

## ZUR MESSUNG DER STIMULIERTEN RAMANSTREUUNG IN FLÜSSIGKEITEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN BZW. BEI HOHEN DRÜCKEN

Von R. GASE und H. HEIN, Jena

(Eingegangen am 26. 6. 1972)

### *Zusammenfassung*

Es werden relativ einfache Anordnungen zur Messung der stimulierten Ramanstreuung von Flüssigkeiten bei Temperaturen bis zu  $-150^{\circ}\text{C}$  bzw. bei Drücken bis zu 150 atm beschrieben. Damit wird die periodische Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung von Temperatur und Druck (sog. „Thermospektren“) untersucht.

### *Abstract*

Relatively simple devices for the measuring of stimulated Raman scattering in liquids at temperatures down to  $-150^{\circ}\text{C}$  and at pressures up to 150 atm., respectively, are described. In particular, the periodic dependence of intensity of scattered radiation on temperature and pressure (so-called „Thermospectra“) is investigated.

### **1. Einleitung**

Die stimulierte Ramanstreuung (SRS) unterscheidet sich von der spontanen Ramanstreuung u. a. dadurch, daß im allgemeinen nur die intensivste Ramanlinie und die entsprechenden höheren Harmonischen anschwingen und daß die Intensität des Streulichtes in die Größenordnung der Intensität des Anregungslichtes kommt. Für das Auftreten der SRS ist bei vorgegebener Intensität des Anregungslichtes, die durch den verwendeten Laser bestimmt wird, eine bestimmte Mindestlänge der Streuküvette erforderlich [1]. Die SRS wird wegen der notwendigen hohen Intensitäten wesentlich von anderen nichtlinear optischen Effekten wie z. B. Selbstfokussierung beeinflusst [2, 3].

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen hängt die Intensität der SRS-Stokeslinien periodisch von der Temperatur der untersuchten Flüssigkeit ab [4, 5]. Eine befriedigende Erklärung dieses Effektes ist noch nicht gelungen [6]. In der vorliegenden Arbeit sollten experimentelle Voraussetzungen geschaffen werden, um zu untersuchen, in welcher Weise sich die periodische Temperaturabhängigkeit bei solchen tiefen Temperaturen ändert, bei denen die Flüssigkeiten sehr zäh werden und ob zweitens auch eine periodische Druckabhängigkeit der SRS-Intensität auftritt. Da nur erste orientierende Untersuchungen geplant waren, sollte der Aufbau möglichst einfach sein. Insbesondere treten Schwierigkeiten bezüglich der Temperatur- und Druckkonstanz zurück, weil die Messung der SRS-Intensität in sehr kurzer Zeit erfolgt. Zur Messung der SRS wurde die von HEUMANN und Mitarb. beschriebene Anordnung [5] benutzt. Die Strahlungseigenschaften des Lasers waren bei allen Messungen vergleichbar und derart, daß für Benzol bei Zimmertemperatur eine Temperaturperiode von 1 grad auftritt [6].

### **2. Die Tieftemperaturküvette**

Die Streuküvette sollte etwa 10 cm lang sein und die Kühlung mit Hilfe von verflüssigtem Stickstoff erfolgen. Der Aufbau der Küvette ist vereinfacht in Abb. 1 dargestellt. Die Streuküvette aus Kupfer (1) hat nach oben eine rohr-

3\*

SEP 13 1973

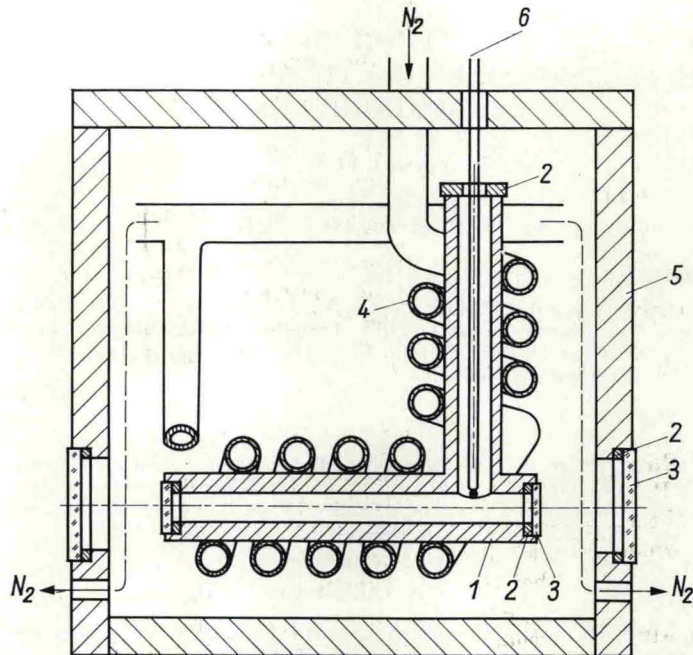


Abb. 1. Vereinfachtes Schema der Temperaturküvette. 1 — Metallküvette; 2 — Teflonringe; 3 — Fenster; 4 — Kühlschlange; 5 — äußeres Gehäuse; 6 — Thermoelement

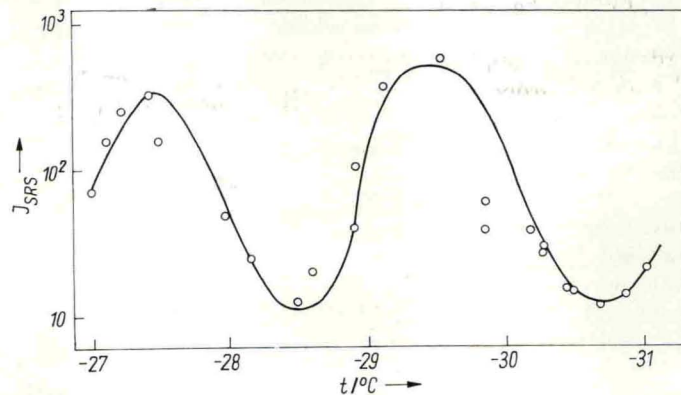


Abb. 2. Periodische Temperaturabhängigkeit der SRS für  $\text{CS}_2$  (2. Stokeslinie)

förmige Verlängerung, damit bei der Kontraktion der Flüssigkeit der Strahlengang nicht gestört wird. Die Abdichtung der Fenster (3) erfolgt mit Teflonringen (2). Nicht eingezeichnet sind Schraubkappen, die die Fenster gegen die Küvette drücken. Die Küvette ist von einer Kühlschlange aus Kupfer (4) umgeben, durch die der verdampfende Stickstoff geleitet wird. Sie befindet sich in einem Gehäuse aus Plexiglas (5) und ist gegen dessen Wände mittels Schaumstoff thermisch isoliert. Das Beschlagen der Fenster wird dadurch verhindert, daß der Stickstoff-

strom nach Passieren der Kühlschlange an den inneren Fenstern vorbei nach außen geleitet wird und dadurch, daß die äußeren Fenster mit trockenem Stickstoff beblasen werden. Die Temperatur in der Küvette wurde mit einem Thermoelement (6) bestimmt.

Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Regulierung des Stickstoffstromes. Die Temperatur wird dabei so langsam geändert, daß sich stets ein genügendes Temperaturgleichgewicht in der Küvette einstellt. Die Temperatur kann während einer Meßreihe relativ auf  $\pm 0,2$  grad genau bestimmt werden; die durch systematische Abweichungen möglichen größeren Ungenauigkeiten sind bei unserer Aufgabenstellung, nämlich der Bestimmung der Periodenlänge, nicht wesentlich. In Abb. 2 ist als Beispiel eine Meßreihe für  $\text{CS}_2$  dargestellt.

Bei niedrigeren Temperaturen wird die Messung insofern einfacher, als die Temperaturperiode größer wird.

### 3. Ergebnisse der Messungen

Es wurde Toluol [7] und eine Mischung aus 44 % Toluol, 49 % Äther und 7 % Alkohol [8] im Bereich bis  $-125^\circ\text{C}$  untersucht.

Der Festpunkt von Toluol liegt bei  $-95^\circ\text{C}$ , aber durch langsames Abkühlen kann in Form einer Unterkühlung erreicht werden, daß die Flüssigkeit sehr zäh wird (Toluol etwa 300 cP bei  $-125^\circ\text{C}$  [8]) und dann glasartig erstarrt. Um Trübungen beim Abkühlen infolge von Wasserspuren zu vermeiden, wurde dem Toluol maximal 10 % Alkohol zugegeben. Diese Beimischung ändert die experimentellen Ergebnisse nicht merklich, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß für die oben angegebene Mischung mit Äther und Alkohol (zwei Flüssigkeiten, die unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen selbst keine SRS zeigen) gleiche experimentelle Ergebnisse bezüglich der Temperaturperiode erzielt werden (vgl. Abb. 3).

Empirisch wurde versucht, eine analytische Beziehung zwischen der Temperaturperiode  $P_T$  und anderen Größen (z. B. Zähigkeit, Temperatur) herzustellen. Am

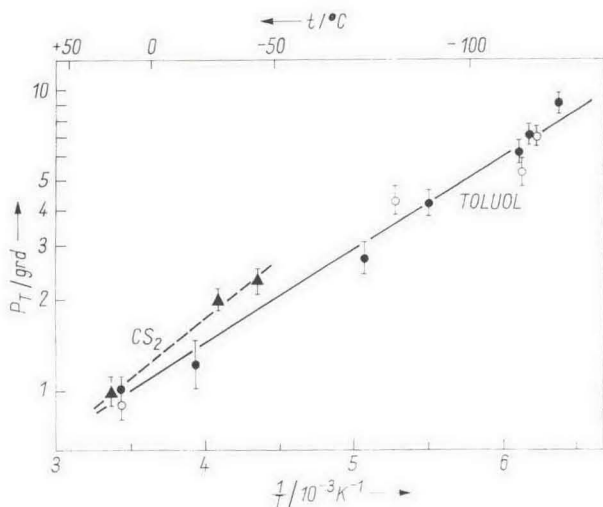


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode  $P_T$  für Toluol (●), eine Mischung aus Toluol, Äther und Alkohol (○) und Schwefelkohlenstoff (▲)

besten werden die Ergebnisse wiedergegeben durch einen Zusammenhang

$$P_T = \tilde{P}_T \cdot \exp \{ \Theta / T \}. \quad (1)$$

In Abb. 3 ist für die erwähnten Flüssigkeiten  $\log P_T$  über  $1/T$  aufgetragen; man sieht, daß in Übereinstimmung mit Gl. (1) die Meßpunkte bei Berücksichtigung der Meßfehler auf einer Geraden liegen.

In Abb. 3 sind ebenfalls die Meßergebnisse für  $\text{CS}_2$  (mit einer Beimischung von 8% Alkohol und 6% Äther) eingetragen.

In Tabelle 1 wird die Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode mit der Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Größen verglichen.

Tabelle 1  
Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Periode  $P_T$  [Spalte (1)] mit derjenigen anderer Prozesse [Spalte (2) bis (4)]

	(1) $\Theta/\text{grd}$	(2) $\Theta_z/\text{grd}$	(3) $\Theta_R/\text{grd}$	(4) $\Theta_v/\text{grd}$
Toluol	$710 \pm 100$	$1100 \pm 60$	$810 \pm 40$	670 (464 $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CS}_2$	$900 \pm 150$	$500 \pm 30$	$650 \pm 30$	950 (656 $\text{cm}^{-1}$ )

In der Spalte (1) sind die für  $\Theta$  nach Gl. (1) gemessenen Werte eingetragen. In Spalte (2) steht die Größe  $\Theta_z$ , die den Temperaturverlauf der Zähigkeit entsprechend

$$\eta = \tilde{\eta} \exp \{ \Theta_z / T \} \quad (2)$$

festlegt (nach [9]). In Spalte (3) ist der Wert  $\Theta_R$  angegeben, der maßgeblich ist für die Temperaturabhängigkeit der mit der Rayleighflügelstreuung auftretenden Relaxationszeit  $\tau$  [10].

$$\tau = \tilde{\tau} \cdot \exp \{ \Theta_R / T \}. \quad (3)$$

Schließlich ist in der Spalte (4) die Temperatur

$$\Theta_v = \frac{hc}{k} \cdot \tilde{\nu}$$

angegeben. Hier ist  $\tilde{\nu}$  diejenige Kernschwingungs-Wellenzahl, die ein  $\Theta_v$  ergibt, das dem gemessenen  $\Theta$  am nächsten liegt.

Ein Vergleich der vier Spalten der Tabelle 1 ergibt, daß die Temperaturabhängigkeit größenordnungsmäßig durch alle drei betrachteten Prozesse beschrieben werden kann. Auf Grund der bisher vorliegenden Messungen kann allerdings keiner der drei Prozesse mit Sicherheit für die Klärung der Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode verantwortlich gemacht werden.

#### 4. Die Druckkuvette

Für die druckabhängigen Messungen wurde eine bereits vorhandene Gashochdruckkuvette [11] herangezogen. In diese Kuvette wurde die 16 cm lange Streukuvette aus Glas gebracht. Dabei ist hoher Wert auf guten thermischen Kontakt mit dem Mantel der Druckkuvette zu legen. Die Temperatur dieses Mantels kann durch umfließendes Wasser auf  $\pm 0,05$  grad konstant gehalten werden. Bei den Messungen muß die Temperatur der Streuflüssigkeit auf  $\pm 0,05$  grad konstant bleiben, weil Temperaturänderungen um Bruchteile eines Grades entsprechend

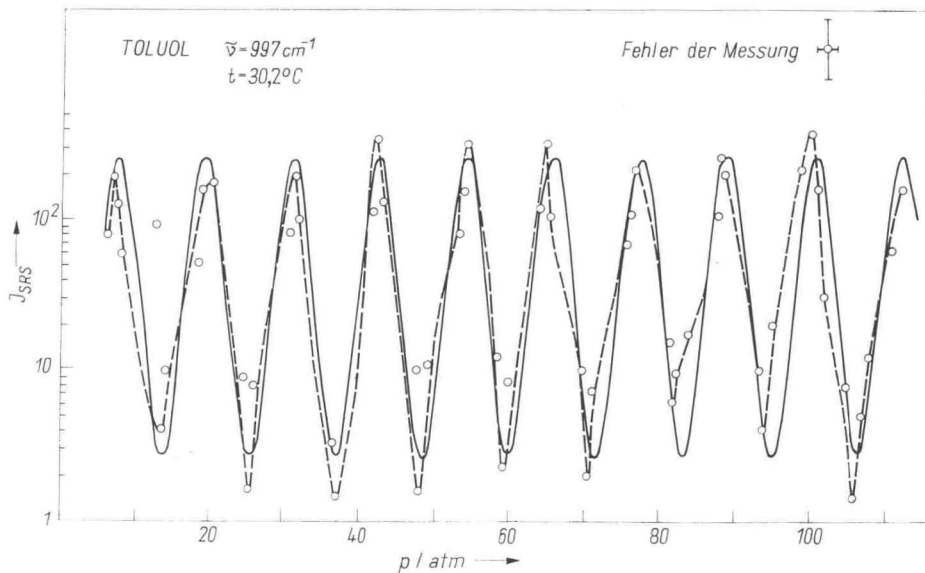


Abb. 4. Periodische Druckabhängigkeit der SRS-Intensität (2. Stokeslinie) für Toluol (---) und sin-Kurve (—) zum Vergleich

den vorigen Abschnitten ebenfalls eine starke Änderung der SRS-Intensität zur Folge haben. Die Temperaturmessung in der Flüssigkeit erfolgt mit einem Thermoelement, und die thermischen Eigenschaften konnten dadurch getestet werden, daß bei konstantem Druck die periodische Temperaturabhängigkeit der SRS-Intensität untersucht wurde.

Die Druckeinwirkung auf die Flüssigkeitsküvette, die mit dem umgebenden Gas in Druckausgleich steht, erfolgt durch Stickstoffgas; Messungen konnten bis zu Drücken von 150 atm durchgeführt werden.

### 5. Ergebnisse der Druckmessungen

Die Druckabhängigkeit der SRS-Intensität für Toluol ist in Abb. 4 dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls eine sin-Kurve eingezeichnet.

Für die anderen untersuchten Substanzen wurden ähnliche Abhängigkeiten gemessen. Die entsprechenden Druckperioden  $P_p$  sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Druckperiode  $P_p$  bei Zimmertemperatur und Temperaturperiode  $P_T$  bei Atmosphärendruck für die untersuchten Flüssigkeiten

	Benzol	Toluol	Nitrobenzol	CS <sub>2</sub>
$P_p$ /atm	$11,2 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,5$
$P_T$ /grd	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$

Die zweite Zeile enthält die entsprechenden Temperaturperioden  $P_T$  für Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.

Für Toluol und  $\text{CS}_2$  erfolgte bereits eine kurze Mitteilung über die Korrelation der Druck- und Temperaturperiode mit anderen physikalischen Größen [12].

Herrn Doz. Dr. B. Wilhelmi sind wir für viele wichtige Anregungen zu Dank verpflichtet. Den Herren Dr. E. Heumann und Dipl.-Phys. R. Trinks danken wir für die Unterstützung bei den gemeinsam durchgeführten SRS-Messungen bei tiefen Temperaturen.

### Literatur

- [1] BLOMBERGEN, N., *Nelinejnaja Optika*, Moskwa 1966.
- [2] ACHMANOV, S. A., SUCHORUKOV, A. P., CHOCHLOV, P. V., *Uspechi fizičeskich nauk* **93**, 19 (1967).
- [3] GASE, R., *Wissenschaftliche Zeitschrift der FSU Jena* **6**, 682 (1972).
- [4] BISCAR, J. P., BRAUNSTEIN, R., *Phys. Letters* **31 A**, 43 (1970).
- [5] HEUMANN, E., SCHUBERT, D., TRINKS, R., *Phys. Letters* **32 A**, 62 (1970).
- [6] GASE, R., HEUMANN, E., WILHELMI, B., *Phys. Rev. B*, in Druck.
- [7] — — TRINKS, R., WILHELMI, B., Tagungsband „Laser und ihre Anwendungen“, Dresden 1970, S. 1005.
- [8] BREWER, R. G., LEE, C. H., *Phys. Rev. Letters* **21**, 267 (1968).
- [9] LANDOLDT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen* 5. Auflage.
- [10] WUKS, M. F., ATACHOBŽAEV, A. K., *optika i spektroskopija* **5**, 51 (1958).
- [11] KLEINSCHMIDT, J., SCHUBERT, D., WALTHER, H. G., WILHELMI, B., Tagungsband „Laser und ihre Anwendungen“, Dresden 1970, S. 995.
- [12] GASE, R., HEIN, H., HEUMANN, E., KNEIPP, H., *Z. Chem.* **12**, 237 (1972).

Dr. ROLF GASE, Dipl.-Phys. HARALD HEIN, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich experimentelle Physik, 69 Jena, Max-Wien-Platz 1.