

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°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°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-

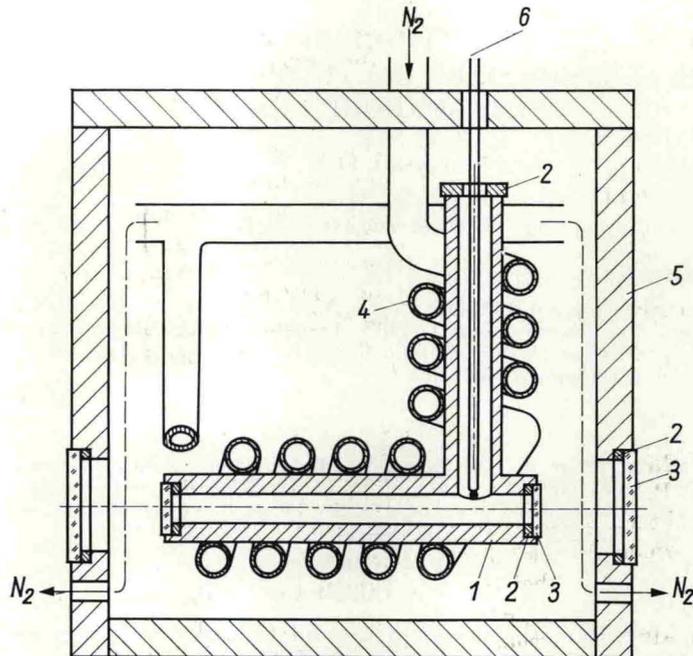


Abb. 1. Vereinfachtes Schema der Temperaturküvette. 1 — Metallküvette; 2 — Teflonringe; 3 — Fenster; 4 — Kühlschlange; 5 — äußeres Gehäuse; 6 — Thermoelement

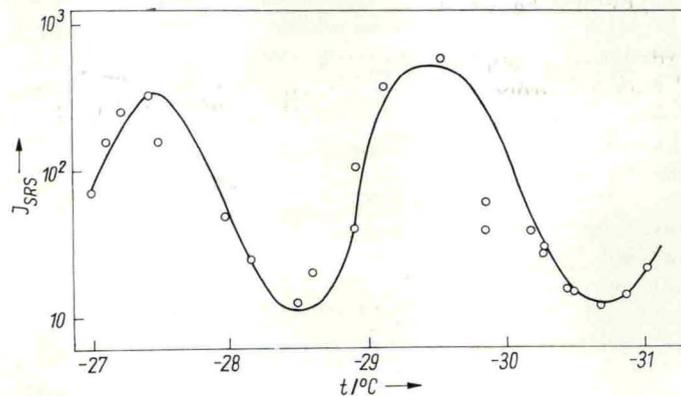


Abb. 2. Periodische Temperaturabhängigkeit der SRS für CS_2 (2. Stokeslinie)

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 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°C untersucht.

Der Festpunkt von Toluol liegt bei -95°C , aber durch langsames Abkühlen kann in Form einer Unterkühlung erreicht werden, daß die Flüssigkeit sehr zäh wird (Toluol etwa 300 cP bei -125°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

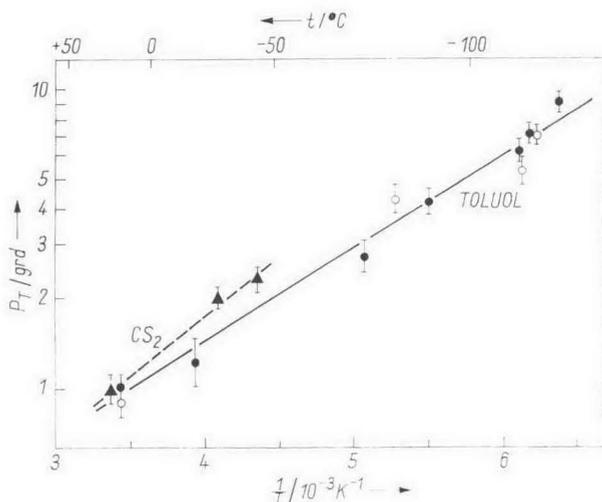


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode P_T für Toluol (●), eine Mischung aus Toluol, Äther und Alkohol (○) und Schwefelkohlenstoff (▲)

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 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) Θ/grd	(2) Θ_z/grd	(3) Θ_R/grd	(4) Θ_v/grd
Toluol	710 ± 100	1100 ± 60	810 ± 40	670 (464 cm^{-1})
CS_2	900 ± 150	500 ± 30	650 ± 30	950 (656 cm^{-1})

In der Spalte (1) sind die für Θ nach Gl. (1) gemessenen Werte eingetragen. In Spalte (2) steht die Größe Θ_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 Θ_R angegeben, der maßgeblich ist für die Temperaturabhängigkeit der mit der Rayleighflügelstreuung auftretenden Relaxationszeit τ [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 Θ_v ergibt, das dem gemessenen Θ 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

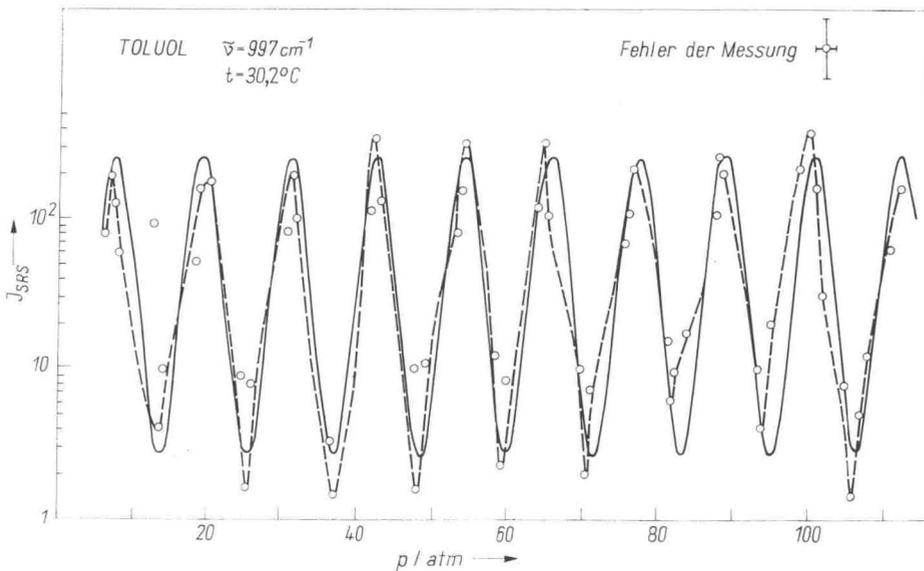


Abb. 4. Periodische Druckabhängigkeit der SRS-Intensität (2. Stokeslinie) für Toluol (---) und sin-Kurve (—) zum Vergleich

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 ₂
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 CS₂ 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.