzt sich aus 5 Versuchen des ersten Blocks, einem zweiwöchigen Versuch aus dem zweiten Block und dem dazugehörigen Seminarvortag zusammen. Vor jedem Versuch wird von dem jeweiligen Betreuer überprüft ob die Studenten gut auf die Theorie und Durchführung des Versuches vorbereitet sind. Zu jedem Versuch muss ein Versuchsprotokoll erstellt werden, welches wie die Vorbereitung und der Seminarvortag die Bewertung einfließt. Der Versuch Raman-Effekt befindet sich im zweiten Block des Fortgeschrittenenpraktikums, es stehen somit eine beziehungsweise zwei Wochen zur Durchführung zur Verfügung.

1969 wurde im Rahmen der wissenschaftlichen Arbeit von Johann-Peter Elbe der Versuch zum Raman-Effekt eingeführt, er Bezug sich dabei auf die Diplomarbeit von H. Klein aus dem Jahre 1967 und überarbeitete dessen Versuchsausrüstung, so dass man sie in das Fortgeschrittenen-Praktikum integrieren konnte [Elb]. Der Versuchsaufbau wurde mit den Jahren immer wieder punktuell verbessert und modernisiert, so fanden zunächst X-Y-Schreiber ihren Einzug, welche dann wiederum von einem Computer und einem selbst geschriebenen Programm zur Datenerfassung, ersetzt wurden. Im Frühjahr 2011 waren die wesentlichen Merkmale des Versuch ein HeNe-Laser (15mW), ein Monochromator und ein Photomultiplier der mittels LabView-Programm ausgelesen wurde. Der grundsätzliche Ablauf blieb all die Jahre stets erhalten. Durch die Benutzung ei-

nes Monochromators zur spektralen Aufspaltung dauerten Messungen jedoch auch zu Letzt noch immer sehr lange. Mit den Jahren wurde die Messergebnisse auch immer schlechter, da die Intensitäten der Ramansignale immer geringer wurden. So entschloss man sich dazu diesen Versuch zu modernisieren und durch den Einsatz eines modernen Optik-Spektrometer zu beschleunigen. Der Zeitgewinn führt dazu, dass der Versuch der bisher vor allem die Ramansignale und deren Polarisation von durchsichtigen Flüssigkeiten untersucht hat auf Feststoffe und vielleicht sogar Gase und andere Aspekte des Raman-Effektes ausgeweitet werden kann.

Das Ziel dieser wissenschaftlicher Arbeit ist die technische und didaktische Überarbeitung, sowie der Neuaufbau des Versuches. Zuerst werden die physikalischen Grundlagen erklärt, dann der alte Versuch und die Vorüberlegungen beschrieben bevor es am Ende um den neuen Versuch geht.

Inhaltsverzeichnis

0. Vorwort	A
1. Theoretische Grundlagen	1
1.1. Smekals Vorhersage	1
1.2. klassische Darstellung der Ramanstreuung	4
1.3. Depolarisationgrad von Ramanlinien	8
1.4. Intensitätsverhältnisse	11
1.5. Allgemeines über Raman-Spektren	13
2. Der Vorgängerversuch und vorbereitende Messungen	17
2.1. die alte Aufgabenstellung	17
2.2. Durchführung und Messergebnisse	19
2.3. Alte Protokolle	23
2.4. Vorbereitende Messungen	25
3. Didaktische Aspekte	27
4. Der FP-Versuch: Raman-Effekt	31
4.1. Aufbau	31
4.1.1. Laser	33
4.1.2. Kerbfilter	36
4.1.3. Monochromator	37
4.1.4. Photomultiplier	38
4.1.5. CCD-Spektrometer	39
4.2. Neue Aufgabenstellung	41
4.3. Probelauf mit einer Studentengruppe	44
4.3.1. Theorie	44
4.3.2. Versuchsaufbau	44
4.3.3. Durchführung	44
4.3.4. Auswertung	45
5. Zusammenfassung	59
A. Versuchsanleitung	I
B. Kurzanleitung zur Software	XIII

C. Druckvorlage - Messprotokoll	XVI
D. Fragen für die schriftliche Abfrage	XVII
E. Protokoll der ersten Studentengruppe	XIX
X. Literaturverzeichnis	LXI

1. Theoretische Grundlagen

Der Experimentalphysiker Chandrasekhara Venkata Raman entdeckte im Jahre 1928, bei Versuchen zur Lichtstreuung, den erst später nach ihm benannten Raman-Effekt an Flüssigkeiten. Fast zeitgleich gelang es G.S. Landsberg und L.J. Mandelstam denselben Effekt an Feststoffen nach zu weisen[Spr]. Bereits 1923 wurde der Raman-Effekt von Adolf Smekal vorhergesagt, weshalb der Effekt in seltenen Fällen auch Smekal-Raman-Effekt genannt wird[Bra]. Obwohl sich die Experimente mit Spektrallampen sehr kompliziert gestalteten, entfalltete sich in den Jahren nach der Entdeckung eine rege Forschungsarbeit[Spr]. Nach der Einführung des Lasers 1960 konnte die Raman-spektroskopie entscheidend verfeinert werden [Haa].

Die Ramanspektroskopie basiert, im Gegensatz zu Transmissionsexperimenten wie der IR-Spektroskopie, auf inelastischer Streuung von Licht an der Probe. Damit erlaubt sie, teilweise komplementär zur IR-Spektroskopie, neben der Aufnahme von reinen Schwingungsspektren auch die Betrachtung von Rotationsübergängen. Im deutlichen Gegensatz zu IR Methoden, welche im mittleren und fernen Infrarot arbeiten, wird für die Ramanspektroskopie vor allem der sichtbare Spektralbereich genutzt. Dies erlaubt einen Verzicht auf Infrarot Spezialoptiken und eine Messung fast ohne Probenvorbereitung.

1.1. Smekals Vorhersage

Fasst man die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie als einen Stoßvorgang auf, so hat das Lichtquant die Energie $h\nu$ und den Impuls $h\nu/c$. Das beteiligte Molekül habe die Masse m und sei im Energiezustand E_a . Trifft nun das Molekül mit einer Translationsgeschwindigkeit v auf das Photon, so geht das Molekül mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einen höheren Energiezustand E_e über und ändert seine Geschwindigkeit und Richtung zu v' unter Berücksichtigung der Energieerhaltung folgt:

$$\frac{mv^2}{2} + E_a + h\nu = \frac{mv'^2}{2} + E_e + h\nu'. \quad (1.1)$$

Mit Hilfe des Impulserhaltungssatzes ergibt sich, dass dem Molekül im günstigsten Fall der Bruchteil β der eingefallenen Energie $h\nu$ zur Änderung der Translationsenergie zur

Verfügung steht. Sei χ der Quotient aus der Photonen- und der Molekülmasse, so ergibt sich:

$$\chi = \frac{1}{m} \cdot \frac{h\nu}{c^2} \quad \text{und somit} \quad \beta = \frac{2\chi}{1 + 2\chi} \approx 2\chi, \quad (1.2)$$

setzt man eine Frequenz des sichtbaren Lichtes in diese Formel ein, so wird $\chi \approx 10^{-9}$. Somit kann man die Änderung der kinetische Energie $\Delta mv^2/2$ vernachlässigen und unabhängig von der Bewegungsrichtung folgt:

$$E_a + h\nu = E_e + h\nu' \quad \text{bzw.} \quad \nu' = \nu - \frac{1}{h}(E_e - E_a). \quad (1.3)$$

Das Licht wird also gestreut und das Streulicht hat eine zur Erregerfrequenz ν verschenen Streufrequenz ν' ; diese Verschiebung $\Delta\nu$ ergibt sich zu:

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = \frac{1}{h}(E_e - E_a). \quad (1.4)$$

Somit kann $\Delta\nu$ sowohl positiv, negativ oder gar Null sein, je nachdem ob die Energie des Endzustandes E_e größer, kleiner oder gleich der Energie des Anfangszustandes E_a ist. Diese drei Arten der Streuung nennt man Stokes-, Anti-Stokes- und Rayleighstreuung. Die Stokes und Anti-Stokes-Verschiebung ist vom Betrag her gleich, deswegen setzen wir der Anschaulichkeit wegen: $\nu_S = |\Delta\nu|$. Während des Streuvorgangs wird das Molekül vom Anfangszustand E_a in einen nicht messbaren virtuellen Zustand E_x angeregt und geht sofort in den Endzustand E_e über. Der direkte Übergang von E_a nach E_e muss deswegen nicht zwingend erlaubt sein.

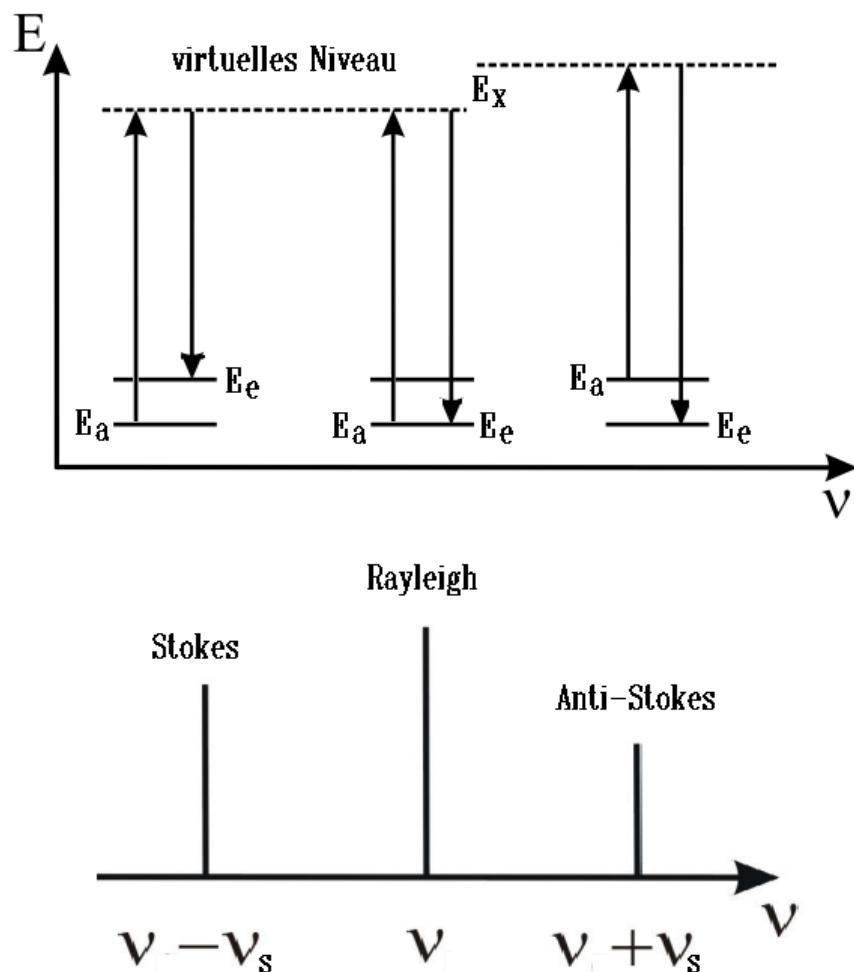


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung von Stokes-, Anti-Stokes- und Rayleighstreuung

1.2. klassische Darstellung der Ramanstreuung

Eine ausführliche Diskussion, der folgende Theorie findet man in [Bra] und über mehrere Kapitel verteilt in [Spr]. Eine vereinfachte Theorie findet man unter anderem in [Hel] [Kit] [Dem] [Lie]. Die folgende Herangehensweise stammt jedoch zu großen Teilen aus [Ott].

Zunächst soll hier auf Grundlage einer klassischen Betrachtungsweise eine einfache Theorie der Ramanstreuung entwickelt werden. Hierzu untersucht man die Polarisierung die Licht in einem oszillierenden Molekül hervorruft. Eine elektromagnetische Welle induziert elektrische Dipolmomente, wenn sie ein Medium durchläuft. Je besser polarisierbar ein Medium ist, desto größer wird das induzierte Moment bei gleicher elektrischer Feldstärke. Für hinreichend schwache elektromagnetische Felder gilt die folgende Proportionalität zwischen induziertem Dipolmoment \vec{p} und dem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\overrightarrow{p(t)} = \alpha \cdot \overrightarrow{E(t)}. \quad (1.5)$$

Der Proportionalitätsfaktor α beschreibt die Polarisierbarkeit des Moleküls. Da Dipolmoment und elektrisches Feld Vektorgrößen sind, würde, wenn $\tilde{\alpha}$ ein Skalar wäre, die Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld keinen Einfluss auf die Polarisierbarkeit haben. Untersuchungen von planaren Molekülen wie zum Beispiel Benzol weisen jedoch darauf hin, dass dem im Allgemeinen nicht so ist. Die Polarisierbarkeit ist ein Tensor zweiter Ordnung, nur wenn es sich um ein sphärisches Molekül handelt, wie zum Beispiel CCl_4 , wird die Polarisierbarkeit zu einem Skalar. Mathematisch beschreibt dieser Tensor eine Abbildung des elektrischen Feldvektors auf das resultierende Dipolmoment. Der Polarisierbarkeitstensor ist symmetrisch, also gilt $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ und er hat folgende Gestalt:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Er besteht also aus sechs richtungsabhängigen Größen. Setzt man nun (1.6) in (1.5) ein, so folgt:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Die Zeitabhängigkeit wurde hier nicht berücksichtigt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Fällt nun monochromatisches Licht mit einer Frequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ auf ein Molekül, so folgen die Elektronen der Hülle der periodisch schwingenden elektrischen Feld und das Dipolmoment ergibt sich zu:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (1.8)$$

Dieser schwingende Dipol hat somit die Emission von Licht mit der Frequenz ω_0 zur Folge, dies ist bereits die klassische Erklärung für die Rayleigh-Streuung. Sie tritt also immer dann auf wenn die Polarisierbarkeit ungleich Null ist.

Moleküle können je nach Aggregatzustand rotieren und schwingen, in beiden Fällen kann das zu Veränderungen der Polarisierbarkeit führen. Ändert sich bei einer Molekülschwingung der Abstand zweier Kerne r periodisch, so wird sich auch die Polarisierbarkeit α mit der selben Frequenz ändern. Sei nun r_0 die Gleichgewichtslage so kann man $\alpha(r)$ um r_0 Taylor entwickeln und es ergibt sich in erster Näherung:

$$\alpha(r) \approx \alpha(r_0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right|_{r=r_0} \cdot (r - r_0), \quad (1.9)$$

sei nun $\alpha_0 = \alpha(r_0)$ und $\alpha' = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right|_{r=r_0}$ so verkürzt sich (1.9) zu:

$$\alpha(r) = \alpha_0 + \alpha' \cdot (r - r_0). \quad (1.10)$$

Die periodische Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit ist daher bei Molekülschwingungen der Frequenz ω_S

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_S t + \phi), \quad (1.11)$$

wenn nun r mit der Amplitude A um die Gleichgewichtslage r_0 schwingt

$$r - r_0 = A \cdot \cos(\omega_S t + \phi) \quad (1.12)$$

und $\alpha_1 = \alpha' A$ gesetzt wird. (1.11) gilt für jede Komponente von α . Hierbei ist α_0 die Polarisierbarkeit in der Gleichgewichtslage der Atome und $\alpha_1 \ll \alpha_0$ die Amplitude der periodischen Änderung von α durch die Molekülschwingung. ϕ ist die Phasenlage der Schwingung zum Zeitpunkt $t = 0$ der einfallenden Lichtwelle. Da jedes Molekül in jeder

beliebigen Phasenlage von der Lichtwelle angetroffen werden kann ist die Ramanstreuung inkohärent.

Bei Rotationen ändert sich ebenfalls der Polarisierbarkeitstensor α , lediglich wenn der Tensor zu einem Skalar entartet, ist die Änderung der Polarisierbarkeit gleich Null. Die Rotationsfrequenz der Polarisierbarkeit α ist jedoch doppelt so groß wie die Frequenz der Molekülrotation. Dies kann man darauf zurück führen, dass hier die Polarisierung als linear angenommen wurde und die Intensität des emittierten Lichtes quadratisch davon abhängt und somit das Vorzeichen keine Rolle spielt. Mit $\overline{\alpha_0}$, der mittleren Polarisierbarkeit und $\overline{\alpha_1}$ der mittlere Amplitude der Polarisierbarkeitsänderung ist der zu (1.11) äquivalente Ausdruck für die Rotation daher:

$$\alpha = \overline{\alpha_0} + \overline{\alpha_1} \cos(2\omega_R t + \overline{\phi}). \quad (1.13)$$

Auch diese Gleichung gilt wiederum für jede Komponente von α . Sphärische Moleküle wie CH₄ haben also keine Rotations-Raman-Linien. Wenn wir aus Übersichtlichkeitsgründen auf die Phasenverschiebungen verzichten und (1.11) bzw. (1.13) in Gleichung (1.8) einsetzen so folgt mit folgendem trigonometrischen Zusammenhang:

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta)$$

für die Schwingung:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= (\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_S t)) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ &= \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{Rayleigh} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 + \omega_S)t)}_{Anti-Stokes} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 - \omega_S)t)}_{Stokes} \end{aligned} \quad (1.14)$$

und für die Rotation:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= (\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_R t)) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ &= \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{Rayleigh} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 + 2\omega_R)t)}_{Anti-Stokes} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 - 2\omega_R)t)}_{Stokes}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Das zeitlich veränderte Dipolmoment bewirkt jeweils die Emission von Licht, neben der Rayleighstrahlung mit der Frequenz ω_0 treten also auch Linien mit anderen Frequenzen

auf. So verursachen reine Schwingungen Linien bei $\omega_0 \pm \omega_S$ und ein reine Rotationen verursachen Linien bei $\omega_0 \pm 2\omega_R$. Dies ist der Raman-Effekt. Man nennt diese Stokes (unterhalb von ω_0) und Anti-Stokes-Linien (oberhalb von ω_0).

Das aus drei Teilen zusammengesetzte Dipolmoment kann somit als

$$p_{ind} = p_R + p_S + p_{AS} \quad (1.16)$$

beschrieben werden, entsprechend dem Anteil der Rayleigh, der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung.

Man kann ebenfalls in den Gleichungen erkennen, dass nur dann Ramanlinien auftreten wenn $\alpha_1 \neq 0$ bzw. $\bar{\alpha}_1 \neq 0$ ist. Also wenn sich währende der Schwingung bzw. Rotations sich der Polarisierungstensor ändert. Die gilt auch allgemein für Moleküle mit mehr als zwei Atomen, man nennt solche Moleküle dann Raman-aktiv oder eben Raman-inaktiv im anderen Fall.

Molekül					
Schwingung					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman-Aktivität	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein

Abbildung 1.2.: Raman-Aktivität verschiedener Schwingungen[Kuz]

Ramanspektren sind von der Frequenz des anregenden Lichtes unabhängig, es sind für Ramanmessungen nur die relativen Frequenzänderungen relevant. Sie wird Wellenzahl- bzw. Ramanverschiebung genannt und ist wie folgt definiert (analog für ω_R):

$$\Delta\bar{\nu}_S = \frac{\Delta\nu_S}{c} = \frac{\Delta\omega}{2\pi c} = \frac{\omega_0 - \omega_S}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_S}. \quad (1.17)$$

Die klassische Beschreibung des Raman-Effektes erklärt also die Entstehung der Ramanlinien. Die Intensität der Stokes- und Anti-Stokes-Linien müsste nach dieser Herleitung gleich sein, Experimente zeigen jedoch, dass die Stokeslinien deutlich stärker sind. Dies lässt sich aber ebenso wie die Polarisierbarkeit mit der quantenmechanischen Beschreibung erklären, in den folgenden Unterkapiteln wird ein grober Einblick in die Thematik gegeben.

Die Diskussion in diesem Abschnitt erfolgte im Großen und Ganzen ohne Berücksichtigung der vektoriellen Eigenschaften des Dipolmomentes \vec{p} und des elektrischen Feldes \vec{E} . Eine Folge dieses Vektorcharakters ist das Auftreten von polarisierter Ramanstreuung.

1.3. Depolarisationgrad von Ramanlinien

Die im letzten Unterkapitel hergeleitete zeitabhängige Polarisation strahlt gemäß der klassischen Elektrodynamik ein elektromagnetisches Feld mit der Intensität I ab, hierbei gilt:

$$I = \frac{\omega^4}{31\pi^2\epsilon_0 c^3} p^2. \quad (1.18)$$

Die Polarisation der erzeugten Strahlung ist entlang der Schwingungsebene der Polarisation P orientiert. Zuerst ist zu klären, welche Komponenten der Polarisation in einem Raman-Versuch ein detektierbares Signal ergeben. Hierzu betrachten wir zunächst ein ortsfestes Streusystem. Der Anregungslaser ist entlang der z -Achse polarisiert, der Detektor ist in x -Richtung positioniert. Dieser kann hier Licht welches in y - und z -Richtung polarisiert ist detektieren. Für die gesamte in dieser Richtung detektierbare Intensität gilt daher

$$I_{z+y} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} (p_z^2 + p_y^2). \quad (1.19)$$

Da elektromagnetische Strahlung immer nur in Form von Transversalwellen abgestrahlt wird, kann eine Polarisation in x -Richtung nicht von einem Detektor entlang dieser Achse aufgenommen werden. Für die, durch Anregung mit einem nur in E_z Richtung polarisierten Laser, induzierten Polarisationen gilt:

$$p_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \Rightarrow p_y = \alpha_{yz} E_z \quad (1.20)$$

$$p_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \Rightarrow p_z = \alpha_{zz} E_z \quad (1.21)$$

und somit folgt

$$I_{z+y} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} (\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2) E_z^2. \quad (1.22)$$

Wird in z- und y-Richtung polarisiertes Licht getrennt detektiert (z.B. durch einen Analysator vor dem Detektor), geben die Intensitätsverhältnisse die Verhältnisse der jeweiligen Tensor Komponenten wieder. Da im Versuch als Probe jedoch Flüssigkeiten und Pulver benutzt werden, welche kein ortsfestes Streusystem sind, muss man den Mittelwert über die Molekülausrichtungen ermitteln, da die Moleküle einer Flüssigkeit bzw. eines Pulvers relativ zum laborfesten Koordinatensystem frei rotieren können.

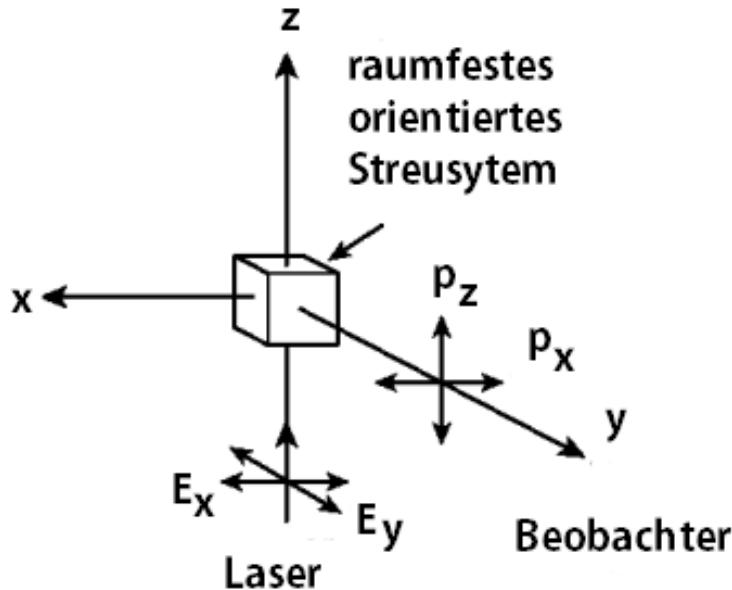


Abbildung 1.3.: Geometrie eines Raman-Streuexperiment unter 90°

Ein Vektor im kartesischen Koordinatensystem kann als Pfeil dargestellt werden, entsprechend ist die geometrische Repräsentation eines Tensors zweiter Stufe ein Ellipsoid. Es kann gezeigt werden, dass für einen ortsgebundenen Beobachter zwei Größen invariant unter Rotation des Ellipsoiden bleiben:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.23)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} ((\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy} + \alpha_{yz} + \alpha_{zx})) . \quad (1.24)$$

Hierbei ist zu erkennen, dass $\bar{\alpha}$ die Spur von α wiedergibt und man kann es als der mittlere Radius einer sphärischen Komponente des Tensors interpretieren. γ ist als Anisotropie zu interpretieren. Bei einem Medium freier ramanaktiver Moleküle ist es also nicht mehr möglich einzelne Tensorkomponenten direkt zu bestimmen, sondern nur noch

die transformationsinvarianten Komponenten α und γ . Um die Komponenten zu bestimmen, die für das laborfeste Koordinatensystem beobachtbare Signale liefern, müssen nun die mittleren Tensorkomponenten in diesem Koordinatensystem ermittelt werden. Für die Mittelwerte kann gezeigt werden, dass gilt:

$$\overline{\alpha_{xx}^2} = \overline{\alpha_{yy}^2} = \overline{\alpha_{zz}^2} = \bar{\alpha}^2 + \frac{4}{45}\gamma^2 \quad (1.25)$$

$$\overline{\alpha_{xy}^2} = \overline{\alpha_{xz}^2} = \overline{\alpha_{yz}^2} = \frac{1}{15}\gamma^2. \quad (1.26)$$

Setzt man nun diese Mittelwerte in Gleichung (1.22) ein, so erhält man für die gesamte in x-Richtung detektierte Intensität eines frei rotierbaren ramanaktiven Streuers:

$$I_{x+y} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} \cdot \left(\bar{\alpha}^2 + \frac{7}{45}\gamma^2 \right) E_z^2. \quad (1.27)$$

Betrachtet man nun das Verhältnis von in z- und y-Richtung polarisiertem Streulicht einzeln, so ergibt sich für die beiden Polarisationsebenen:

$$I_z = I_{||} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} \cdot \left(\bar{\alpha}^2 + \frac{4}{45}\gamma^2 \right) E_z^2 \quad (1.28)$$

$$I_y = I_{\perp} = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} \cdot \left(\frac{1}{15}\gamma^2 \right) E_z^2. \quad (1.29)$$

Es wurden zwei nahe liegende Definitionen eingeführt: Die Intensität der Streulichtkomponente, deren elektrischer Feldvektor zum E-Vektor der Anregung parallel ist, wird mit $I_{||}$ bezeichnet, die dazu senkrecht polarisierte Komponente nennen wir somit I_{\perp} . Das Verhältnis von $I_{||}$ und I_{\perp} wird als Depolarisationsgrad ρ_z bezeichnet und gibt Auskunft über die Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Schwingung (der Index z gibt die Polarisierungsrichtung des anregenden Lasers an). Für den Depolarisationsgrad gilt daher im Fall eines linear polarisierten Anregungslasers mit Polarisierung in z-Richtung)

$$\rho_z = \frac{I_{||}}{I_{\perp}} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2}. \quad (1.30)$$

Der maximal erreichbare Depolarisationsgrad einer vollständig depolarisierten Ramanlinie ist abhängig von der Polarisierung des Anregungslichtes, auch der Depolarisationsgrad einzelner Ramanlinien hängt von der Polarisierung der anregende Lichtquelle ab, für

CCl_4 ist es in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Ramanlinien mit $\rho = 0$ werden als vollständig polarisiert, bezeichnet, Ramanlinien mit maximalem Depolarisationsgrad ρ werden als depolarisiert bezeichnet. In der folgenden Tabelle steht ρ_n für den Depolarisationsgrad bei Anregung mit natürlichem Licht, ρ_z und ρ_x sind die Depolarisationsgrade unter Anregung mit einem in die jeweilige Richtung linear polarisiertem Laser. Die Tabelle stammt aus [Bra].

ν in cm^{-1}	ρ_n	ρ_z	ρ_x
218	0,89	0,70	0,98
314	0,88	0,71	1,02
458	0,064	0,026	7,2
762	0,86	0,76	1,06
790	0,86	0,76	1,06

1.4. Intensitätsverhältnisse

Eine ausführlichere quantenmechanische Herangehensweise findet man in [Bra] und [Ott], deren Umfang jedoch den Rahmen dieser Übersicht zur Theorie sprengen würde, daher werden hier die wichtigsten Ergebnisse bezüglich der Intensitäten zusammengefasst.

Um die Intensitätsunterschiede zwischen Stokes und Anti-Stokesstreuung zu erklären kann man etwas vereinfacht die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus mit der Boltzmanverteilung erklären, es gilt:

$$N_e = N_a \cdot \exp\left(\frac{E_a - E_e}{k_B T}\right). \quad (1.31)$$

Dabei ist N_a die Anzahl der Moleküle im Grundzustand und N_e die Anzahl der Moleküle im angeregten Zustand. Der Boltzmann-Faktor ist für die starke Temperaturabhängigkeit verantwortlich. Bildet man das Verhältnis $\frac{N_e}{N_a}$ und berücksichtigt, dass die Wellenzahlverschiebung der in diesem Versuch beobachteten Molekülschwingungen etwa bei $(400\text{-}1200 \text{ cm})^{-1}$ liegt, was Energiedifferenzen von etwa $8 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ bis $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ zur Folge hat und somit ergibt sich bei Raumtemperatur

$$\frac{N_e}{N_a} = \exp\left(\frac{E_a - E_e}{k_B T}\right) = 0,003 \dots 0,15. \quad (1.32)$$

Man kann also maximal 15% der Moleküle im angeregten Zustand vermuten. Dieser Quotient reicht für eine grobe Bestimmung der Temperatur, wenn man $I_{\text{Stokes}} \propto N_e$ und $I_{\text{Anti-Stokes}} \propto N_a$ ansetzt, es folgt

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \exp\left(\frac{h\Delta\bar{\nu}}{k_B T}\right) \quad (1.33)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B und der gemittelten Wellenzahlverschiebung $\Delta\bar{\nu}$ der Stokes- und Anti-Stokes-Linie (vgl. (1.17))

Eine genauere Bestimmung ermöglicht folgende Herangehensweise [Pla]. Hierbei gilt für die Intensität der Stokeslinie folgender Ausdruck:

$$I_{n,ij}^{Stokes} = C \cdot \frac{(\nu_0 - \Delta\bar{\nu})^4}{\Delta\bar{\nu} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\Delta\bar{\nu}}{k_B T}\right) \right]} \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)^2. \quad (1.34)$$

Wobei C ein Vorfaktor ist, der unter anderem von der Entartung der zugrunde liegenden Zustände abhängt, i und j bezeichnen das Matrixelement des Polarisierbarkeitstensors und n ist die Schwingungsquantenzahl (normal wird sie mit ν bezeichnet, der Übersichtlichkeit wegen wurde sie hier kurzfristig umgetauft). Für die Anti-Stokes-Linie wird ein ganz ähnlicher Ausdruck gefunden:

$$I_{n,ij}^{Anti} = C \cdot \frac{(\nu_0 + \Delta\bar{\nu})^4}{\Delta\bar{\nu} \left[\exp\left(\frac{h\Delta\bar{\nu}}{k_B T}\right) - 1 \right]} \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)^2. \quad (1.35)$$

Beiden Ausdrücken gemeinsam ist die Abhängigkeit der Intensität von der vierten Potenz der Frequenz, d.h. die Intensität wird mit abnehmender Wellenlänge intensiver, jedoch muss man aufpassen nicht mit zu kurzen Wellenlängen in die Region von elektronischen Übergängen von Molekülen zu kommen. Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen kommt man nach ein wenig Rechenaufwand zu folgendem Ergebnis:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\nu_0 - \Delta\bar{\nu})^4}{(\nu_0 + \Delta\bar{\nu})^4} \cdot \exp\left(\frac{h\Delta\bar{\nu}}{k_B T}\right). \quad (1.36)$$

Wie man an Gleichungen (1.34) und (1.35) erkennen kann, ist die Intensität der Raman-Streuung proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit. Dies unterscheidet sie von der Infrarot-Spektroskopie, in der die Intensität von dem Quadrat der Änderung des Dipolmoments abhängig ist. Diese allgemeine Auswahlregel wird durch die speziellen Auswahlregeln weiter eingeschränkt: der Anfangs- und Endzustand müssen die gleiche Parität besitzen. Diese Auswahlregel resultiert aus der Vorstellung, dass es sich bei der Raman-Streuung um einen Zwei Photonen-Prozess handelt, bei dem sowohl bei der Absorption als auch bei der Emission der Impulserhaltungssatz erfüllt werden muss $\Delta l = \pm 1$. Bei Rotationsvibrationsspektren, die nur in der Gasphase beobachtet werden

können, gilt daher die spezielle Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 2$ mit J als Rotationsquantenzahl. Von dieser Einschränkung sind die Schwingungsquantenzustände nicht betroffen, so dass weiterhin die Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$ gilt. Bei der weiteren Analyse der quantenmechanischen Verhältnisse ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie auch für die Infrarot-Spektroskopie. Im Fall harmonischer Oszillatoren ist die Energie bei einem Übergang von einem Schwingungsniveau in ein anderes gegeben durch:

$$E = (n + \frac{1}{2})h\nu_n, \quad (1.37)$$

wobei die Schwingungsfrequenz mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ und der Kraftkonstanten k der Bindung verknüpft ist (lineare Näherung)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.38)$$

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Raman-Streuung um einen Zwei-Photonen-Prozess. Im Unterschied zur Fluoreszenz wird bei der Absorption des ersten Photons aber kein Eigenzustand des Moleküls erreicht. Fluoreszenzzustände haben eine Lebensdauer von etwa 10^{-9} s, während die Aussendung des Raman-Photons in weniger als 10^{-12} s erfolgt. Man spricht deshalb von einem virtuellen Zustand. Dieser Zustand ist aber auch nicht unendlich kurz, wie bereits Smekals qualitative Überlegung um den Energie- und Impulserhaltungssatz nicht zu verletzen zeigt. Die Lebensdauer dieses virtuellen Zustandes folgt auch aus der Einsteinschen Theorie über die Absorption und Emission des Lichts und erklärt auch die geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in optisch dichten Medien. Aufgrund dieser Lebensdauer wird der Raman-Effekt auch als inkohärente Streuung bezeichnet. Die Lebensdauer des virtuellen Zustandes unterscheidet sich nicht von denen der normalen elastischen Übergänge, und somit ist auch die Erzeugung von kohärenter Strahlung in Raman Lasern möglich.

1.5. Allgemeines über Raman-Spektren

Bei der Raman-Spektroskopie werden Kernschwingungen der Moleküle untersucht. Wichtige Parameter sind dabei:

- *Masse der Atome* - Durch eine Verringerung der Masse (zum Beispiel Ersetzung eines Cl-Atoms durch ein H-Atom; $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CHCl}_3$) werden die Schwingungsfrequenzen erhöht.

- *Größe und Art der Bindungskräfte* - Bei den Bindungskräften gilt in erster Näherung $F = D \cdot x$. Man hat dann $\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}}$ mit der reduzierten Masse μ . In höherer Ordnung (anharmonischer Oszillator) treten Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen auf.
- *Struktur und Symmetrie* - Struktur und Symmetrien der beobachteten Moleküle legt die möglichen Schwingungsmoden und damit auch die Frequenzen fest. Die Symmetrien der Moleküle bilden die Grundlage für die Untersuchung und Interpretation des Ramaneffekts.

So führt CCl_4 auf Grund der Symmetrien nur 4 Schwingungen aus, obwohl bis zu neun ($3 \cdot N - 6$) Schwingungen möglich wären. Man kann fünf Frequenzen beobachten wobei das Auftreten der engbenachbarten Linien bei 760 cm^{-1} und 791 cm^{-1} durch Fermiresonanz erklärt werden kann. Nah beieinander liegende Schwingungen treten in Wechselwirkung, sie schaukeln sich dann gegenseitig auf, man erhält dann zwei Linien mit nahezu identischer Intensität und identischen Depolarisationsgrad, die darüber hinaus die sogenannte Resonanzaufspaltung zeigen, das heißt gegenüber der erwarteten Lage leicht verschoben sind. Da die Intensität der Oberschwingungen und Kombinationstöne zu schwach ist, lassen sich im Allgemeinen nur die Grundtöne der Eigenfrequenzen nachweisen. Fallen diese jedoch mit einem Grundfrequenz ausreichender Intensität zusammen, so kann man sie auf Grund der Fermiresonanz beobachten. Bei CCl_4 fällt $314 \text{ cm}^{-1} + 458 \text{ cm}^{-1} = 772 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit dem Grundfrequenz von ν_3 bei 780 cm^{-1} . Daraus entsteht ein Linienpaar durch Resonanzaufspaltung. In der Literatur sind weitere Linien genannt, deren Intensitäten jedoch sehr gering sind. Die drei stark sichtbaren Schwingungsarten werden in den folgenden Grafiken veranschaulicht, ihre Notation ist aus [Her] entlehnt.

Struktur von Raman- und Rayleighlinien Rayleigh- und Ramanlinie sind gegenüber einer idealen Lorentzlinie verbreitert, die wird verursacht von Molekülrotationen, Gitterschwingungen (Festkörper), Doppler-Effekt und durch den Einfluss der intermolekularen Kräften. Bei Ramanlinien sind im Allgemeinen die zu symmetrischen Schwingungen gehörenden Linien schärfer als die zu antisymmetrischen Schwingungen. Als weiterer Effekt kommt hinzu, dass die Moleküle meist verschiedene Isotope enthalten. Da sich die Schwingungen der unterschiedlichen Isotope in den Frequenzen nur leicht unterscheiden, werden die Schwingungen der unterschiedlichen Isotope nicht aufgelöst und als Verbreiterung beobachtet. Die Eigenbewegung der Moleküle nimmt mit steigender Temperatur zu, somit werden die Linien mit steigender Temperatur breiter.

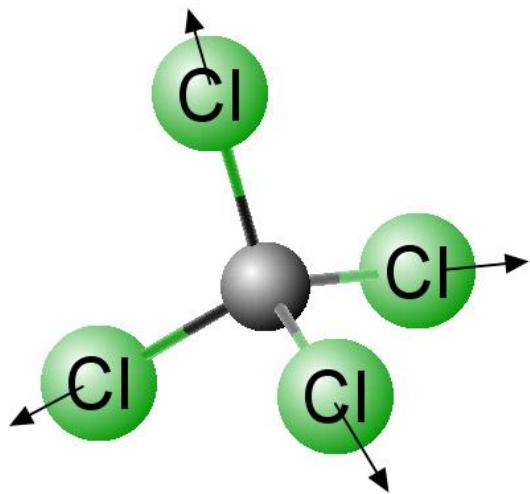


Abbildung 1.4.: Schwingung ν_1 ergibt eine Ramanlinie bei etwa 458 cm^{-1}

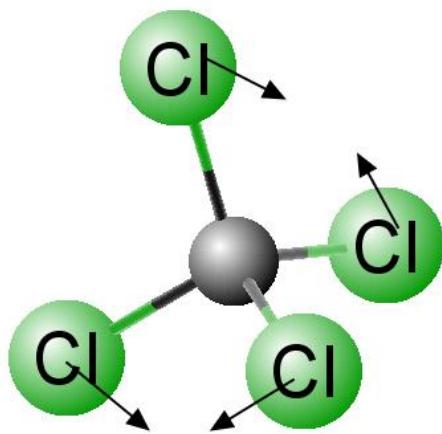


Abbildung 1.5.: Schwingung ν_2 ergibt eine Ramanlinie bei etwa 218 cm^{-1}

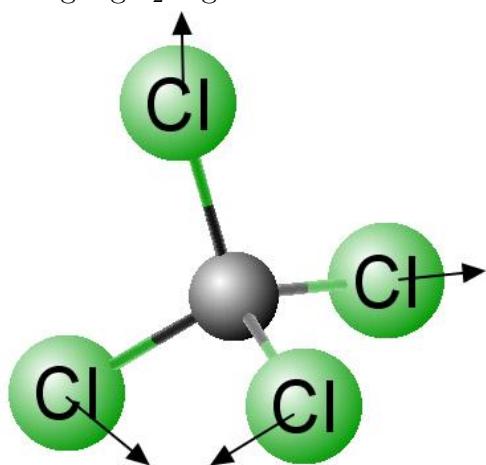


Abbildung 1.6.: Schwingung ν_4 ergibt eine Ramanlinie bei etwa 314 cm^{-1}

2. Der Vorgängerversuch und vorbereitende Messungen

In diesem Kapitel wird kurz der vorherige Versuch beschrieben und die Probleme die dabei entstehen aufgezeigt. Aufgabenstellung, Blockschaltbild des Versuchsaufbau und alle weiteren Informationen über den Versuch an sich stammen aus der Versuchsanleitung von Markus Köhli aus dem Jahr 2011. Es wurden alle Messungen der vorherigen Versuchsanleitung durchgeführt, doch zur Veranschaulichung der Probleme reicht es exemplarisch ein paar dieser Messgrafiken zu zeigen, da später noch auf die alten Messprotokolle der Studenten eingegangen wird. Eine Fehlerbetrachtung oder exakte Berechnungen würden der Anschaulichkeit nicht helfen, daher wird auf sie verzichtet.

Einige Messungen wurden mit Hinblick auf den neuen Versuch mit anderen Geräten durchgeführt, auch sie werden kurz skizziert.

2.1. die alte Aufgabenstellung

1. Führen Sie eine Wellenlängenkalibrierung des Monochromators durch und bestimmen Sie die langwellige Nachweisgrenze des Photomultipliers.
Messen Sie Nachweiswahrscheinlichkeit für vertikal und horizontal polarisiertes Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (Hilfsmittel: Hg-Lampe, Weißlichtlampe).
2. Zeichnen Sie die Ramanspektren von CCl_4 , CHCl_3 , CH_2 , Cl_2 , und CS_2 auf.
3. Bestimmen Sie den Depolarisationsgrad der einzelnen Ramanlinien.
4. Versuchen Sie eine Zuordnung der gemessenen Ramanlinien zu den möglichen Normalschwingungen der verschiedenen Moleküle.
Welche Linien sind durch Fermi-Resonanz oder Oberschwingungen zu erklären?

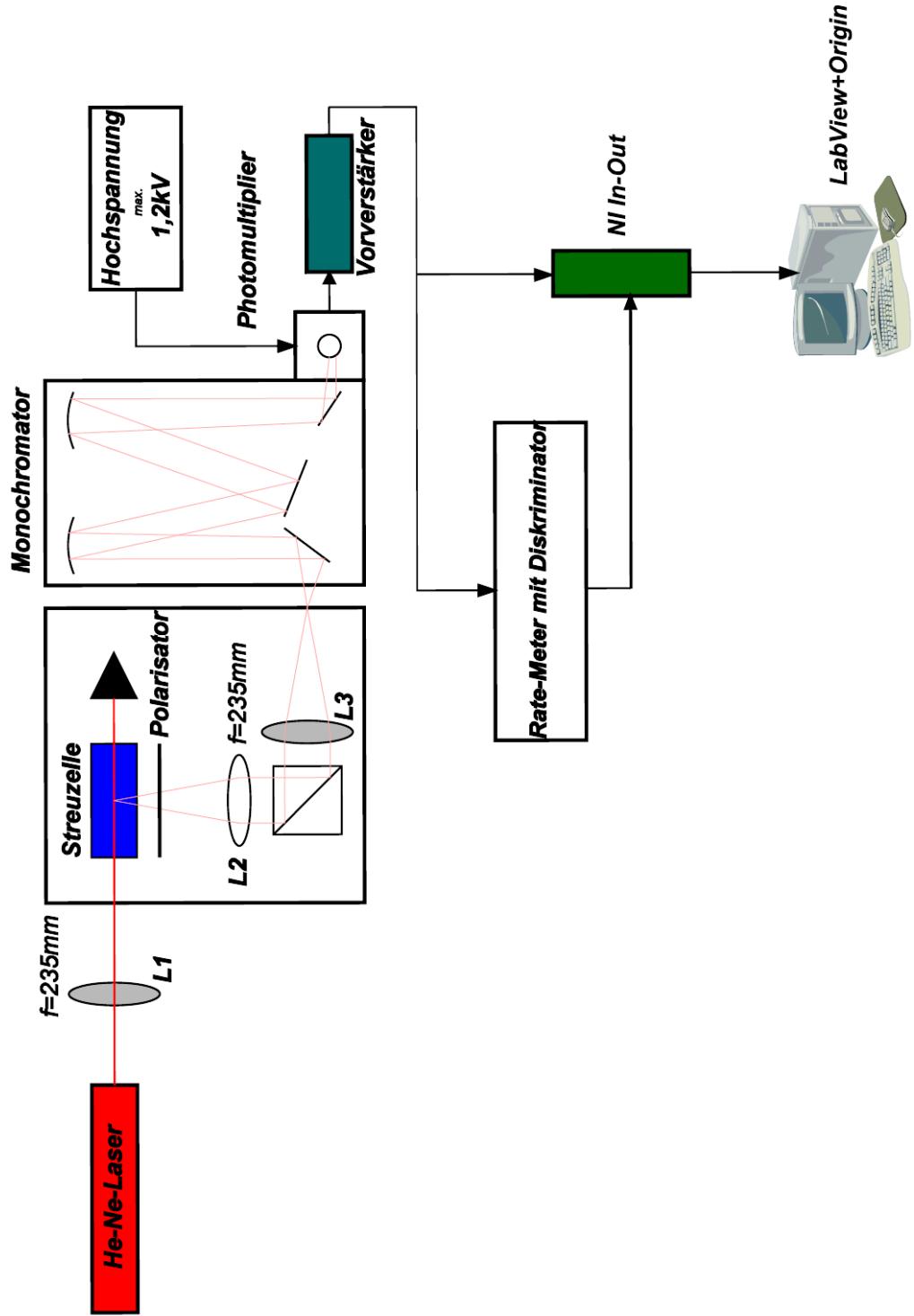


Abbildung 2.1.: Blockschaltbild des alten Versuchsaufbau

2.2. Durchführung und Messergebnisse

Die Kalibrierung des Monochromators mit Hilfe der Quecksilberdampflampe verlief ohne Probleme. Durch Probieren lernt man die Geräte und Einstellungen besser kennen und entwickelt ein Gefühl für den Versuch, so sollte man den Vorverstärker mit der Einstellung x50 benutzen um Störungen zu reduzieren. Wählt man einen breiteren Spalt, so verbreitert sich die gemessene Linie, jedoch wird auch ihre Intensität erhöht, hier gilt es einen guten Mittelweg zu finden. Wählt man eine Abtastgeschwindigkeit von 1 \AA/s so ergeben sich jedoch schon hier Messzeiten von etwa einer halben Stunde für das Übersichtsspektrum, für eine genauere Bestimmung sind jedoch noch einige weitere Messungen der einzelnen Linien mit reduzierter Abtastgeschwindigkeit notwendig. Es ergab sich eine gemittelte Abweichung von 2 \AA , um die die Messungen zu niedrig ausgefallen sind.

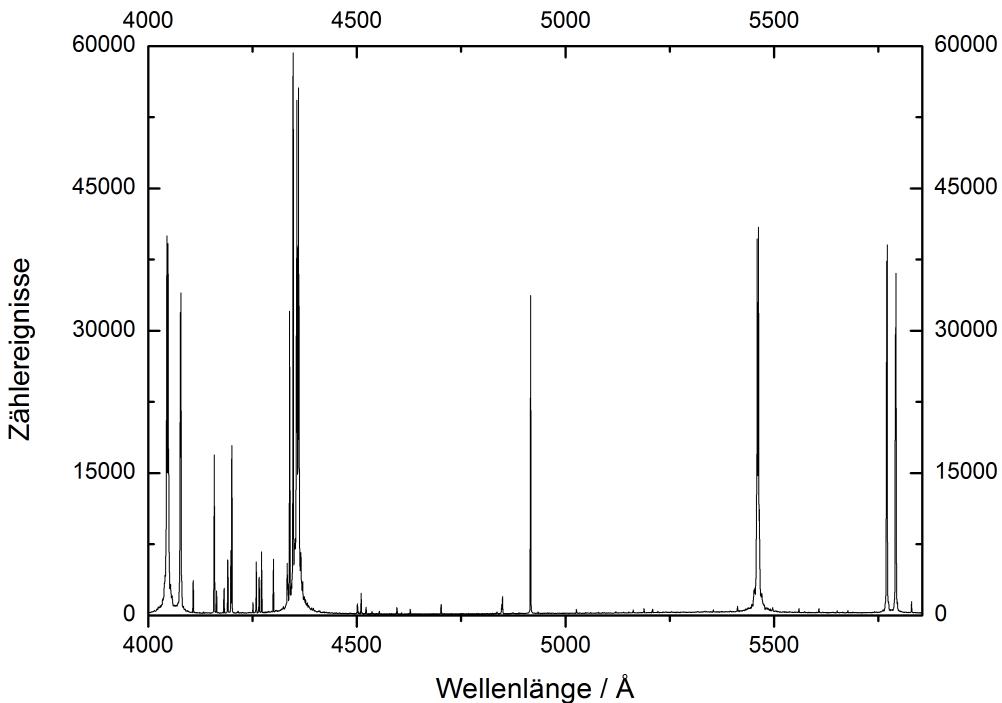


Abbildung 2.2.: Hg-Übersichtsspektrum, 1 \AA/s , Spaltbreite $50 \mu\text{m}$, Photomultiplierspannung 688 V

Die maximal detektierbare Wellenlänge wird mit Hilfe eines Natriumspektrums ermittelt. Sie liegt in etwa bei 7500 \AA , wo nur noch der Dunkelstrom des Photomultipliers gemessen wird.

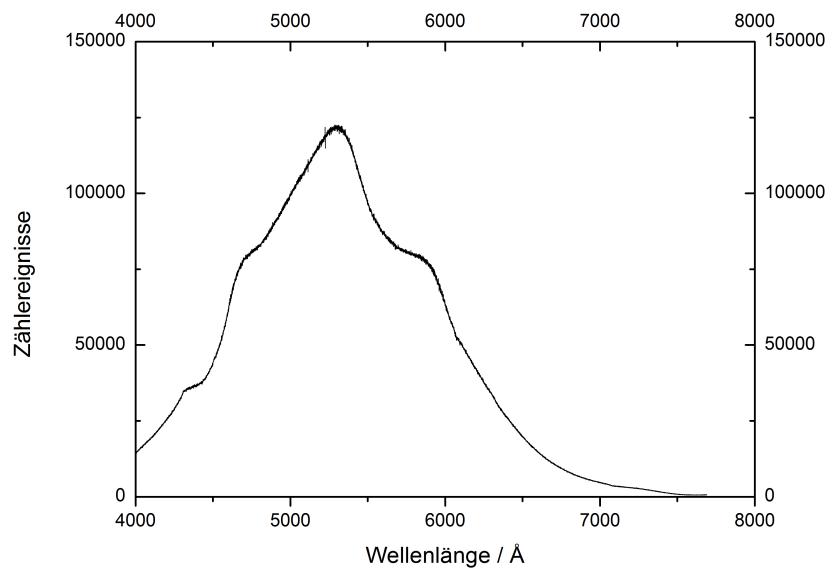


Abbildung 2.3.: Na-Spektrum, 1 \AA/s , Spaltbreite 250 \mu m , Photomultiplierspannung 688 V

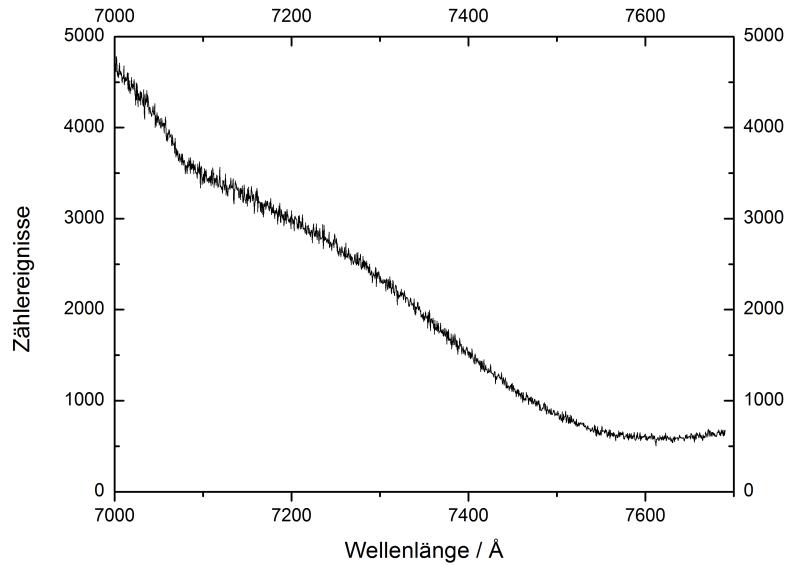


Abbildung 2.4.: Vergrößerung des Na-Spektrum, 1 \AA/s , Spaltbreite 250 \mu m , Photomultiplierspannung 688 V

Untersucht man nun das Natriumspektrum mit einem Polarisationsfilter; die Intensitäten parallel und senkrecht zur später verwendeten Laserpolarisation und trägt deren Quotient über der Wellenlänge auf, so erhält man einen Korrekturfaktor in Abhängigkeit der Wellenlänge; $\kappa(\lambda) = I_{\parallel}(\lambda)/I_{\perp}(\lambda)$.

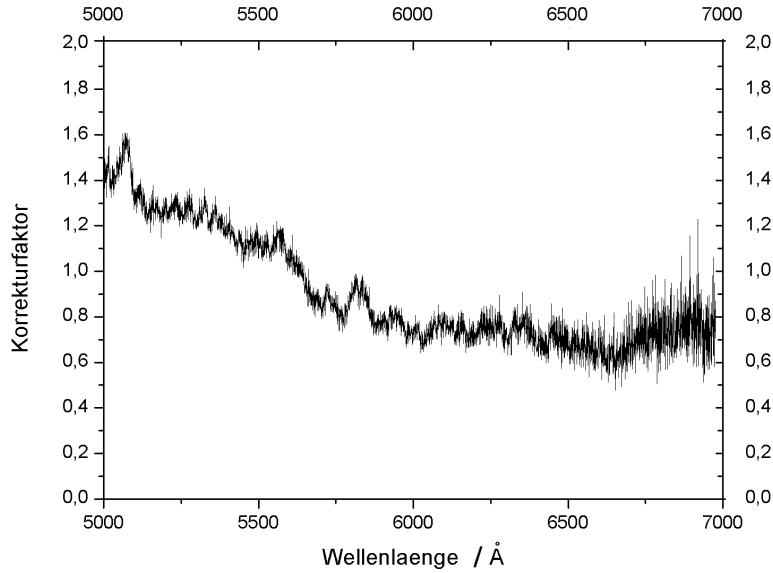


Abbildung 2.5.: $\kappa(\lambda)$, 1Å µm, Spaltbreite 250 µm, 688V

Diese Messungen dauerten etwa einen Tag, doch sie waren alle mit guten Ergebnissen durchführbar. Danach sollte man für vier Flüssigkeiten den gleich lautenden Auftrag ausführen, die Spektren aufzunehmen, für deren Linien den Polarisationsgrad bestimmen und die Linien zuordnen. Hierbei traten die ersten Probleme auf. Die Übersicht wird enorm von dem Rayleigh-Linie dominiert. Man erkennt nur schwer die zu untersuchenden Stokes- und Anti-Stokes-Linien. Erkennt man diese und tastet sie mit sehr kleinen Abtastgeschwindigkeit erneut ab, so hat man trotzdem vor allem bei den Anti-Stokes-Linien Probleme diese zu lokalisieren. Messungen mit dem Polarisationsfilter waren bei den Anti-Stokes-Linien nicht möglich und bei den Stokes-Linien sehr schwer auszuwerten. Viele der Messungen mussten mehrfach ausgeführt werden, da man an den Einzelmessungen nichts ablesen konnte, erst die Mittelwertbildung über 5-10 Messungen brachte verwertbare Ergebnisse. Dies brachte jedoch einen erheblichen Mehraufwand mit sich, den man bei den Messzeiten nicht vernachlässigen kann. Damit man ausreichend Zählergebnisse bei den Ramanlinien erhält, musste eine Spaltbreite von 375 µm gewählt werden, wodurch die Breite der Ramanlinie ebenfalls zunahm. Die Wellenlängen stimmten, wenn man sie ermittelte, jedoch recht gut mit den Literaturwerten überein.

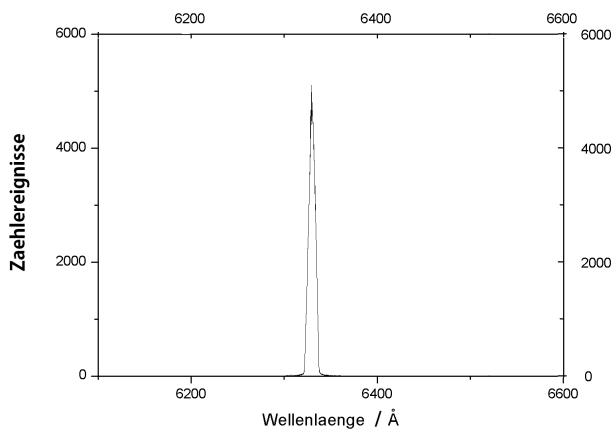


Abbildung 2.6.: CCl₄-Spektrum, 0,2 Å/s, Spaltbreite 375 µm, Photomultiplierspannung 688 V

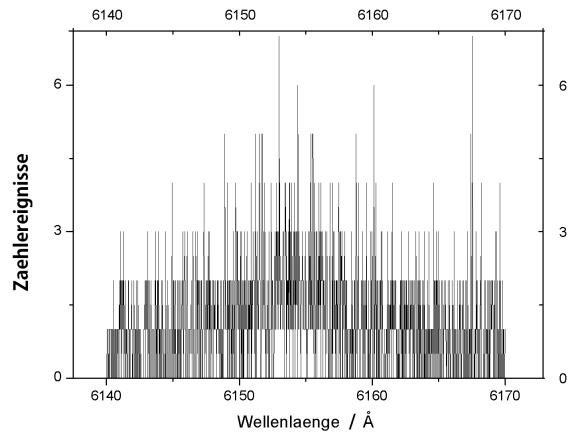


Abbildung 2.7.: Stokes-Linie, Einzelmessung, 0,05 Å/s, Spaltbreite 375 µm, Photomultiplierspannung 688 V

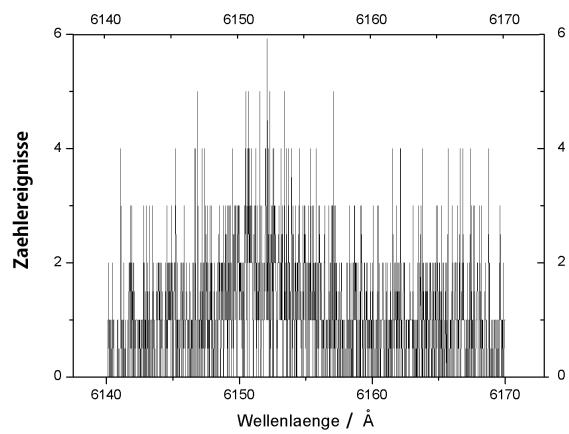


Abbildung 2.8.: Anti-Stokes-Linie, Mittel über 10 Messungen 0,05 Å/s, Spaltbreite 375 µm, Photomultiplierspannung 688 V

2.3. Alte Protokolle

Im Archiv des Fortgeschrittenenpraktikum lagern drei alte Versuchsprotokolle zum Thema „Raman-Effekt“, eines stammt aus dem Jahr 2005 und zwei aus dem Frühling des Jahres 2011. In diesem Unterkapitel geht es darum, was bei diesen Protokollen auffällt.

Die Theoriekapitel der einzelnen Protokolle unterscheiden sich stark, es entsteht jedoch nicht der Eindruck, dass die Länge der Theoriekapitel mit guten Durchführungen und Ergebnissen korrelieren.

Kalibrieren des Monochromators und die Untersuchung der Photomultipliereigenschaften gelang durchwegs sehr gut. Bei den Aufzeichnungen der Ramanspektren der Flüssigkeiten kam es jedoch immer zu Problemen, so waren die Linien teilweise gar nicht messbar. Bei CCl_4 konnte so zum Beispiel der Doppellinie bei etwa 770 cm^{-1} nicht einmal erahnt werden. Die Laserpolarisation sorgte für starke Verwirrungen es war selten klar in welcher Richtung der Laser polarisiert war und so konnte es sein, dass gerade auch bei CCl_4 eine weitere Linie durch falsche Polarisation des Laser nicht auftrat, bzw. seine Intensität zu gering war.

Auf Grund des zeitlichen Aufwands der Messungen wurden nicht alle Gruppen mit den Messungen vollständig fertig, gerade dann, wenn sie durch eine niedrige Abtastrate besonders gründlich gearbeitet haben. Die Positionen der Ramanlinien wurde soweit sie messbar waren immer ermittelt und mit Literaturwerten verglichen, wie folgender Auszug bezüglich den Ramanlinien von CCl_4 aus einem Protokoll zeigt:

Peak Nr.	$ \Delta z_M / \text{cm}^{-1}$	$s_{ \Delta z_M } / \text{cm}^{-1}$	$\Delta z_L / \text{cm}^{-1}$
1	455,91	15,49	460
2	312,06	19,04	320
3	215,06	19,27	220
4	218,26	14,24	220
5	313,31	15,88	320
6	458,55	15,23	460

Hier passen alle gemessen Werte sehr gut zu den Literaturwerten. Die Literaturwerte liegen innerhalb einer halben Standardabweichung der Messwerte.

Abbildung 2.9.: Auszug aus einem Protokoll.

Die Bestimmung der Polarisierung der Ramanlinie erwies sich als sehr schwierig, gerade bei den neusten Protokollen. Es kam zu Messungen wie einer durchschnittlichen Intensität von 1,4 Zählereignisse bei einem Untergrund von 0,8 Zählereignisse. So konnten oftmals die Polarisationen erst gar nicht ermittelt werden. Auch hierzu wieder ein Auszug aus einem Protokoll, bei welchem sogar vier Ramanlinien auf deren Polarisationsgrad

untersucht werden konnte:

Die Messungen von Peak Nr. 1 und 6 jeweils bei 0° Polarisatorstellung sind Beispiele dafür, dass Origin keinen konvergierenden Fit an diese Daten berechnen konnte.

Peak Nr.	Fläche		Depolarisationsgrad
	90°	0°	
1	10,22	-	-
2	12,72	6,66	0,52
3	12,35	6,60	0,53
4	16,28	16,45	1,01
5	22,03	19,74	0,9
6	38,85	-	-

Abbildung 2.10.: Auszug aus einem Protokoll.

Wie auch in diesem Beispiel erfolgte jedoch nie ein Vergleich zu Literaturwerten, oder eine andere Art der Diskussion der Ergebnisse. Die gewünschte Zuordnung der Ram-anlinien zu den Molekülschwinungen erfolgte auch nur als Ausnahme. CCl_4 erwies sich als die beliebteste Probe, wohl vor allem, da mit ihr auch die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Messungen der anderen Proben waren teilweise deutlich schlechter.

Alle Protokolle weisen darauf hin, dass Studenten beinahe immer nicht alle wichtigen Einstellungen zu den Messungen notieren, oder sie zu mindestens nicht im Protokoll angeben. Selbst die Spaltbreite des Monochromators oder die Abtastgeschwindigkeiten waren nicht immer klar ersichtlich. Verstärkung, Betriebsspannung des Photomultipliers usw. suchte man hingegen meistens erfolglos.

2.4. Vorbereitende Messungen

Exaktes Vermessen der Linsen und die damit einhergehende Neujustierung des gesamten Strahlengangs brachten keine Verbesserung, wie auch das Erneuern der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Die Überprüfung der Leistung des HeNe-Lasers führte zu der Erkenntnis, dass von den angegebenen 15 mW nur 4,3 mW tatsächlich gemessen wurden. Ein Ersatzlaser hatte ebenfalls nicht mehr die zu erwartenden Leistung von 15 mW sondern nur noch 7 mW. Die Messungen mit diesem Ersatzlaser brachten jedoch nur geringe Verbesserungen mit sich.

Zwei 532-nm-Laserpointer mit aufgedruckten Leistungen von <5 mW bzw. 100 mW wurden vermessen und ihre tatsächlichen Leistungen auf 80 mW bzw. 160 mW bestimmt. Messungen mit diesen Laserpointern ergaben deutlich höhere Intensitäten bei kleineren Spaltbreiten. Erste Messungen an Feststoffe wie Schwefel wurden unternommen, doch die Rayleigh-Linie war stets dominant und überlagerte die Stokes- und Anti-Stokes-Linien. Die Laser schwankten jedoch stark in ihrer Leistung und lange Messungen waren qualitativ nicht zu sehr von diesen Schwankungen dominiert.

Ein Leihspektrometer USB2000⁺ der Firma OceanOptics ermöglichte Testmessungen ohne Monochromator und Photomultiplier. Aufgrund eines ungünstigen Gitters und somit einem viel zu breitem Messbereich und einer zu geringen Auflösung, konnte wiederum nur festgestellt werden, dass die Rayleigh-Linie sehr dominant ist. Der Zeitaufwand für eine Messung wurde jedoch stark reduziert und belief sich nur auf wenige Sekunden, da die Messung zeitgleich für alle Wellenlängen durchgeführt wird und nicht einzeln abgetastet wird.

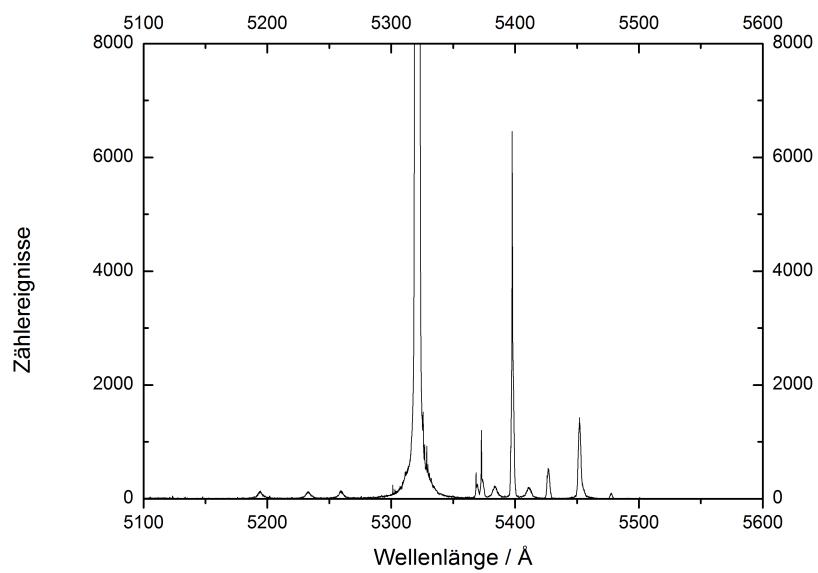


Abbildung 2.11.: CCl_4 -Übersichtsspektrum mit 160 mW-Laserpointer, $0,2 \text{ \AA/s}$, Spaltbreite $100 \mu\text{m}$, Photomultiplierspannung 688 V

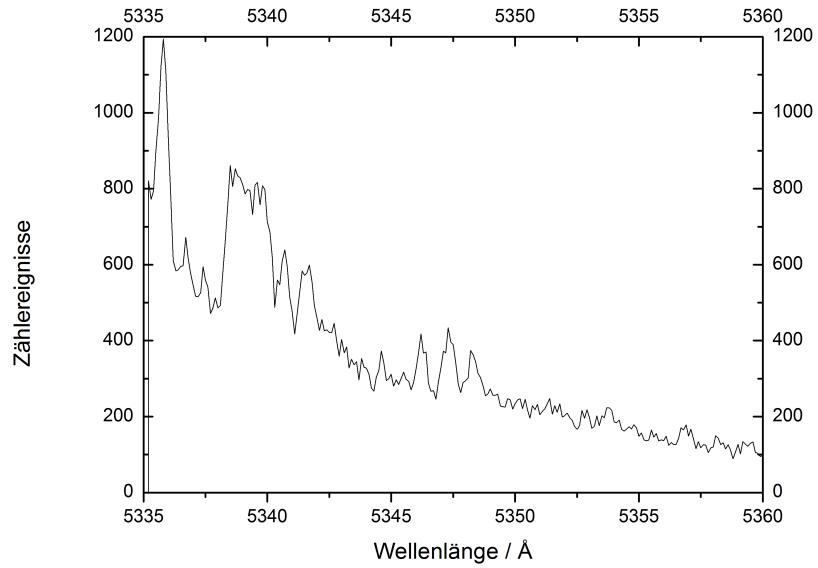


Abbildung 2.12.: Rechte Flanke der Rayleighlinie bei Schwefel mit einem 160 mW Laserpointer, $0,1 \text{ \AA/s}$, Spaltbreite $25 \mu\text{m}$, Photomultiplierspannung 688 V

3. Didaktische Aspekte

Didaktik, ein Begriff aus der Pädagogik, wird im weiteren Sinn in einem der Standardwerke [Kic] [S.6] als „Theorie der Bildungsinhalte und des Lehrplans, Wissenschaft vom Lehren und Lernen“ charakterisiert. Die Didaktik im weiteren Sinne, spaltet sich dementsprechend laut [Kic] in drei Untergebiete auf:

1. Didaktik im engeren Sinne: Theorie der Bildungsaufgaben,- inhalte und -kategorien, ihres Bildungssinns und ihrer Auswahlkriterien
2. Methodik: Frage nach den pädagogischen Wegen, Methoden und Formen der Medien
3. Unterrichtsforschung: Lehr- und Lernforschung

Der dritte Punkt ist im speziellen bei der Physikdidaktik stark davon dominiert, wie Schüler Physik lernen können, wie also die ersten Schritte in dem Gebiet der Physik von statthaften gehen sollen. Die Literatur zur Physikdidaktik beschäftigt sich allgemein nur mit dem Konzipieren von Physikunterricht und das mindestens auf die Zeit eines ganzen Schuljahres bezogen. Hier jedoch geht es darum einen einzelnen Versuch in einem fest vorgegebene Rahmen neu zu konzipieren, der in einer Woche bewältigt werden soll. „Didaktik im engeren Sinn“ ist also auch nur begrenzt möglich, das Thema „Raman-Effekt“ ist vorgegeben. Der didaktische Spielraum, der vorliegt, ist vor allem in dem zweiten Bereich, der Methodik, zu finden. Auch hier jedoch sind nicht die Freiheiten vorhanden die man hat, wenn man den Physikunterricht über ein Schuljahr hinweg konzipiert, schon die Frage nach den Medien ist eigentlich klipp und klar zu beantworten. Es wird eine Aufgabestellung geben, dazu den Versuch und einiges an Literatur zur Recherche.

Silke Mikelskis-Seifert gliedert die methodischen Möglichkeiten im Physikunterricht in drei Blöcke, deren Grenzen jedoch oft verwaschen sind. Es sei hier auf ihr Buch [Mik] verwiesen, da folgenden Zusammenfassung auf diesem Buch aufbaut.

1. „Innere“ lern- und inhaltsorientierte Methoden
2. „äußere“ Methoden, beobachtbare Sozialformen und Handlungsmuster
3. Methodische Großformen

Der zweite Block, der sich mit den Sozialformen beschäftigt, kann vernachlässigt werden, es geht darin vor allem darum in welche Art von Unterricht man Physik lehrt. Es gibt aber hier nicht die Auswahl zwischen Frontalunterricht und seinen Alternativen, es ist klar, dass es ein Praktikum für zwei Personen ist. Block drei bezieht sich auf langfristige Dinge und ist auf einen einzelnen Versuch nicht anwendbar. Es geht also um Block eins: lern- und inhaltsorientierte Methoden in welchem vor allem noch die so genannten methodischen „Kleinformen“ zu finden sind. Dabei geht es normalerweise um das Erstellen von Tafelbildern bzw. in diesem Fall um die Gestaltung der Versuchsanleitung.

Es stellt sich also zuerst die Frage nach den Zielen des Versuchs. Diese wären zum eine die Auseinandersetzung mit dem Raman-Effekt, in möglichst vielen Facetten, die experimentelle Durchführung ohne große Hilfe und somit das Verständnis für den Versuchsablauf und nicht zu vergessen die eigenständige Auswertung, das Erstellen eines Berichtes und gegebenenfalls die Präsentation der Ergebnisse in einem Seminarvortrag.

Betrachten wir unter diesen Aspekten den bisherigen Versuch, so ist festzustellen, dass der Raman-Effekt an diversen Flüssigkeiten untersucht wird, jedoch wird immer wieder das selbe untersucht man wiederholt den ganzen Ablauf einfach immer und immer wieder. In den Bereichen Auswertung, Bericht und Präsentation lässt sich nichts ändern. Jedoch ist es möglich zum Beispiel eine Temperaturbestimmung durch zu führen oder nicht nur Flüssigkeiten zu untersuchen, so werden mehrere Facetten des Raman-Effekts aufgezeigt. Die Benutzung des Monochromators trägt sicherlich zum Verständnis der spektralen Auflösung bei, kostet jedoch auch viel Zeit und verhindert so eine Ausweitung des Versuches. Eine Kombination bzw. das Gegenüberstellen eines neuen CCD-Spektrometers und dem Monochromator/ Photomultiplier in ein und dem selben Versuch würde zum einen die Weiterentwicklung der physikalischen Methoden aufzeigen und zum anderen Vor- und Nachteile der einzelnen System aufzeigen. Des weiteren würde die Benutzung eines CCD-Spektrometer eine gewaltige Zeitsparnis bedeuten, welche man zur Erweiterung der Aufgaben nutzen kann.

Bei Schülerexperimenten sind drei Dinge kritisch zu sehen, man kann dies sicherlich auch auf Studentenexperimente anwenden. Lernerfolge sind demnach im Allgemeinen unbefriedigend, wenn Schüler bzw. Studenten (vgl. [Mik]):

1. Arbeitsaufträge abarbeiten, ohne sie inhaltlich zu erfassen
2. beim Experimentieren keine Bezüge zu bekannten physikalischen Inhalten und Zusammenhänge herstellen
3. das Experiment als uninteressant und realitätsfremd empfinden

Silke Mikelskis-Seifert empfiehlt deswegen Arbeitsanweisungen offene zu Gestalten und den Schülern bzw. Studenten mehr Freiheiten zu lassen und nicht einen exakten Verlauf des Versuchs vorgeben. Gerade der letzte Punkt war sicherlich bei dem herkömmlichen Versuchsaufbau an zu führen, die Messdauern im Stundenbereich forderten nicht das

Interesse der Studenten an dem Versuch, viel mehr führten sie zur Langeweile während den Wiederholungen der fast identischen Messungen.

Es ergeben sich also primär folgende didaktische Herausforderungen für die Neukonzipierung des Raman-Versuchs:

- offener Arbeitsanweisungen
- selbstständige Recherche fördern
- mehr Abwechslung innerhalb des Versuchsablauf ermöglichen
- mehr Anwendungsmöglichkeiten aufzeigen
- „Leerlaufzeiten“ minimieren

Abgesehen von der Herangehensweise stellt sich die Frage welche Inhalte vermittelt werden sollen. In dem bisherigen Versuch wurde der Raman-Effekt behandelt, indem man diverse Flüssigkeiten auf ein und dieselbe Weise untersucht hat. Als diese Untersuchungen vor vielen Jahren noch gut durchführbar waren, wurden die Stokes- und Anti-Stokes-Linien vermessen und hin und wieder den Molekülschwingungen zugeordnet. Diese Zuordnung erfolgt anhand von Literaturwerten aus [Bra]. So wurde ein grundlegendes Verständnis für den Raman-Effekt zwar geschaffen, aber einige Aspekte blieben vollkommen unerwähnt. Selbst die Schwingungsmoden kamen oft zu kurz, dies könnte man verhindern, indem man den Theorieteil entsprechend anpasst.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und der Verhältnis zwischen den Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linien fehlte so zum Beispiel komplett und die Studenten haben diesen wichtigen Aspekt nicht kennen gelernt. Man könnte die Temperatur einer Probe oder mehrere Proben ermitteln lassen, was den Messaufwand nicht zwangsläufig erhöhen würde, da man die normalen Ramanmessungen einfach auch in diesem Bezug noch auswerten kann. So würden die Studenten leicht bemerken, dass man aus einer und derselben Messung mehr herauslesen kann. Bisher wurden nur Flüssigkeiten untersucht, der Raman-Effekt kann jedoch auch an Feststoffen recht einfach gemessen werden. Selbst Gase lassen sich mit guten Aufbauten dahingehend untersuchen. Man könnte so zum Beispiel die Temperatur einer Feststoffprobe bestimmen lassen und somit zwei neue Aspekte in den Versuch integrieren.

Ein weiterer Aspekt, der bisher nicht beachtet wurde, ist der lineare Zusammenhang zwischen der Molekülanzahl und Intensität der Ramanlinien. Hier bietet sich an, anhand von verschiedenen konzentrierten Mischungen diese Linearität zu überprüfen. Man könnte so auch eine unbekannte Mischung auf ihr Mischungsverhältnis untersuchen.

Durch den Einsatz eines CCD-Spektrometers, wäre es möglich auch neue Messmethoden den alten gegenüber zu stellen, die Studenten würde so erkennen, dass es mehrere Mög-

lichkeiten gibt, das Experiment auf zu bauen, und könnten deren Vor- und Nachteile diskutieren. Sie würden den Umgang sowohl mit dem deutlich komplexeren Aufbau aus Monochromator, Photomultiplier, Verstärkern, Diskriminator usw. kennen lernen und so auch lernen damit um zu gehen, die Geräte zu verstehen und aufeinander ab zu stimmen. So müssen sie zum Beispiel daran denken, dass der Photomultiplier unterschiedlich polarisiertes Licht unterschiedlich stark detektiert und dies nachträglich korrigieren, oder auch den Photomultiplierstrom, die Verstärkung und den Diskriminator aufeinander abstimmen. Andererseits würde sie das sehr komfortable CCD-Spektrometer benutzen, welches jedoch schwächer auflöst und unempfindlicher ist, jedoch einem sehr viel Zeit ersparen kann.

Zusammenfassend sollte der Einsatz eines CCD-Spektrometers erfolgen, sowie die Aufgabenstellungen erweitert werden, so dass weitere Aggregatzustände, die Temperaturabhängigkeit und der lineare Zusammenhang zwischen Molekülanzahl und Intensität untersucht werden können. Dabei sollte die sechs formulierten didaktischen Herausforderungen beachtet werden.

4. Der FP-Versuch: Raman-Effekt

4.1. Aufbau

In Abbildung 4.1 ist die Versuchsanordnung mit Monochromator und Photomultiplier skizziert. Das Licht des Lasers (532 nm) trifft auf die Streuzelle, optional kann seine Polarisierung durch ein $\lambda/2$ -Blättchen um 90° verdreht werden. Von der in alle Raumrichtungen emittierten Streustrahlung wird durch eine Linse ein Teil des unter 90° gestreuten Lichtes aufgenommen. Die hierdurch parallelisierte Strahlung wird durch eine Doppel-Spiegel Anordnung geschickt und schließlich mit einer Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Die Doppel-Spiegel Anordnung dient zur Anpassung des horizontalen Bildes des Primärstrahls an den vertikalen Eintrittsspalt des Monochromators. Der Monochromator dient zur spektralen Zerlegung des Streulichtes. Er besteht aus Eintritts- und Austrittsspalt, zwei parabolischen Spiegeln und einem ebenen Gitter, als dispersivem Element. Die den Monochromator durchlaufenden Photonen werden in einem Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt. Nach einer Verstärkung werden diese Signale in einem (Schwellen-) Diskriminatoren in Normpulse umgewandelt. Ein sogenanntes Rate-Meter (Frequenz-Spannungswandler) sammelt die ankommenden Impulse über einen einstellbaren Zeitraum und liefert ein zu der so gemessenen Zählrate proportionales Spannungssignal, das von einem LabView-Programm registriert wird.

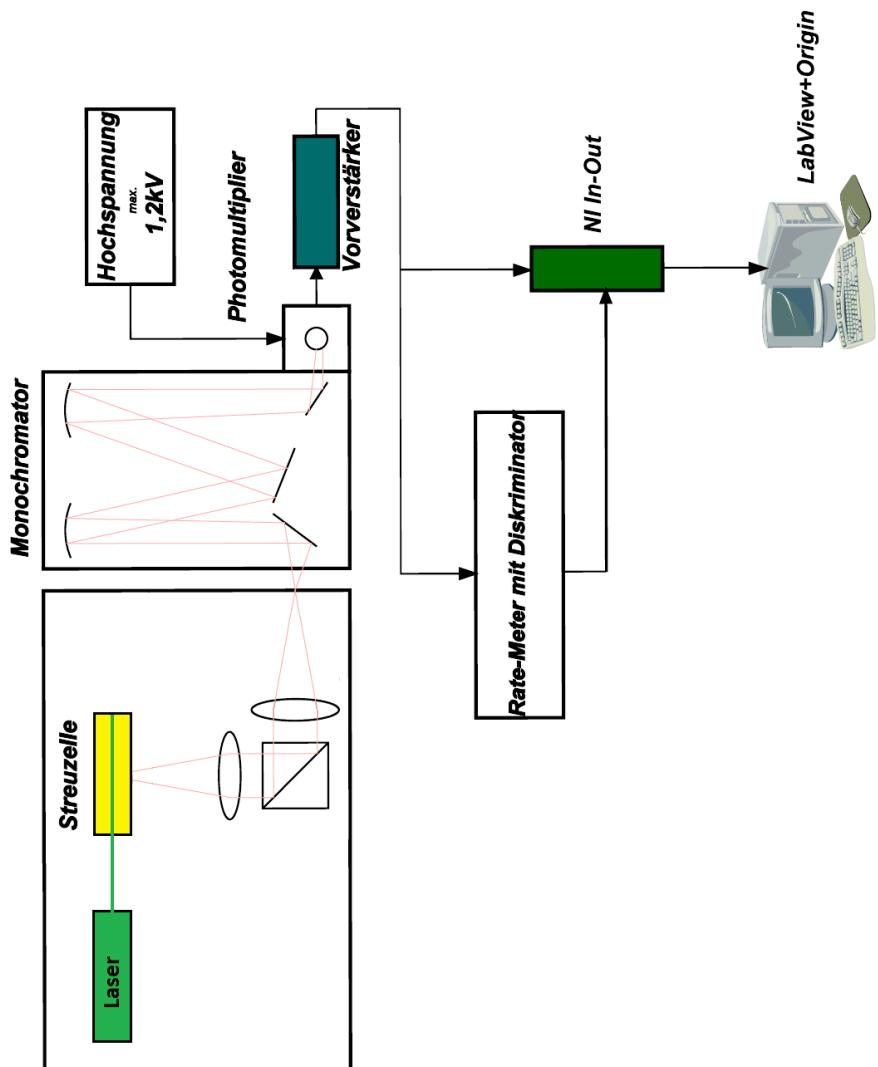


Abbildung 4.1.: Blockschaltbild des Versuchs mit Monochromator und Photomultiplier

Alternativ wird wie in 4.2 dargestellt, mittels eines zusätzlichen Spiegels, die Streustrahlung um 90° abgelenkt und trifft so auf eine weitere Linse, die die Streustrahlung auf die Eintrittsöffnung eines CCD-Spektrometer abbildet, welches mit der SpectraSuite-Software ausgelesen wird. Es Besteht die Möglichkeit sowohl eine Quecksilberlampe, eine Weißlichtlampe, mehrere Polarisationsfilter und einen Kerbfilter (Notchfilter) an verschiedenen Orten in den Versuch zu integrieren, je nach Bedarf und Aufgabenstellung.

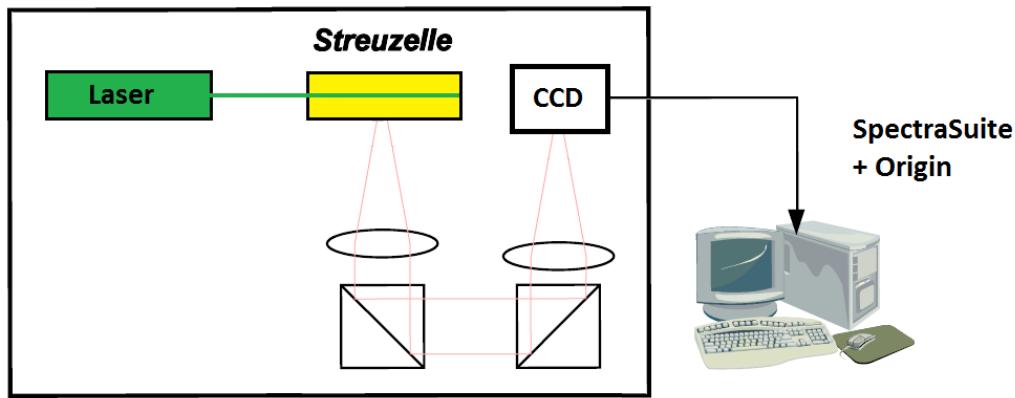


Abbildung 4.2.: Blockschaltbild des Versuchs mit dem CCD-Spektrometer

4.1.1. Laser

Aufgrund seiner hohen Intensität wird zur Raman-Spektroskopie ein Laser verwendet. Ein weiterer Vorteil eines Lasers ist die Möglichkeit monochromatisches Licht mit sehr hoher Kohärenz zu erzeugen. LASER steht für „Light Amplification by stimulated Emission of Radiation“ (Lichtverstärkung durch stimuliertes Emission von Strahlung). Der Laser beruht also auf dem Prinzip der stimulierten Emission. Die für einen Laseraufbau notwendigen Grundelemente sind ein optisch aktives Medium, ein Resonator und eine Quelle, die dem Medium Energie zuführt, dies wird pumpen genannt. Dabei wird das Medium in den Resonator gebracht, und durch die Energiequelle regt man das Medium an. Dabei kommt es zur kontrollierten Lichtverstärkung. Die dabei ausgesandten Wellen werden im Resonator mehrere Male reflektiert, um dann (z.B. durch einen halbdurchlässigen Spiegel) aus dem Resonator zu treten. Erfolgt die Energiezufuhr durch Einstrahlen von Licht bestimmter Wellenlänge und Polarisation, so spricht man auch vom „Optischen Pumpen“. Im Versuch wird ein frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser verwendet.

Der NdYag-Laser (Nd_3^+ -Ionen (Nd:Neodym) in einem Yttrium-Aluminium-Granat Kristall) ist einer der meist verwendeten Labor- und Industrielaser. Das Neodym besitzt ein nahezu perfektes 4Niveau-System. Durch die Einbettung des Neodym in den YAG-Kristall kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus. Der Grundzustand besitzt fünf, das Pumpniveau drei Unterzustände. Der Laser wird mit einer Diode gepumpt. Durch die Variation der Diodenwellenlänge lassen sich vier Pumpniveaus mit hohem Wirkungsgrad anregen. Der Laser emittiert, nach einer Frequenzverdopplung mit einem Kaliumtitantitanphosphat-Kristall, eine Wellenlänge von 532 nm. Der NdYag-Laser ist vielseitig einsetzbar. Der Grund liegt u.a. in der Leistungsfähigkeit, einer hohen Frequenzstabilität sowie die Möglichkeit, sehr einfach eine Frequenzverdopplung zu erreichen.

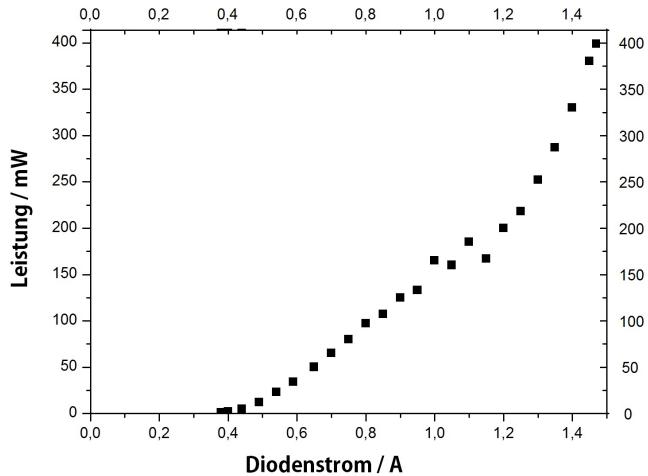


Abbildung 4.3.: Laserleistung in Abhängigkeit von dem Diodenstrom

Bei unserem Laser lässt sich der Diodenstrom einstellen, die Auswirkungen auf die Laserleistung sind in folgender Grafik protokolliert. Ist der Deckel des Versuchsaufbau geöffnet, so wird der Laser automatisch sofort heruntergeregelt und hat nur noch eine Leistung von 1 mW, ist der Deckel geschlossen so erreicht der Laser ungefähr 400 mW Leistung, da er durch das Netzteil dort abgeriegelt wird, sonst würde er bis zu 732 mW hoch gefahren werden können.

Der Laser schwankt zeitlich in seiner Leistung, er pendelt sich nach 3 min jedoch ein. Der Hersteller gibt an, dass auf vier Stunden gesehen ein Schwankung von weniger als drei Prozent auftritt, dies konnte durch eine Messung bestigt werden.

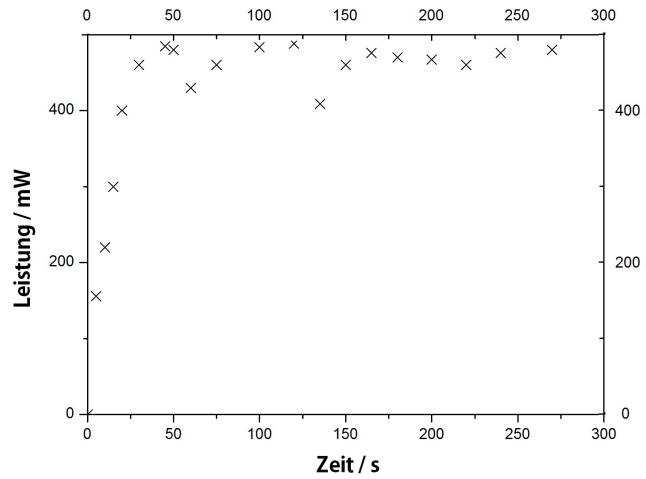


Abbildung 4.4.: Laserleistung in Abhängigkeit der Zeit in den ersten 300 Sekunden

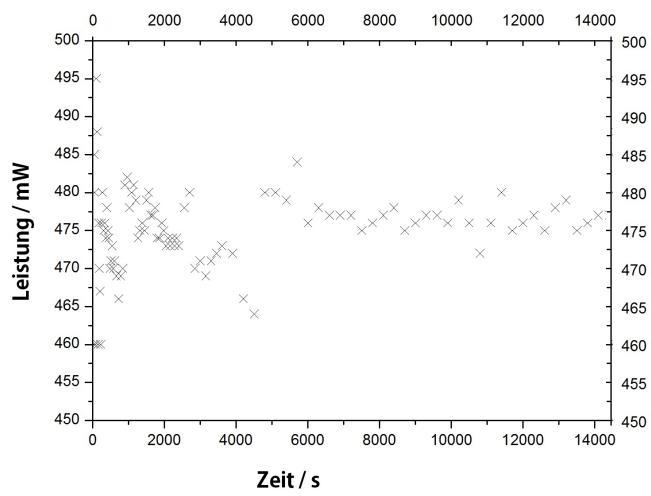


Abbildung 4.5.: Laserleistung über vier Stunden betrachtet

4.1.2. Kerbfilter

Ein Kerbfilter (Notchfilter) filtert einen kleinen Frequenzbereich heraus, er schlägt so zu sagen eine Kerbe in das Frequenzband, daher kommt auch sein deutscher Name: Kerbfilter. Bei diesem Versuchsaufbau filtert der Kerbfilter genau die Erregerfrequenz heraus, er unterdrückt also den Rayleigh-Linie und ermöglicht so Messungen bei höheren Intensitäten bzw. mit längeren Messzeiten. Der Kerbfilter schwächt bis auf 0,3% ab, das heißt es kommt noch ein Teil der Intensität durch. Dies wird bei hohen Intensitäten leicht festgestellt.

Zur Veranschaulichung folgt die Transmissionsmessung des im Versuch benutzten Kerbfilters:

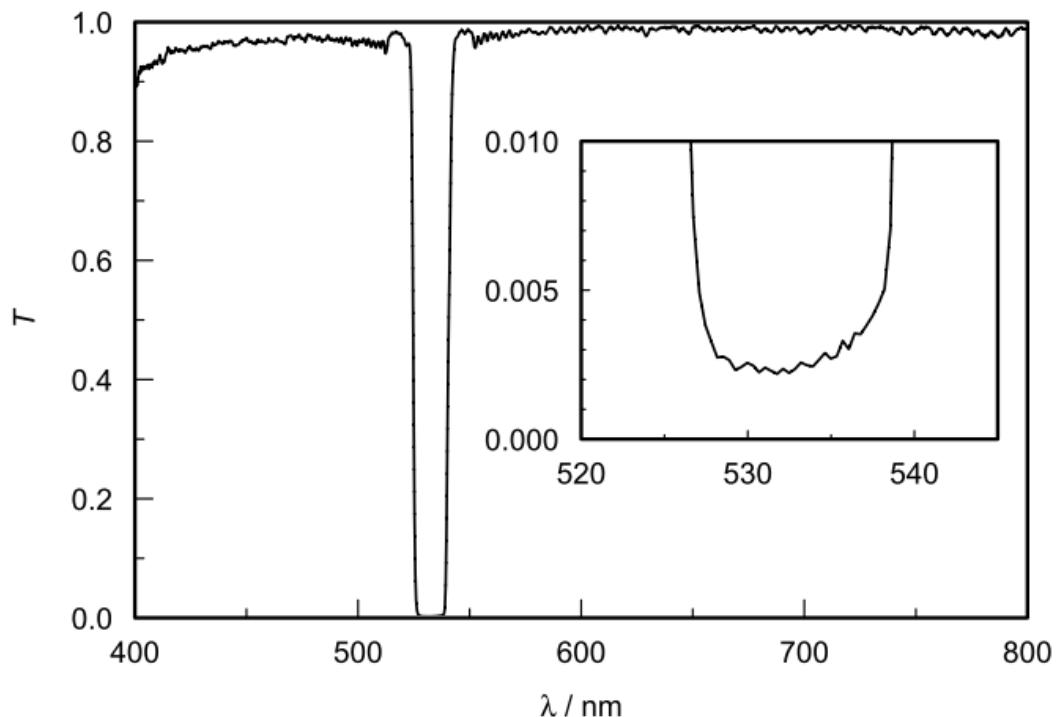


Abbildung 4.6.: Transmission des Kerbilters

4.1.3. Monochromator

Der Monochromator dient zur spektralen Zerlegung des einfallenden Lichts. In dem vorliegenden Monochromator wird das Licht zuerst von einem Spiegel umgelenkt bevor es auf einen Parabolspiegel trifft, der es parallelisiert. Das parallelisierte Licht fällt auf ein Reflexionsgitter und anschließend auf einen weiteren Parabolspiegel der es wieder fokussiert, zu Letzt wird das nun monochromatisch aufgefächerte Licht noch mit einem Spiegel wieder umgelenkt. In dem Schema wird auf die Umlenkspiegel verzichtet, da nur die Funktionsweise erklärt werden soll.

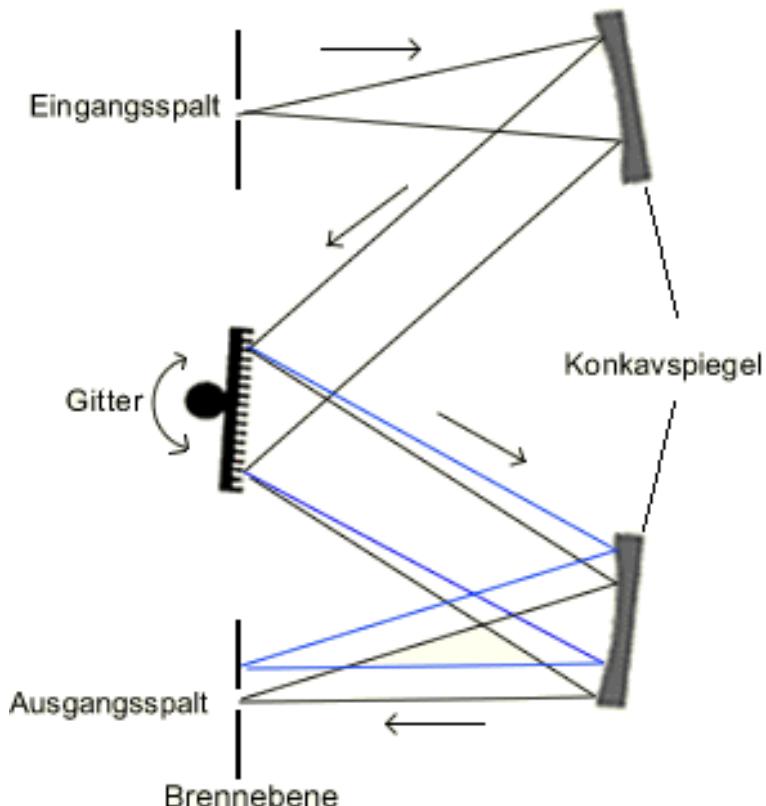


Abbildung 4.7.: Schematischer Aufbau eines Monochromator [Mon]

Durch das Reflexionsgitter bildet sich wie beim normalen Gitter ein Spektrum des einfallen Lichts, d.h. unter bestimmten Winkeln lassen sich Maxima feststellen, wobei Maxima von Licht kleinerer Wellenlänge unter kleineren Winkeln auftreten als solche von Licht mit größerer Wellenlänge. Das Reflexionsgitter ist durch einen kleinen Elektromotor mit verschiedenen Geschwindigkeiten äquivalent zu $0,05 \text{ \AA/s}$ bis 5 \AA/s drehbar. So lässt sich ein bestimmter Wellenlängenbereich in kleinen Schritten abtasten.

4.1.4. Photomultiplier

Ein Photomultiplier, wandelt schwache Lichtsignale bis hin zu einzelnen Photonen in elektrische Signale um. Die Funktionsweise ist mit folgenden Punkten kurz zu beschreiben:

1. Photonen treffen auf die Photokathode und lösen mittels externem Photoeffekt einzelne Elektronen aus
2. Ein starkes elektrisches Feld beschleunigt diese Photoelektronen
3. Im Verlauf der Beschleunigung treffen die Photoelektronen auf mehrere Dynoden, weitere Elektroden mit geringer Austrittsarbeit, aus denen jedes auftreffende Elektron 3-10 Sekundärelektronen herausschlägt. Lawinenartig nimmt so die Anzahl der Elektronen zu.

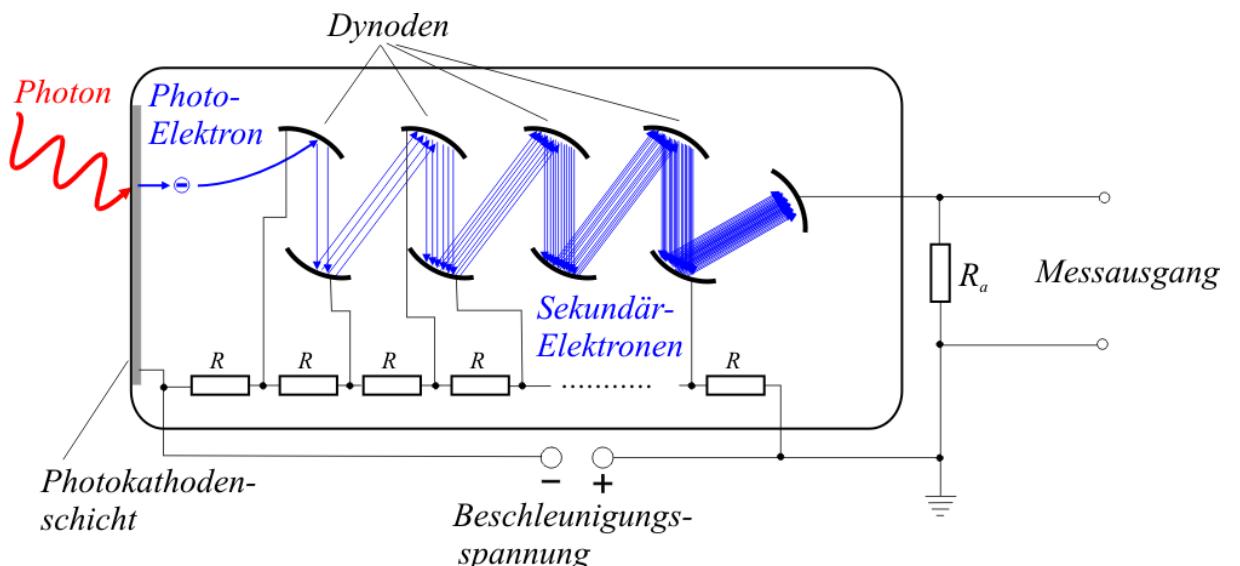


Abbildung 4.8.: Schematischer Aufbau eines Photomultiplier [Pho]

Es wird durch einen Spannungsteiler ein Potentialgradient entlang der Dynoden erzeugt, was zur Folge hat, dass die Elektronen immer weiter beschleunigt werden und der gewünschte Effekt eintritt. Je nach Anzahl der Dynoden erreicht man so einen Verstärkungsfaktor des ursprünglichen Photostroms. An der Anode sammelt sich diese verstärkte Ladung und ist dort als elektrisches Signal messbar.

4.1.5. CCD-Spektrometer

Charge Coupled Devices (CCD), auf Deutsch „ladungsgekoppelte Bauteile“, ist ein elektrisches Element, das viele Anwendungen in der Bilderstellung (Digitalkameras), der Datenspeicherung und dem elektrischen Ladungstransport hat. Ein CCD kann beispielsweise ein einfallendes Lichtsignal in ein elektrisches Signal umwandeln. Hier wird als Beispiel ein dreiphasiges CCD betrachtet. Es besteht aus einem p-dotierten Halbleitermaterial in welches zum Auslesen zwei stark n-dotierte Bereiche eingelassen sind. Zwischen diesen Bereichen sind 3 Elektroden, sogenannte Gates angebracht. An die Elektroden kann eine Spannung angelegt werden, um das Material leitfähig zu machen. Um nun Lichtsignale aufnehmen zu können, legt man an die Elektroden ein Potential an. Trifft nun ein Photon auf das CCD, wird ein Elektron-Loch-Paar im Halbleiter erzeugt. Während das Loch von dem angelegten Potential abgestoßen wird, ist das Elektron im Potentialtopf gefangen. Die Anzahl der Elektronen in dem Potentialtopf ist proportional zum Photonenstrom des einfallenden Lichtes. Durch das Öffnen des Potentialtopfes können die Elektronen dann abschließen und anhand des elektrischen Stromes kann der Photonenstrom gemessen werden. Dies kann nun in einem Spektrometer benutzt werden, um die Intensität einer gewissen Wellenlänge zu bestimmen oder in Digitalkameras, wo dieser Aufbau gerade einem Pixel entsprechen würde. Das Licht wird vor dem CCD durch ein Gitter spektral aufgespalten. Das vorliegende CCD-Spektrometer „USB2000+“ deckt den Bereich von 418,45 nm bis 617,57 nm ab, für diesen Bereich werden in etwa 2800 Elemente benutzt. Die restlichen Elemente sind geschwärzt und dienen zur automatischen Dunkelstromkorrektur, der von diesen Elementen gebildete Mittelwert wird dabei von allen Messwerten abgezogen.

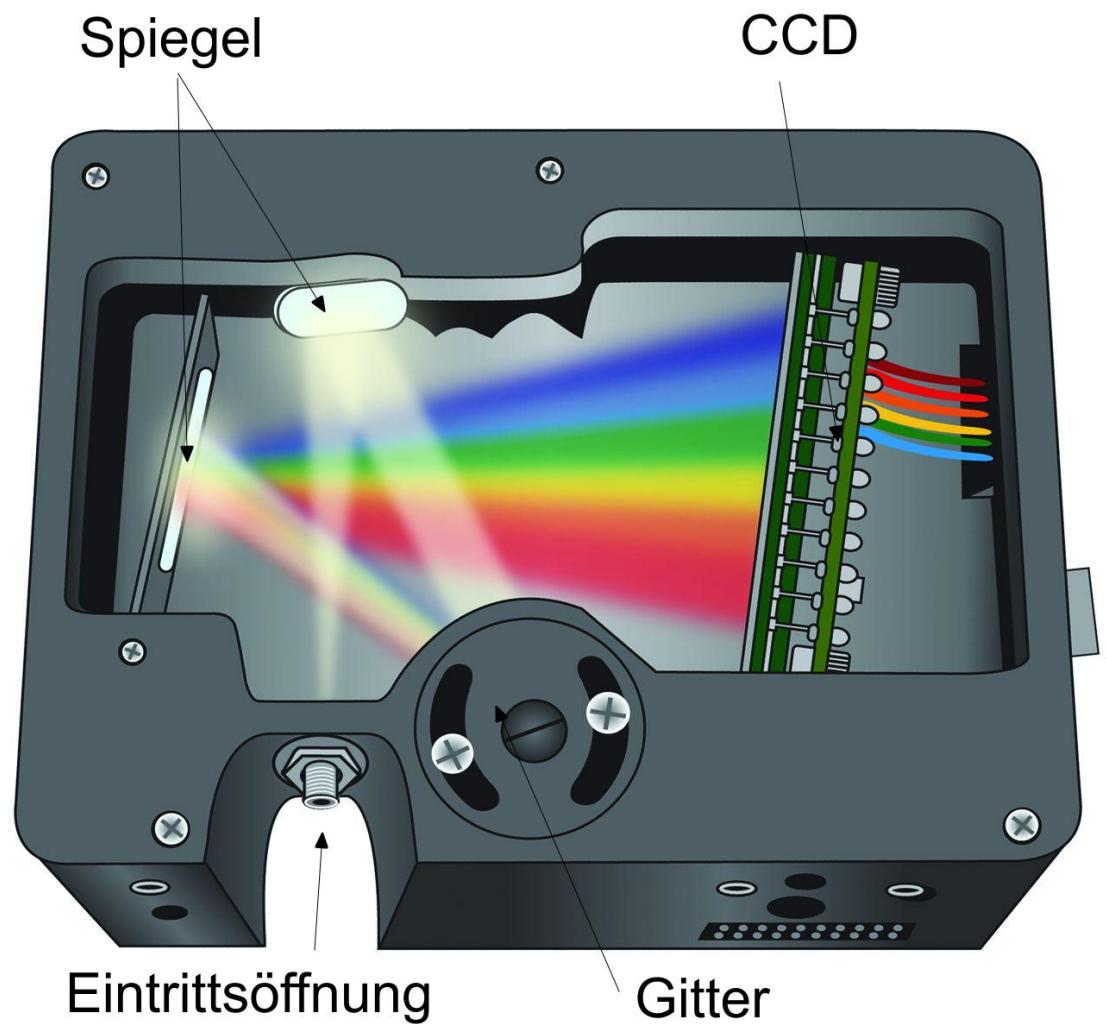


Abbildung 4.9.: Innenleben des OceanOptics USB2000⁺ (mit freundlicher Genehmigung von OceanOptics Germany GmbH)

4.2. Neue Aufgabenstellung

In dem Kapitel über die didaktische Aspekte wurde angegeben, was bei der Versuchsdurchführung durch Studenten unbefriedigend ist. Dies führte zu sechs didaktischen Herausforderungen (siehe Seite 29).

Offenere Arbeitsanweisungen sind nur bedingt möglich, da man ja auch gewisse Dinge des Versuchs auf jeden Fall tun muss und man schlecht Dinge weg lassen kann, jedoch kann man den Studenten den Ablauf nicht mehr Schritt für Schritt vorgeben und die Aufgabenstellungen in eine ungeschickte Reihenfolge bringen, so dass sie sich selbst vor dem Versuch mehr Gedanken zum Versuchsablauf machen müssen. Dies ermöglicht auch gleich den dritten Punkt zu verbessern, die Studenten entscheiden nun selbst wie viel Abwechslung sie im Versuch haben wollen, da sie die Reihenfolge selber festlegen.

Selbstständige Recherche fordert man nur indirekt mit der Aufgabenstellung, vielmehr fördert man es mit den beigelegten Hilfen zur Theorie. So ist der Theorienteil der wissenschaftlichen Arbeit, der als Quelle zur Verfügung steht ein Kompromiss. Er enthält genug Informationen um den Versuch durchführen zu können und dabei auch zu verstehen was man tut und wieso man es tut, jedoch lässt er noch genug Fragen offen, die einem interessierten Student auffallen werden und er sie mit der genannten Literatur selbstständig beantworten kann.

Durch das benutzen einer Feststoffprobe (Schwefel), einer Temperaturbestimmung und dem bestimmen des Ethanolgehaltes einer unbekannten Ethanol-Wassermischung werden neue thematische Gebiete erschlossen und somit der Raman-Effekt mit mehr Abwechslung vermittelt. Es werden so auch weitere Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Der Einsatz des CCD-Spektrometers ermöglicht es viel Zeit zu sparen und erst so wurden die neuen Aspekte des Versuchs erst möglich. Trotzdem bleibt der Monochromator- und Photomultiplieraufbau Bestandteil des Versuchs, es werden so Vor- und Nachteile direkt verglichen und man sieht auch wie sich Raman-Untersuchungen in den letzten Jahren vereinfacht haben.

Eine extra Laserwarnung ist nicht mehr nötig, der Versuch wurde so abgesichert, dass sich der Laser beim öffnen des Deckels der Versuchsbox sofort herunter regelt. Daher wurde der Versuch in die Laserschutzklasse 1 eingestuft und ist damit aus sicherheitstechnischer Sicht deutlich verbessert worden, da der alte Versuch trotz eines deutlich schwächeren Lasers in der Laserschutzklasse 3B eingestuft war.

Dies alles führt zu folgender Aufgabenstellung für den Versuch:

Führen sie folgende Aufgaben in einer sinnvollen Reihenfolge durch, entscheiden sie über

den Einsatz von Kerb-, Polarisationsfilter sowie dem $\lambda/2$ -Blättchen:

- bestimmen Sie den Ethanolgehalt des vorliegenden Ethanol-Wasser-Gemisch
- untersuchen Sie den Kerbfilter
- Führen Sie eine Wellenlängenkalibrierung des Monochromators und des CCD-Spektrometers durch. (Hilfsmittel: Hg-Lampe)
- bestimmen Sie die langwellige Nachweisgrenze des Photomultipliers (Hilfsmittel: Weißlichtlampe)
- Messen Sie Nachweiswahrscheinlichkeit für vertikal und horizontal polarisiertes Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie ein Übersichtsspektrum von CCl_4 sowohl mit und ohne $\lambda/2$ -Blättchen auf (Photomultiplier und CCD-Spektrometer), bestimmen Sie den Depolarisationsgrad der einzelnen Ramanlinien und schließen sie auf die Standardpolarisierung des Laser. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie die Übersichtsspektren von CHCl_3 und CS_2 auf und bestimmen Sie die einzelnen Ramanlinien
- untersuchen Sie die Auswirkung der Spaltbreit des Monochromators (mögliches Hilfsmittel: Hg- Lampe)
- versuchen Sie eine Zuordnung der gemessenen Ramanlinien der Flüssigkeiten zu den möglichen Normalschwingungen der verschiedenen Moleküle
- bestimmen Sie die Wellenlänge des Laser
- zeichnen Sie mit verschiedenen Lasereinstellungen mehrere Übersichtsspektren von Schwefel auf (nicht alle mit dem CCD-Spektrometer) und ermitteln Sie die Temperatur der Probe
- machen Sie sich die Vorteile einer Raman-Untersuchung und deren Einsatzgebiet klar

die letzten beiden Punkte wurde nach dem Probelauf mit einer Studentengruppe noch angepasst beziehungsweise ergänzt.

Im Rahmen der Überarbeitung wurde bemerkt, dass viele Studenten oft vergessen wichtige Einstellungen der Messungen zu notieren oder vergessen sie im Protokoll an zu geben, hierfür wurde eine Vorlage entworfen, in der man sehr leicht alle wichtigen Dinge notieren kann und somit nicht mehr so leicht etwas vergisst. Die dazugehörige Druckvorlage befindet sich ebenfalls im Anhang. Sie sollte den Studenten nicht zur Verfügung

stehen, sondern ist dafür gedacht, dass der betreuende Tutor damit notfalls eingreifen kann und so schlimmeres verhindert. Es ist notwendig, dass die Studenten im Praktikum lernen wie wichtig es ist alle Parameter zu notieren. Am Ende sollte man den Versuch anhand des Protokoll vollständig rekonstruieren können. Da dies leider in keinem der alten Protokolle der Fall war, soll diese Hilfe vor allem der Gruppe helfen, die als ersten Versuch der Fortgeschrittenen-Praktikums diesen Versuch zugeteilt bekommt. So wird die Notwendigkeit der vollständigen Notation im ersten Versuch klar gemacht und die Studenten werden dazu motiviert sich selbstständig einen solchen „Plan“ für die weiteren Versuche zu entwerfen.

4.3. Probelauf mit einer Studentengruppe

Nach einigen Testläufen um die Funktionstauglichkeit des Versuchsaufbau zu garantieren, erklärten sich zwei Studenten bereit, im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums II, den neuen Versuch „Raman-Effekt“ zu testen. In diesem Kapitel werden ihre Ergebnisse diskutiert und bewertet. Alle Grafiken und Messungen, die in diesem Kapitel angeführt werden, sind aus dem Studenten-Protokoll entnommen, welches als Anhang angefügt ist.

4.3.1. Theorie

Die wissenschaftliche Arbeit stand den Studenten als Quelle noch nicht zur Verfügung, sie wurden jedoch mit anderen Quellen versorgt. Sie behandeln die für den Versuch wichtigen Aspekte des Raman-Effektes und geben eine Übersicht über die Thematik. Es ist ein Kompromiss zwischen Informationen und Länge versucht worden, der eher zu kurz geraten ist aber trotzdem alle wichtigen Dinge beinhaltet. Gerade im Vergleich mit der alten Staatsexamensarbeit aus dem Jahr 1969, wirkt er jedoch ausführlich. Leider ist jedoch der Abschnitt zum Depolarisationsgrad etwas kurz geraten und es fehlt zu mindestens der Hinweis, dass es einen Unterschied macht in welcher Richtung der anregende Laser polarisiert ist. Da dies jedoch in der theoretischen Betrachtung dieser wissenschaftlichen Arbeit getan wird, wird sich das in späteren Protokollen vermeiden lassen. Es wird der Raman-Effekt klassisch erklärt, die Probleme der klassischen Betrachtung aufgezeigt und mit der skizzierten quantenmechanischen Betrachtung zum Beispiel die Temperaturabhängigkeit geklärt, was für den Versuch selbst wichtig ist.

4.3.2. Versuchsaufbau

Auch hier stand die wissenschaftliche Arbeit noch nicht als Quelle zur Verfügung. Alle wichtigen Geräte des Versuchs wurden so beschrieben, dass man beim Lesen des Protokolls eine grobe Vorstellung hat, wie die Geräte funktionieren, wenn man das nicht schon vorher wusste. Man wird auch nicht von zu viel Informationen erschlagen oder gar von dem eigentlich Ziel und Zweck, den Raman-Effekt nachzuweisen und besser zu verstehen, abgelenkt.

4.3.3. Durchführung

Es war den Studenten freigestellt in welcher Reihenfolge sie die Messungen durchführten. Sie haben sich dazu entschieden erst einmal alle Messungen, welche das CCD-

Spektrometer benutzen, durchzuführen. Sie versprachen sich dadurch erste Erkenntnisse mit Messungen die im Allgemeinen deutlich schneller durch zu führen sind und wollten so Fehler bei den deutlich zeitintensiveren Messungen vermeiden. Das Umbauen und somit auch das Neusteuern des Versuchsaufbaus wurde auf diese Weise auf ein Minimum reduziert. Durch diese Vorüberlegungen wurde ein Plan entwickelt, was wann zu tun ist und über den Sinn der einzelnen Aufgaben nachgedacht, schon weit bevor sie durchgeführt wurden.

4.3.4. Auswertung

Wellenlängenkalibrierung des CCD Spektrometers

Um Messwerte mit den Literaturangaben vergleichen zu können, mussten die Studenten zuerst einmal das CCD Spektrometer kalibrieren, dies wurde von ihnen auch eigenständig erkannt. Dafür wurde das Wellenlängenspektrum der Quecksilberlampe aufgenommen. In diesem Spektrum konnten sie vier Linien analysieren und mit den Literaturangaben vergleichen. Die Messungen konnten nicht durch eine Lorenzkurve angenähert werden. So haben die Studenten die Maximas in den Rohdaten manuell gesucht und mit den Literaturangaben verglichen, dabei nutzen sie die „Pixelbreite“ als Fehler für die Abgelesene Wellenlänge. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Kalibrierung des CCD-Spektrometers als korrekt an zu sehen ist. Die Literaturwerte wurden der Versuchsanleitung entnommen.

Hg-Linie	λ / nm	$\lambda_{Lit} / \text{nm}$
1	$435,7 \pm 0,1$	435,8
2	$446,1 \pm 0,1$	546,1
3	$577,0 \pm 0,1$	577,1
4	$579,1 \pm 0,1$	579,1

Laserwellenlänge

Zur Bestimmung der Laserwellenlänge wurde der Rayleigh-Linie der CCl_4 -Probe untersucht. Es hätte auch andere Methoden gegeben, so hätte man den Laser mit sehr geringer Intensität direkt untersuchen können. Ein analoges Vorgehen bei anderen Proben hätte ebenso benutzt werden können. Die Laserwellenlänge wurde auf $(532,1 \pm 0,1)\text{nm}$ bestimmt, dies liegt auch im zu erwarteten Arbeitsbereich eines frequenzverdoppelten Nd-YAG Lasers.

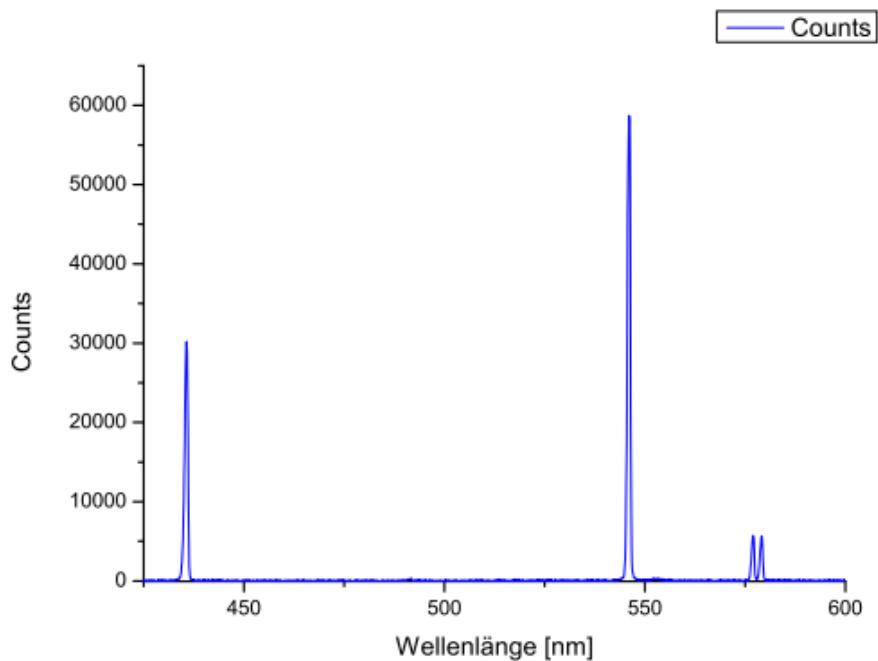


Abbildung 4.10.: Hg-Übersichtsspektrum, CCD, 100 ms Integrationszeit (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Kerbfilter

Die Studenten untersuchten den Kerbfilter, indem sie das Spektrum der Weißlichtlampe mit dem Kerbfilter aufgenommen haben. Die Herstellerangabe zur Breite der vom Kerbfilter verursachten Kerbe beträgt 17 nm, die Messung ergab jedoch eine Breite von $(12,6 \pm 0,3)$ nm. Dieses Ergebnis bestätigt vorbereitende Messungen. Ebenfalls bemerkten die Studenten, dass der Kerbfilter je nach Auftrittswinkel der Strahlung verschiedene breite Kerben schlägt und haben ihn bestmöglich ausgerichtet, um so möglichst nur den Rayleigh-Linie aus zu löschen. Der Nutzen des Kerbfilters und seine möglichen Einsatzgebiete in diesem Versuch wurden dadurch analysiert. Eine mögliche Untersuchung ab welcher Laserstärke der Kerbfilter nicht mehr den 532 nm Bereich vollständig unterdrückt (d.h. eine Rayleigh-Linie messbar ist) wurde jedoch nicht vorgenommen. Dies war jedoch auch keine explizite Aufgabe, sondern ist als mögliche Erweiterung für besonders engagierte und interessierte Studenten gedacht.

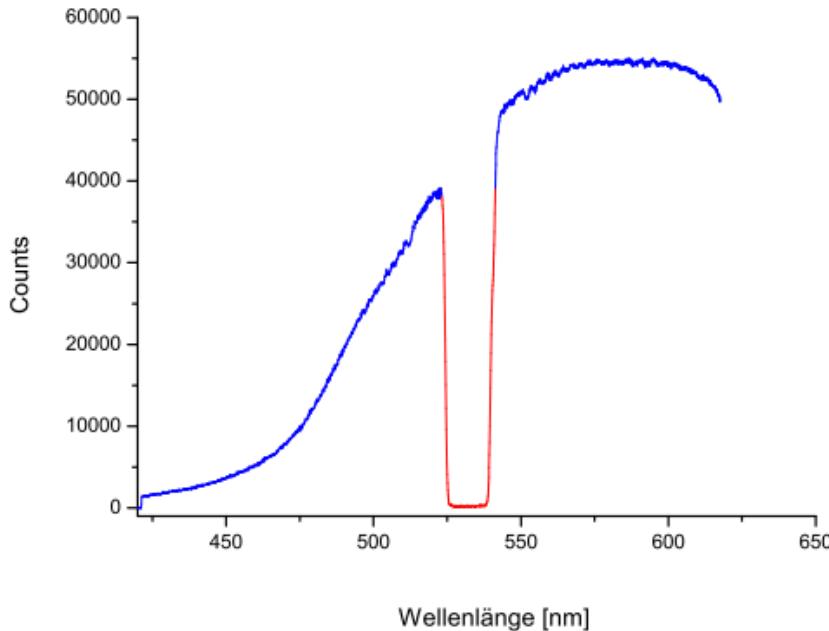


Abbildung 4.11.: Weißlichtspektrum mit Kerbfilter, CCD, 300 ms Integrationszeit (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Bestimmung des Ethanolgehaltes

Die Studenten müssen den Ethanolgehalt (60%) eines ihnen unbekannten Ethanol-Wasser-Gemisch ermitteln. Dazu haben sie verschiedenen Mischungsverhältnisse hergestellt und die Intensitäten untersucht. Sie haben sich zwei Stokes-Linien herausgenommen und anhand dieser den linearen Zusammenhang zwischen Ethanolgehalt und Intensität aufzeigen können. Dabei wurde der Ethanol-Gehalt zu ($61,36 \pm 9,82$) % ermittelt. Der recht große Fehler wurde mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung ermittelt und ist so groß, da die Ethanolmischungen selbst hergestellt wurden. Der lineare Zusammenhang wurde sehr anschaulich gezeigt und die Studenten haben diesen neuen Aspekt des Versuchs leicht verstanden und gut umgesetzt.

Ethanolgehalt in %	Intensität bei	
	$\lambda = 558\text{ nm}$	$\lambda = 577\text{ nm}$
100	3341,085	7151,27
90	2787,83	6406,94
80	2589,21	6053,29
70	1948,98	4682,93
50	1299,75	3419,19
20	879,31	1210,45
unbekannt	2011,32	3779,86

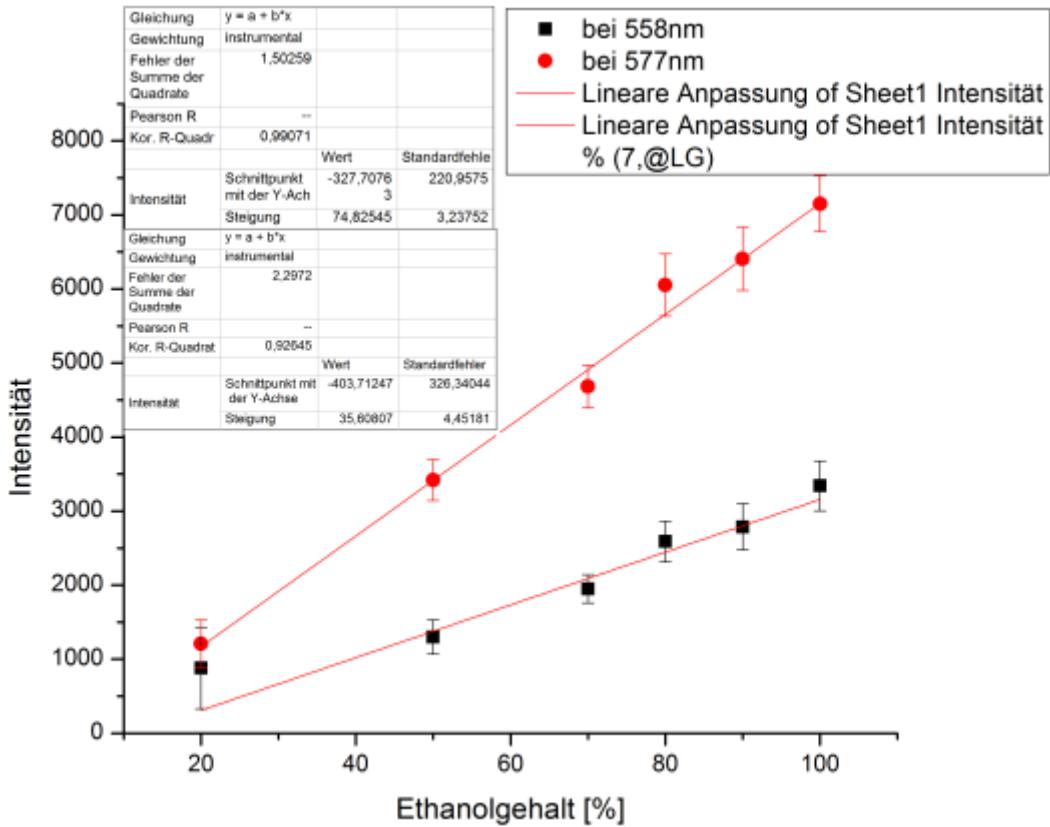


Abbildung 4.12.: Linien-Intensitäten der Ethanollösungen mit Regressionsgeraden (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Temperaturbestimmung einer Schwefelprobe

Obwohl es an einigen anderen Universitäten im Praktikum ebenfalls die Temperatur von Schwefelproben ermittelt werden, dies jedoch nur selten gute Ergebnisse liefert, sollten die Studenten diesen Versuch durchführen, um den Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Stokes- und Anti-Stokes-Linien und der Temperatur zu bestätigen. Die Studenten bemerkten, dass die bei dieser Messung den Kerbfilter benutzen müssen. Die Stokes-Linie wurde bei $\lambda_S = 545,98 \text{ nm}$, die Anti-Stokes-Linie bei $\lambda_{AS} = 519,27 \text{ nm}$ ermittelt. Es konnten jedoch jeweils zwei Stokes- und Anti-Stokes-Linien gesehen werden, welche jedoch zu nah zusammen lagen um sie einzeln zu bestimmen. Die Messung wurde bei verschiedenen Laserstärken durchgeführt. Die Fehler wurden aus den statistischen Fehlern der Intensitäten ermittelt, da der Fehler auf den Wellenlänge vernachlässigbar klein war. Den Zusammenhang zwischen Temperatur und den Intensitäten war den Studenten klar, was durch mehrere Fragen während der Durchführung überprüft wurde. Die Ergebnisse waren dazu genauer als erwartet und dieser neue Aspekt des Versuchs wurde somit erfolgreich vermittelt.

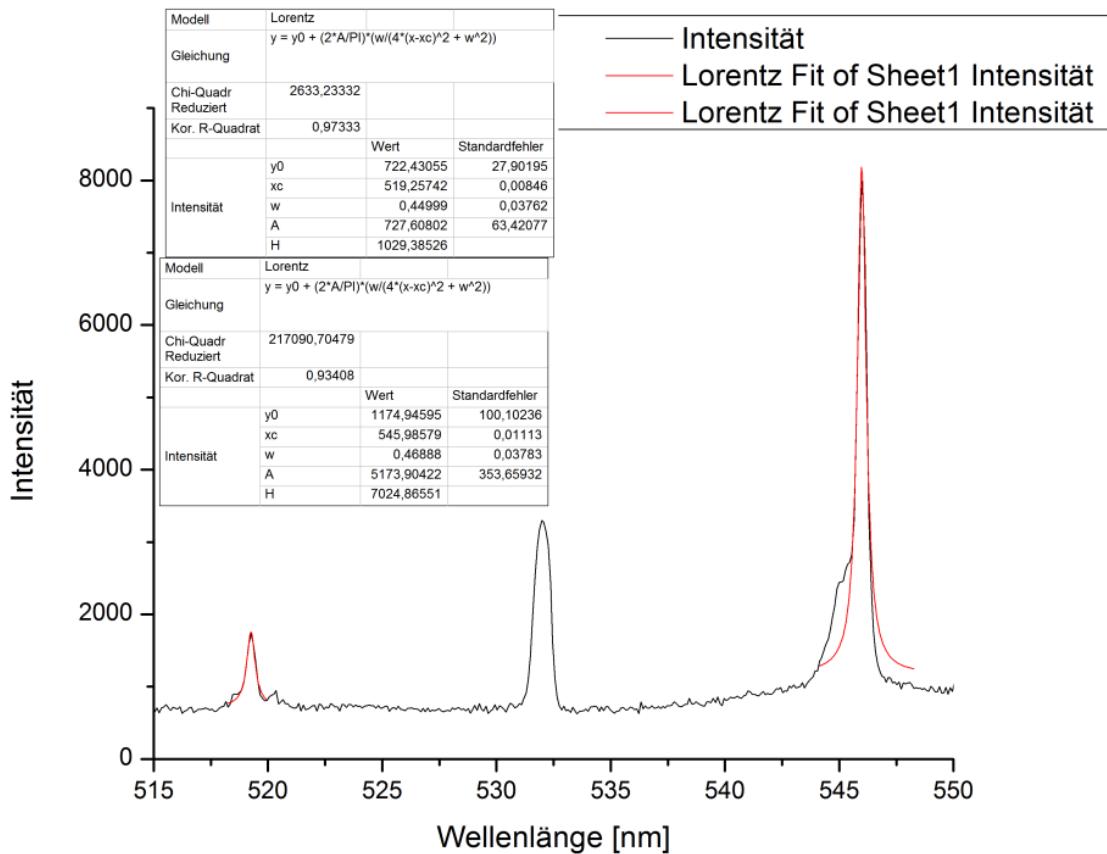


Abbildung 4.13.: Beispelfit: Schwefel, 1 A, Integrationszeit 3s mit den Daten der Lorentzkurven (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Stromstärke / A	I_A/I_{AS}	T / K	s_T / K
1,0	7,11	313,7	0,04
1,3	7,68	303,0	0,03
1,45	8,07	296,4	0,03
1,49	6,32	331,8	0,05

Daraus ergab sich eine gemittelte Temperatur von (311 ± 15) K. Umgerechnet in Grad Celsius ergibt dies (38 ± 15) °C.

Die Ergebnisse streuen und sind im Mittel etwas zu hoch, auch wenn sie wegen des großen Fehlers noch zutreffen und auch der Laser die Probe erwärmen wird. Es müsste jedoch auch dann ein Anstieg der Temperatur bei steigender Laserleistung beobachtbar sein, dem jedoch nicht so ist, außer dass bei maximaler Einstellung auch die maximale Temperatur ermittelt wurde.

Wellenlängenkalibrierung des Monochromators

Bevor die Studenten mit Monochromator und Photomultiplier die CCl₄-Probe untersucht haben, führten sie die Kalibrierung des Monochromators mit der Hg-Lampe durch. Hierbei wurde festgestellt, dass alle Werte einer Korrektur bedürfen, da sie um $(1,8 \pm 0,6)$ Å zu niedrig ausfallen.

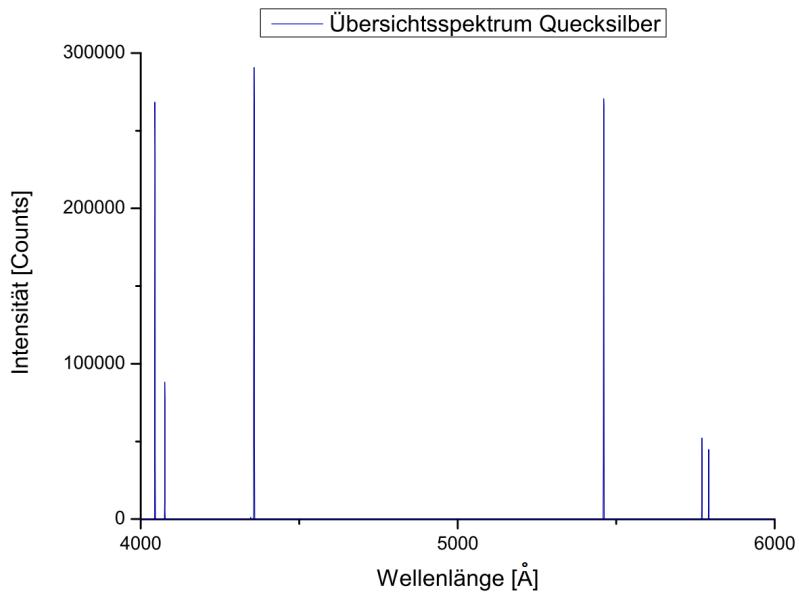


Abbildung 4.14.: Hg-Lampe, 50 µm Spaltbreite, 0,1 Å/s, Photomultiplierspannung 1049 V (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

$\lambda / \text{\AA}$	$\lambda_{\text{Lit}} / \text{\AA}$	Abweichung / Å
$4044,8 \pm 0,2$	4047	2,2
$4075,8 \pm 0,2$	4078	2,2
$4356,7 \pm 0,2$	4358	1,3
$5459,5 \pm 0,2$	5461	1,5
$5768,6 \pm 0,2$	5771	2,4
$5790,0 \pm 0,2$	5791	1,0

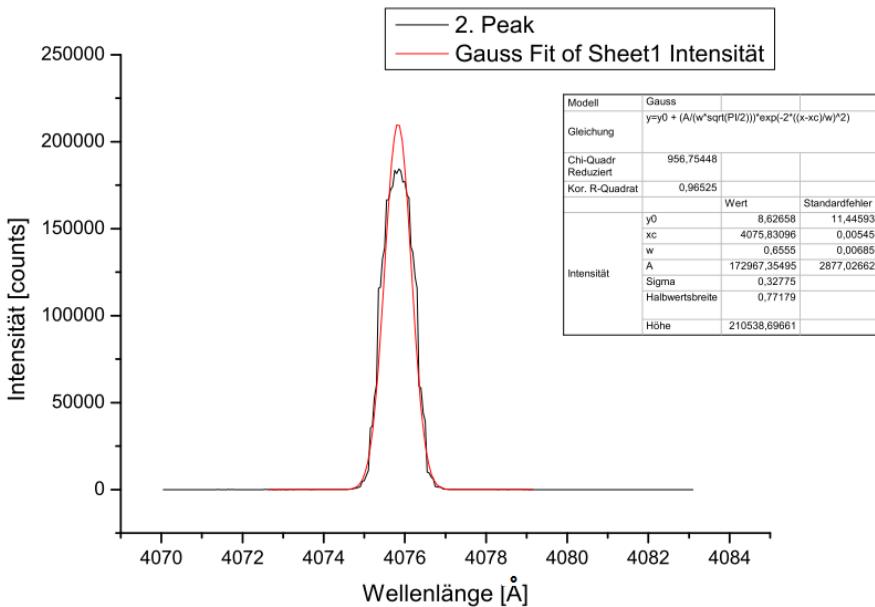


Abbildung 4.15.: exemplarisch Hg-Linie bei 4075,8 Å mit Daten der Lorenzkurve, 50 µm Spaltbreite, 0,1 Å/s, Photomultiplierspannung 1049 V (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Untersuchung der Spaltbreite des Monochromators

Um für die weiteren Messungen ein Gefühl für die Auswirkungen des Monochromator-Eintrittsspals zu bekommen, untersuchten die Studenten diesen mit der Quecksilberlampe bei verschiedenen Öffnungsweiten. Dazu nahmen sie jeweils die Linie der Hg-Lampe bei 546 nm mit Öffnungen von 10 µm, 25 µm, 50 µm, 75 µm und 100 µm auf. Je weiter der Spalt geöffnet ist, desto höher und vor allem breiter ist die Linie. Es wurde erkannt, dass es wichtig ist den Spalt so schmal wie möglich, aber so breit wie nötig ein zu stellen.

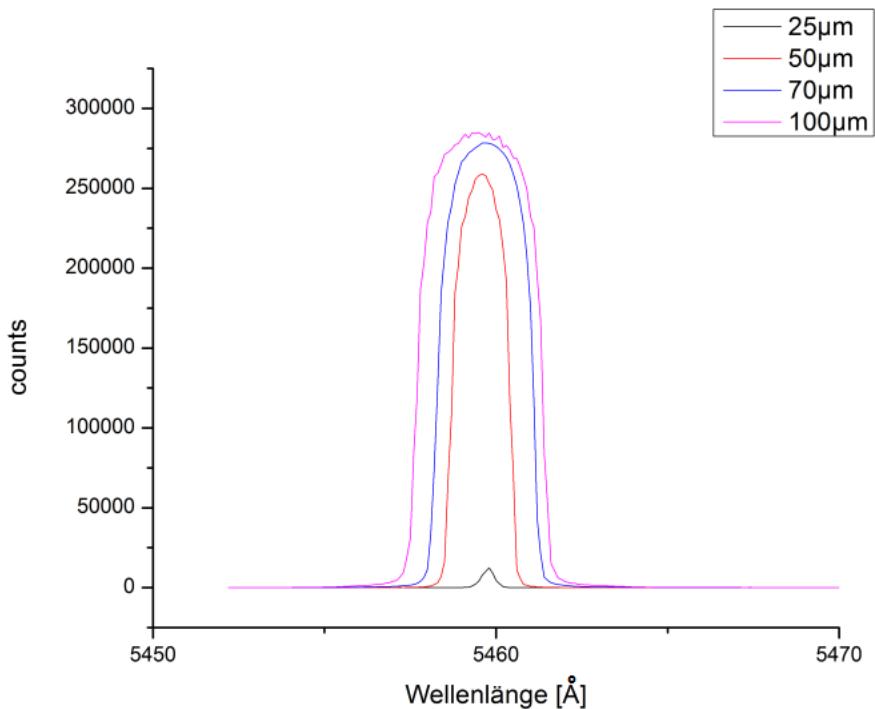


Abbildung 4.16.: Hg-Linie bei 546 nm, diverse Spaltbreiten, 0,5 Å/s, Photomultiplierspannung 1049 V (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Nachweisgrenze des Photomultipliers

Mit Hilfe des Spektrums der Weißlichtlampe wurde die langwelligen Nachweisgrenze des Photomultipliers aufgenommen. Es ähnelt der Spektralverteilung eines Schwarzen Strahlers mit einer maximalen Intensität bei einer Wellenlänge von 529 nm. Die Intensität fällt zu den größeren größeren Wellenlängen hin ab. Um die Wellenlänge 630 nm ist ein Knick in der Kurve zu erkennen und der Kurvenverlauf ist daraufhin deutlich flacher. Dort liegt etwa die Nachweisgrenze des Photomultipliers. Es wurde also festgestellt, dass der Photomultiplier für unser Einsatzgebiet geeignet ist.

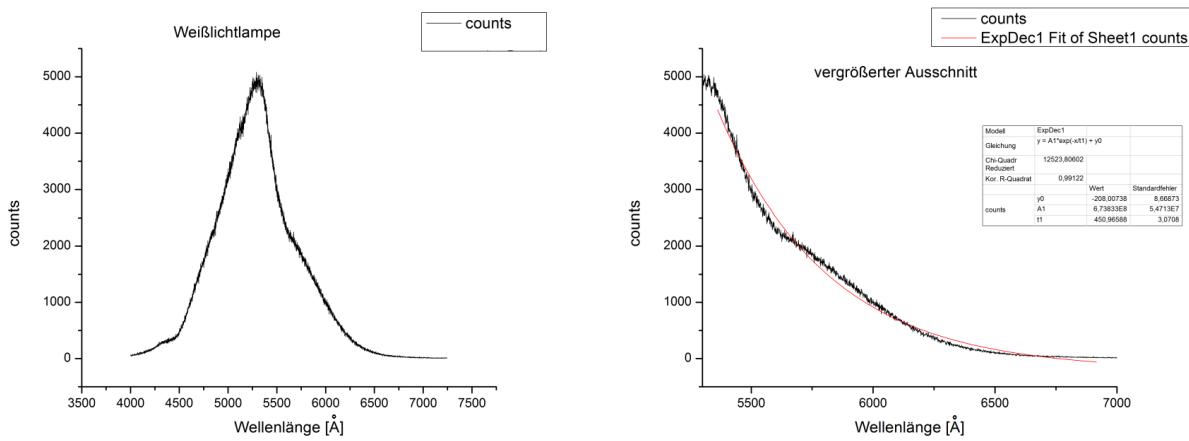


Abbildung 4.17.: Wei\u00dflichtspektrum und Vergr\u00f6\u00dferung, 300 \u00b5m, 0,5 \u00c5/s, Photomultiplierspannung 1049 V (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Nachweiswahrscheinlichkeit f\u00fcr polarisiertes Licht

Um die Nachweiswahrscheinlichkeit der Apparatur f\u00fcr horizontal und vertikal polarisiertes Licht zu bestimmen wurde das Wei\u00dflichtspektrum mit Polarisationsfilter 0° , also parallel zur Polarisation des Lasers, und einmal mit 90° , senkrecht zum Laser, aufgenommen. Man kann dabei deutlich erkennen, dass das Licht bei paralleler Polarisation f\u00fcr kleine Wellenl\u00e4ngen mit mehr Intensit\u00e4t durchgelassen wird als bei 90° und dass sich dieses Verh\u00e4ltnis f\u00fcr gr\u00f6\u00dferere Wellenl\u00e4ngen genau umkehrt. Das Verh\u00e4ltnis $I_{||}/I_{\perp}$ wurde zu $G(\lambda) = 1 + 1,95 \cdot 10^9 e^{-\lambda/221}$ ermittelt und konnte somit als Korrekturfunktion verwendet werden. Die Studenten haben verstanden, dass unterschiedlich polarisiertes Licht unterschiedlich gut detektiert wird und sind sich der Notwendigkeit der Korrektur bewusst geworden.

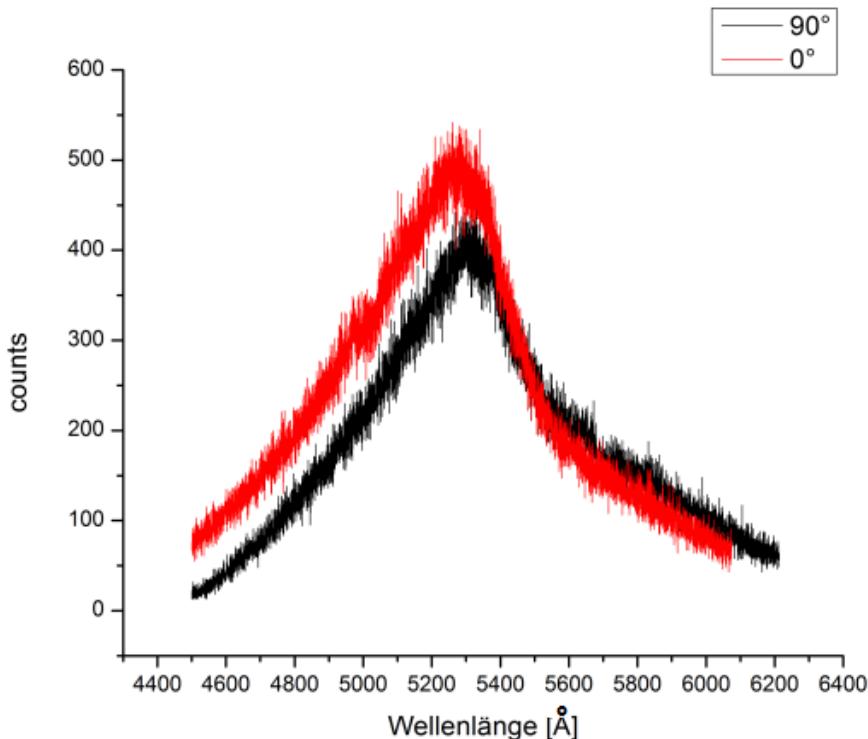


Abbildung 4.18.: Abhängigkeit von senkrecht und waagrecht polarisiertem Weißlicht von der Wellenlänge, 300 μm , 0,5 Å/s, Photomultiplierspannung 1049 V (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

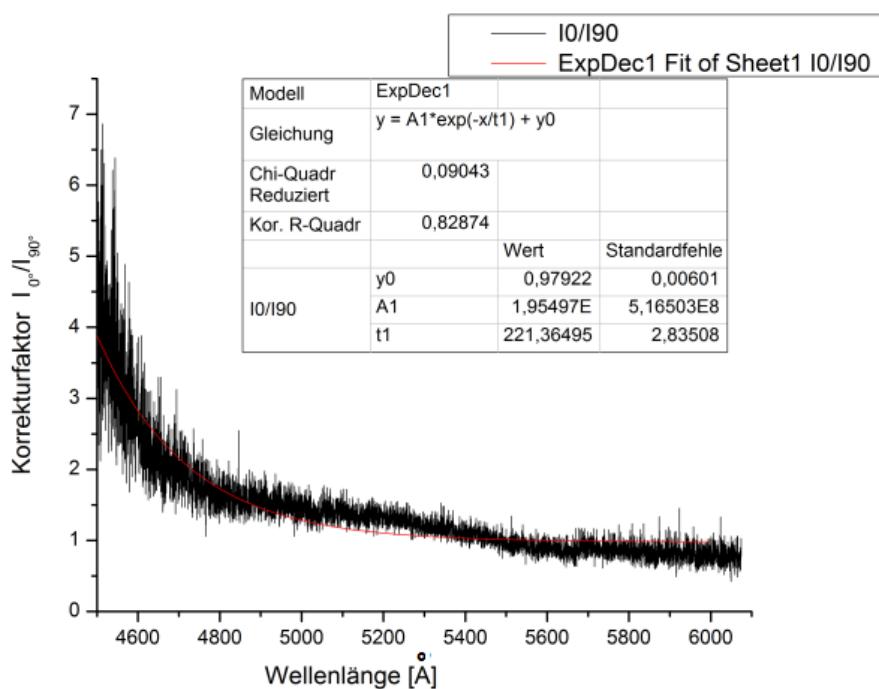


Abbildung 4.19.: Verhältnis von parallel zu senkrecht polarisiertem Licht (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Tetrachlormethan CCl_4

Die Tetrachlormethanprobe wurde intensiv untersucht. So wurde sie sowohl mit und ohne $\lambda/2$ -Blättchen untersucht und die einzelnen Linien nochmals exakter mit Polarisationsfilter in den Stellungen 0° und 90° abgetastet. Ebenso wurden Spektren mit dem CCD-Spektrometer aufgenommen.

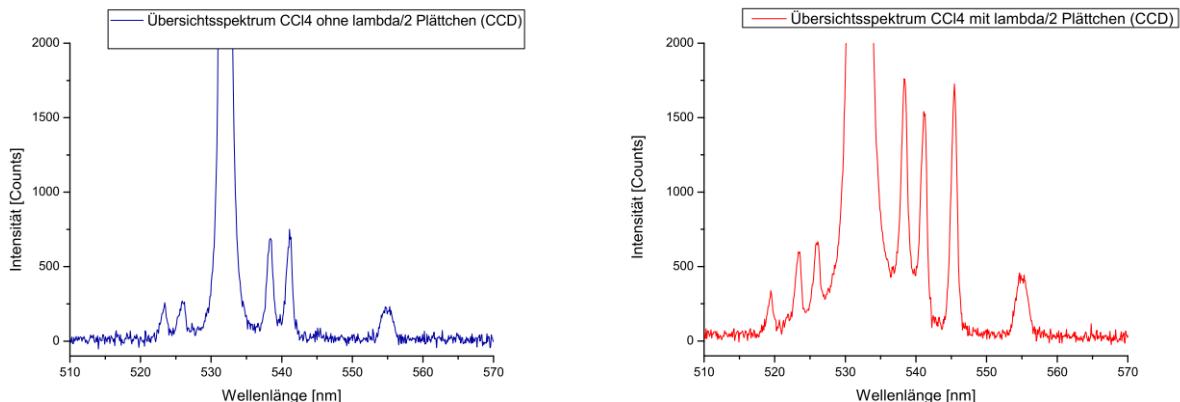


Abbildung 4.20.: Übersichtsspektrum CCl_4 , CCD, Integrationszeit 1s (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

Mit dem Monochromator und Photomultiplier gab es sich folgende Wellenzahlen für die Raman-Linien (Wellenlänge Verschiebung des Monochromators bereits korrigiert). Dabei wurden die Messungen ohne Kerbfilter, bei einer Spaltbreite von $210 \mu\text{m}$, einer Photomultiplierspannung von 868 V , einer Diskriminatorschwelle von $1,8$ der maximalen Laserleistung und einer Abtastrate von $0,2 \text{ \AA/s}$ durchgeführt. Folgende Werte wurden mit $\lambda/2$ -Blättchen:

	$\lambda / \text{\AA}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$s_{\Delta\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{Lit} / \text{cm}^{-1}$
Stokes 1	5383,8	219,2	4,1	218
Stokes 2	5411,8	315,3	4,1	314
Stokes 3	5455,8	464,3	4,1	458
Stokes 4/5	5549,8	774,8	4,0	776
A.S. 1	5264,8	200,6	4,1	218
A.S. 2	5234,8	309,5	4,2	314
A.S. 3	5193,8	460,3	4,2	458
A.S. 4/5	-	-	-	776

Die Werte der ersten Stokeslinien stimmen somit sehr gut mit den Literaturwerten überein, bei den schlechter zu vermessenen Anti-Stokes-Linien weichen die Werte jedoch stärker ab. Die Doppellinie war im Anti-Stokes-Bereich gar nicht mehr messbar. Ohne

$\lambda/2$ -Blättchen konnten nur die ersten zwei Ramanlinien ermittelt werden und es ergaben sich folgende Werte, die eine bessere Übereinstimmung mit den Literaturwerten ergaben:

	$\lambda / \text{\AA}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$s_{\Delta\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{Lit} / \text{cm}^{-1}$
Stokes 1	5383,8	219,2	4,1	218
Stokes 2	5411,8	315,3	4,1	314
A.S. 1	5258,2	218,2	4,1	218
A.S. 2	5231,8	313,5	4,2	314

Die Depolarisationsbestimmungen ergaben folgende Werte mit $\lambda/2$ -Blättchen:

Linie	ρ
Stokes 1	1,03
Stokes 2	1,05
Stokes 3	7,37
Stokes 4/5	2,21
A.S. 1	1,36
A.S. 2	1,16
A.S. 3	18,79

ohne $\lambda/2$ -Blättchen

Linie	ρ
Stokes 1	0,86
Stokes 2	0,94
A.S. 1	0,96
A.S. 2	0,88

Durch den Vergleich mit den Literaturwerten wurde geschlussfolgert, dass der Laser senkrecht polarisiert ist. Es gibt jedoch auch mit dieser Annahme einige Abweichungen zu den Literaturwerten, was darauf zurückgeführt werden kann, dass der Laser nicht optimal polarisiert ist. Dies hätte man mit Hilfe eines weiteren Polarisators überprüfen können, das gehört jedoch wieder zu den Dingen, die geneigte Studenten zusätzlich messen können, gerade im Rahmen es zweiwöchigen Versuchs.

Kohlenstoffdisulfid CS₂

Die Untersuchung von Kohlenstoffdisulfid ergab eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten und es konnte weiter noch beobachtet weder, wie trotz Kerbfilter eine schwache Rayleigh-Linie vorhanden war.

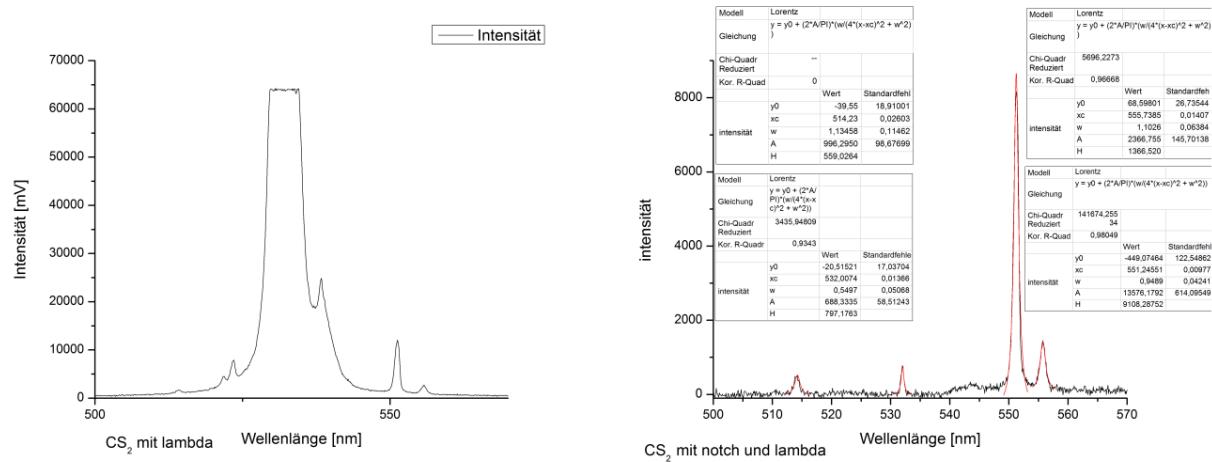


Abbildung 4.21.: Übersichtsspektrum CS₂, CCD, mit und ohne Kerbfilter, Integrationszeit 4s (aus dem Studentenprotokoll entnommen)

5. Zusammenfassung

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit war die technische und didaktische Überarbeitung, sowie der Neuaufbau des Versuches zum Raman-Effektes.

Nach eingehenden Tests des alten Versuchsaufbaus, wurde ein neuer und stärkerer Laser mit niedrigerer Wellenlänge besorgt, um so die Intensitäten zu erhöhen. Dies erforderte jedoch ein neues Laserschutzkonzept und so wurde der gesamte Versuchsaufbau in einem lichtdichten Gehäuse aufgebaut. So wie der Gehäusedeckel geöffnet wird regelt sich der Laser auf Justierstärke herunter. Der Monochromator wurde überholt und ein neuer Photomultiplier, der besser für den zu untersuchenden Wellenlängenbereich geeignet ist eingebaut. Als moderne Komponente wurde das CCD-Spektrometer USB2000+ von OceanOptics eingebaut, es ermöglicht den Versuch schneller durchzuführen, somit war genug Zeit vorhanden, weitere Aspekte des Raman-Effektes untersuchen zu lassen.

Der alte Versuch untersuchte bei meistens waagrecht polarisiertem Laserlicht den Depolarisationsgrad der Ramanlinie und die dazugehörigen Wellenzahlen, dies jedoch an bis zu sechs Flüssigkeiten und ausschließlich mit der Photomultiplier und Monochromator Kombination. Dies war sehr monoton und führten oft zu langen Wartezeiten.

Ausgehend von den drei Grundthesen aus [Mik] wann Lernerfolge im Allgemeinen unbefriedigend sind, wurden folgende didaktischen Herausforderungen formuliert:

- offener Arbeitsanweisungen
- selbstständige Recherche fördern
- mehr Abwechslung innerhalb des Versuchsablauf ermöglichen
- mehr Anwendungsmöglichkeiten aufzeigen
- „Leerlaufzeiten“ minimieren

Offenere Arbeitsanweisungen wurden in der Versuchsanleitung umgesetzt, so ist den Studenten die Reihenfolge der Messungen überlassen und sie haben immer selbst die Wahl welche Hilfsmittel sie benutzen, es stehen ein $\lambda/2$ -Blättchen, Polarisationsfilter sowie ein Kerbfilter zur Verfügung. Bei einigen Aufgaben müssen sie auch selbst entscheiden ob sie Zeit sparen wollen (oder müssen) und so das CCD-Spektrometer verwenden

oder ob sie lieber den alternativen Aufbau mit Monochromator und Photomultiplier benutzen. Dadurch sind die Studenten gezwungen sich mehr Gedanken über den Ablauf und die Funktionsweise des Versuchs zu machen. Die ***selbstständige Recherche*** wird gefördert indem die theoretischen Grundlagen zwar die wichtigen Dinge erklärt, aber immer wieder auf Fachliteratur hinweist und so Platz lässt, dass die Studenten durch eigene Recherche ihr Protokoll von den anderen abheben. Auch sollen die Studenten selbstständig recherchieren wo man den Raman-Effekt heute nutzt und wieso man dies tut, dieser Aspekt ist bewusst aus dieser Arbeit herausgehalten worden. Dadurch das nur noch eine Flüssigkeit (CCl_4) bis ins Detail untersucht wird, und das sogar weitergehend als früher, wird ein besseres Verständnis des Depolarisationsgrad erreicht und es wurde Platz für ***mehr Abwechslung*** geschaffen. So wird nun Schwefel als Beispiel eines Feststoffes untersucht um daran die Temperaturabhängigkeit zu zeigen und das Ethanolgehalt einer Mischung bestimmt und somit der lineare Zusammenhang zwischen der Anzahl der streuenden Moleküle und der Intensität erfasst. Es werden also ***mehr Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt***. Mit Hilfe des CCD-Spektrometers wird den Studenten die Möglichkeit geboten, sich zuerst einen Überblick zu verschaffen ohne dabei viel Zeit für die Messungen aufwenden zu müssen, so lassen sich lange ***Leerlaufzeiten vermeiden***.

Nach mehreren Testmessungen und verschiedenen Versuchssimulationen, haben zwei Studenten den Versuch im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums durchlaufen und somit den Versuchsaufbau getestet. Es wurden ein paar Kleinigkeiten bemerkt, die den Ablauf verbessern können. So wird das CCD-Spektrometer auf eine mit Justierschrauben verstellbare Platte montiert oder die Ethanol-Mischungen zur Aufnahme der linearen Funktion vorbereitet zur Verfügung gestellt. Im Großen und Ganzen hat der Versuch den Probelauf jedoch ohne Komplikationen bestanden und ist bereit für den regulären Einsatz.

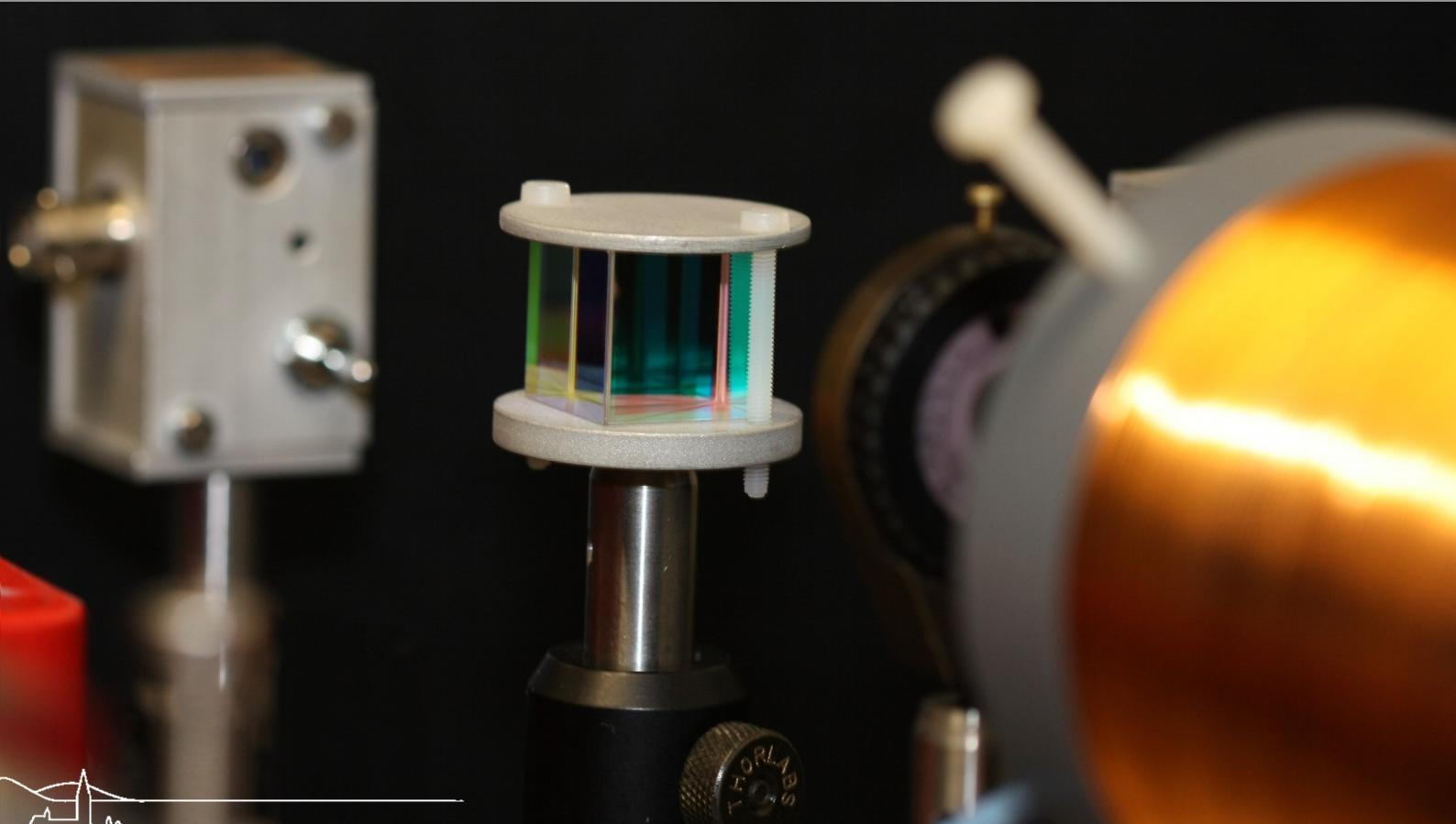


Versuchsanleitung

Fortgeschrittenen Praktikum

Teil II

Raman-Effekt



FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM II

P. GOHN (10/2011)

Raman-Effekt

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
FREIBURG IM BREISGAU

13. OKTOBER 2011

Inhaltsverzeichnis

1 Versuchsbeschreibung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Vorkenntnisse zum Versuch	3
4 Versuchsdurchführung	4
5 Fragen zum Versuch	5
5.1 Theorie	5
5.2 Aufbau des Experimentes	5
5.3 Durchführung des Experimentes	6
6 Versuchsaufbau	7
7 Literatur	8
8 Anhang	9

1 Versuchsbeschreibung

Dem indischen Physiker C.V. RAMAN gelang 1928 als erstem der experimentelle Nachweis, dass die von einem molekularen System emittierte Streustrahlung für die jeweilige Substanz charakteristische frequenzverschobene Linien enthält. Die aus dieser Entdeckung hervorgegangene Raman-Spektroskopie hat bedeutende Aufschlüsse über die Schwingungsstruktur und die Symmetrien der Moleküle erbracht und dient darüberhinaus in Chemie und Biochemie zur Identifizierung funktioneller Gruppen, Klärung von Bindungsverhältnissen und zur Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte.

Der Raman-Effekt lässt sich qualitativ schon klassisch erklären. Das mit der Lichtfrequenz ω_L oszillierende elektrische Feld eines Photonenstrahls $\vec{E}(t)$ induziert im Molekül ein Dipolmoment $\vec{\mu}$, das aus einer Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber den Kernen entsteht. Der Polarisierbarkeitstensor α_{ij} verbindet beide Größen, so dass:

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j(t) = \sum_j \alpha_{ij} E_j^0 \cos(\omega_L t). \quad (1)$$

Wird nur eine Dimension betrachtet, ergibt sich:

$$\mu = \alpha E^0 \cos(\omega t). \quad (2)$$

Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür wie leicht sich die Elektronenhülle gegenüber den Kernen verschieben lässt. Aufgrund der Schwingungen der Kerne gegeneinander ist die Polarisierbarkeit, die vom jeweiligen Kernabstand abhängt, zeitlich nicht konstant, sondern sie ist Schwingungen mit denselben Grundfrequenzen ω_M , die auch bei den Molekülschwingungen auftreten, unterworfen. Werden Terme, die höchstens linear in den Ableitungen der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten $q(t)$ sind mitgenommen, lässt sich die Polarisierbarkeit wie folgt darstellen:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q(t) = \alpha_0 + \alpha' Q^0 \cos(\omega_M t) \quad (3)$$

und für das induzierte Dipolmoment resultiert damit:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E^0 \cos(\omega_L t) + \alpha' E^0 \cos(\omega_L t) \cos(\omega_M t) \\ &= \alpha_0 E^0 \cos(\omega_L t) + \alpha' E^0 \cos((\omega_L + \omega_M) t) + \alpha' E^0 \cos((\omega_M - \omega_L) t). \end{aligned} \quad (4)$$

Das zeitliche Verhalten des induzierten Dipolmoments wird also durch drei Frequenzen bestimmt und zwar durch die Lichtfrequenz und zwei relativ dazu um die Schwingungsfrequenz ω_M verschobene Frequenzen. Dieses oszillierende Dipolmoment emittiert nun seinerseits Photonen mit diesen charakteristischen Frequenzen. Die spektrale Zusammensetzung des Streulichtes enthält somit die Lichtfrequenz ω_L selbst (Rayleigh-Streuung) und aus den Frequenzen $\omega_L - \omega_M$ (Raman-Streuung, Stokes-Linie) und $\omega_L + \omega_M$ (Raman-Streuung, Anti-Stokes-Linie).

Nach diesen klassischen Betrachtungen sollte die Stokes-Ramanlinie und die Anti-Stokes-Ramanlinie, die zu einer gleichen Grundfrequenz ω_M gehören, dieselbe Intensität zeigen. Im Experiment wird jedoch ein Intensitätsunterschied zwischen Stokes und zugehöriger Anti-Stokes-Linie festgestellt. Dieser Unterschied wird erst durch eine quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effektes erklärt. Hier wird die Lichtstreuung an einem Molekül als 2-Photonenprozess beschrieben, ein Photon wird absorbiert und ein Photon wird emittiert. Wenn der molekulare Schwingungsanfangszustand mit dem Schwingungsendzustand übereinstimmt, resultiert die Rayleigh-Streuung, sind Anfangs- und Endzustand verschieden wird die Raman-Streuung beschrieben. Für die Herleitung der Intensitäten ist in diesem quantenmechanischen Bild die Besetzungshäufigkeit des jeweiligen Anfangszustandes zu berücksichtigen. Diese wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben. Da sich die Stokes- und die Anti-Stokes-Ramanstreuung gerade in den Anfangszuständen unterscheiden, lassen sich so die unterschiedlichen Intensitäten erklären.

Die experimentelle Untersuchung des Raman-Effektes verlangt den Aufbau eines Experiments der

Emissionsspektroskopie. Typischerweise besteht ein solches Experiment aus einem monoenergetischen Primärstrahl, einem Target und einem Spektrometer, das zur Energie- und Intensitätsanalyse der Produkte der untersuchten Reaktion verwendet wird. Für das im Praktikum aufgebaute Experiment zur Untersuchung des Raman-Effektes dient als Primärstrahl das Licht eines frequenzverdoppelten Feststofflasers. Als Targets werden die Flüssigkeiten CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , sowie als Feststoff Schwefel, außerdem wird der Ethanolgehalt eines Ethanol-Wasser-Gemisches bestimmt. Als Spektrometer dient ein Monochromator, der die spektrale Zusammensetzung des unter 90° gestreuten Lichtes bestimmt. Die Photonen werden mit einem Photomultiplier nachgewiesen, alternativ wird das gestreute Licht über einen Spiegel in ein CCD-Spektrometer umgelenkt.

In Abbildung 1 ist die Versuchsanordnung skizziert. Das Licht des Lasers ($\lambda \approx 532 \text{ nm}$) trifft auf die Streuzelle, optional kann seine Polarisierung durch ein $\lambda/2$ -Blättchen um 90° verdreht werden. Die Streuzelle wird von einer Küvette gebildet, die die zu untersuchende Flüssigkeitenthält. Nach Durchlaufen der Küvette wird der Laserstrahl in einem Lichtfänger eingefangen (nicht abgebildet). Von der in alle Raumrichtungen emittierten Streustrahlung wird durch die Linse ein Teil des unter 90° gestreuten Lichtes aufgenommen. Die hierdurch parallelisierte Strahlung wird durch eine Doppelspiegel Anordnung geschickt und schließlich mit der Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Die Doppel-Spiegel Anordnung dient zur Anpassung des horizontalen Bildes des Primärstrahls an den vertikalen Eintrittsspalt des Monochromators. Der Monochromator dient zur spektralen Zerlegung des Streulichtes. Er besteht aus Eintritts- und Austrittsspalt, zwei parabolischen Spiegeln und einem ebenen Gitter, als dispersivem Element. Die den Monochromator durchlaufenden Photonen werden in einem Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt. Nach einer Verstärkung werden diese Signale in einem (Schwellen-) Diskriminatoren in Normpulse umgewandelt. Ein sogenanntes Rate-Meter (Frequenz-Spannungswandler) sammelt die ankommenen Impulse über einen einstellbaren Zeitraum und liefert ein zu der so gemessenen Zählrate proportionales Spannungssignal, das von einem LabView-Programm registriert wird. Alternativ wird mittels eines zusätzlichen Spiegels anstelle der zweiten Linse, die Streustrahlung um 90° abgelenkt und trifft so auf eine weitere Linse, die die Streustrahlung auf die Eintrittsöffnung eines CCD-Spektrometers abbildet, welches mit der SpectraSuite-Software ausgelesen wird. (Der Alternativweg ist nicht abgebildet). Es Besteht die Möglichkeit sowohl eine Quecksilberlampe, eine Weißlichtlampe, mehrere Polarisationsfilter und einen Kerbfilter (Notchfilter) an verschiedenen Orten in den Versuch zu integrieren, je nach Bedarf und Aufagabenstellung.

2 Aufgabenstellung

führen sie folgende Aufgaben in einer sinnvollen Reihenfolge durch, überlegen und entscheiden sie über den Einsatz von Kerb-, Polarisationsfilter sowie dem $\lambda/2$ -Blättchen selbstständig:

- bestimmen Sie den Ethanolgehalt des vorliegenden Ethanol-Wasser-Gemisch
- untersuchen Sie den Kerbfilter
- Führen Sie eine Wellenlängenkalibrierung des Monochromators und des CCD-Spektrometers durch. (Hilfsmittel: Hg-Lampe)
- bestimmen Sie die langwellige Nachweisgrenze des Photomultipliers (Hilfsmittel: Weißlichtlampe)
- Messen Sie Nachweiswahrscheinlichkeit für vertikal und horizontal polarisiertes Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie ein Übersichtsspektrum von CCl_4 sowohl mit und ohne $\lambda/2$ -Blättchen auf (Photomultiplier und CCD-Spektrometer), bestimmen Sie den Depolarisationsgrad der einzelnen Ramanlinien und schließen sie auf die Standardpolarisierung des Laser. (Photomultiplier und CCD-Spektrometer)
- zeichnen Sie die Übersichtsspektren von CHCl_3 und CS_2 auf und bestimmen Sie die einzelnen Ramanlinien
- untersuchen sie die Auswirkung der Spaltbreit des Monochromators (mögliches Hilfsmittel: Hg-Lampe)
- versuchen Sie eine Zuordnung der gemessenen Ramanlinien der Flüssigkeiten zu den möglichen Normalschwingungen der verschiedenen Moleküle
- bestimmen Sie die Wellenlänge des Laser
- zeichnen Sie mit verschiedenen Lasereinstellungen mehrere Übersichtsspektren von Schwefel auf (nicht alle mit dem CCD-Spektrometer) und ermitteln sie die Temperatur der Probe
- machen Sie sich die Vorteile einer Raman-Untersuchung und deren Einsatzgebiet klar

3 Vorkenntnisse zum Versuch

- Schwingungsstruktur mehratomiger Moleküle.
- Klassische und quantenmechanische Theorie des Raman-Effekts.
- Funktionsweise der für den Versuch relevanten Geräte
- Grundlagen der statistischen Mechanik.

4 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn immer Vor- und Rücklaufventile öffnen (Hauskühlleitung), gegebenenfalls Verteilerventile aufdrehen (hinter dem Versuch) und Kühlmobil aktivieren (grüne Taste). Nach der Versuchsdurchführung, die gesamte Versuchskühlung wieder ausschalten. Starten Sie die Messungen erst, wenn sich die Kühltemperatur stabilisiert hat.

Der Laser regelt seine Leistung beim öffnen des Versuchsgehäuse automatisch herunter, dieser Automatismus darf nicht überbrückt werden. Beachten sie auch bei der „Justier“-Einstellung des Lasers, die Laserschutzvorschriften.

Tipps zur **Justage**: einer Messung mit dem Monochromator/ Photomultiplier

1. Monochromatorspalt weit öffnen.
2. Den Strahlengang gemäß Abbildung 1 aufbauen und justieren. Hierzu kann anstelle der Probe ein Papier eingebracht werden, sodass überprüft werden kann, ob der Fokus zentriert auf dem Spalt des Monochromators liegt (nicht mit dem Laser in den angeschalteten Photomultiplier treffen).
3. Alle benötigten Geräte einschalten. Hochspannungsnetzgerät für den Photomultiplier auf 700 V einstellen. Eine konstante Dunkelpulsrate des Photomultipliers ist nach etwa 2 h erreicht. Es ist zu empfehlen diese zu registrieren.
4. Die Streuzelle mit der zu untersuchenden Probe wird in den Probenhalter eingesetzt. Mit dem Monochromator wird bei einer Spaltbreite von etwa 200 µm das Maximum der Rayleigh-Streuung gesucht. Durch Feinjustage der Linsen und des Spiegels wird die maximale Intensität eingestellt.

Tipps zur **Datennahme** mit dem Monochromator/ Photomultiplier:

- Anpassung der Spaltbreite, der Hochspannung für den Photomultiplier, der Verstärkung und der Diskriminatorschwelle
- Übersichtsspektren bei einer Monochromatorspaltöffnung von maximal 300 µm messen (jedoch so klein wie möglich, gegeben falls nachjustieren) die Abtastgeschwindigkeit sollte 0,5 Å / s nicht überschreiten.
- einzelne Ramanlinien langsamer abtasten. Achtung bei 0,05 Å / s können Probleme mit der Mitführung des Gitters auftreten.

Überlegen sie sich die Reihenfolge der Messungen gut, da Umbauten immer wieder Nachjustierungen erzwingen!

5 Fragen zum Versuch

5.1 Theorie

- Wie lassen sich Molekülschwingungen klassisch beschreiben?
- Wie werden Eigenfrequenzen und Schwingungen bestimmt?
- Was sind Normalkoordinaten?
- Wie wird ein linear polarisierter Lichtstrahl klassisch beschrieben?
- Wie sieht die Abstrahlcharakteristik eines oszillierenden Dipols aus?
- Welche Polarisationszustände der emittierten Strahlung erhält man?
- Was versteht man unter der Polarisierbarkeit eines Moleküls?
- Wieso ist die Polarisierbarkeit ein Tensor?
- Wie lässt sich die Polarisierbarkeit anschaulich erklären?
- Man betrachte ein dreiatomiges lineares Molekül. Wie ändert sich die Polarisierbarkeit bei der Knickschwingung? Wie bei den Schwingungsmoden in Richtung der Molekülachse?
- Wie lauten die ersten Terme einer Taylor-Entwicklung der Polarisierbarkeit nach den Molekülkoordinaten?
- Was sind raman-aktive, was raman-inaktive Molekülschwingungen?
- Wie können die Oberschwingungen im Raman-Streuspektrum interpretiert werden?
- Wie ist der Depolarisationsgrad der Raman-Linien definiert?
- Welches Intensitätsverhältnis zwischen den Stokes- und den Anti-Stokes Ramanlinien resultiert im klassischen Modell?
- Wie wird der Raman-Effekt in einem quantenmechanischen Modell erklärt?
- Durch welche Verteilungsfunktion wird die Besetzungshäufigkeit von Zuständen eines System, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet, beschrieben?
- Wie hängen Temperatur und das Verhältnis der Stokes- und Anti-Sotkes-Linien zusammen?

5.2 Aufbau des Experimentes

- Wozu dient das optische Abbildungssystem bestehend aus Linsen und Spiegelsystem?
- Wie funktioniert ein Monochromator?
- Was ist die Ursache der Dunkelrate eines Photomultipliers?
Warum fällt sie mit sinkender Temperatur?
- Wie wird im Allgemeinen eine Zählrate (Ereignisse/Zeiteinheit) gemessen?
Wodurch ist der Fehler gegeben?
- Wie funktioniert ein CCD-Spektrometer

5.3 Durchführung des Experimentes

- Wodurch wird die Linienform der gemessenen Rayleigh- und Ramanlinien bestimmt?
- Wird zur Intensitätsbestimmung die Höhe der Linie oder die Fläche unter der Linie verwendet?
- Aus welchen Gründen können die Nachweiswahrscheinlichkeiten bei horizontal bzw. vertikal polarisierten Licht unterschiedlich sein?
- Wie sieht die primäre Energieverteilung der Weißlichtlampe (entspricht einem schwarzen Strahler) aus?

6 Versuchsaufbau

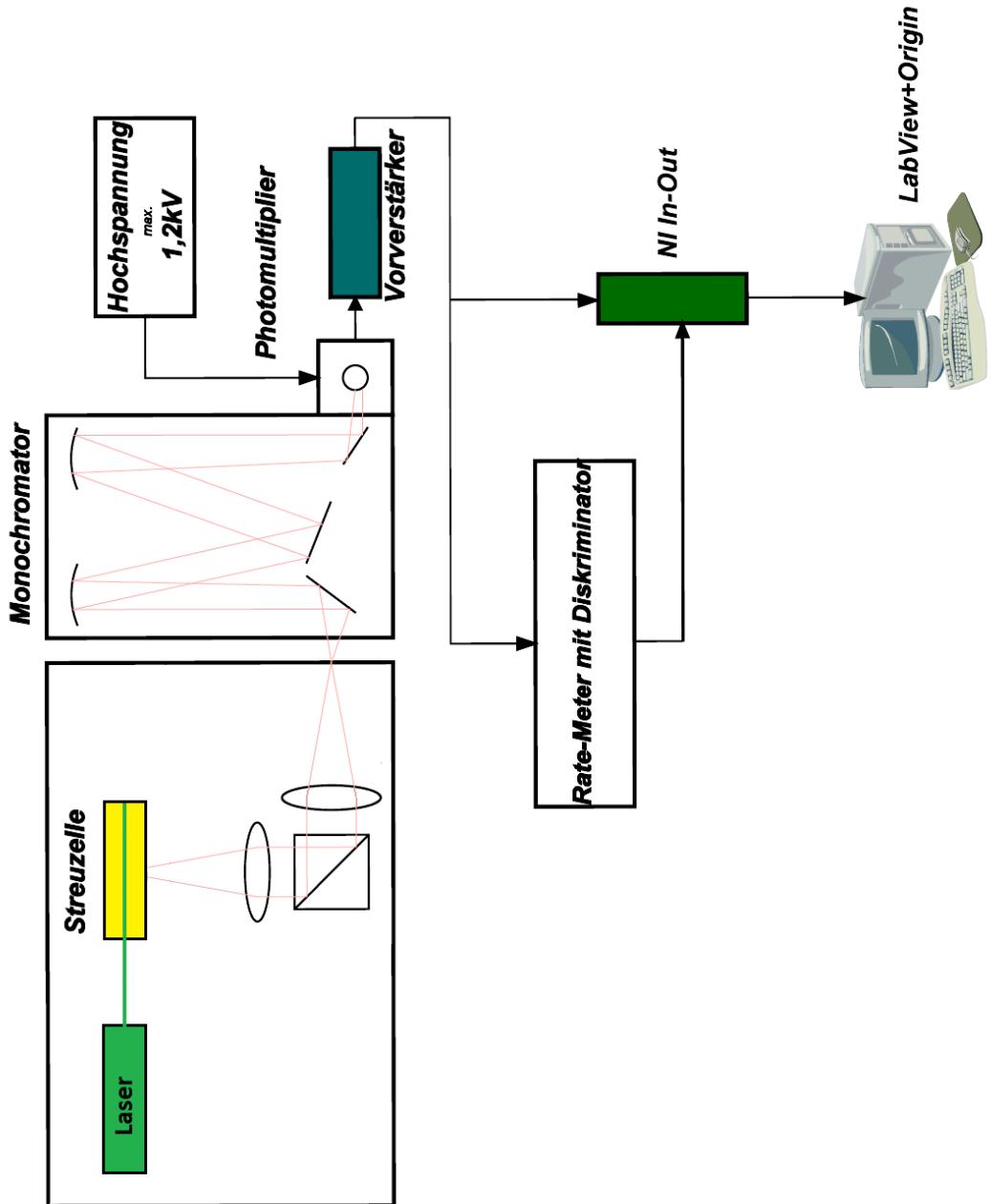


Abbildung 1: Blockschaltbild des Versuches

7 Literatur

Wissenschaftliche Arbeiten

- BRANDMÜLLER, J.: *Neue Möglichkeiten der Laser-Raman-Spektroskopie*, Physik in unserer Zeit, Volume 2, Issue 5, 1971, S.139-147
- ELBE, J.P.: *Aufbau einer Ramanapparatur für das FP II*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, 1969
- GOHN, P.: *Aufbau und didaktische Aufbereitung eines Experimentes zum Ramane?ekt, im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikum*, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg, 2011

Weiterführende Literatur

- BRANDMÜLLER, J.; MOSER, H.; KRIEGSMANN, H.: *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Verlag D. Steinkopff, 1962 (MoS 67)
- HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol II - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger Pub. Co., 1991
- COLTRUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 3rd ed., 1990 (MoS 40)
- HELLWEGE, K.H.: *Einführung in die Physik der Moleküle*, Springer Verlag, 1974, (Besonders wichtig Kapitel A, B, C, H, I)
- STEINFELD, J.I.: *Molekules and Radiation*, The MIT Press, 2nd ed., 1985

8 Anhang

Die Tabelle stammt aus K.W.F. Kohlrausch: Ramanspektren, VI 34 §10

ν	λ	Bez.	Farbe	ν	λ	Bez.	Farbe
27388	3650	q***	ultraviolett	23039	4339	g*	blau
27353	3655	p**	"	22995	4348	f**	"
27293	3663	o**	"	22938	4358	e***	"
25592	3906	m	"	20336	4916	d	grün
25098	3984	l	"	18308	5461	c***	"
24705	4047	k***	violett	17328	5770	b*	gelb
24516	4078	i**	"	17265	5791	a*	"
24335	4108	h	"	-	-	-	-

Tabelle 1: Die Erregerlinien nach Frequenz ν [cm^{-1}] und Wellenlänge λ [\AA] des Hg-Lichtes und ihre Bezeichnung

B. Kurzanleitung zur Software

In dem vorliegenden Versuch werden zwei Programme zur Datenaufnahme benutzt. Dies sind „SpectraSuite“ von der Firma OceanOptics, welches zum Auslesen der Daten des CCD-Spektrometers benötigt werden und ein selbst geschriebenes LabView-Programm, das schon früher für den Versuch benutzt wurde. Im folgenden wird erklärt, wie man mit den Programmen umgeht, für weiterführende Behandlung der SpectraSuite-Software sei auf deren Handbuch hingewiesen.

LabView-Programm

Starten des Programms

- Starten sie die Anwendung „LabVIEW“ (auf dem Desktop)
- Öffnen sie die Datei „Raman2.vi“ bzw. „Raman.vi“ (die erste Datei zeigt die Zählergebnisse grafisch an, die Zweite die gemessenen Stromstärken)
- Klicken sie im Programm auf das Symbol mit den zwei Pfeilen die einen Kreis bilden (sie geben damit an, dass sie einige Messungen durchführen wollen)[zweites Symbol von links]

Erklärung der wichtigsten Elemente der Benutzeroberfläche

- Pfeil-Icon: Hier starten sie eine Messung
- Kreis-Pfeile: Hier starten sie „unendlich“ viele Messungen, sowie sie eine abgeschlossen haben, ist das Programm bereit für die nächste Messung
- Umschalter: Unter „Parameter“ findet man einen Umschalter, der zwischen einer Messung nach der Zeit oder nach Wellenlängen umschaltet, ein zweiter Umschalter darunter ermöglicht es die Messungen auf eine bestimmte Anzahl von Schritten zu begrenzen

- „Aufzeichnung mit dem Monochromator“: Diese Einstellung ist je nach „Umschalter-Stellung“ nicht zu sehen! Hier kann man die Startwellenlänge und die Abtastgeschwindigkeit angeben, die man zuvor am Monochromator eingestellt hat
- „Aufzeichnung mit Zeitkonstante“: Diese Einstellung ist je nach „Umschalter-Stellung“ nicht zu sehen! Hier kann man angeben nach welcher Zeitkonstante ein neuer Messwert aufgenommen wird (unabhängig vom Monochromator!)
- Dateiaufnahme starten: Hier startet man die Messung, falls jedoch mit dem Monochromator gemessen wird, muss man zusätzlich noch den Monochromator starten
- Aus: Hier beendet man die Messung und die Datendateien werden an dem unter der Anzeige genannten Stelle gespeichert
- Skalierungsfelder in der Anzeige: Hier könnt ihr den Maximalwert der Y-Achse und den Startwert der X-Achse während der Messung verändern

SpectraSuite

Sie starten das Programm SpectraSuite direkt über das entsprechende Icon auf dem Desktop, sollte danach in der Linken Spalte des Software kein Spektrometer gelistet sein, so überprüfen sie die USB-Anschlüsse des OceanOptics USB2000+.

Erklärung der wichtigsten Elemente der Benutzeroberfläche

In den oberen Zeilen finden sie folgende allgemeine Einstellungsmöglichkeiten, die für eine Messung wichtig sind:

- Integrationszeit: Dauer der Messung
- Scans zur Mittelwertbildung: Das Programm bildet automatisch einen Mittelwert aus mehreren Messungen und zeigt auch nur diesen an
- Dunkelstromkorrektur: Das Programm ermittelt anhand einiger geschwärzter Pixel am Rande des CCD-Spektrometers ein Durchschnittswert für den Dunkelstrom und zieht diesen automatisch von den Messergebnissen ab (Achtung! Das Programm benötigt dazu einige Messungen)
- „Pause“: Stoppt die Messungen
- „Play/Pause“: führt exakt eine Messung durch (mit Mittelwertbestimmung, falls

eingestellt)

- „Play“: Führt eine Messung nach der anderen durch und gibt immer das neuste Ergebnis aus

direkt über der grafischen Ausgabe der Ergebnisse finden sich folgende wichtigen Icons

- die ersten acht Icons dienen der Navigation in der Anzeige, es sind unter anderem Zoom- und Autozoomfunktionen
- dunkle Glühbirne: Damit sagt man dem Programm, dass ihr eine Dunkelstrommessung durchführen wollt
- S: Damit sagt man dem Programm, dass man eine normal Messung eines Spektrums messen will
- „Minuszeichen und dunkle Glühbirne“: Von dem gemessenen Spektrum soll ein zuvor aufgenommenes Dunkelstromspektrum abgezogen werden (Achtung, es wird nicht erkannt ob die Einstellungen passende gewählt wurden)
- Diskettenzeichen: Hier kann man die Messung speichern (fünf verschiedene Möglichkeiten, Achtung: Nicht jedes lässt sich zum Beispiel mit Origin auswerten)

<i>Nummer</i>	<i>Dateiname:</i>		
Probe:			<i>Zeit:</i>
<input type="radio"/> Hg-Lampe	<input type="radio"/> Weißlichtlampe	<input type="radio"/> Laser mit:	
<input type="radio"/> Notchfilter	<input type="radio"/> $\lambda/2$	<input type="radio"/> Polarisationsfilter:	
<u>Monochromator</u>		<u>Photomultiplier</u>	<u>CCD</u>
Spaltbreite:	Spannung:	Integrationszeit:	
Scan-Rate:	Verstärkung: <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	Mittelwert über:
Startwert:	Diskriminator:	Dunkelstromkorrektur	
Endwert:	Ratemeter:	<input type="radio"/> Auto	<input type="radio"/> Manuell

<i>Nummer</i>	<i>Dateiname:</i>		
Probe:			<i>Zeit:</i>
<input type="radio"/> Hg-Lampe	<input type="radio"/> Weißlichtlampe	<input type="radio"/> Laser mit:	
<input type="radio"/> Notchfilter	<input type="radio"/> $\lambda/2$	<input type="radio"/> Polarisationsfilter:	
<u>Monochromator</u>		<u>Photomultiplier</u>	<u>CCD</u>
Spaltbreite:	Spannung:	Integrationszeit:	
Scan-Rate:	Verstärkung: <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	Mittelwert über:
Startwert:	Diskriminator:	Dunkelstromkorrektur	
Endwert:	Ratemeter:	<input type="radio"/> Auto	<input type="radio"/> Manuell

<i>Nummer</i>	<i>Dateiname:</i>		
Probe:			<i>Zeit:</i>
<input type="radio"/> Hg-Lampe	<input type="radio"/> Weißlichtlampe	<input type="radio"/> Laser mit:	
<input type="radio"/> Notchfilter	<input type="radio"/> $\lambda/2$	<input type="radio"/> Polarisationsfilter:	
<u>Monochromator</u>		<u>Photomultiplier</u>	<u>CCD</u>
Spaltbreite:	Spannung:	Integrationszeit:	
Scan-Rate:	Verstärkung: <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	Mittelwert über:
Startwert:	Diskriminator:	Dunkelstromkorrektur	
Endwert:	Ratemeter:	<input type="radio"/> Auto	<input type="radio"/> Manuell

D. Fragen für die schriftliche Abfrage

Im Rahmen des Fortgeschrittenen Praktikums wird vor der Durchführung des Versuchs immer die Vorbereitung der Studenten überprüft, dies geschieht größten Teils mündlich, wird jedoch mit einer schriftlichen Abfrage von jeweils fünf Fragen gestartet. Die drei Fragebögen zum Raman-Effekt wurden nun an den neuen Versuch angepasst und lauten wie folgt:

1. Erläutern Sie den Ramaneffekt quantenmechanisch und erklären Sie kurz wo die Schwächen der klassischen Betrachtung liegen
 2. Wieso spricht man bei der Rayleigh-Streuung von elastischer und bei der Raman-Streuung von inelastischer Streuung?
 3. Welche Aussage lässt sich über die Polarisierbarkeit eines Raman-inaktiven Stoffes sagen?
 4. Welche Proben werden im Versuch verwendet? Welche ihrer Moleküleigenschaften können mit Hilfe der Raman-Spektroskopie unterschieden werden?
 5. Erklären Sie die Funktionsweise eines Nd-YAG-Lasers? Was sind seine Vorteile im Vergleich zu den anderen Lichtquellen im Experiment?
- A. Wie ist die unterschiedliche Intensität der Stokes- und Anti-Stokes-Linien zu erklären?
 - B. Wie wirken sich die Temperatur auf die Intensitätsverhältnisse von Stokes- und Anti-Stokes-Linien aus?
 - C. Gibt es einen Grund dafür, dass im Experiment an Flüssigkeiten und nicht an Gasen gestreut wird? Hat das auch Nachteile?
 - D. Wie wirkt sich eine Vergrößerung der Masse (z.B. $CHCl_3 \rightarrow CCl_4$) auf die Frequenzverschiebung aus?
 - E. Erklären sie die Funktionsweise eines CCD-Spektrometers.

- I. Erläutern Sie den Ramaneffekt klassisch und erklären Sie wieso diese Betrachtung nicht ausreicht!
- II. Welche Voraussetzung muss eine Probe erfüllen um Raman-aktiv zu sein?
- III. Erklären Sie einen optischen Kerbfilter und wieso man ihn in diesem Versuch einsetzt.
- IV. Welchen Einfluss haben die Temperatur und die eingestrahlte Frequenz auf das Raman-Spektrum?
- V. Erklären Sie die Funktionsweise eines Monochromators.

Fortgeschrittenen Praktikum II
SoSe 2011

Raman Effekt

Carolin Willibald und Hagen Klett
25. Oktober 2011



Institut für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg

Inhaltsverzeichnis

1 Versuchsbeschreibung	3
2 Theorie	4
2.1 Raman Effekt	4
2.1.1 Der klassische Raman Effekt	4
2.1.2 Der quantenmechanische Raman-Effekt	6
2.2 Polarisierbarkeitstensor	7
2.3 Depolarisationsgrad	7
2.4 Alternativverbot	7
3 Versuchsaufbau und die verwendeten Geräte	9
3.1 Versuchsaufbau	9
3.2 Technische Geräte	10
3.2.1 Nd-YAG Laer	10
3.2.2 Notchfilter	10
3.2.3 Monochromator	11
3.2.4 CCD - Charge Coupled Device	12
3.2.5 Der Photomultiplier	13
3.2.6 Der Vorverstärker	13
3.2.7 Der Verstärker	14
3.2.8 Der Diskriminatior	14
4 Durchführung	14
4.1 CCD Spektrometer	14
4.2 Monochromator+Photomultiplier	14
5 Auswertung	16
5.1 Wellenlängeneichung des CCD Spektrometers	16
5.2 Laserwellenlänge	17
5.3 Notchfilter	18
5.4 Bestimmung des Ethanolgehalts	19
5.5 Temperaturbestimmung einer Schwefelprobe	21

Inhaltsverzeichnis	Raman Effekt
<hr/>	
5.6 Wellenlängeneichung des Monochromators	22
5.7 Untersuchung der Spaltbreite des Monochromators	25
5.8 Nachweisgrenze des Photomultipliers	25
5.9 Nachweiswahrscheinlichkeit für polarisiertes Licht	26
5.10 Tetrachlormethan CCl_4	28
5.10.1 Übersichtsspektrum	28
5.10.2 Untersuchung des Ramanspektrums und Peakdiskussion .	28
5.10.3 Depolarisationsgrad	29
5.11 Kohlenstoffdisulfid CS_2	32
6 Zusammenfassung	33
7 Anhang	36
7.1 Einstellungen	36
7.2 Graphiken	39

1 Versuchsbeschreibung

Der indische Physiker C.V. Raman entdeckte 1928, dass die emittierte Streustrahlung eines molekularen Systems frequenzverschobene Linien enthält, die für die jeweilige Substanz charakteristisch sind. Diese verschobenen Linien stammen von der inelastischen Streuung an den Molekülen, der sog. Ramanstreuung. Sie besitzen eine um die Energie der Eigenmoden verschobene höhere, bzw. niedrigere Frequenz als die des eingestrahlten Lichtes. Ihre Intensität ist um einen Faktor 10^3 bis 10^4 geringer als die des elastisch gestreuten Lichts, welches als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Die Anzahl der Linien, ihre Intensität, Polarisation und Verschiebung sind charakteristische Eigenschaften der Streusubstanz und so ist die Ramanspektroskopie heute von großer Bedeutung für die Untersuchung und Identifizierung von Stoffen, Molekül- und Schwingungsstrukturen.

In diesem Versuch soll nun anhand der folgenden Aufgaben die Ramanspektroskopie bekannt gemacht werden, indem wir einige Geräte sowie die Spektren verschiedener Substanzen untersuchen.

Aufgaben

- Bestimmung des Ethanolgehalts eines unbekannten Wasser-Ethanol-Gemisches
- Untersuchung des Notchfilters
- Wellenlängeneichung des Monochromators und CCD-Spektrometers
- Bestimmung der Langwelligen Nachweisgrenze des Photomultipliers
- Nachweiswahrscheinlichkeit von vertikal und horizontal polarisiertem Licht in Wellenlängenabhängigkeit
- Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von CCl_4 mit und ohne $\lambda/2$ -Blättchen, Bestimmung des Depolarisationsgrades der Ramanlinien und schließen auf Standardpolarisierung des Lasers.
- Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von CS_2 sowie die Bestimmung der einzelnen Ramanlinien
- Untersuchung der Auswirkung der Spaltbreite des Monochromators
- Zuordnung der gemessenen Ramanlinien der Flüssigkeiten zu den möglichen Normalschwingungen der Moleküle
- Bestimmung der Laserwellenlänge
- Temperaturbestimmung einer Schwefelprobe durch Aufzeichnung mehrerer Übersichtsspektren bei verschiedenen Lasereinstellungen

2 Theorie

2.1 Raman Effekt

Bestrahlt man eine Probe mit einer Lichtquelle, stellt man fest dass man in der Wellenlängenspektroskopie zu der eingestrahlten Wellenlänge in beide Richtungen äquidistant verschobene Wellenpeaks erkennt. Die Probe emittiert Licht mit unterschiedlichen Frequenzen. Dieser Effekt wird Raman Effekt genannt und kann im Allgemeinen klassisch verständlich gemacht werden. Der Raman Effekt ergibt sich auch bei nicht monochromatischem Licht, jedoch ist dieser nur sehr schwer in der Spektroskopie zu erkennen. Manche beobachtbare Effekte können nicht klassisch erklärt werden, wofür wir die quantenmechanische Herleitung heranziehen.

2.1.1 Der klassische Raman Effekt

Um das Vorkommen der Ramanlinien erklären zu können reicht schon eine klassische Betrachtung aus. Strahlt man mit einer Lichtquelle auf die zu untersuchende Probe verschiebt das elektrische Feld des Photonenstrahls $\vec{E}(t)$ die elektrischen Ladungen im Molekül. Diese räumliche Trennung von Elektronenwolke und positiven Kernen hat ein elektrisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ zur Folge. Die Größe des Dipolmoments ist abhängig von der eingestrahlten Stärke des elektrischen Feldes und der Polarisierbarkeit des Moleküls α .

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

Hierbei ist zu beachten, dass die Polarisierbarkeit $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ ein Tensor ist, worauf wir in 2.2 noch genauer eingegangen werden. Die Polarisierbarkeit ist stoffspezifisch und ist anschaulich gesehen ein Maß dafür, wie leicht sich die Ladungen in einem Molekül gegeneinander verschieben lassen. Das elektrische Feld des Photonenstrahls $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega_L t$ oszilliert mit einer für die Lichtquelle spezifischen Frequenz ω_L . Auch die Polarisierbarkeit, die von den Abständen der Kerne abhängt, ist aufgrund deren Schwingung nicht konstant.

Wir können nun die Polarisierbarkeit um die Ruhelage mit den Normalmoden $q_n(t)$ taylorentwickeln. Die Normalkoordinaten q_n sind Schwingungen, die die Molekülschwingungen um die Gleichgewichtslage beschreiben. Sie geben somit den Abstand von der Ruhelage an. Da wir kleine Auslenkungen der Kerne annehmen können, nähern wir die Normalmoden durch eine harmonische Schwingung an.

$$q_n(t) = q_{n0} \cos \omega_n t \quad (2)$$

Ein Molekül mit Q Kernen hat bei linearen Molekülen $3Q - 5$ und bei nicht linearen Molekülen $3Q - 6$ Normalmoden. Wenn wir nun den Polarisierbarkeitstensor bis zum linearen Term entwickeln erhalten wir:

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha} = \alpha_{ij}(0) + \sum_{n=1}^{Q-f} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} q_n \quad (3)$$

In dieser Gleichung ist f der Freiheitsgrad. Bei linearen Molekülen ist $f = 5$ und bei nichtlinearen ist $f = 6$.

Setzen wir nun Gleichung (2), (3) und das elektrische Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega_L t$ in (1) ein, ergibt sich für das Gesamtdipolmoment.

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \sum_n \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} q_{n0} \cos \omega_n t + \alpha_{ij}(0) \vec{E}_0 \cos \omega_L t + \sum_n \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} q_{n0} \cos \omega_n t \vec{E}_0 \cos \omega_L t \\ &= \sum_n \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} q_{n0} \cos \omega_n t + \alpha_{ij}(0) \vec{E}_0 \cos (\underbrace{\omega_L}_{Rayleigh} t) \\ &\quad + \frac{E_0}{2} \sum_n \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} q_{n0} \left(\cos (\underbrace{\omega_L - \omega_n}_{Stokes} t) + \cos (\underbrace{\omega_L + \omega_n}_{Anti-Stokes} t) \right)\end{aligned}$$

Hierbei wurde für die Umformung das Additionstheorem

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}(\cos(a-b) + \cos(a+b))$$

verwendet.

Es sei zu beachten, dass das permanente Dipolmoment des Moleküls nicht in dieser Gleichung auftaucht. Dieses kann jedoch einfach dazuaddiert werden. Weiterhin oszilliert der erste Term Strahlungen im Infrarotbereich und wird in unserem Versuch nicht aufgenommen. Der dritte Term ist die klassische Herz'sche Dipol Abstrahlung. Sie emittiert Licht mit der gleichen Wellenlänge die eingestrahlt wurde und wird Rayleigh-Streuung genannt. Die weiteren Terme sind um die Schwingungsfrequenzen der Normalmoden in positiver und negativer Richtung verschoben. Diese Peaks sind unsere Raman Peaks und werden Stokes ($\omega_L - \omega_n$) und Anti-Stokes ($\omega_L + \omega_n$) Peaks genannt. Theoretisch erwartet man also für jede Normalmode zwei Ramanlinien, also bei dem zu untersuchenden CCl_4 bekommen wir $3 \cdot 5 - 6 = 9$ verschiedene Normalmoden und wir sollten 9 Stokes und 9 Antistokes Linien entdecken können. Im Experiment können jedoch nur 5 Raman Peaks beobachtet werden, da die Intensität mancher Normalmoden zu gering ist.

Zu der klassischen Theorie gibt es jedoch Unstimmigkeiten zu den Messwerten aus dem Experiment.

- Die Intensitäten von Stokes und Anti-Stokes Linie sollte nach der klassischen Theorie gleich sein, aber im Experiment erkennt man deutlich dass die Anti-Stokes Linie schwächer ist.
- Weiterhin müsste bei sehr kleinen Temperaturen nach der klassischen Theorie die Rotationen und Schwingungen des Moleküls zurückgehen und somit sollten die Ramanlinien bei sehr kleinen Temperaturen nicht mehr zu sehen sein. Jedoch findet man auch Stokes Linien bei minimalen Temperaturen.

Um diese Effekte erklären zu können müssen wir eine quantenmechanische Betrachtung heranziehen.

2.1.2 Der quantenmechanische Raman-Effekt

Die quantenmechanische Beschreibung basiert auf der Berechnung der Erwartungswerte der Polarisation anhand der Anfangs und Endzuständen. Diese Rechnung ist sehr langwierig und äußerst kompliziert da die Eigenwerte nicht bekannt sind und hilft uns im Rahmen des FP Versuchs nicht weiter.

Wir können uns jedoch mit dem zwei Photonenzustand weiterhelfen. Unsere Probe bestrahlen wir mit monochromatischen Licht und somit konstanter Frequenz ν_0 . Dieses Licht hat eine Energie $E = h\nu_0$, die es an das Molekül abgeben kann. Nun wird das Licht in einen virtuellen Zustand angeregt und gibt seine Energie wieder durch Emission von Photonen ab. Jede Normalmode kann als sogenannter Vibrationszustand des Moleküls angesehen werden, die auch bei sehr niederen Zuständen immernoch vorhanden sind. Nun können wir 3 verschiedene Emissionen betrachten die in Abbildung 1 dargestellt sind. Anhand dieser Beschreibung kann man auch die unterschiedlichen Intensitäten

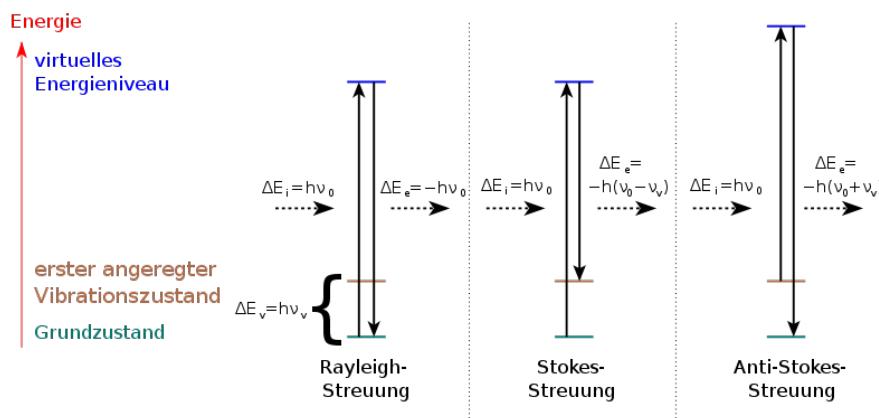


Abbildung 1: Quantenmechanische Darstellung des Raman-Effektes aus [1]

der Stokes-Streuung und der Anti-Stokes-Streuung erklären. Die Zustände sind nach der Boltzmannverteilung besetzt ($N = N_0 e^{-\hbar\omega/k_B T}$). Damit besitzt der Grundzustand eine höhere Besetzungsanzahl als der energetisch höhere Vibrationszustand. Da die Anti-Stokes Streuung aus dem Vibrationszustand angeregt wird, ist ihre Intensität geringer als die der Stokes Streuung. Das Verhältnis der zwei Ramanlinien ist Temperaturabhängig und kann dementsprechend auch zur Temperaturbestimmung genutzt werden. Bildet man den Quotienten von $N_{Anti-Stokes}$ und N_{Stokes} bekommt man:

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} \propto \frac{N_{Anti-Stokes}}{N_{Stokes}} = e^{-\hbar\omega_n/k_B T} \quad (4)$$

Der Proportionalitätsfaktor kann über die Streuquerschnitte aus der Raman-Spektroskopie hergeleitet werden. Nach ein bisschen Algebra findet man, dass

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(\omega_L + \omega_n)^4}{(\omega_L - \omega_n)^4} e^{-\hbar\omega_n/k_B T} \quad (5)$$

Diese Formel kann nun für die Temperatur umgeformt und zur Temperaturbestimmung herangezogen werden.

2.2 Polarisierbarkeitstensor

In der klassischen Theorie wurde kurz der Polarisierbarkeitstensor erwähnt auf welchen wir nun näher eingehen möchten. Der Polarisierbarkeitstensor ist ein Tensor zweiter Stufe und sieht folgendermaßend aus:

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zy} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Dabei gibt das Element α_{ij} an, wie stark das Molekül in i-Richtung von einem elektrischen Feld E in j-Richtung polarisiert werden kann. Mit dieser Erkenntnis kann man sich leicht klarmachen, dass ein isotropes Molekül, d.h. es ist in allen Raumrichtungen gleich, gleiche Einträge auf der Diagonalen hat. Daraus reduziert sich der Polarisierbarkeitstensor in diesem Fall zu einer Einheitsmatrix und einem Skalar. Weiterhin kann der Polarisierbarkeitstensor als Summe von einem symmetrischen und einem anti-symmetrischen Teil beschrieben werden, wobei der anti-symmetrische Teil nur bei optisch aktiven Substanzen eine Rolle spielt.

2.3 Depolarisationsgrad

Ein weiterer Effekt bei der Bestrahlung von Proben ist die Drehung der Polarisationsebene. Lediglich isotrope Substanzen emittieren auch Licht in der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes. Bei jedoch vielen anderen Molekülen ist das Streulicht teilweise unpolarisiert und inkohärent. Der Depolarisationsgrad wird nun folgendermaßend definiert:

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

Anhand des Depolarisationsgrades kann man Rückschlüsse auf die Symmetrie des Moleküls schließen.

2.4 Alternativverbot

Zum Abschluss der Theorie wollen wir noch auf das Alternativverbot aus der Schwingungsspektroskopie eingehen. Nicht alle Normalschwingungen eines Mo-

leküls sind Ramanaktiv. Betrachtet man Gleichung (3) erkennt man, dass wenn

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} = 0 \quad (8)$$

ist, keine Ramanlinien zu erkennen sind. Damit sind diese Normalschwingungen "verboten". Der Vollständigkeit halber sei noch das Infrarotverbot erwähnt. Um eine Infrarot-aktive Schwingung zu beobachten, muss sich das Dipolmoment ändern. D.h. für alle Normalschwingungen gilt die

$$\frac{\partial \mu}{\partial q_n} = 0 \quad (9)$$

ist die Normalschwingung im Infrarotspektrum "verboten".

3 Versuchsaufbau und die verwendeten Geräte

3.1 Versuchsaufbau

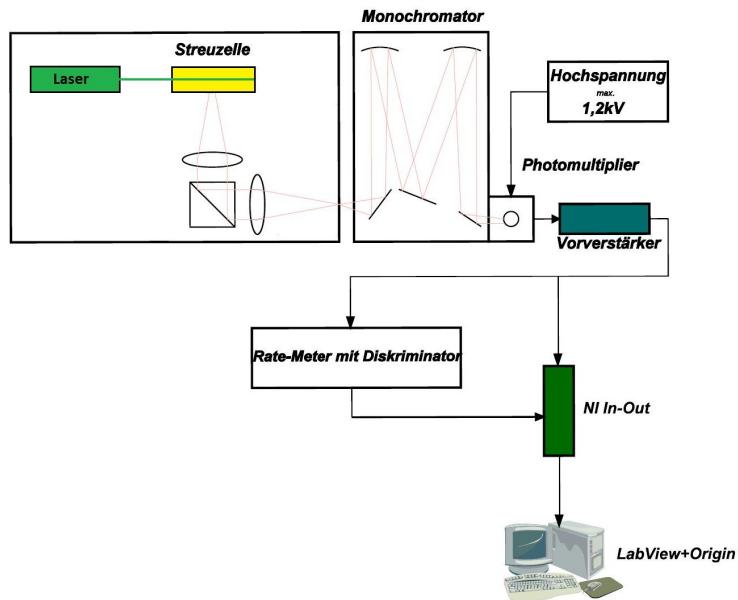


Abbildung 2: Aufbau des Experiments [4]

In Abbildung 2 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Aus Sicherheitsgründen befindet er sich in einem verschließbaren Kasten, um ungewollte Streustrahlung im Labor zu verhindern.

Die Intensität des Nd:YAG-Lasers ist extern über die Spannung der Pumpdiode regelbar. Bei voller Stärke hat er etwa eine Leistung von 400 mV. In diesem Aufbau ist sein grüner Strahl direkt auf die Probe gerichtet. Wahlweise, je nach Aufgabenstellung, kann man zwischen die Probe und den Laser noch ein $\lambda/2$ -Plättchen einschieben. Das mit den Molekülen wechselwirkende Licht besitzt die Abstrahlcharakteristik eines Herzschen Dipols. Daher ist die Intensität der Rayleigh- und Raman-Linien Winkelunabhängig in der Ebene des Laserlichtes. Man wählt einen Winkel von 90° in dem man das gestreute Licht, durch eine Linse einfängt. Diese ist um ihre Brennweite von der Probe entfernt und parallelisiert somit das Licht und leitet es auf einen Doppelspiegel. Mit diesem können wir den Strahlengang vertikal erhöhen um den Monochromatorspalt bzw. das CCD auf der Richtigen Höhe zu treffen. In den Strahlengang kann noch ein Notchfilter und ein Polarisationsfilter eingesetzt werden bevor dann eine letzte Linse das Licht auf die Öffnung des Spektrometers/Monochromators fokussiert. Wenn mit dem CCD gemessen wird, wird das Licht mit einem Spiegel noch um

eine weitere Ecke gelenkt. Das CCD ist direkt mit dem PC verbunden. Dieser Weg ist in der Skizze nicht enthalten. Ansonsten trifft der Strahl wie abgebildet auf den Eingangsspalt des Monochromators. Im Photomultiplier wird dann der Photonenstrom, nachdem er den Monochromator passiert hat, in ein elektrisches Signal umgewandelt, welches dann vorverstärkt im (Schwellen-)Diskriminator in Normpulse umgewandelt wird. Das Ratemeter sammelt über einen einstellbaren Zeitraum die eintreffenden Impulse und gibt das Spannungssignal dann an den PC mit Lab-View-Programm weiter. Für Kalibrierungen kann des weiteren eine Quecksilber- sowie Weißlichtlampe vor dem ersten Doppelspiegel montiert werden.

Für das weitere Verständnis sind die einzelnen Komponenten des Versuchs genauer beschrieben.

3.2 Technische Geräte

3.2.1 Nd-YAG Laer

Da die Intensität der Ramanlinien um einen Faktor 10^3 bis 10^4 geringer ist als die der Rayleigh-Streuung, nimmt man als Lichtquelle für die Spektroskopie einen Laser, um möglichst hohe Einfallsintensitäten zu erlangen. Ein weiterer Vorteil ist das monochromatische Licht und die relativ konstante Leistung eines Lasers. In unserem Experiment verwenden wir einen Nd-YAG-Laser (Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit einer Wellenlänge von 532 nm, der zu der Gruppe der Festkörperlasern gehört. Festkörperlaser werden durch Blitzlampen oder Dioden optisch gepumpt, wobei die Blitzlampen einen gepulsten Laser erzeugen. Der Laser in diesem Experiment ist diodengepumpt und die Grundlage des aktiven Mediums ein Neodym-dotierter YAG-Kristall, der hohe optische Qualitäten aufweist. Das Energieniveauschema (s. Fig. 3) des Neodym im Kristall ist ein nahezu perfektes Vier-Niveau-System. Neben einigen schwächeren und strahlungslosen Übergängen ist der Übergang aus dem $^4F_{3/2}$ -Zustand in den $^4I_{11/2}$ -Zustand der intensivste, aus dem die Laserwellenlänge von 1064 nm (532 nm bei Frequenzverdopplung) resultiert.

3.2.2 Notchfilter

Da wir beim CCD Spektrometer über so lang wie mögliche Zeiten integrieren wollen, müssen wir die wesentlich intensivere und dadurch störende Rayleigh-Streuung aus dem Spektrum heraus zu filtern, damit es zu keinem Überschwapp kommen kann. Dafür setzen wir den Notchfilter in den Strahlengang. Dieser lässt alle Wellenlängen bis auf eine bestimmte passieren, indem er auf diese Wellenlänge wie ein Spiegel wirkt, der etwa 99,9 % der jeweiligen Strahlung reflektiert.

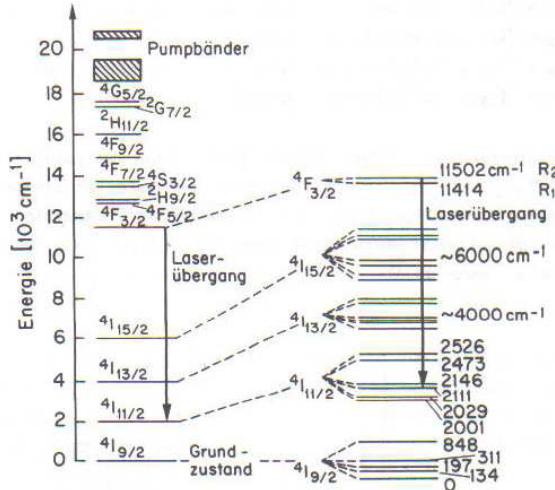


Abbildung 3: Energieniveauschema des Lasers. [5]

3.2.3 Monochromator

Der Monochromator dient dazu das Streuspektrum abzuscannen indem er die Wellenlängen einzeln nacheinander passieren und in den Photomultiplier ein treten lässt. In diesem Versuch wird dazu ein Czerny-Turner-Spektrometer, ein Gitterspektrometer verwendet. Der Strahlengang ist in Abbildung 4 zu sehen. Das einfallende Licht wird durch einen Kollimator parallelisiert und auf ein Reflexionsgitter gestrahlt, das durch eine Glasplatte mit Furchen im Abstand d realisiert ist. Nach dem Huygenschen Prinzip kann nun jede Furche als Ausgangspunkt einer neuen Kugelwelle gesehen werden, die miteinander konstruktiv oder destruktiv interferieren können. Wenn einfallende Strahlen unter dem Winkel α auf das Gitter treffen und unter Winkel β reflektiert werden, haben sie einen Gangunterschied von

$$\Delta s = d \cdot (\sin\alpha + \sin\beta) \quad (10)$$

und somit positive Interferenz bei

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin\alpha + \sin\beta), \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

Da es sich hier um Reflexion handelt, muss der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein und so gilt für den Winkel Θ der Furchennormalen zur Gitternormalen

$$\Theta = \frac{\alpha + \beta}{2} \quad (12)$$

Da der Winkel Θ durch das Gitter gegeben und auch α durch den Aufbau fest ist, liegt der messbare Wellenlängenbereich um die Wellenlänge λ_m , die unter

dem Winkel $\beta_m = 2\Theta - \alpha$ konstruktiv interferiert. Wird diese Bedingung mit Gleichung 11 verknüpft, folgt ein Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Reflexionswinkel. Die Wellenlänge λ_m wird also nur in den Winkel β_m gestreut, und über einen Kollektorspiegel auf den Detektor geleitet.

Mit einem Motor kann man nun in verschiedenen einstellbaren Geschwindigkeiten das Gitter drehen und so durch die Wellenlängenbereiche fahren, um das Spektrum Stück für Stück abzubilden. Des Weiteren kann der Eintrittsspalt des Monochromators variiert werden, wodurch man die Intensität und die Breite der eintreffenden Wellenlängen ändern kann. Dies wird in der Auswertung noch einmal genauer untersucht.

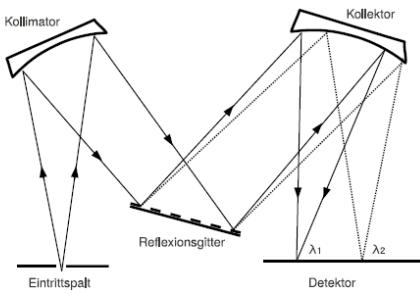


Abbildung 4: Strahlengang im Monochromator [6]

3.2.4 CCD - Charge Coupled Device

Das Charge Coupled Device (ladungsgekoppelter Baustein) kann alternativ zum Monochromator verwendet werden. Es nimmt das Wellenlängenspektrum wesentlich schneller als der Monochromator, jedoch auch ungenauer auf.

Das CCD ist ein elektrisches Gerät, welches einfallendes Licht in ein elektrisches Signal umwandeln kann und u.a. in Digitalkameras eingesetzt wird. Es besteht aus vielen Photodioden, die in Reihen angeordnet sind. Die Photodioden bestehen aus p-dotierten Halbleitern, auf denen eine isolierende Schicht aufgetragen ist. Darauf sind optisch transparente Elektroden angebracht, an die eine Spannung angelegt werden kann (in dem Fall eine positive). Trifft nun ein Photon auf das CCD, werden durch den inneren Photoeffekt Elektronen-Lochpaare im Halbleiter erzeugt. In einer normalen Photodiode fließen die nun freien Ladungsträger einfach ab. Im CCD werden die Elektronen unter der isolierenden Schicht, in den Potentialtöpfen, gesammelt, während die Löcher im Halbleiter abfließen. Die Anzahl der Elektronen in den Töpfen ist dann proportional zum Photonenstrom des einfallenden Lichts. Durch Öffnen der Töpfe können sie dann nacheinander abfließen und durch den gemessenen Elektronenstrom kann man den Photonenstrom bestimmen, also die Intensität einer bestimmten Wellenlänge. Dabei ist zu beachten, dass bei zu langer Belichtung die Töpfe geleert werden

nachdem sie "überlaufen", sich also Elektronen schon wieder im nächsten Topf sammeln, der bereits zu einer anderen Wellenlänge gehört.

3.2.5 Der Photomultiplier

Aus unserem Monochromator erhalten wir eine bestimmte Wellenlänge mit dazugehöriger Intensität. Dieses Signal muss nun aufgefangen und verarbeitet werden. Aufgefangen wird es im sogenannten Photomultiplier. Dieser besteht zunächst aus einer Photokathode auf die die Photonen treffen und durch den Photoelektrischen Effekt jeweils ein Elektron herauslösen. Dieses Elektron wird nun mit einer an eine sogenannte Dynode angelegte Spannung beschleunigt und trifft auf selbige. Hier werden wiederum pro Elektron mehrere Elektronen herausgelöst. Dieser Beschleunigungs-Auftreff-Vorgang wird mehrere Male wiederholt und die Spannung an der Dynode jeweils erhöht. (Dies wird durch eine angelegte Spannung die mit Spannungsteilern reduziert wird realisiert) und führt schließlich zu einem Stromimpuls an der Anode, der proportional zur Intensität der einfallenden Wellenlänge ist.

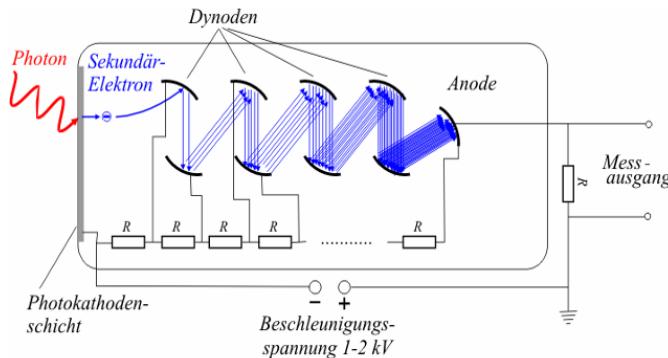


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers. Aus [2]

3.2.6 Der Vorverstärker

Um nun diesen Stromimpuls auswerten zu können muss dieser in ein Spannungs-Signal verarbeitet werden. Dies geschieht im sogenannten Vorverstärker (VV). Der Vorverstärker besteht aus einem RC-Kreis und gibt die Spannung am Kondensator als Signal aus. Deswegen erwarten wir ein kurz und steil ansteigendes Signal welches über einen langen und ausgedehnten Spannungsabfall verfügt.

3.2.7 Der Verstärker

Da wir an einer schnellen Verarbeitung unseres Signals interessiert sind, und uns nur die Höhe interessiert, schließen wir einen Verstärker an den VV an. Dieser Verstärker integriert nun über einen sogenannte einstellbare Zeit *shaping time* das Signal das vom VV kommt. Die Ausgabe erfolgt entweder als unipolares gaußförmiges Signal oder als dessen Ableitung, also ein bipolares Signal mit Nulldurchgang.

3.2.8 Der Diskriminat

Um das Rauschen so gut wie möglich abzuschneiden verwenden wir einen Diskriminat oder auch Einkanalanalysator. Der Einkanalanalysator besitzt die Möglichkeit ein lower und ein upper level einzustellen. In unserem Fall, schneiden wir das Rauschen soweit ab, dass wir nur noch 1-2 counts messen können. Dieses geringe Rauschen versichert uns, dass wir nicht zu viele Signale abgeschnitten haben.

4 Durchführung

4.1 CCD Spektrometer

Für die Messreihen am CCD Spektrometer justierten wir erstmal den Strahlengang bei niedriger Intensität des Lasers. Wir versuchten den Brennpunkt der Linse ein wenig hinter die Öffnung des CCD Spektrometers zu legen, damit wir maximale Intensität bekommen. Nach der groben Justage nahmen wir die Feineinstellung der Spiegel vor und suchten das Maximum des Rayleighpeaks. Nun war der Aufbau messbereit für unsere Messreihen. Nach ungefähr 60000 Counts lief der CCD Spektrometer in Sättigung. Dadurch entsteht ein Überschwappen des Signals auf höhere Wellenlängen. Das verfälscht die Messergebnisse und deshalb stellten wir die Integrationszeit so ein, dass wir maximale Intensität bekamen ohne jedoch in Sättigung zu laufen. Den Dunkelstrom korrigierten wir manuell, indem wir eine Messung ohne den Laser von unserer eigentlichen Messung abzogen. Dies ist immer schon im Programm passiert. Demzufolge sind alle unsere Messdaten schon untergrundbereinigt. Bei Intensitätsmessungen mittelten wir über mehrere Messungen, um die Genaugigkeit zu erhöhen.

4.2 Monochromator+Photomultiplier

Auch hier begannen wir zuerst einmal mit der Justage des Strahlengangs. Danach suchten wir eine passende Einstellung der Hochspannung am Photomultiplier und der Diskriminat Einstellung. Durch Hochregeln der Spannung

erhöhen wir die Anzahl der Signale, jedoch bekommen wir auch mehr Untergrund. Der Untergrund wurde mit dem Einkanalanalysator abgeschnitten", sodass aber immer noch 1-2 Counts gezählt wurden um sicher zu gehen, dass wir nicht zu viel abgeschnitten hatten. Der Diskriminator musste immer mal wieder nachgestellt werden, da die Temperatur der Kühlung für den Photomultiplier nicht konstant geblieben ist. Die Einstellungen für die Verstärkung und den Ratemeter blieben über alle Messungen konstant. Verstärker 4x und Feineinstellung auf "10 Uhr und Ratemeter: 0,1. Für die eigentliche Messung, stellten wir am Monochromator und im LabView Programm die gleiche Wellenlänge und Schrittgeschwindigkeit ein und starteten die Messung gleichzeitig. Übersichtsspektren nahmen wir in der Regel mit einer schnelleren Schrittweite auf als die genauen Untersuchungen der einzelnen Peaks.

5 Auswertung

5.1 Wellenlängeneichung des CCD Spektrometers

Um Messwerte mit den Literaturangaben vergleichen zu können müssen wir erst einmal den CCD Spektrometer eichen. Dafür wurde das Wellenlängenspektrum der Quecksilberlampe aufgenommen. In diesem Spektrum konnten wir 4 Peaks analysieren und mit den Literaturangaben vergleichen (siehe Abbildung 6). Um

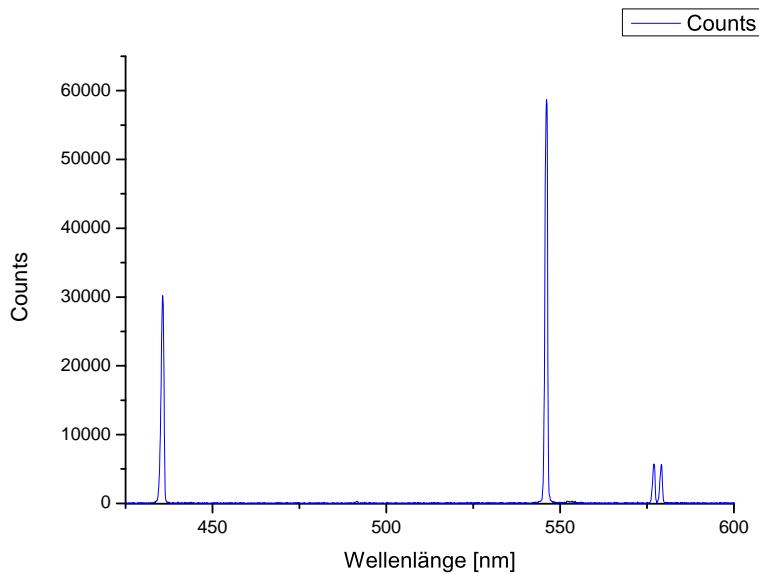


Abbildung 6: Übersichtsspektrum der Hg-Lampe (CCD). Einstellungen siehe Tabelle 8

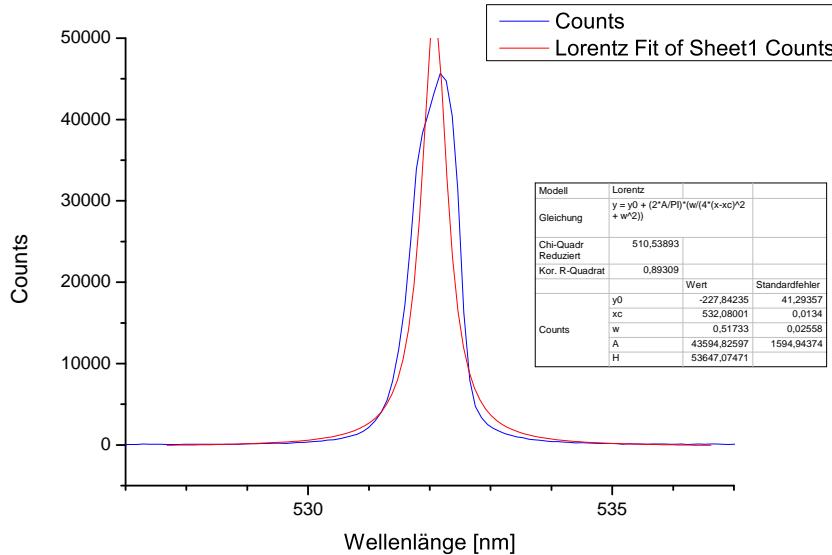
die Peaks lokalisieren zu können, wurde versucht eine Lorentzfunktion in die Peaks zu fitten. Diese ergaben jedoch enorm hohe χ^2 Werte und man konnte deutlich sehen, dass der Fit nicht passt. Es ist aufgefallen, dass alle Peaks linksschief sind. Es wurde nach einer geeigneten Fitfunktion gesucht, aber wir konnten keine finden, die die Kurve unserer Messdaten geeignet wiedergab. Ein Beispiel einer dieser Fits ist in Abbildung 25 im Anhang zu finden. Daraufhin haben wir die Rohdaten hergenommen und nach den Peakmaxima gesucht. Diese sind in Tabelle 8 zu sehen und stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Als Fehler auf die Wellenlänge wurde die Pixelbreite des CCD Spektrometers verwendet. Normalerweise sind noch weitere Hg-Peaks im sichtbaren Spektrum zu erkennen, diese liegen jedoch außerhalb unseres messbaren Bereiches. Jedoch können die vier beobachtbaren Peaks als ausreichend gesehen werden um die Kalibrierung des CCD Spektrometers als korrekt anzusehen.

Hg Peak	λ [nm]	λ_{Lit} [nm]
1	$435,7 \pm 0,1$	435,8
2	$546,1 \pm 0,1$	546,1
3	$577,0 \pm 0,1$	577,1
4	$579,1 \pm 0,1$	579,1

Tabelle 1: Vergleich von gemessenen Hg-Peaks mit Literaturangaben aus [4]

5.2 Laserwellenlänge

Zur Bestimmung der Laserwellenlänge wurde der Rayleigh-Peak der CCl_4 Probe untersucht. Auch hier ist es schwer gefallen eine akzeptable Fitfunktion hineinzulegen (siehe Abbildung 7). Die Lorentzpeaks sind im Mittel um 0,1nm zu klein zu den gemessenen Peaks. In der CCD Spektrumseichung wurde festgestellt, dass man genau diese 0,1nm ausgleichen kann, indem man sich das Maxima aus den Rohdaten heraussucht. Auch hier ist wieder die linksschiefe der Messdaten zu erkennen, trotz einer Mittelung über 6 Messungen. Letztendlich ermittelten wir die Laserwellenlänge auf $(532,1 \pm 0,1)nm$. Dies liegt auch im zu erwarteten Arbeitsbereich eines Nd-YAG Lasers von 532nm.

Abbildung 7: Bestimmung der Laserwellenlänge anhand des Rayleigh Peaks von CCl_4 (CCD). Einstellungen siehe Tabelle 11

5.3 Notchfilter

Die Untersuchung des Notchfilters wurde mit Weißlicht durchgeführt. Wie in Abbildung 8 zu erkennen, filtert der Notchfilter einen Anteil der Wellenlängen heraus (rot markierter Bereich). Die Breite des Notchfilters ist nach Herstellerangabe 17nm . Unsere Messung ergab eine Breite von $(12,6 \pm 0,3)\text{nm}$. Wir nehmen an, dass die Herstellerbreite nur ein ungefährer Wert ist und verlassen uns auf unseren Wert. Die Breite des Notchfilters ist außerdem auch von dem Einstrahlungswinkel abhängig. Die geringste Breite bekommt man bei senkrechter Einstrahlung, die wir auch realisiert haben. Im für uns interessanten Bereich der Wellenlänge des Lasers von $(532,1 \pm 0,1)\text{nm}$ wurde $(99,75 \pm 0,09)\%$ der Weißlichtlampe reflektiert. Dieser Wert entstand aus einem Vergleich der Intensität bei der Laserwellenlänge ohne (siehe Abbildung 26) und mit Notchfilter Abbildung 8. Als Fehler wurde der statistische Fehler verwendet. Damit wurde die Funktionstüchtigkeit unseres Notchfilters überprüft. Beim Einsetzen des Notchfilters für die Spektrumanalyse muss man beachten, dass man keinen Ramanpeak rausfiltert. Er hilft uns jedoch beim CCD Spektrum, da wir die Integrationszeit vergrößern können und trotzdem nicht in Sättigung des Rayleigh Peaks laufen.

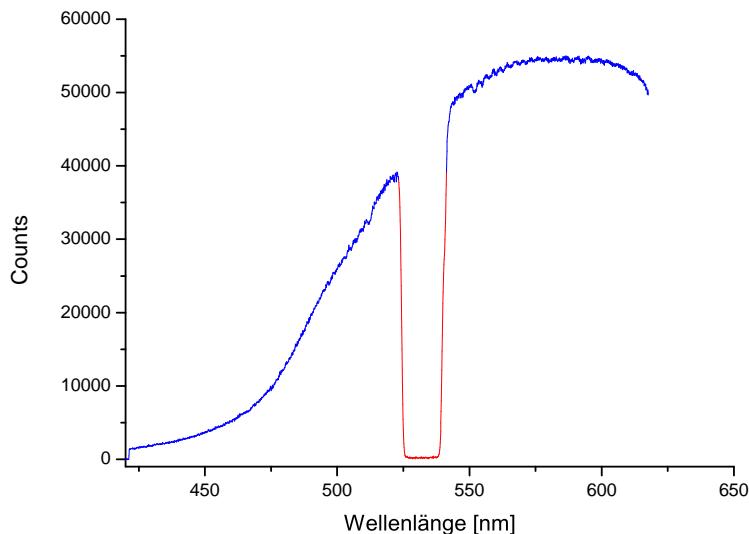


Abbildung 8: Weißlichtspektrum mit Notchfilter (CCD). Einstellung siehe Tabelle 6

5.4 Bestimmung des Ethanolgehalts

Der Ethanolgehalt einer vorliegenden Ethanol-Wasser-Mischung unbekannter Konzentration sollte bestimmt werden, durch den Nachweis des linearen Zusammenhangs zwischen Raman-Linien-Intensität und Konzentration der Ethanolmoleküle im Wasser. Dazu haben wir die Spektren verschiedener bekannter Ethanolkonzentrationen aufgenommen und für zwei gut sichtbare Raman-Peaks die Signalhöhe in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt bestimmt (Beispielfits s. Fig. 9). Die verwendeten Mischungen hatten Ethanolgehalte von 20%, 50%, 70%, 80%, 90% und 100% und die untersuchten Peaks lagen bei den Wellenlängen $\lambda_1 = 558$ nm und $\lambda_2 = 577$ nm. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengetragen. Die Einstellungen der Messgeräte dieser Messreihe sind im Anhang in Tabelle 12 zu finden.

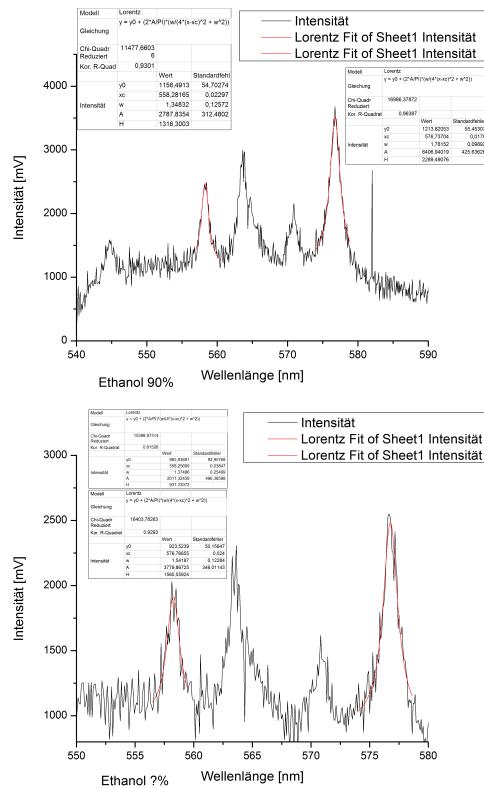


Abbildung 9: Fits der Intensitäten bei 90% und bei unbekanntem Ethanolgehalt

Ethanolanteil in %	bei λ_1	bei λ_2
100	3341,085	7151,27
90	2787,83	6406,94
80	2589,21	6053,29
70	1948,98	4682,93
50	1299,75	3419,19
20	879,31	1210,45
?	2011,32	3779,86

Tabelle 2: Intensitäten zweier Ramanpeaks in Abhängigkeit des Ethanolgehalts

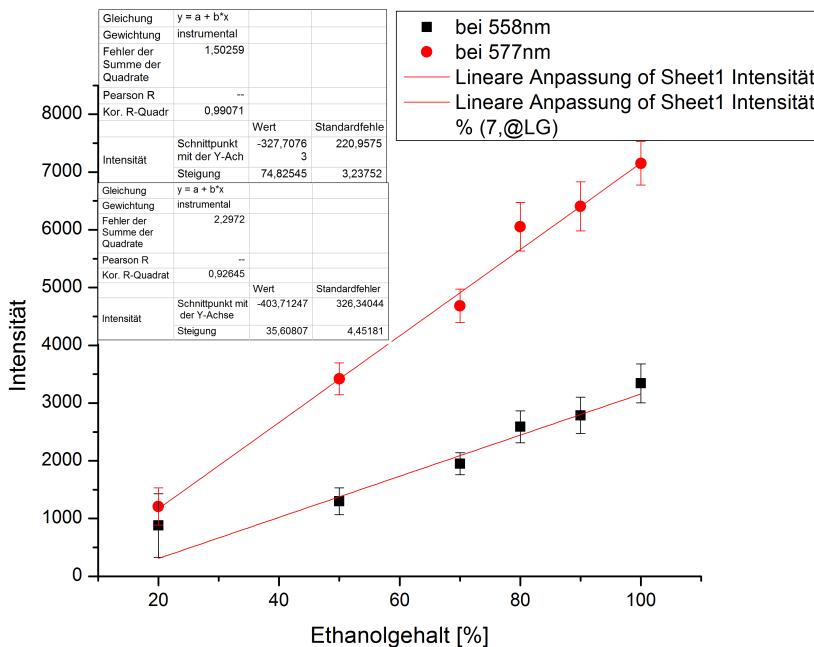


Abbildung 10: Peakhöhen der Ethanollösungen

Im Diagramm 10 sind die Intensitäten der beiden Peaks jeweils gegen den Gehalt aufgetragen. Durch einen linearen Fit durch diese Werte erhält man 2 lineare Funktionen der Form: $y = a + bx$ in die das Signal der unbekannten Lösung eingesetzt und ihre Konzentration errechnet werden kann. Durch Mittelung über die Konzentrationen der beiden untersuchten Peaks haben wir einen Ethanolgehalt von $(61,36 \pm 9,82) \%$ errechnet. Der Fehler wurde über Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet, aus den Fehlern der Fitparameter.

Unser ermittelte Wert der Ethanolkonzentration hat einen recht großen Feh-

ler, welcher unter anderem darauf beruht, dass wir die Konzentrationen der Referenzmischungen nicht exakt herstellen konnten, auf denen die ganze Messung beruht. Weiterhin muss man beachten, dass das Wasser auch zu einer Verschiebung der Linien beigetragen haben kann, die Messung von reinem Wasser aber keine klaren Linien aufwies, die man hätte berücksichtigen können. Die Intensitätsmessungen beruhen auf der Fläche der Fits, wobei jedoch noch der Intensitätshügel auf welchem die Peaks sind dazugezählt werden. Dies müsste jedoch bei allen Messungen gleich gewesen sein, sodass es sich wieder austauscht. Falls Veränderungen hierbei aufgetreten sind, konnten wir diese nicht feststellen, aber sie hätten das Ergebnis verfälscht. So haben wir letztendlich 2 recht unterschiedliche Werte für die Ethanolkonzentration erhalten (67,82% bei λ_1 und 54,89% bei λ_2) aus denen wir das Endergebnis gemittelt haben.

5.5 Temperaturbestimmung einer Schwefelprobe

Zur Bestimmung der Temperatur der Schwefelprobe nahmen wir das Schwefelspektrum mit CCD und Notchfilter bei unterschiedlichen Betriebsspannungen des Lasers auf. Die Spannungsvariationen sind in Tabelle 3 aufgelistet. In Abbildung 11 sieht man das Spektrum des Schwefels mit den Lorenzfits zur Bestimmung von Lage und Intensität der Peaks. Im Grafen kann man 4 Ramanlinien erkennen, allerdings überlappen sich die beiden Stokespeaks, sodass es unmöglich war, jeweils einen Fit hineinzulegen. Da auch der 1. Antistokes-Peak sehr schwach ist, haben wir uns auf die Betrachtung der 2. Raman-Peaks beschränkt und das Verhältnis ihrer Intensitäten berechnet. Sie liegen bei den Wellenlängen $\lambda_{AS} = 519,27\text{nm}$ und $\lambda_S = 545,98\text{nm}$.

Formt man Gleichung (5) nach den Wellenzahlen ν um bekommt man folgende Gleichung

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_L + \nu_M}{\nu_L - \nu_M} \right)^4 \cdot e^{-\frac{\hbar\nu_M}{k_B T}} \quad (13)$$

mit welcher man dann die Temperatur berechnen kann. Dabei sind ν_L und ν_M die Wellenzahlen des Lasers bzw. der Ramanverschiebung. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet. Der Fehler wurde aus den Fitfehlern der Intensität berechnet, da die Fehler auf die Wellenlängen vernachlässigbar klein waren. Die Temperaturen sind nicht gerade einheitlich. Diese Schwankungen sind vor allem auf die ungenaue Intensitätsbestimmung durch die Fits erklärbar. Trotzdem ist zu vermuten, dass die Temperatur der Schwefelprobe lange nicht so hoch war und die Ramanspektroskopie sich nicht zur Temperaturbestimmung eignet. Außerdem wäre zu erwarten, dass die Temperatur mit der Betriebsspannung des Lasers ansteigt, da sie sich erwärmt, doch auch diese Tendenz ist nicht klar zu erkennen. Lediglich bei einer Spannung von 1,49V bekommen wir eine deutlich höhere Intensität. Es ist jedoch nicht sicher, ob es eine statistische Schwankung ist oder eine wirkliche Erwärmung durch den Laser.

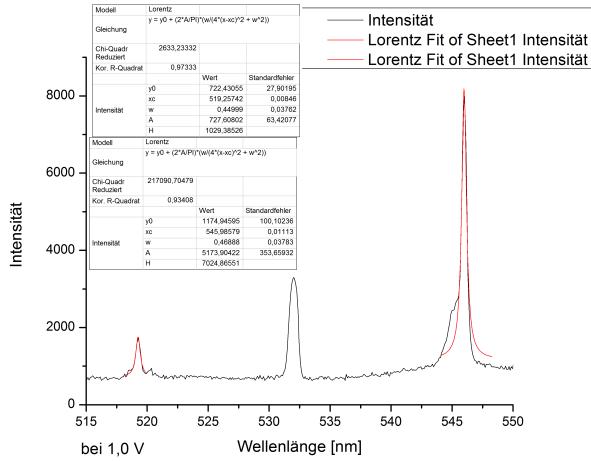


Abbildung 11: Beispelfits zur Bestimmung der Schwefeltemperatur. Einstellungen siehe Tabelle 17

Spannung [V]	I_s/I_{as}	T [K]	s_T [K]
1,0	7,11	313,7	0,04
1,3	7,68	303,0	0,03
1,45	8,07	296,4	0,03
1,49	6,32	331,8	0,05

Tabelle 3: Werte zur Temperaturbestimmung

Daraus ergibt sich eine gemittelte Temperatur von

$$(T = 311 \pm 15) K$$

. Der Fehler ist hierbei der Fehler auf den Mittelwert. Umgerechnet in Grad Celsius ergibt dies

$$(T = 38 \pm 15) ^\circ C$$

. Dieses Ergebnis ist halbwegs akzeptabel aufgrund der hohen statistischen Abweichung. Wenn wir noch eine kleine Temperaturerhöhung aufgrund des Lasers in Kauf nehmen, dann befinden wir uns im 1σ Bereich der Raumtemperatur. Man muss jedoch beachten, dass wir einen sehr hohen relativen Fehler besitzten. Damit kommen wir zu dem Beschluss, dass Temperaturbestimmungen mit Hilfe des Raman Effekts nur im sehr groben Sinne möglich sind.

5.6 Wellenlängeneichung des Monochromators

Die Eichung des Monochromators wurde mit Hilfe der bekannten Quecksilberlinien bestimmt. Begonnen haben wir mit einem Übersichtsspektrum (siehe Ab-

bildung 12), um die Lage genauer zu bestimmen und dann später die Peaks noch einmal genauer abzufahren. Die Lage der Einzelpeaks bestimmten wir

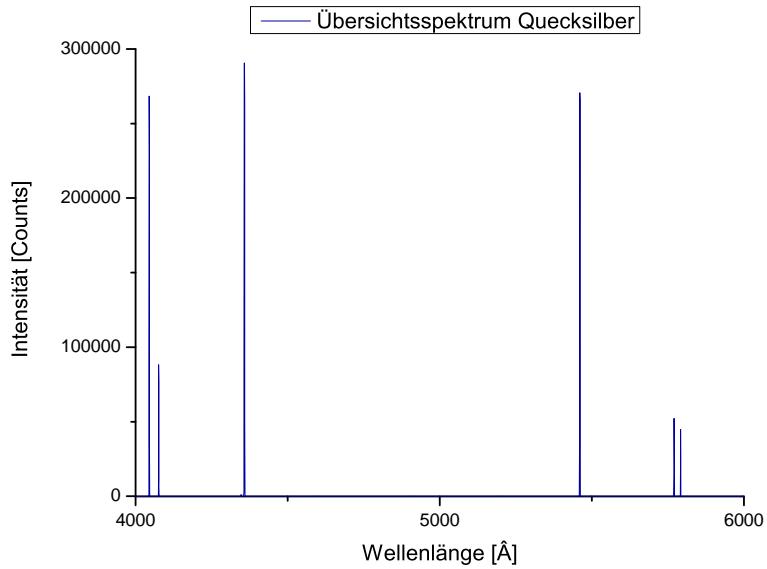


Abbildung 12: Uebersichtsspektrum von Hg-Dampflampe (Monochromator). Einstellungen siehe 9

über Gaussfits (siehe Abbildung 13), da Lorentzfits nicht gut passten. Auch die Gaussfits haben deutliche Mängel aufgewiesen, doch die Lage des Peak Maximums konnte gut ermittelt werden, trotz schlechtem χ^2 Wert. Das Problem an unseren Peaks ist, dass sie deutlich zu breit sind, sowohl für Lorentz als auch für Gaussfunktionen. Da die Gaussfunktion ein wenig breiter ist, verwendeten wir diese. Die Fitfunktionen bestimmten uns die Lage der Peaks auf die vierte Nachkommastelle genau. Da die Literaturwerte nur auf Angström genau sind beschlossen wir unsere Werte auf eine Kommastelle genau anzugeben. Der Fehler ergibt sich aus der Schrittweite des Monochromators in einer Sekunde. Anhand von Tabelle 4 ist festzustellen, dass die gemessenen Quecksilberlinien zwischen 2,4 und 1,0 Angström zu hoch sind. Als Korrekturwert verwenden wir das Mittel der Abweichungen. Damit ergibt sich ein Korrekturwert K von

$$K = (1,8 \pm 0,6) \text{\AA} \quad (14)$$

5 Auswertung

Raman Effekt

Hg Peak	$\lambda [\text{\AA}]$	$\lambda_{Lit} [\text{\AA}]$	Abweichung [\AA]
1	4044,8 ± 0,2	4047	2,2
2	4075,8 ± 0,2	4078	2,2
3	4356,7 ± 0,2	4358	1,3
4	5459,5 ± 0,2	5461	1,5
5	5768,6 ± 0,2	5771	2,4
6	5790,0 ± 0,2	5791	1,0

Tabelle 4: Vergleich der Messwerte mit den Literaturangaben aus [4] zur Monochromatoreichung

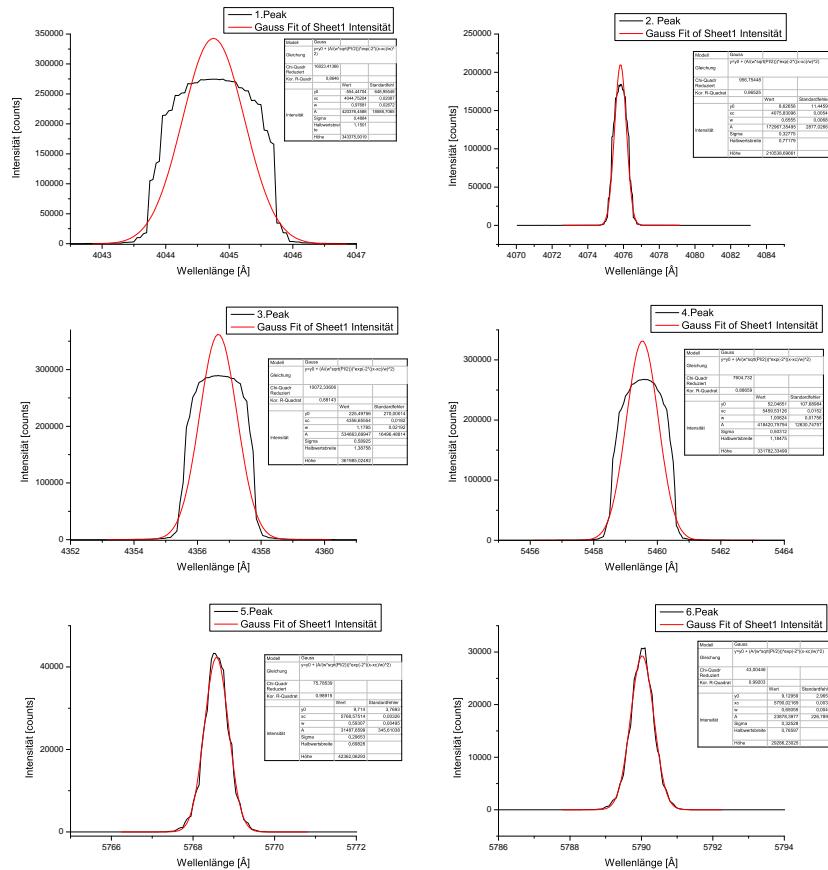


Abbildung 13: Hg-Peaks zur Wellenlaengeneichung. Einstellungen siehe Tabelle 10

5.7 Untersuchung der Spaltbreite des Monochromators

Um für die weiteren Messungen ein Gefühl für die Auswirkungen des Monochromator-Eintrittspalts zu bekommen, untersuchten wir diesen mit der Quecksilberlampe bei verschiedenen Öffnungsweiten. Dazu nahmen wir jeweils den Peak der Hg-Lampe bei 546nm mit Öffnungen von $10\ \mu\text{m}$, $25\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ auf. In den Gafen in Abb. 14 sieht man die Auswirkung der Öffnungsweiten auf die Intensität der Peaks. Je weiter der Spalt geöffnet ist, desto höher und vor allem breiter ist der Peak. Um eine hohe Messgenauigkeit zu erzielen wollen wir die Peaks so dünn wie möglich machen, d.h. den Spalt so klein wie es geht. Dann verliert man jedoch viel Intensität und es können manche Peaks gar nicht mehr gemessen werden. Deshalb muss man dafür einen guten Kompromis finden zwischen Spaltbreite und Intensität.

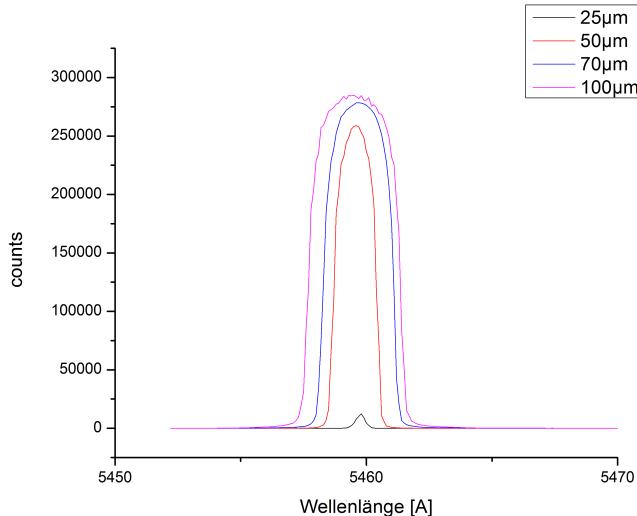


Abbildung 14: Hg-Peak bei 546nm mit verschiedenen Spaltbreiten des Monochromators gemessen. Messeinstellungen befinden sich in der Tabelle 13 im Anhang.

5.8 Nachweisgrenze des Photomultipliers

Das Spektrum der Weißlichtlampe (s. Abb. 15) wurde zur Bestimmung der langwelligen Nachweisgrenze des Photomultipliers aufgenommen. Es ähnelt der Spektralverteilung eines Schwarzen Strahlers mit einer maximalen Intensität bei einer Wellenlänge von 529 nm. Zu den größeren Wellenlängen hin, wird die Intensität geringer und die Kurve fällt exponentiell ab. Um die Wellenlänge 630

nm ist ein Knick in der Kurve zu erkennen und der Kurvenverlauf ist daraufhin deutlich flacher. Dort liegt etwa die Nachweisgrenze des Photomultipliers. Danach wird nur noch Dunkelstrom gemessen.

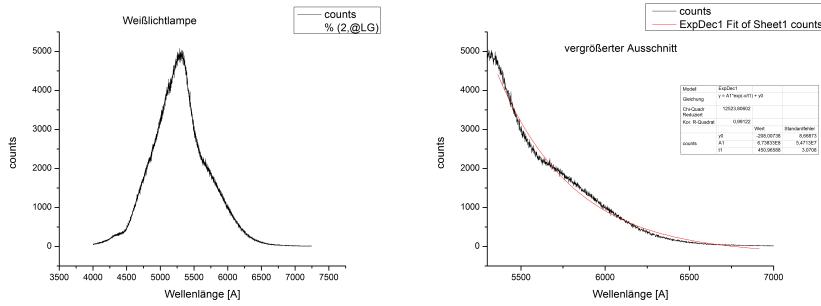


Abbildung 15: Spektrum der Weißlichtlampe und vergrößerter Ausschnitt. (Daten: s. Tabelle 14 im Anhang)

5.9 Nachweiswahrscheinlichkeit für polarisiertes Licht

Das Spektrum der Weißlichtlampe wurde auch dazu verwendet, um die Nachweiswahrscheinlichkeit der Apparatur für horizontal und vertikal polarisiertes Licht zu bestimmen. Dazu wurde das Licht einmal mit Polarisationsfilter 0° , also parallel zur Polarisation des Lasers, und einmal mit 90° , senkrecht zum Laser, aufgenommen. Beide Spektren sind in Abb. 16 zu sehen. Man kann darin deutlich erkennen, dass das Licht bei paralleler Polarisation für kleine Wellenlängen mit mehr Intensität durchgelassen wird als bei 90° und dass sich dieses Verhältnis für größere Wellenlängen genau umkehrt. Das Verhältnis der beiden Intensitäten, $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$, gegen die Wellenlänge aufgetragen, ist in Abbildung 17 dargestellt. Es ist zu beachten, dass dieses Verhältnis der Kehrwert des Depolarisationsgrades ist. Dieses Verhältnis wurde gewählt, da man dadurch schön eine Exponentialfunktion fitten kann. Im weiteren kann die Fitfunktion als Korrekturfaktor in Abhängigkeit von λ für die Bestimmung des Depolarisationsgrades verwendet werden.

$$G(\lambda) = 1 + 1,95 \cdot 10^9 e^{-\frac{\lambda}{221\text{Å}}} \quad (15)$$

Der Fehler des Korrekturfaktors ergibt sich aus den Fehlern der Fitparameter. Er kann jedoch im Vergleich zu dem Fehler der Intensitäten vernachlässigt werden. Damit nehmen wir ihn im Folgenden als fehlerfrei an.

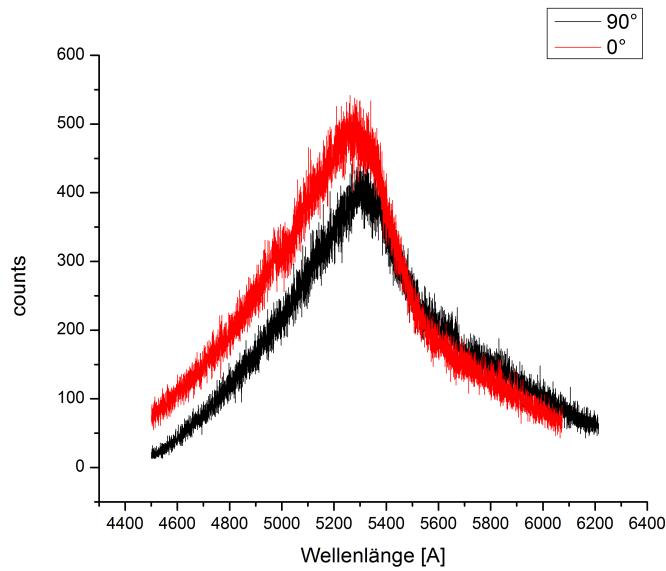


Abbildung 16: Abhaengigkeit von senkrecht und waagrecht polarisiertem Weißlicht von der Wellenzahl

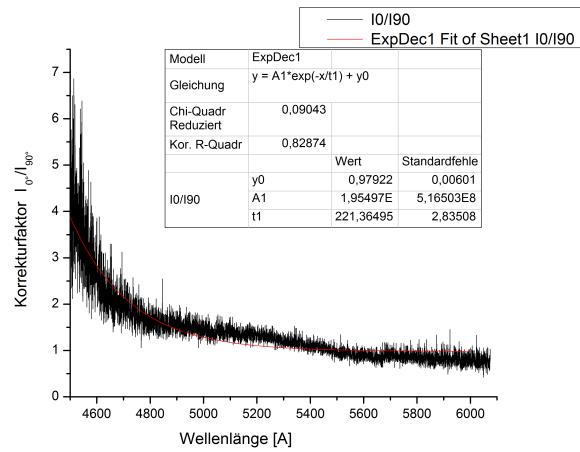


Abbildung 17: Verhaeltnis von parallel zu senkrecht polarisiertem Licht

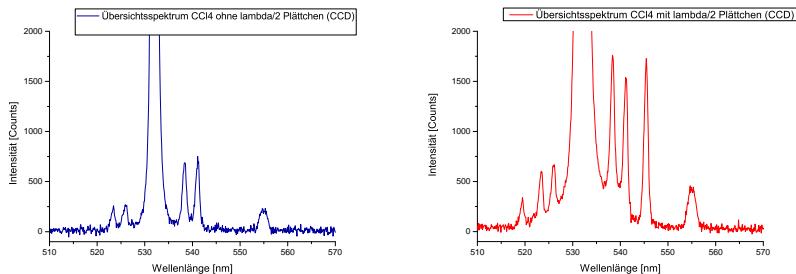


Abbildung 18: Übersichtsspektrum von CCl_4 mit und ohne $\lambda/2$ Plättchen. Einstellungen siehe Tabelle 11

5.10 Tetrachlormethan CCl_4

5.10.1 Übersichtsspektrum

Um die Lage der Raman-Peaks zu ermitteln und den Einfluss der Drehung des Lasers um 90° zu untersuchen, nahmen wir einmal das CCl_4 Spektrum mit $\lambda/2$ -Plättchen auf und einmal ohne. Die Unterschiede sind in Abbildung 11 zu erkennen. Bei Drehung des Lasers um 90° , d.h. bei Verwendung des $\lambda/2$ -Plättchens ist ein weiterer Stokes- und Anti-Stokes Peak zu erkennen. Außerdem ist die Intensität bei Einstrahlung mit $\lambda/2$ -Plättchen höher.

Die Übersichtsspektren des Monochromators ergaben die selben Ergebnisse.

5.10.2 Untersuchung des Ramanspektrums und Peakdiskussion

Aus dem Übersichtsspektrum ist die ungefähre Lage der Ramanpeaks zu erkennen. Diese wurden noch einmal genauer abgefahren und anhand der Lage der zwei Messwerte bei 0° Polarisation und 90° Polarisation gemittelt (Beispielhafte Fits sind in Abbildung 19 dargestellt, sie wurden auch für die Ermittlung des Depolarisationsgrades verwendet). Daraufhin wurde die Wellenlänge mit dem Korrekturfaktor K korrigiert und in die Wellenzahl umgerechnet. Der Fehler auf die Wellenlänge ergibt sich aus der Schrittweite und der Fehler des korrigierten Wertes aus Fehlerfortpflanzung. Nun wurde die Abweichung zur Laserwellenlänge bestimmt und somit die Wellenzahl der Ramanschwingung anhand folgender Gleichung:

$$\Delta\nu = \left| \frac{1}{\lambda_{Laser}} - \frac{1}{\lambda_{fit}} \right| \quad (16)$$

Der Fehler auf $\Delta\nu$ ergibt sich wieder aus Fehlerfortpflanzung. Die Ergebnisse für die Stokes und Anti-Stokes Linien sind in Abbildung 20 und 21 aufgeführt. Die Literaturwerte verwenden wir aus [3] Seite 326.

Die ersten drei Stoke Peaks sind leicht zuzuordnen und entsprechen drei verschiedenen Normalmoden. Der 3. Stokes Peak ist bei paralleler Einstrahlung des

Lasers deutlich intensiver. Bei senkrechter Einstrahlung ist er zu erahnen, aber ein Fit lässt sich nicht durchlegen. Der 4. und 5. Ramanpeak fällt in unserem Spektrum zusammen. Dies erkennt man an der deutlich größeren Spaltbreite des Peaks. Um den 4. und 5. Ramanpeak getrennt aufzulösen, müsste man die Auflösung erhöhen. Eine erhöhte Auflösung könnte man erreichen, indem man die Scan-Rate verringert. Das Problem hierbei ist, dass bei geringen Scan-Raten der Motor des Monochromators stockt und somit Wellenlängen doppelt aufgenommen werden. Deswegen entschieden wir uns für eine Scan-Rate von $0,2\text{\AA}/\text{s}$, die relativ gering ist und wobei der Motor kontinuierlich läuft. Es ist uns jedoch nicht gelungen die Peaks getrennt aufzulösen. Um diese zwei Peaks mit den Literaturwerten vergleichen zu können, mittelten wir die zwei Literaturwerte des 4. und 5. Peaks und verglichen ihn mit dem von uns gemessenen Peak.

Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt eine gute Übereinstimmung bei den Stoke'schen Peaks im 1σ -Bereich. Lediglich bei dem 3. Peak befinden wir uns im 2σ -Bereich. Der Vergleich der Anti-Stoke'schen Peaks zeigt Abweichungen beim 1. Anti-Stokes Peak mit $\lambda/2$ Plättchen. Die weiteren Peaks zeigen eine gute Übereinstimmung im 1σ Bereich bzw im 2σ Bereich bei dem zweiten Peak mit $\lambda/2$ Plättchen. Die großen Abweichungen bei dem 1. und 2. Antistoke'schen Peak lassen sich leicht erklären. Alle 3 Antistoke'schen Peaks wurden mit einer Messung aufgenommen. Der Monochromator hat zuerst den 3. dann den 2. und zuletzt den 1. Anti-Stoke Peak durchlaufen. In diesem Versuchsteil traten immer mal wieder Probleme mit dem Motor des Monochromators auf. Dies Vermuten wir auch bei dieser Messung. Am Anfang lief der Monochromator noch kontinuierlich (gute Übereinstimmung des 3. Antistoke'schen Peaks) doch dann nehmen wir an, dass der Motor ins stocken kam. Das Messprogramm in LabView läuft jedoch weiter, was zur Folge hat, dass wir Wellenlängen doppelt messen und so unsere eigentlichen Messwerte zu größeren Wellenlängen verschoben sind. Nehmen wir an, dass wir den ersten und zweiten Anti-Stokes in der Nähe des Literaturwertes gemessen hätten, können wir eine Verschiebung um 2 Angström bei dem zweiten Peak und eine Verschiebung um 5 Angström bei dem ersten Peak feststellen.

Wir können noch vermuten, dass der zweite und dritte Ramanpeak sich gekoppelt in unserem Doppelpeak finden lässt. Die Addition der Wellenzahlen treffen genau in den Bereich des von uns betrachteten Doppelpeaks. Weiterhin könnte noch der erste Oberton des ersten Ramanpeaks im dritten Ramanpeak auftauchen. Der Unterschied zwischen dem ersten Oberton $2 \cdot 218\text{cm}^{-1}$ und dem dritten Ramanpeak 458cm^{-1} beträgt nur 22cm^{-1} und könnte damit klein genug sein, um als ein Peak betrachtet zu werden.

5.10.3 Depolarisationsgrad

Um den Depolarisationsgrad von Tetrachlormethan zu bestimmen, maßen wir die Stokes und Anti-Stokes Peaks mit und ohne $\lambda/2$ Plättchen jeweils einmal senkrecht und einmal waagrecht polarisiert. Nach dem Vergleich mit den Depolarisationsgraden für senkrecht und waagrecht polarisierten Licht aus [3]. Konnten

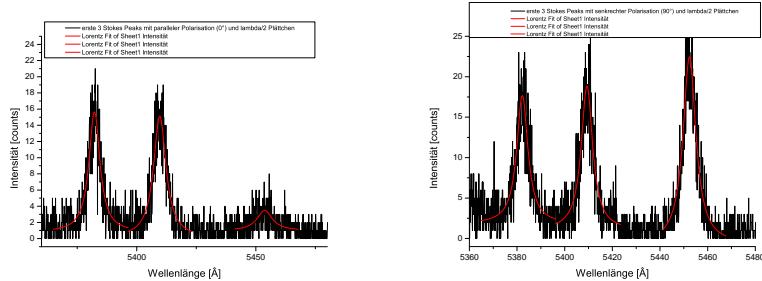


Abbildung 19: Fits an den ersten 3 Stoke Linien bei senkrechter Polarisation und mit $\lambda/2$ Plättchen. Einstellungen siehe Tabelle 15

	Stokes	$\lambda/\text{\AA}$	$\lambda_{\text{korr}}/\text{\AA}$	v/cm^{-1}	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$s\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$\Delta v_{\text{Lit}}/\text{cm}^{-1}$
mit $\lambda/2$ Plättchen	1	5382	5383,8	18574,2	219,2	4,1	218
	2	5410	5411,8	18478,1	315,3	4,1	314
	3	5454	5455,8	18329,1	464,3	4,1	458
	4/5	5548	5549,8	18018,7	774,8	4,0	776
ohne $\lambda/2$ Plättchen	1	5382	5383,8	18574,2	219,2	4,1	218
	2	5410	5411,8	18478,1	315,3	4,1	314

Abbildung 20: Bestimmung der Wellenzahlen der Stoke'schen Peaks. Einstellungen siehe Tabelle 15

wir sagen, dass unser Laser senkrecht polarisiert war. Das $\lambda/2$ -Plättchen hat ihn folglich um 90° gedreht und waagrecht polarisiert. Für jeden Peak wurde ein Lorentzfit durchgeführt und die Intensitäten wurden anhand der Fläche der Lorentzpeaks berechnet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Integrationsgrenzen bei 0° und 90° polarisiertem Licht gleich blieben, denn nur damit macht ein Vergleich der Intensitäten Sinn. Der Depolarisationsgrad ist nach $\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel}$ definiert, doch bei dem Korrekturwert haben wir gerade den Kehrwert davon gebildet. Dies ist nicht weiter schlimm, man muss nur beachten, dass man durch den Korrekturwert G teilt und nicht multipliziert. Der Fehler ergibt sich aus den Fehlern der Fits und dem Fehler des Korrekturfaktors. Den Fehler auf den Korrekturwert G wird vernachlässigt. Die Fehler auf errechneten Werten berechnen wir mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung. Die Messwerte sind in Abbildung 22 und 23 dargestellt und es ist ein Vergleich mit den Werten aus [3] möglich.

Für die ersten 3 Stokes-Peaks stimmen die waagrechten Depolarisationsgrade innerhalb des 1σ -Bereichs mit den Literaturwerten überein. Der große Fehler bei Peak 3 resultiert aus dem großen Fehler bei paralleler Polarisation. Dieser Peak ist nur schwer zu fitten, da die Intensität sehr gering ist weswegen wir einen relativen hohen Fehler bekommen. Der 4 und 5 Peak ist ein Doppelpeak in unserem Spektrum und kann aufgrund der Auflösungswahrscheinlichkeit nicht

	AntiStoke	$\lambda/\text{\AA}$	$\lambda_{\text{korrigiert}}/\text{\AA}$	v/cm^{-1}	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$s\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$\Delta v_{\text{Lit}}/\text{cm}^{-1}$
mit $\lambda/2$ Plättchen	1	5263	5264,8	18994,1	200,6	4,1	218
	2	5233	5234,8	19102,9	309,5	4,2	314
	3	5192	5193,8	19253,7	460,3	4,2	458
	4/5	-	-	-	-	-	776
ohne $\lambda/2$ Plättchen	1	5382	5383,8	18574,2	219,2	4,1	218
	2	5410	5411,8	18478,1	315,3	4,1	314

Abbildung 21: Bestimmung der Wellenzahlen der Antistoke'schen Peaks. Einstellungen siehe Tabelle 15

	Stokes	I_{0°	S_{10°	I_{90°	S_{190°	I_{90°/I_{0°	$S_{190^\circ}/I_{0^\circ}$	G	ρ	s_p	ρ_{Lit}
mit $\lambda/2$ Plättchen	1	130	7	141	9	1,08	0,09	1,05	1,03	0,09	0,98
	2	149	9	163	11	1,09	0,10	1,05	1,05	0,09	1,02
	3	31	8	237	11	7,65	2,00	1,04	7,37	1,93	7,20
	4/5	49	11	111	20	2,27	0,65	1,02	2,21	0,64	1,06
ohne $\lambda/2$ Plättchen	1	284	14	258	10	0,91	0,06	1,05	0,86	0,05	0,70
	2	312	17	308	15	0,99	0,07	1,05	0,94	0,07	0,71

Abbildung 22: Depolarisationsgrade von senkrecht und waagrecht polarisiertem Licht der Stokes Linien von CCl_4 . Einstellungen siehe Tabelle 15

	AntiStoke	I_{0°	S_{10°	I_{90°	S_{190°	I_{90°/I_{0°	$S_{190^\circ}/I_{0^\circ}$	G	ρ	s_p	ρ_{Lit}
mit $\lambda/2$ Plättchen	1	69	8	102	10	1,48	0,22	1,09	1,36	0,21	0,98
	2	64	7	82	10	1,28	0,21	1,10	1,16	0,19	1,02
	3	3,7	1,4	78	9	21,08	8,34	1,12	18,79	7,43	7,20
	4/5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,06
ohne $\lambda/2$ Plättchen	1	136	8	137	9	1,01	0,09	1,05	0,96	0,08	0,70
	2	91	7	84	6	0,92	0,10	1,05	0,88	0,09	0,71

Abbildung 23: Depolarisationsgrade von senkrecht und waagrecht polarisiertem Licht der Anti-Stokes Linien von CCl_4 . Einstellungen siehe Tabelle 15

getrennt werden. Bei diesen Peaks weichen wir um 2σ von den Literaturwerten ab. Auch hier ergaben die Fits große Fehler weil die Intensitäten sehr gering waren. Weiter könnte wieder ein Stocken des Motors Fehler verursachen, jedoch nur wenn das Stocken beim Peak durchlauf passiert.

Die senkrechten Depolarisationsgrade sind generell zu hoch. Wir konnten den Depolarisationsgrad des 3-5 Peaks auch nicht bestimmen, da die Intensität zu schwach war. Die ersten zwei Stokes Peaks liegen im $3-4\sigma$ Bereich unserer Messwerte. Ein Grund hierfür kann eine nicht optimale senkrechte Polarisation des Lasers sein, d.h. es liegen auch waagrechte Komponenten vor, die den Depolarisationsgrad erhöhen.

Die Bestimmung der Depolarisationsgrade der Anti-Stokes Peaks war ein wenig schwieriger. Auch hier liegen die parallelen Literaturwerte der ersten 3 Anti-Stokes im $1-2\sigma$ Bereich unserer Messwerte. Dies liegt an den großen Fehlern der Fits aufgrund der geringen Intensität. Die relative Abweichung vom Litera-

turwert ist aber erheblich größer als bei den Stokes-Linien. Der 4. und 5. Antistokes konnte nicht verglichen werden, da die Intensität zu schwach war. Der Vergleich mit den senkrechten Literaturwerten zeigt wieder systematisch zu hohe Werte. Wir liegen hierbei wieder im 3σ -Bereich mit den Literaturwerten. Da sowohl bei Stokes und auch bei den Antistokes bei senkrechter Lasereinstrahlung die Depolarisationsgrade zu hoch sind, schließen wir auf eine leicht verkippte Laserpolarisation zur Senkrechten.

5.11 Kohlenstoffdisulfid CS_2

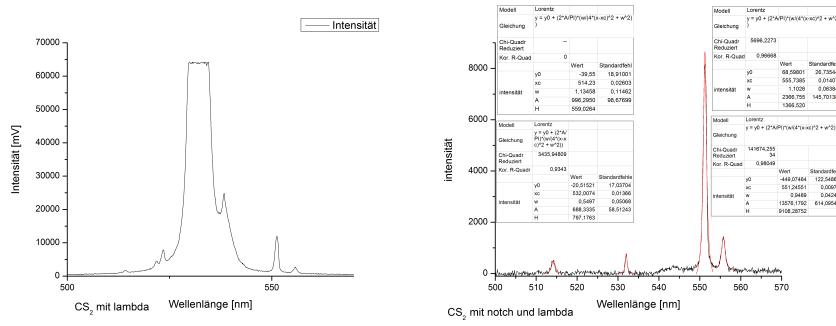


Abbildung 24: CS_2 Spektrum mit ohne und mit Notchfilter (CCD). Einstellungen siehe Tabelle 16

Zur Bestimmung der Ramanlinien der CS_2 -Probe nahmen wir mit verschiedenen Kombinationen von $\lambda/2$ -Blättchen und Notchfilter das Spektrum von CS_2 auf. Die Kombination von beidem lieferte die besten Aufnahmen, die nun hier in der Auswertung verwendet wurden. In Abb. 24 ist einmal das Übersichtsspektrum ohne Notchfilter dargestellt, sowie die Fits der Stokes- und Antistokes-Linien. In der rechten Grafik sieht man um die Wellenlänge 530 einen kleinen Peak, der vom Rayleigh-Peak des Lasers stammt, welcher nicht komplett herausgefiltert werden konnte. Demnach haben wir zwei Stokes- und eine Antistokes-Linie vermessen können.

Die Lagen der Peaks sind in Tabelle 5 zusammen gefasst. Hierbei ist $\Delta\nu = |\frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{gemessen}}}|$. Die Fehler ergeben sich durch die Fehler der Fitparameter über Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Für die Wellenlänge des Lasers wurde die von uns zu $(532,1 \pm 0,1)\text{nm}$ ermittelte verwendet.

Der Vergleich mit den Literaturwerten aus [3] zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte.

Linie	λ_{fit} [Å]	$s_{\lambda_{fit}}$ [Å]	ν [cm $^{-1}$]	s_{ν} [cm $^{-1}$]	ν_{Lit} [cm $^{-1}$]
1. Antistokes	514,23	0,026	653,09	3,67	650
1. Stokes	551,25	0,0098	652,72	3,55	650
2. Stokes	555,74	0,014	799,39	3,56	800

Tabelle 5: Lage der CS₂ Peaks

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des FPII Versuchs haben wir den neu überarbeiteten Raman-Versuch durchgeführt. Hierbei wurde auch erst mal ein CCD Spektrometer zur Spektrumsauflösung verwendet. Mit dem CCD Spektrometer ist es einem möglich Spektren in kurzer Zeit aufzunehmen, doch die Genauigkeit ist beim Monochromator besser.

Bei der **Wellenlängeneichung des CCD Spektrometers** wurde die Eichung als ausreichend effizient angesehen. Die bekannten Peaks der Quecksilberlampe stimmten innerhalb des Fehlers mit den Literaturwerten überein, was uns zu keiner Korrektur veranlasste.

Im Folgenden haben wir die **Laserwellenlänge** des Nd-YAG Lasers auf $(532,1 \pm 0,1)nm$ bestimmt. Dies wurde mit Hilfe einer CCD Messung untersucht. Die Laserwellenlänge des Herstellers betrug 523nm, doch um möglichst hohe Genauigkeit zu erhalten maßen wir diese noch einmal nach.

Da wir den **Notchfilter** in der CS₂ Messung verwendeten, untersuchten wir die Funktionsweise. Wir bestimmten die Breite des Notchfilters auf $(12,6 \pm 0,3)nm$. Dies ist eine geringere Breite als die Herstellerangabe. Die Laserwellenlänge ist aber gut abgedeckt und wird zu $(99,75 \pm 0,09)\%$ reflektiert.

Wir bekamen eine **unbekannte Ethanolkonzentration** die es zu bestimmen galt. Anhand von selbst gemischten Referenzkonzentrationen konnten wir einen linearen Zusammenhang zwischen Ethanolkonzentration und den Intensitäten der Raman Ethanolpeaks erkennen. Anhand von zwei Ethanolpeaks bestimmten wir zwei Geradengleichungen mit der wir dann rückwärts die unbekannte Ethanolkonzentration errechnen konnten. Es gab große Abweichungen der zwei Geraden, aber auch große Fehler, sodass wir beschlossen die zwei Ergebnisse zu mitteln. Die Mittelung ergab eine unbekannte Ethanolkonzentration von $(61,36 \pm 9,82)\%$.

Die **Temperaturbestimmung** mit Hilfe des Ramaneffektes anhand von Schwefel führte zu keinen guten Ergebnissen. Die Bestimmung der Intensitäten ist zu ungenau für einen genauen Wert. Theoretisch erwarten wir Temperaturen um

die Raumtemperatur, die event. aufgrund der Lasereinstrahlung leicht erhöht vorliegen. Dies konnte nur aufgrund des großen Fehlers bestätigt werden. Eine Mittelung der Ergebnisse ergab eine Temperatur von ($T = 38 \pm 15$)°C.

Im zweiten Abschnitt des Versuchs verwendeten wir ein **Monochromator** und den Photomultiplier für die Spektrumaufnahme. Dafür musste der Monochromator erst einmal wieder mit der Quecksilberlampe geeicht werden. Der Vergleich der Messwerte mit den Literaturwerten zeigte eine ungefähr konstante Abweichung zu kleineren Wellenlängen. Der **Korrekturfaktor K** wurde aus den Abweichungen auf $K = (1,8 \pm 0,6)\text{\AA}$ gemittelt. Dieser wurde in den nachfolgenden Messungen des Monochromators zu den Wellenlängen hinzugefügt.

Die Untersuchung der **Spaltbreite** des Monochromators zeigt, dass je weiter die Spaltbreite geöffnet ist, desto mehr Intensität bekommt man und vor allem desto breiter werden die Peaks. Da man möglichst dünne Peaks mit hoher Intensität bekommen will, gilt es einen guten Kompromis zu finden.

Mit Hilfe der Weißlichtlampe wurde die **Nachweisgrenze des Photomultipliers** bestimmt. Anhand von einer Übersichtsmessung bis zu hohen Wellenlängen bestimmten wir die Nachweisgrenze auf 630nm. Daraufhin ist nur noch Dunkelstrom zu erkennen.

Auch die **Nachweißwahrscheinlichkeit für polarisiertes Licht** wurde mit der Weißlichtlampe bestimmt. Es wurden die zwei Spektren mit senkrechter und waagrechter Polarisation gemessen und daraus eine **Korrekturkurve $G(\lambda)$** gefüttet. Diese Korrektur wurde bei der Bestimmung der Depolarisationsgrade verwendet.

Die aufwendigste Messung des Versuchs war die Untersuchung von CCl_4 . Hierbei wurden erstmals Übersichtsspektren aufgenommen mit waagrechter und senkrechter Einstrahlung des Laserlichts. Es wurde entdeckt, dass nur bei waagrechter Einstrahlung der 3. Ramanpeak zu erkennen war. Im weiteren diskutierten wir die auftretenden Peaks und ordneten und verglichen sie mit den entsprechenden Literaturwerten. Wir bekamen eine gute Übereinstimmung, bis auf bei einer Messreihe. Der Fehler konnte jedoch erklärt werden und beruhte auf einer Fehlfunktion des Monochromatormotors. Zum Abschluss bestimmten wir die verschiedenen **Depolarisationsgrade** der Ramanlinien. Dadurch konnte festgestellt werden, dass unser Laser senkrecht zur Tischebene polarisiert war. Wir vermuten jedoch eine leichte Abweichung aufgrund der leicht erhöhten Messwerte bei senkrecht polarisiertem Licht. Grundsätzlich war die Bestimmung der Depolarisationsgrade mit den Stokeslinien relativ gesehen genauer als die mit den Anti-Stokeslinien. Dies lag an der geringeren Intensität, die große Fehler bei den Fits verursachte.

Als zweite Probe untersuchten wir CS_2 mit dem CCD Spektrometer. Wir konnten zwei Stokes Peaks und einen Antistoke Peak lokalisieren. Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigte eine gute Übereinstimmung im 1σ Bereich.

7 Anhang

7.1 Einstellungen

Dateiname	weissnotch_ccd.txt
Lampe	Weißlichtlampe
Notchfilter	Ja
CCD Integrationszeit	300ms
CCD Mittelwert	1
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 6: Messung des Weißlichtsspektrum mit dem Notchfilter

Dateiname	weiss_ccd.txt
Lampe	Weißlichtlampe
Notchfilter	Nein
CCD Integrationszeit	300ms
CCD Mittelwert	1
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 7: Messung des Weißlichtspektrums

Dateiname	hg_ccd.txt
Lampe	Hg-Lampe
Notchfilter	Nein
CCD Integrationszeit	100ms
CCD Mittelwert	1
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 8: Messung der Hg-Uebersicht CCD

Dateiordner	Übersichts Hg
Lampe	Hg-Lampe
Notchfilter	Nein
Mono Spaltbreite	50µm
Mono Scan Rate	1 A/s
Photomultiplier	1049
Diskriminator	2,0

Tabelle 9: Messung der Hg-Uebersicht Monochromator

Dateiordner	1.-6. Hg-Peak
Lampe	Hg-Lampe
Notchfilter	Nein
Mono Spaltbreite	50µm
Mono Scan Rate	0,1 A/s
Photomultiplier	1049
Diskriminator	2,0

Tabelle 10: Messungen der Hg-Einzelpeaks

Dateiname	ccl4_ccd.txt
Lampe	Laser mit 1,49V
Notchfilter	Nein
$\lambda/2$	Nein und Ja
CCD Integrationszeit	1s
CCD Mittelwert	6
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 11: Messung der CCl_4 Uebersicht

Messung	Ethanol
Laser	1,49 V
Notchfilter	Ja
CCD Integrationszeit	30s
CCD Mittelwert	1
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 12: Messungen zur Bestimmung des Ethanolgehalts

Messung	Monochromatorspalt
Lampe	Quecksilber
Photomultiplier	1049 V
Integrationszeit	0,2 s

Tabelle 13: Messungen der Spaltbreiten

Messung	Nachweisgrenze des Photomultipliers
Lampe	Weißlicht
Photomultiplier	1049 V
Integrationszeit	0,5 Å/s
Spaltbreite	300 µm

Tabelle 14: Nachweisgrenze des Photomultipliers

CCl ₄	Anti-Stokes- und Stokesmessungen
Lampe	Laser 1,49
Notchfilter	Nein
Mono Spaltbreite	210µm
Mono Scan Rate	0,2 A/s
Photomultiplier	868
Diskriminator	1,8

Tabelle 15: Anti-Stokes und Stokes Messungen

Messung	Kohlenstoffdisulfid CD ₂
Laser	1,49 V
Notchfilter	Ja
λ/2-Blättchen	Ja
CCD Integrationszeit	4s
CCD Mittelwert	1
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 16: Messeinstellungen des CS₂ Spektrums

Messung	Temperaturbestimmung der Schwefelprobe s. Auswertung
Laser	
Notchfilter	Ja
CCD Integrationszeit	3s
CCD Mittelwert	4
CCD Dunkelstrom	manuell

Tabelle 17: Messeinstellungen zur Temperaturbestimmung von Schwefel

7.2 Graphiken

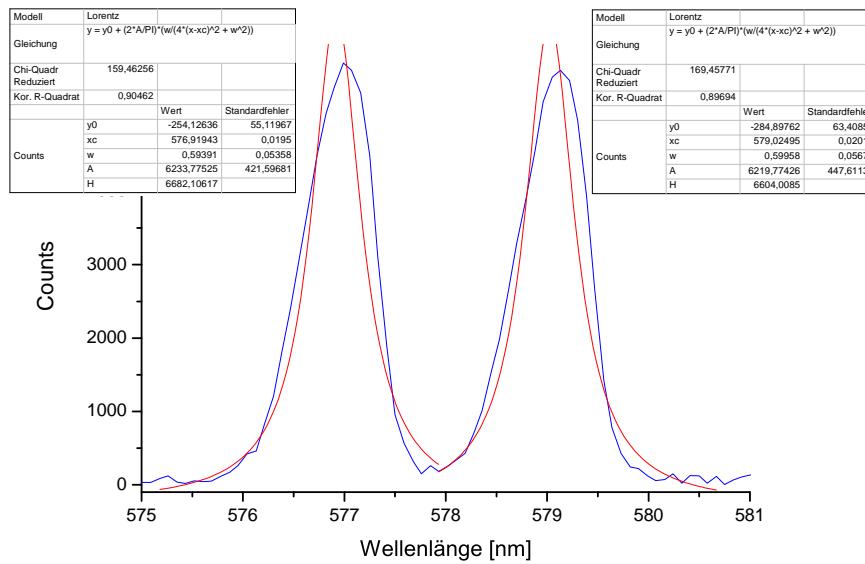


Abbildung 25: Versuch den Hg-Doppelpeak mit einer Lorentzkurve zu fitten.

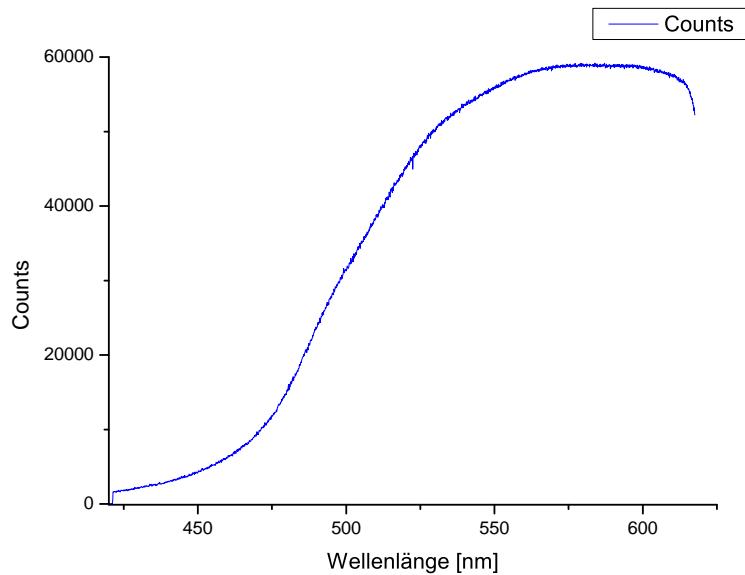


Abbildung 26: Weißlicht mit CCD aufgenommen. Einstellungen siehe 7

Literatur

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Raman-Streuung> Datum: 18.10.11
- [2] Staatsexamensarbeit: Versuche zur Radioaktivität im Physikalischen Fortgeschrittenenpraktikum und der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Tobias Koyt, November 2005
- [4] Versuchsanleitung Fortgeschrittenen Praktikum II, Raman Effekt, April 2011
- [3] Einführung in die Ramanspektroskopie, J.Brandmüller und H.Moser, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt
- [5] Kneubühl, Fritz K: Laser, 7. Auflage Vieweg+ Teubner 2008
- [6] Winklmair Dieter: Monochromatoren

Literaturverzeichnis

- [Bra] J. Brandmüller, H. Moser: „Einführung in die Ramanspektroskopie“, Dr. D. Stein-kopff Verlag, Darmstadt, 1962
- [Car] M. Cardona: „Topics in Applied Physics, Vol. 8, Light Scattering in Solids“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975
- [Cla] R. J. H. Clark, B. Stewart: „Structure and Bonding, Bd. 36: The Resonance Raman Effect - Review of the Theory and of Applications in Inorganic Chemistry“, Springer, Berlin, 1979
- [Col] Christina Anja Colberg: „Experimente an levitierten $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolteilchen: Atmosphärische Relevanz von Letovizit“, Dissertation 2001 - Nr. 14331, ETH Zürich
- [Elb] Johann-Peter Elbe: „Aufbau einer Ramanapparatur für das Fortgeschrittenenpraktikum“, Wissenschaftliche Arbeit, Physikalisches Institut Freiburg, 1969
- [Eng] F. Engelke: „Aufbau der Moleküle“ Teubner Verlag, 1996
- [Dem] Wolfgang Demtröder: „Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper“, Springer Verlag, Heidelberg Berlin; 3. Auflage 2005
- [Haa] Dietrich Haarer, H. W. Spiess, W. Kiefer: „Spektroskopie armorpher und kristal-liner Festkörper“, Steinkopff Verlag, Darmstadt; 1995
- [Hel] K.H. Hellweg: „Einführung in die Physik der Moleküle“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1974
- [Her] Gerhard Herzberg: „Infrared and Raman Spectra“, 12. Auflage, D. Van Nostrand Comapny, New York, 1966
- [Kic] Ernst Kirchner, Raimund Girwidz, Peter Häußler: „Physikdidaktik - Theorie und Praxis“ Springerverlagt, Heidelberg, 2. Auflage 2009
- [Kit] Charles Kittel: „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg Verlag, München Wien, 14. Auflage 2005

- [Koh] K.W.F. Kohlrausch: „Der Smekal-Raman-Effekt“, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1931
- [Kuz] H. Kuzmany: „Solid-state spectroscopy : An introduction“, Springer Verlag, Berlin, 1998
- [Lie] Peter Liebetraut: „Aufbau und Modifikation eines konfokalen Raman-Mikroskops zur Charakterisierung von Kolloiden“, Diplomarbeit, Institut für Makromolekulare Chemie Freiburg, 2008
- [Lon] Derek A. Long: „Raman spectroscopy“, McGraw-Hill, New York, 1977
- [Mat] Frank Matossi: „Der Raman-Effekt“, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 2. Auflage 1959
- [Mik] Silke Mikelskis-Seifert: „Physik Methodik“ Cornelson Verlag, Berlin, 2. Auflage 2010
- [Mon] <http://www.chemgapedia.de>, Stichwort: Monochromator, 3. August 2011
- [Ott] Gerd Otter, Raimund Honecker: „Atome - Moleküle -Kerne: Band 2 Molekül und Kernphysik“, B.G. Teubner Verlage, Stuttgart, 1996
- [Pho] <http://www.wikipedia.de>, Stichwort: Photomultiplier, 3. August 2011
- [Pla] G. Placzek: „Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt“, Ed. E. Marx, 2. Aufl., Bd. VI, Teil 2, 1934
- [Sch] Bernhard Schrader: „Infared and Raman Spectroscopy“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [Spr] Vitaliy Sprynchak: „Raman-spektroskopische Untersuchungen an homogenen und inhomogenen sphärischen und sphäroiden Partikeln“, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2003
- [Tip] Paul A. Tipler, Gene Mosca: „Physik - für Wissenschaftler und Ingenieure“, Spektrum Akademischer Verlag, 2. deutsche Auflage 2006

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die zum Gelingen meiner wissenschaftlichen Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei den Professoren Jakobs und Reiter für Vermittlung und Korrektur der wissenschaftlichen Arbeit. Ich möchte mich auch bei Herrn Apl.-Prof. Dr. Achim Kittel bedanken, der meine wissenschaftliche Arbeit betreute und dessen Tür für mich immer offen war, selbst nachdem er wieder an die Universität Oldenburg zurück gekehrt ist.

Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei Holger Stützler, der immer sofort auf technische Probleme reagiert hat und mir so eine große Hilfe war. Markus Köhli half mir bei den ersten grundlegenden Überlegungen wie man den Versuch neu konzipieren könnte.

Ich möchte mich auch bei den Studenten Carolin Willibald und Hagen Klett bedanken, die den Versuch im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums getestet haben.

Ein großes Dankeschön gilt meiner Familie die immer für mich da war und ist und mich während meines gesamten Studiums unterstützt hat.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, sind von mir durch Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Belege aus dem Internet sind durch Ausdruck belegt.

Hausen, 15. November 2011 _____

Pirmin Gohn