

RESONANZ-RAMANSPEKTREN
TRANSIENTER MOLEKÜLZUSTÄNDE
STARK FLUORESZIERENDER FARBSTOFFE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl. Chem. Ingo Gregor
aus Bad Hersfeld

eingereicht beim Fachbereich Chemie
der Universität Siegen
Siegen 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 2003

Vorsitzender: PD Dr. Erwin Thiel

Berichter: Prof. Dr. A. J. Meixner

Prof. Dr. H. Häuseler

urn:nbn:de:hbz:467-387

Zusammenfassung

Die Absorption sichtbaren Lichtes lässt sich in vielen Fällen qualitativ und quantitativ durch ein recht einfaches Modell beschreiben. Die inelastische Lichtstreuung führt zur Anregung von Schwingungen des Moleküls. Beide Wechselwirkungen des Lichtes werden genutzt, um die Eigenschaften von Molekülen zu untersuchen. Die erreichbare Genauigkeit der Bestimmung von Lichtmengen wird diskutiert und Kriterien für die Wahl des Detektors bestimmt. Mit dem Transientenspektrometer wird die Absorption angeregter Farbstoffmoleküle bestimmt. Diese Daten sind die Grundlage für die Experimente zur resonanten Ramanstreuung an angeregten Molekülzuständen. Untersuchungen mit einem Ramanspektrometer für schwach fluoreszierende Proben geben Hinweise auf die erforderliche Messgenauigkeit. Es werden Untersuchungen über Ursprung und Größe des vorhandenen Rauschens durchgeführt. Anhand der gewonnenen Daten lassen sich Strategien zur Optimierung finden. Eine Modulationstechnik zur Unterdrückung der Fluoreszenz durch 2λ -Anregung wird vorgestellt und die Ergebnisse analysiert. Mit dem Ziel, das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu steigern, werden die Anforderungen und Kenngrößen des Monochromators untersucht. Die notwendigen Verbesserungen werden in dem Ramanmikroskop umgesetzt. Dessen Funktion wird optimiert, bis die Messung von Ramanspektren angeregter Molekülzustände stark fluoreszierender Moleküle gelingt.

Zur Interpretation der Schwingungseigenschaften von Rhodaminfarbstoffen werden Vergleiche zur Literatur und quantenmechanischen Rechnungen herangezogen.

Abstract

In many cases a comparatively simple model is capable to explain the absorption of visible light in a qualitative and quantitative manner. Inelastic scattering leads to a stimulation of molecular vibrations. Both interactions are used to determine important properties of molecules. The discussion of the achievable sensitivity on the quantification of the power of light leads to criteria for the choice of a detector. With the help of a transient-state spectrometer the absorption of excited states of dye molecules is measured. This data is essential for the experiments related to resonant raman scattering on transient states. Using a raman-spectrometer for weakly fluorescent probes, the necessary sensitivity is determined. Origin and magnitude of the noise level are studied carefully. The results give clues to several optimisation strategies. A modulation technique for suppression of the fluorescence by 2λ -excitation is presented and the results are analyzed. Obligations and key parameters of the monochromator are examined with respect to the signal-to-noise ratio. The necessary improvements are accomplished in the raman microscope. Its function is optimised till the measurement of raman spectra of excited states of strongly fluorescent dyes is achieved.

The properties of the vibrational spectra of rhodamine dyes are discussed with respect to literature data and quantum-mechanical calculations.

Vorwort

Dies ist ein Bericht über die mehrjährigen Arbeiten des Autors in der Arbeitsgruppe von Dr. habil. E. Thiel. Ihm vor allem gebührt mein Dank für die Freiheit und das Vertrauen, das ich während dieser Zeit stets genießen durfte. Auch für kritische Diskussionen im besten Sinne und wissenschaftliche Inspiration in den rechten Augenblicken sowie nicht zuletzt die finanzielle Unterstützung bin ich sehr dankbar.

Meinen Kollegen M. Heupel, R. Bornemann und R. Püschl danke ich für die freundschaftliche und angenehme Zusammenarbeit.

Für die Überlassung von Farbstoffproben und sein Interesse an dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. K. H. Drexhage.

Diese Arbeit wurde nicht zuletzt möglich dank der zuverlässigen Unterstützung der Herren D. Gaumann, B. Meyer und G. Neumann aus der feinmechanischen sowie P. Rickert aus der elektronischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie.

Dem Graduiertenkolleg „Chemische Reaktivität und molekulare Ordnung“ danke ich für die finanzielle Förderung im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Wenn die Thematik dieser Arbeit aus wissenschaftlicher Sicht auf den einen oder anderen Leser einen gewissen Reiz auszuüben vermag, so ist dies sicherlich erfreulich. Leider ist es die Erfahrung des Autors, dass diese Art Lektüre als Einstieg und Anleitung in das Themengebiet nicht immer sehr gut geeignet ist. Als Konsequenz dieser Erfahrungen soll der geschätzte Leser dieses Berichtes jedoch ermutigt werden hartnäckig zu bleiben. Obgleich eine solche Arbeit kein Lehrbuch darstellen kann und soll, wird im Folgenden vielfach auf hinreichend bekannte Dinge eingegangen, die sich in vielen Lehrbüchern finden lassen. Diese Punkte werden bewusst erwähnt, da sie in dieser Zusammenstellung einen Überblick über wichtige Zusammenhänge ermöglichen, der sich nur mit Mühe aus der einschlägigen Literatur ergibt. So kann vornehmlich dem Leser mit chemischer Ausbildung ein Einstieg in das Themengebiet geboten werden. Dem gebildeten Leser mag so die eine oder andere Stelle zu ausschweifend kommentiert oder gar überflüssig erscheinen. Er wird hiermit um Nachsicht gebeten. Der Stil dieser Abhandlung soll daher neben aller gebotenen wissenschaftlichen Ernsthaftigkeit durchaus unterhaltend und kurzweilig sein.

Leider sind für viele Leser mathematische Formulierungen bewährte Stolpersteine auf dem Weg des Verstehens. Als garstige Ungetüme treiben sie sich erfahrungsgemäß allzu zahlreich in solcherlei Machwerken herum und machen allen guten Absichten und Vorsätzen des Autors den Garaus. Um es frei heraus zu sagen: Auch hier wird reichlich gerechnet werden. Dies ist nun mal die beste Gewähr dafür, dass kluge Leute die Richtigkeit (oder Irrtümer) dieses Werkes überprüfen können. Wer jedoch bereit ist, den Aussagen des Autors zu vertrauen (oder sich die Zeit nicht nehmen will, alles nachzurechnen), der kann die allzu mathematischen Teile getrost überspringen. Die Ergebnisse wird er allemal auch ohne Formeln präsentiert bekommen.

INHALT

1	ERSTES KAPITEL	1
1.1	ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT	4
1.1.1	<i>Motivation</i>	4
1.1.2	<i>Zielsetzung</i>	7
2	ZWEITES KAPITEL	9
2.1	DIE ELEKTRONISCHEN EIGENSCHAFTEN DER FARBSTOFFMOLEKÜLE	10
2.1.1	<i>Die Ergebnisse der spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen</i>	11
2.2	RAMANSPEKTROSKOPIE	15
2.2.1	<i>Schwingungen eines Moleküls</i>	16
2.2.2	<i>Die Entdeckung der Ramanstreuung</i>	17
2.2.3	<i>Klassische Theorie der Ramanstreuung</i>	18
2.2.4	<i>Resonanz - Ramanstreuung</i>	21
3	DRITTES KAPITEL	23
3.1	PRINZIPIEN DER LICHTMESSUNG	23
3.1.1	<i>Allgemeines</i>	24
3.1.2	<i>Rauschen</i>	25
3.1.3	<i>Kenngrößen von Detektoren</i>	33
3.2	EIGENSCHAFTEN HÄUFIG VERWENDETER DETEKTOREN	38
3.2.1	<i>Der Photomultiplier</i>	38
3.2.2	<i>Die Photodiode</i>	41
3.2.3	<i>Das CCD</i>	45
3.2.4	<i>Fazit</i>	57

4	VIERTES KAPITEL	60
4.1	DIE IDEE DES TRANSIENTENSPEKTROMETERS	60
4.1.1	<i>Trennung der Molekülzustände</i>	62
4.1.2	<i>Funktionsweise des Transientenspektrometers</i>	68
4.2	MESSERGEBNISSE	71
4.2.1	<i>Spektren von Rhodamin 6G</i>	71
4.2.2	<i>Spektren von DR 25</i>	75
4.2.3	<i>Zusammenfassung</i>	79
5	FÜNFTES KAPITEL	80
5.1	EINLEITUNG	80
5.2	GEFORDERTES AUFLÖSUNGSVERMÖGEN	82
5.2.1	<i>Fluoreszenzeigenschaften von Aurin</i>	83
5.2.2	<i>Größe der Ramansignale</i>	85
5.3	AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER BESTEHENDEN APPARATUR	92
5.3.1	<i>Einfluss des simulierten Fluoreszenzhintergrundes</i>	93
5.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	102
6	SECHSTES KAPITEL	103
6.1	EINLEITUNG	103
6.2	DIE MODULIERTE 2- λ -ANREGUNG	105
6.2.1	<i>Theoretisches Konzept</i>	105
6.2.2	<i>Experimenteller Aufbau</i>	112
6.2.3	<i>Messergebnisse</i>	115
6.2.4	<i>Fazit</i>	119
6.3	ANFORDERUNGSPROFIL DES MONOCHROMATORS	121
6.3.1	<i>Die Aufgaben des Monochromators</i>	122
6.3.2	<i>Funktionsweise eines Monochromators</i>	123
6.3.3	<i>Spektrale Auflösung des Monochromators</i>	125
6.3.4	<i>Die Transmission des Monochromators</i>	127
6.3.5	<i>Zusammenfassung</i>	138

7	SIEBTES KAPITEL	141
7.1	EXPERIMENTELLER AUFBAU	141
7.1.1	<i>Die Abbildungseigenschaften des Mikroskops</i>	141
7.1.2	<i>Der Monochromator</i>	144
7.1.3	<i>Das konfokale Ramanmikroskop</i>	145
7.2	MESSERGEBNISSE	148
7.2.1	<i>Ramanspektren von Ethylenglykol und Aurin</i>	148
7.2.2	<i>Beurteilung der Resultate</i>	150
7.2.3	<i>Das verbesserte Ramanmikroskop</i>	151
7.3	MESSERGEBNISSE	153
7.3.1	<i>Ramanspektren von Lösungsmitteln</i>	153
7.3.2	<i>Resonanz-Ramanspektrum von Aurin</i>	161
7.3.3	<i>Resonanz-Ramanspektren verschiedener Rhodaminfarbstoffe</i>	164
7.3.4	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	172
7.4	RAMANSPEKTREN TRANSIENTER ZUSTÄNDE	174
7.4.1	<i>Messmethode</i>	175
7.4.2	<i>Messergebnisse</i>	177
7.4.3	<i>Interpretation der Resultate</i>	182
7.4.4	<i>Messungen mit Hilfe des Lock-In Verfahrens</i>	184
7.5	ZUSAMMENFASSUNG	189
8	ACHTES KAPITEL	191
8.1	ZUR MOLEKÜLSTRUKTUR DER RHODAMINFARBSTOFFE	191
8.1.1	<i>Allgemeines</i>	191
8.1.2	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen in Lösung</i>	193
8.1.3	<i>Zusammenfassung der vorgestellten Befunde</i>	196
8.2	RECHNUNGEN ZUR SCHWINGUNGSSTRUKTUR DER RHODAMINE	197
8.2.1	<i>Allgemeines</i>	197
8.2.2	<i>Geplante Strategie</i>	197
8.2.3	<i>Ergebnis der Strukturoptimierung</i>	198
8.2.4	<i>Berechnete Schwingungsspektren</i>	199
8.3	ZUSAMMENFASSUNG	214

9	ZUSAMMENFASSUNG	215
9.1	AUSBLICK	218
10	ANHANG	220
10.1	BESETZUNG ANGEREGTER ZUSTÄNDE	220
10.2	QUANTENTHEORIE DER RAMANSTREUUNG	224
10.2.1	<i>Normale Ramanstreuung</i>	226
10.2.2	<i>Resonanz - Ramanstreuung</i>	228
10.3	LEBENS LAUF	231
10.4	VERÖFFENTLICHUNGEN	232
10.5	TAGUNGSBEITRÄGE	232
10.6	LITERATURVERZEICHNIS	233

1 ERSTES KAPITEL

in dem das Thema dieser Arbeit vorgestellt wird. Im Zusammenhang mit den auftretenden Fragestellungen sind einige allgemeinere Aspekte von Interesse, die vorab erläutert werden. So gelingt (hoffentlich) ein Einstieg in die faszinierende Welt der Atome und Moleküle. Doch wie können wir eigentlich wissen was im Kleinsten unserer Welt geschieht?

Auf die Frage nach dem wichtigsten ihrer Sinne wird die Mehrheit der Menschen wohl das Sehen nennen. Wiewohl auch das Hören für die Orientierung im Nahbereich von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist, so ist das Gehirn des Menschen in hervorragender Weise darauf trainiert, optische Signale in hoher Geschwindigkeit und Präzision zu verarbeiten. Die Leistung des Sehapparates, vielfach in einer Sekunde Lichtquellen nach Ort, Farbe und Intensität zu unterscheiden, ermöglicht nicht nur die Wahrnehmung von Formen, sondern auch deren Bewegungen. Die hohe Dichte an Information, die in Form von Bildern übermittelt werden kann, ist gewiss ein Hauptgrund für die immer weiter zunehmende Bedeutung bildgestützter Technologien im Alltag. Dazu ist dies keinesfalls ein Kunststück, das zu vollbringen der Mensch allein imstande ist. Vielmehr spielt das Licht und dessen Wahrnehmung nahezu überall in der Natur eine wesentliche Rolle.

Lapidar formuliert, ist die Grundlage dieser Meisterleistung des Gehirns die Fähigkeit der Sehzellen in der Netzhaut des Auges etwas wahrzunehmen, das wir Licht nennen. Dies lässt sich leicht nachprüfen, indem man ganz einfach die Augen schließt. Die naheliegende Frage ist, warum das Licht wissen kann, wie die Welt um uns herum aussieht. Dies führt direkt zu zwei weiteren wichtigen Fragen, nämlich erstens, was ist das Licht, und zweitens, wie es mit der Materie aus der die Welt besteht in Wechselwirkung tritt. Diese beiden Fragen beschäftigen Forscher schon seit vielen Jahrhunderten und längst sind sie nicht in allen Details beantwortet.

Obwohl, oder gerade weil das Licht uns nahezu überall begegnet und unsere Wahrnehmung von der Welt (zumindest der Sehenden) allzu stark dominiert, führt die Frage nach der Natur des Lichtes im allgemeinen zu unbefriedigenden Antworten. Tatsache jedoch ist, dass zumindest für die Belange des Alltäglichen zwei hinreichend gute Modelle zur Klärung dieser grundsätzlichen Fragen gefunden wurden.

Bereits im Jahre 1865 stellte der schottische Physiker James Clerk Maxwell [1] seine umfassende Theorie des Lichtes vor. Nach dieser Theorie folgt, dass Licht nur einen Spezialfall eines Phänomens darstellt, welches man treffend als elektromagnetische Wechselwirkung bezeichnet. Nach Maxwell gilt, dass diese Wechselwirkung auf einer Eigenschaft des Raumes gründet, welche die Kraftwirkungen auf darin verteilte Ladungen bestimmt. Was soll das bedeuten?

Da die Natur des Lichtes eng an die Struktur der Materie geknüpft ist, ist es vorteilhaft, sich die notwendigen Grundlagen nochmals zu vergegenwärtigen. Materie ist aus Teilchen zusammengesetzt, die man Atome nennt. Nur rund einhundert verschiedene Sorten dieser Atome gibt es - erstaunlich wenige, wenn man bedenkt, wie viele verschiedene Sorten Materie es gibt. Doch auch die Atome sind aus wenigen Einzelteilen zusammengesetzt. In dem schweren Atomkern befinden sich Protonen und Neutronen auf kleinstem Raum. Obwohl in dem Atomkern mehr als 99,9% der Masse des gesamten Atoms konzentriert sind, nimmt er nur sehr wenig Raum ein. Um den Kern herum sind die leichten Elektronen verteilt, die eine Art von Hülle um den Kern bilden. Kern wie Elektronen besitzen die Eigenschaft einer elektrischen Ladung. Jedes Elektron zeigt genau eine Einheit negativer elektrischer Ladung, also $q_e = -1$. Ein Proton besitzt als Gegenstück zum Elektron eine Ladung von $q_p = +1$.

Atome neigen dazu, sich auf unterschiedlicher Weise gegenseitig auf charakteristische Weise zu verbinden, wodurch ausgedehnte Ansammlungen von Materie entstehen. Wenngleich Materie durchaus sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen kann, so ist stets der Raum, den sie einnimmt im wesentlichen durch Elektronen aufgefüllt. Die allermeisten Eigenschaften der Materie werden also durch die spezifische Art der Verteilung der Elektronen im Raum bestimmt. Der Raum hat nun die Eigenschaft, jede Veränderung der Ladungsverteilung auf spezifische Art den umgebenden Ladungen zu übermitteln. Die Gleichungen von Maxwell beschreiben mathematisch eben diese Eigenschaft. So liefern sie ein Modell für die Ausbreitung von Licht, was viele Beobachtungen auch zahlenmäßig korrekt beschreibt.

Zunächst unbeachtet wurde im Jahr 1900 von Max Planck [2] eine weitere Theorie über die Natur des Lichtes entwickelt, die eine Quanteneigenschaft des Lichtes forderte. Diese Eigenschaft konnte aus den Gleichungen von Maxwell nicht abgeleitet werden. Für Aufregung sorgte 1905 die Arbeit von A. Einstein [3], die diese Eigenschaft des Lichtes theoretisch begründete und somit zahlreiche experimentelle Befunde richtig vorhersagen konnte. Diese Entdeckung der Lichtquanten oder Photonen lieferte den Anstoß zu einer Revolution in der Physik und schließlich zur Formulierung der bisher allgemeinsten und meistgenutzten Theorie über die Physik der Materie, die Quantenmechanik.

Heute verfügt man also über außerordentlich leistungsfähige Theorien, die nahezu alle Phänomene ausreichend korrekt beschreiben können. Leider erfordert die Anwendung dieser Theorien auf reale Probleme die Lösung derart zahlreicher Gleichungen, dass eine systematische Studie des Einflusses aller Faktoren praktisch nicht möglich ist. So ist auch die Gewinnung von Regeln und Erkenntnissen aus diesen Theorien sehr mühevoll und erfordert die Unterstützung durch experimentelle gewonnene Daten.

Die herausragende Rolle des Lichtes hat sicher dazu geführt, dass die Entwicklung von äußerst leistungsfähigen Detektorsystemen gelingen konnte. So ist Licht heute wohl das einzige Objekt, das man angefangen vom einzelnen Photon bis zu Intensitäten von weit über 10^{20} Photonen pro Sekunde sehr genau nachweisen kann. Auch die Entwicklung von Lichtquellen war und ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Die Realisierung des Lasers führte in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts zu einer Revolution in den experimentellen Möglichkeiten. Mit den neuen Möglichkeiten der räumlichen, zeitlichen und spektralen Auflösung dringen die heutigen Experimente bis an die Grenzen der chemischen Wechselwirkung zwischen Atomen vor.

1.1 Zielsetzung dieser Arbeit

1.1.1 Motivation

In vielen modernen Anwendungen in Wissenschaft, Medizin und Technik werden Laser zur Anregung von Farbstoffen verwendet. Der Grund hierfür liegt in der Eigenschaft des Laserlichtes, sehr hohe Leistungsdichten auf kleinem Raum abzubilden. Dies gewährleistet eine äußerst hohe Anregungsrate in Kombination mit hoher räumlicher Auflösung. Eine häufig unbefriedigende Tatsache ist, dass viele auf den ersten Blick maßgeschneidert erscheinende Farbstoffe nicht die prognostizierten Erwartungen erfüllen und sich letztlich sogar als ungeeignet für diese Anwendungen erweisen. Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu sehen, dass die lokal auftretenden hohen Anregungsraten bedingen, dass die Eigenschaften des bestrahlten Farbstoffmediums ganz wesentlich durch die besetzten angeregten Zustände beeinflusst werden. Neben den photophysikalischen Einflüssen ist hier vor allem die hohe chemische Reaktivität zu nennen. Aus diesen Gründen sind in der Vergangenheit zahlreiche Methoden entwickelt worden [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], deren Ziel es war, die Eigenschaften dieser transienten Zustände aufzuklären.

1.1.1.1 Methoden und Anwendungen der zeitaufgelösten Spektroskopie

In der weit überwiegenden Zahl der untersuchten Fälle wurden photophysikalische Eigenschaften der transienten Zustände untersucht, d.h. im wesentlichen ihre Lebensdauer und Absorptionseigenschaften. Praktischen Nutzen erreichen solcherlei Untersuchungen allerdings nur, wenn es gelingt, die erwähnten Eigenschaften vorherzusagen oder charakteristische Trends zu formulieren. Bis heute ist es jedoch kaum gelungen, erfolgreiche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu ermitteln.

Dies mag zum Teil an der mangelhaften Präzision vieler Messungen liegen. Ein Vergleich der publizierten Untersuchungen zeigt [11, 13, 14, 15, 16, 17, 18], dass die gefundenen Werte stark schwanken und keinesfalls ein einheitliches Bild ergeben. Die Gründe hierfür liegen im wesentlichen in der Tatsache, dass jede erfolversprechende Messung zwei verschiedene Informationen mit hoher Genauigkeit liefern muss. Zum einen sind die Eigenschaften aller erzeugten Zustände zu bestimmen und zum anderen muss die Kinetik deren Besetzung verfolgt werden.

In der Praxis wird häufig versucht, die erste Problemstellung zu umgehen. Dies kann erreicht werden, indem man Zustände auswählt, die sehr selektiv besetzt werden oder indem man Additive zusetzt, die bestimmte Zustände rasch entvölkern. In beiden Fällen wird somit sichergestellt, dass nach erfolgter Anregung nur ein ausgesuchter Zustand maßgeblich bevölkert wird [19, 20, 21]. Unter diesen Voraussetzungen konnten zustandsselektiv Spektren erhalten werden. Es ist jedoch fraglich, ob die so gewonnenen Informationen im Hinblick auf die Photophysik einer unbehandelten Probe von Nutzen sein kann. In jedem Falle mahnen die deutlichen Abweichungen der publizierten Werte voneinander diesbezüglich zur Vorsicht.

Noch ein weiterer wesentlicher Punkt mindert die Aussagekraft bisheriger Untersuchungen. In der überwiegenden Zahl der Fälle war und ist die eigentliche Struktur der transienten Zustände, wenn überhaupt, dann bei weitem zu ungenau bekannt. Die üblicherweise vorgenommene Charakterisierung beschränkt sich aufgrund der gemessenen Lebensdauer auf eine Zuordnung in Singulett- oder Triplettzustand. Änderungen der geometrischen oder der Schwingungsstruktur können, weil nicht verfügbar, in aller Regel nicht in die Interpretation der beobachteten Phänomene einbezogen werden. Daher ist in vielen Studien der Interpretationsspielraum erheblich und so sind viele Untersuchungen der transienten Zustände mit dem Nimbus der Ungewissheit behaftet.

Es ist also dringend erforderlich, die Untersuchungsmethoden zu erweitern, um neben den Absorptions- und Emissionseigenschaften auch die Struktur der untersuchten Zustände zu bestimmen. Hierdurch erhalten die Aussagen über das Verhalten eines Farbstoffes ein sicheres Fundament, auf dem sich systematisch Struktur-Eigenschafts-Beziehungen entwickeln lassen.

1.1.1.2 Ramanspektroskopie transienter Zustände

Die Ramanspektroskopie hat sich insbesondere mit den Verfahren der Resonanz- und der Oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (RR und SERS) in den letzten Jahren als außerordentlich leistungsfähige Methode erwiesen, um Informationen über das Verhalten insbesondere von Chromophoren in verdünnter Lösung zu erhalten [22, 23, 24, 25, 26]. Im Falle stark fluoreszierender Farbstoffe kann die Resonanz-Ramanspektroskopie allerdings nicht standardmäßig angewendet werden, da die intensive Fluoreszenz das Ramansignal überstrahlt, und die Ramansignale damit nicht mehr detektiert werden können. Mit der Entwicklung der zeitaufgelösten Ramanspektroskopie ist schließlich ein Verfahren entwickelt worden, dessen Vielseitigkeit und Nützlichkeit nicht zu unterschätzen ist [20, 27, 28, 29]. Die Zeitauflösung wird hier durch das hinlänglich bekannte *pump-and-probe* Verfahren erzielt, wie es auch in der Absorptionsspektroskopie transienter Zustände üblich ist. Damit allerdings leidet auch die zeitaufgelöste Ramanspektroskopie unter den Defiziten wie die bereits erwähnten anderen zeitaufgelösten spektroskopischen Techniken, die auf dem selben Prinzip basieren. Stets müssen zur Erzeugung definierter Besetzungszustände Kompromisse eingegangen werden, die das Verhalten der Probe beeinflussen.

Zum einen wurde die zeitaufgelöste Resonanz-Ramanspektroskopie (auch TRRR oder TR³ genannt) dazu verwendet, den Nachweis von transienten Zuständen zu führen und die Lebensdauer dieser Zustände zu bestimmen [20, 29]. Dies hat sich als sehr erfolgreiche Methode in der Untersuchung chromophorer Zentren in biologischen Systemen etabliert [30, 31, 32]. Darüber hinaus wurde in einigen Systemen eine erfolgreiche Bestimmung der geometrischen Struktur der Transienten erreicht und sowohl Änderungen der Gleichgewichtsstruktur als auch photochemische Veränderungen beobachtet [29, 33]. Diese außerordentlich faszinierenden Ergebnisse verdeutlichen das großartige Potential dieser Methode, die offensichtlich gut geeignet scheint, die Elementarschritte photophysikalischer und photochemischer Prozesse nicht nur zu beobachten, sondern auch einen wesentlichen Beitrag zu einem grundlegenden mechanistischen Verständnis zu leisten.

Diese durchaus erfolgreichen Anwendungen der zeitaufgelösten Resonanz-Ramanspektroskopie sind jedoch nur an einzelnen und entsprechend geeigneten Systemen durchgeführt worden. Um eine Aussage über die möglichen Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der Transienten treffen zu können, muss ein systematischer Vergleich von Systemen erfolgen, die sich strukturell hinreichend ähneln, zugleich jedoch systematische Abweichungen in ihren spektroskopischen Eigenschaften aufweisen.

1.1.2 Zielsetzung

In der Vergangenheit wurde in der Arbeitsgruppe von Thiel ein spektroskopisches Verfahren entwickelt, das es gestattet, die Absorption von transienten Zuständen zeitaufgelöst und sehr präzise zu messen [34, 35, 36, 37]. Mit Hilfe des neuartigen Laser-Raster-Spektrometers können Absorptionen bis hinab zu Werten von $E_{\min} \approx 10^{-5}$ sicher nachgewiesen werden. Die Zeitauflösung erreicht hierbei Werte von etwa $\Delta t = 100$ ns [11, 18, 34, 35, 36, 39, 38]. Mit der vorhandenen Technik steht also ein System zur Verfügung, das die notwendigen Voraussetzungen erfüllt, um die Absorptionseigenschaften und Zerfallskinetik transientser Zustände von Farbstoffmedien sehr genau zu bestimmen. Mit diesem Verfahren konnten gleichfalls Elementarschritte photochemischer Reaktionen verfolgt und ihre Kinetik aufgeklärt werden [39]. Mit Hilfe der angewendeten Zweifrequenz-Modulationstechnik wird eine Unterdrückung von Falschlichtanteilen um einen Faktor von mindestens 10^6 gewährleistet.

Die Zuordnung der transienten Absorptionsspektren zu den Molekülzuständen ist hier per se in vielen Fällen eindeutig. Gelänge es, dieses Verfahren zu nutzen, um schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Transienten durchzuführen, könnte eine Fülle von strukturelevanten Informationen erhalten werden. Naheliegender erscheint die Messung der Ramanspektren der relevanten Molekülzustände, um die nötigen Daten über die Schwingungsstruktur zu erhalten. Theoretisch betrachtet eignen sich die zwei grundlegenden Prinzipien des beschriebenen Verfahrens ausgezeichnet, um Ramanstreuung der transienten Zustände in der Probe zu erhalten. Zum einen ermöglicht die räumliche Trennung der Transienten eine zustandsselektive Detektion. Andererseits ermöglicht die kontinuierliche Anregung eine hochgenaue Messung, da diese nicht im Zeitfenster der Lebensdauer der beobachteten Zustände erfolgen muss.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Messtechnik, die es ermöglicht, Ramanspektren elektronisch angeregter Moleküle mit hoher Präzision auch dann zu messen, wenn starke Fluoreszenz auftritt. Durch den Vergleich der so erhaltenen Schwingungsspektren ähnlich gebauter Moleküle und insbesondere der Veränderungen in den Spektren nach elektronischer Anregung sollten sich Informationen über die geometrischen Änderungen infolge elektronischer Anregung treffen lassen.

Der mögliche Anwendungsbereich dieser Untersuchungen geht jedoch weit über die Identifizierung und Zuordnung der Zustände hinaus. So ist es denkbar, die Mechanismen strahlungsloser Deaktivierung, die Struktur von TICT-Zuständen und den mechanistischen und kinetischen Ablauf der photochemischen Elementarschritte bei der Photozerstörung wichtiger Farbstoffe zu erforschen.

Zunächst ist jedoch notwendig, die experimentellen Bedingungen zu bestimmen, die erfüllt sein müssen, um eine erfolgreiche Durchführung der geplanten Messungen zu garantieren. Hierzu werden anhand von geeigneten Modellsubstanzen die zu erwartenden experimentellen Verhältnisse möglichst genau bestimmt. Anhand dieser Daten können die Anforderungen an die einzelnen Komponenten des Experimentes einzeln bestimmt werden.

2 ZWEITES KAPITEL

in dem einige Aspekte der Wechselwirkung zwischen Licht und einem Molekül beschrieben werden, die im Verlauf dieser Arbeit von Bedeutung sein werden. Die Absorption von sichtbarem Licht lässt sich in vielen Fällen qualitativ und quantitativ durch ein recht einfaches Modell beschreiben. Die inelastische Lichtstreuung führt zur Anregung von Schwingungen des Moleküls. Beide Wechselwirkungen des Lichtes werden genutzt, um die Eigenschaften der Moleküle zu untersuchen.

Wie man sehr leicht feststellt, breitet sich das Licht nicht nur im Vakuum aus. Auch innerhalb von Materie pflanzt sich das Licht fort. Allerdings hängt die Art der Ausbreitung sehr stark von den Eigenschaften der jeweiligen Materie ab. So lassen sich verschiedene Phänomene beobachten, die für bestimmte Arten von Materie charakteristisch sind. Solcherlei optische Phänomene sind etwa Brechung, Reflexion, Streuung, Lumineszenz und Absorption. Der überwiegende Teil der Wechselwirkung von Licht mit Materie lässt sich klassisch durch die Kraftwirkung eines elektrischen Wechselfeldes mit den Elektronen der Materieteilchen erklären und berechnen.

Eine besonders auffallende Eigenschaft zahlreicher Substanzen ist das Phänomen der Absorption von sichtbarem Licht. Hierdurch erscheinen diese Substanzen in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes, also sehr deutlich farbig.

Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption hängt von der Energie des Photons ab. Ein Maß für diese Wahrscheinlichkeit ist der Extinktionskoeffizient ϵ . Mit diesem Wert kann die Menge des von einer Probe absorbierten Lichtes I_{Abs} berechnet werden. Es gilt das Gesetz von Lambert-Beer:

$$I_{\text{Abs}} = I_0 (1 - 10^{-E}) \quad (2-1)$$
$$E = \epsilon c d$$

Hierbei beschreibt I_0 die Intensität des eingestrahlteten Lichtes, E die Extinktion der Probe mit der Schichtdicke d und der Konzentration c des absorbierenden Stoffes.

Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, was mit der absorbierten Energie des Lichtes geschieht. Die Beobachtung zeigt, dass sich durch die Absorption in der Regel die Temperatur der Probe erhöht. Das bedeutet, dass die Lichtenergie in Wärme umgesetzt wird. Bei manchen Substanzen beobachtet man auch eine verzögerte Abstrahlung von sogenanntem Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht. Ein vertieftes Verständnis der Gegebenheiten kann durch ein geeignetes Modell eines absorbierenden Moleküls erlangt werden. Anhand dieses Modells sollen in der Folge die wichtigsten Eigenschaften von Farbstoffen diskutiert werden.

2.1 Die elektronischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle

Wie bereits erwähnt ist die hervorragende Eigenschaft der Farbstoffmoleküle ihre Fähigkeit, sehr leicht mit sichtbarem Licht zu wechselwirken. Es ist eine Fähigkeit, die vergleichsweise wenige Moleküle besitzen, denn normalerweise ist die Energie des sichtbaren Lichts zu gering für eine derartige Wechselwirkung. Diese Fähigkeit ist jedoch häufig nicht allein durch die Eigenschaften des Moleküls selbst gegeben. In kondensierter Phase, d.h. in fester oder flüssiger Umgebung werden das Molekül und seine Eigenschaften von dieser Umgebung beeinflusst. Es erscheint daher recht schwierig, allgemeine Eigenschaften von Farbstoffen zu formulieren. Quantentheoretische Rechnungen, die Aussagen über die wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle treffen könnten, sind auch heute noch nicht in genügender Qualität verfügbar. Dennoch ist durch systematische und präzise Untersuchungen an zahlreichen Farbstoffmolekülen bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts ein Modell etabliert worden, das qualitativ viele Eigenschaften von Farbstoffen in allgemeiner Form erklärt. Mit der Entwicklung der Laser wurden in den vergangenen 40 Jahren genauere Untersuchungen möglich. Parallel dazu wurden quantenmechanische Rechenmodelle weiterentwickelt, die immer genauere Ergebnisse von stetig größer werdenden Systemen zu liefern imstande waren. Experimentelle und theoretische Methoden, die zur Klärung der Eigenschaften von Farbstoffmolekülen Verwendung finden, befinden sich noch immer in stürmischer Entwicklung. Die überaus meisten der vorliegenden Ergebnisse sind in völliger Übereinstimmung mit dem im Folgenden vorgestellten Modell.

Das Modell beschreibt die Eigenschaften zahlreicher Farbstoffe. Da in dieser Arbeit besonderes Augenmerk auf Vertreter der Klasse der Rhodaminfarbstoffe (siehe Kapitel 4) gelegt wird, erfolgt die Diskussion des Modells anhand typischer Daten dieser Molekülklasse.

2.1.1 Die Ergebnisse der spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen

Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass ein relativ einfaches Modell die Eigenschaften der Rhodaminfarbstoffe (sowie viele andere Farbstoffe auch) mit hoher Genauigkeit beschreiben kann. Dies gilt insbesondere, wenn die zeitliche Auflösung der Betrachtungen nicht deutlich weniger als eine zehntel Nanosekunde beträgt. Das Modell ist seit den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts allgemein als Jablonski - Termschema [40, 41] bekannt geworden.

Die wichtigste Aussage dieses Modells ist, dass die Eigenschaften eines Moleküls sich keinesfalls graduell verändern. Vielmehr wechseln sie sprunghaft zwischen wenigen verschiedenen Alternativen. Jede dieser Möglichkeiten wird als Zustand bezeichnet. Die drei wichtigsten Zustände des Jablonski - Schemas sind der Grundzustand (S_0), der erste angeregte Singulett - Zustand (S_1) und der Triplett - Zustand (T). Man kann jeden dieser genannten Zustände als bestimmte Erscheinungsform des Farbstoffmoleküls betrachten.

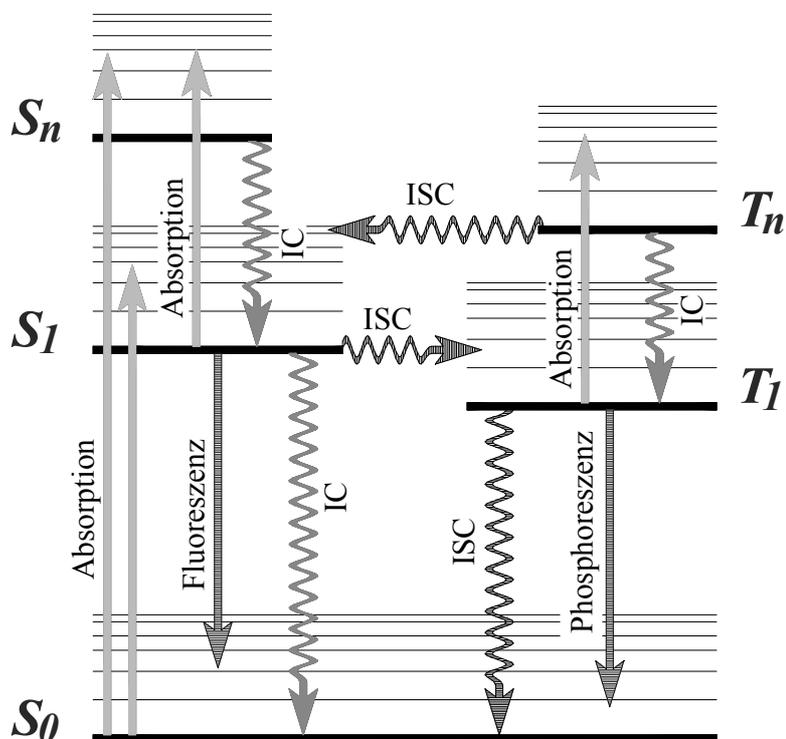


Abb. 2. 1: Jablonski-Termschema

Der Zustand mit der niedrigsten Energie ist der Grundzustand (S_0). Ohne die Einstrahlung von Licht ist dies der einzige Zustand, den das Molekül einnehmen kann, denn die Zustände höherer Energie können nicht auf Dauer beibehalten werden. Sobald die Möglichkeit besteht, die zusätzliche Energie abzugeben wird das Molekül zurück in den Grundzustand wechseln. Man kann als Maß für die Stabilität eines Zustandes eine mittlere Lebensdauer τ definieren. Nach Ablauf dieser Zeitspanne ist das Molekül nur noch mit einer Wahrscheinlichkeit von unter $1/e$ (ca. 36,8%) in dem betreffenden Zustand. Aufgrund dieser Instabilität werden die angeregten Zustände auch als transient (= vorübergehend) bezeichnet.

Die im Vergleich zum Grundzustand höhere Energie der angeregten Zustände wird in der Elektronenstruktur des Moleküls gespeichert. Hierdurch wird die Stärke der Bindungen zwischen den Atomen verändert. Jeder Zustand hat daher seine eigene Geometrie, die sich in den Bindungslängen und -winkeln von den anderen Zuständen unterscheidet. Damit verbunden sind auch für jeden Zustand spezifische Schwingungseigenschaften.

Der Wechsel zu einem Zustand höherer Energie kann in der Praxis nur durch die Absorption eines Photons erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Farbstoff durch Absorption in den Triplet – Zustand wechselt ist praktisch Null, daher führt die Absorption aus dem Grundzustand immer zum Wechsel in einen angeregten Singulett ($S_1, S_2, S_3 \dots$) – Zustand. Man bezeichnet den Wechsel zwischen Singulett und Tripletzustand als verbotenen Übergang.

Der maximale Extinktionskoeffizient des Grundzustandes eines Rhodaminfarbstoffes liegt bei Werten um $\epsilon_0 = 10^5 \ell / (\text{mol cm})$. Wie Messungen zeigen, kann auch der erste angeregte Singulett - Zustand vergleichbar stark absorbieren. Hier werden Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_1 = 5 \cdot 10^4 \ell / (\text{mol cm})$ erreicht.

Über eine Reihe von Prozessen vermag der erste angeregte Singulett – Zustand seine Energie abzugeben und so letztlich zurück in den Grundzustand zu wechseln. Im einzelnen sind dies die strahlungslose Deaktivierung (k_{NR}), die stimulierte und spontane Fluoreszenz (ϵ_{SE} , k_{FI}) sowie das Intersystem – Crossing (k_{ST}) in den Triplett – Zustand. Bei Rhodamin - Farbstoffen ist der schnellste dieser Prozesse die spontane Fluoreszenz. Die Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenz liegt typischerweise bei etwa $k_{FI} = 2 \cdot 10^8 / \text{sek}$. Die Quantenausbeute für diesen Prozess liegt in der Regel deutlich über 90%. Somit bestimmt also die Fluoreszenz die Lebensdauer dieses Zustandes. Im Vergleich hierzu verläuft das Intersystem – Crossing etwa 200 mal langsamer. Dieser Vorgang ist der einzige, der den Wechsel eines Moleküls in den Triplett – Zustand ermöglicht.

Der wichtigste Mechanismus, durch die das Molekül im Triplett - Zustand seine Energie abgeben kann, ist die strahlungslose Deaktivierung. Andere Prozesse, wie Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz treten in der Regel nur in fester Phase und bei sehr tiefen Temperaturen auf.

Sind viele Farbstoffmoleküle in einer Probe vorhanden, so hat jedes Molekül die Alternative, einen der möglichen Zustände zu wählen. Die verschiedenen Prozesse, welche die Zustände miteinander koppeln, führen jedoch dazu, dass sehr schnell ein Gleichgewichtszustand eintritt, der ein festes Verhältnis zwischen der Anzahl der Moleküle in jedem Zustand definiert. Die für die betrachteten Farbstoffmoleküle wichtigen Prozesse verlaufen sämtlich nach Geschwindigkeitsgesetzen erster Ordnung. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit eines Prozesses, der von einem Zustand ausgeht, direkt proportional ist zur Anzahl der Moleküle, die diesen Zustand zeigen.

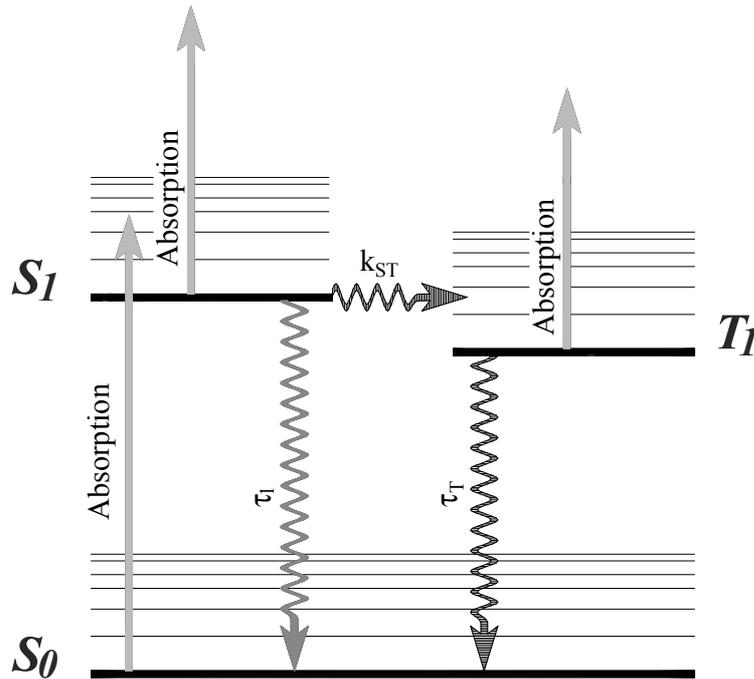


Abb. 2. 2: Vereinfachtes Termschema zur Beschreibung der Besetzung der Zustände eines Rhodaminfarbstoffes unter Anregungsbedingungen.

Ein umfassende Darstellung der energetischen und kinetischen Aspekte der verschiedenen Prozesse und Zustände, die für ein vertieftes Verständnis der Farbstoffe von Bedeutung sind, findet sich z. B. bei Jones [42], Drexhage [43] oder Chibisov [44]. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente können die Verhältnisse wesentlich vereinfacht beschrieben werden. Wir halten fest, dass die transienten Zustände S_1 und T definierte Lebensdauern τ_1 bzw. τ_T zeigen. Die Besetzung des ersten angeregten Singulett – Zustands erfolgt durch Absorption eines Photons aus dem Grundzustand. Ausgehend vom S_1 -Zustand wird der Triplett – Zustand mit einer Rate von k_{ST} erreicht. Zusätzlich bleibt festzuhalten, dass jeder der drei Zustände in der Lage ist, Photonen aus einem Strahlungsfeld zu absorbieren. Jedoch tritt nur im Falle des Grundzustandes eine merkliche Änderung der Population des Zustandes durch Absorption ein. Im Falle der transienten Zustände wird die durch Absorption aufgenommene Energie so schnell wieder abgegeben, dass im Rahmen der Zeitauflösung keine Zustandänderung zu beobachten ist.

In Kapitel Vier dieser Arbeit wird ein von Thiel entwickeltes Verfahren beschrieben, das es erlaubt, sowohl die Absorptionseigenschaften der angeregten Zustände zu bestimmen, als auch die Geschwindigkeitskonstante für Intersystem-Crossing (k_{ST}) und die Lebensdauer des Triplettzustandes (τ_T) zu ermitteln. Für die meisten der bisher untersuchten Farbstoffe lassen sich die gemessenen Eigenschaften zwanglos mit dem gezeigten Modell beschreiben. Sind jedoch geeignete Reaktionspartner für photochemische Reaktionen in dem untersuchten Medium vorhanden, die etwa Elektronen- oder Protonentransfer ermöglichen, so muss das gezeigte Modell entsprechend erweitert werden. In diesem Fall ist eine allgemeine analytische Behandlung nur in Sonderfällen möglich. Wie im Anhang gezeigt ist, kann in diesem Falle eine numerische Simulation die gegebene Situation jedoch hinreichend genau beschreiben.

2.2 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie wird in klassischer Weise angewendet, um Informationen über die geometrische Anordnung der Atome in einem Molekül zu gewinnen. Atome sind generell nicht völlig starr miteinander verbunden, daher tendieren sie dazu, sich um ihre Gleichgewichtslage herum zu bewegen. Die Kräfte, mit denen sie sich gegenseitig anziehen, sind jedoch mehr oder weniger stark gerichtet. Diese Tatsache ist es ja, die bewirkt, dass die Moleküle ganz charakteristische geometrische Strukturen bilden. Auch die Bewegungen der Atome sind demzufolge nicht beliebig, sondern verlaufen nach bestimmten Mustern, den Normalschwingungen.

Im Folgenden soll daher zunächst gezeigt werden, wie die Muster von der Geometrie des Moleküls bestimmt werden. Im Anschluss werden die theoretischen Grundlagen der Ramanspektroskopie dargelegt, die eine Methode zur Bestimmung der Energie der Normalschwingungen ist. Die Diskussion der Resonanz-Ramanspektroskopie erklärt dann die Unterschiede der Methode im Vergleich zur klassischen Ramanspektroskopie und führt zu der Idee, mit Hilfe dieser Methode Moleküle in geringer Konzentration zu detektieren.

Verständlicherweise können im Rahmen dieser Arbeit nur die grundlegenden Konzepte der Theorien dargestellt werden, deren Weiterentwicklung bis heute Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte ist. Mit den hier dargestellten Grundlagen soll jedoch ein grundlegender Einblick in die Konzepte dieser Theorien gegeben werden.

2.2.1 *Schwingungen eines Moleküls*

Jeder beliebige Körper kann sich in den drei Raumrichtungen bewegen. Die vollständige Beschreibung der Bewegung des Teilchens im Raum erfordert daher die Bestimmung von drei Bewegungsgleichungen. Für zwei Körper sind es entsprechend derer sechs und allgemein sind für N Körper stets $3N$ Gleichungen zur vollständigen Bestimmung notwendig. Daran ändert sich nichts, wenn die Bewegungen der einzelnen Körper nicht unabhängig, sondern durch anziehende Potentiale miteinander gekoppelt sind. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Kopplung durch Gravitation, wie bei einem Planetensystem oder durch chemische Bindungen erfolgt, die Atome in einem Molekül zusammenhalten. Allerdings zwingen die Potentialkräfte die Bewegungen der Körper in charakteristische Formen, wenn das System einen Gleichgewichtszustand erreicht. Es ist daher zweckmäßig, nicht die Bewegungen jedes Teilchens für sich zu beschreiben, sondern allgemein die möglichen Formen der Bewegung zu klassifizieren.

Für ein Molekül sei zunächst die Bewegung des Schwerpunktes betrachtet, der sich im Raum bewegt. Hierfür müssen drei Bewegungsgleichungen bestimmt werden. Zusätzlich kann das Molekül um jede Raumachse rotieren. Wenn es für jede Achse ein Trägheitsmoment besitzt, müssen auch für die Rotation drei Bewegungsgleichungen gelöst werden. Von den $3N$ Bewegungsgleichungen sind nun sechs Gleichungen bestimmt. Die restlichen $3N - 6$ Gleichungen beschreiben jetzt die Bewegungen der Atome relativ zueinander. Diese Bewegungen sind Schwingungsbewegungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Durch die Kräfte der Bindungen und die Masse der Atome sind diese Schwingungen, ähnlich einem Pendel, durch charakteristische Frequenzen gekennzeichnet. Der Frequenzbereich liegt typischerweise im Bereich von $\nu = 10^{12}$ bis $1,5 \cdot 10^{14}$ Hz ($\lambda = 2 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^5$ nm)

Die Bestimmung dieser Schwingungsfrequenzen gibt wichtige Informationen über die Art und die Stärke von Bindungen in einem Molekül. Die Schwingungsspektroskopie kann mit den Methoden der IR und Ramanspektroskopie strukturelle Eigenheiten der Moleküle und deren Veränderung sehr empfindlich nachweisen.

2.2.2 *Die Entdeckung der Ramanstreuung*

Das Phänomen der Ramanstreuung wurde erst relativ spät entdeckt. Im Jahre 1921 beschäftigte sich der indische Physiker C. V. Raman intensiv mit der Untersuchung der Lichtstreuung. Bei der genauen Messung der Streuung von monochromatischem Licht in Flüssigkeiten entdeckte er, dass neben der bekannten Rayleigh-Streuung zusätzlich Lichtanteile anderer Energie auftraten. Der Effekt war jedoch so schwach, dass sie zunächst als Messfehler interpretiert wurden. Zwei Jahre später wurde jedoch von Smekal [45] aufgrund theoretischer Überlegungen ein solcher Effekt vorhergesagt. Die Theorie wurde bis zum Ende des Jahrzehnts von Heisenberg, Kramers [46] und später auch von Dirac weiterentwickelt. Im Jahre 1928 veröffentlichte Raman [47] seine Beobachtungen an Flüssigkeiten und auch die russischen Physiker Landsberg und Mandelstam [48] beobachteten das Phänomen an Kristallen. Das erste zusammenfassende Werk über die Ramanspektroskopie veröffentlichte Kohlrausch im Jahre 1943 [49].

Wie erwähnt ist der Ramaneffekt sehr schwach. Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Moleküle beruht nicht auf Absorption, sondern auf einem inelastischen Streuprozess. Da monochromatische Lichtquellen vor der Erfindung des Lasers nur geringe Leistungen hatten, waren sehr lange Messzeiten an der Tagesordnung. Üblicherweise wurden fotografische Platten als Detektoren verwendet, die nach der Entwicklung das Linienmuster des Ramanspektrums zeigten. Mit der Entwicklung der Laser nahm auch die Ramanspektroskopie eine stürmische Entwicklung und etablierte sich in den siebziger Jahren zu einer Standardmethode, welche die Infrarotspektroskopie in hervorragender Weise ergänzt. Die Entwicklung orts- und zeitauflösender Anwendungen in den achtziger und neunziger Jahren hat nochmals zu einem Boom in der Anwendung der ramanspektroskopischen Methoden geführt.

2.2.3 Klassische Theorie der Ramanstreuung

Nach Smekal [45] kann der Ramaneffekt als inelastischer Stoßprozess zwischen einem Photon und dem Molekül gedeutet werden. Das Photon mit der Energie $E_{\text{ph}} = h \nu_0$ (Impuls $P = E_{\text{ph}} / c$) trifft auf das Molekül, welches die Energie E_0 und die Geschwindigkeit v_0 besitzt. Die Gesamtenergie der Moleküls ist $E_M = E_0 + \frac{1}{2} m v_0^2$.

Für den Stoßprozess zwischen Molekül und Photon gelten die Bedingungen der Energie- und Impulserhaltung, also

$$h \nu_0 + E_0 + \frac{1}{2} m v_0^2 = h \nu_1 + E_1 + \frac{1}{2} m v_1^2$$

$$\frac{h}{c} \nu_0 + m v_0 = \frac{h}{c} \nu_1 + m v_1$$

Für die Energiedifferenz des Lichtes gilt folglich:

$$h (\nu_0 - \nu_1) = E_1 - E_0 + \frac{1}{2} m (v_1^2 - v_0^2)$$

$$h (\nu_0 - \nu_1) = c m (v_1 - v_0)$$

Es ergibt sich, dass die Geschwindigkeitsänderung beim Streuprozess zu vernachlässigen ist, somit gilt $v_1 = v_0$ und weiter:

$$h (\nu_0 - \nu_1) = E_1 - E_0$$

Man kann drei Fälle der Streuung unterscheiden:

a) $E_1 = E_0$, d.h. $\Delta\nu = 0$: Rayleigh – Streuung. In diesem Fall handelt es sich um einen elastischen Stoß, bei dem sich die Energie von Molekül und Lichtquant nicht verändern.

b) $E_1 > E_0$, d.h. $\Delta\nu > 0$: Stokessche Verschiebung. Das Molekül hat einen Teil der Energie des Lichtquants aufgenommen. Das gestreute Licht hat eine kleinere Frequenz und ist somit rotverschoben.

c) $E_1 < E_0$, d.h. $\Delta\nu < 0$: Anti - Stokessche Verschiebung. Dieser Fall entspricht der Umkehrung des zweiten Falls. Das Molekül gibt einen Teil seiner Energie an das Photon ab, wodurch das gestreute Licht blauverschoben wird.

Diese Deutung des Ramaneffekts erklärt zunächst das Auftreten der Ramanlinien als Folge der inelastischen Streuung. Das Molekül wechselt dabei seinen Schwingungs- oder Rotationszustand. Die Theorie vermag allerdings nicht zu klären, warum der Anteil des inelastisch gestreuten Lichtes nur so außerordentlich gering ist. Hierzu muss die Polarisierbarkeit des Moleküls in Betracht gezogen werden.

Ein Lichtstrahl mit dem elektrischen Feldvektor \vec{E} induziert in einem Molekül einen elektrischen Dipol mit dem Dipolmoment \vec{p} :

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Die Polarisierbarkeit α eines Moleküls hängt von der Position der Atomkerne ab, die wiederum durch die Normalschwingungen bestimmt wird. So gilt

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi \nu t) + \dots$$

Somit folgt für das induzierte Dipolmoment

$$\begin{aligned}
 p(t) &= \boldsymbol{\alpha}(t) E(t) \\
 &\approx E_0 \cos(2\boldsymbol{\pi} \mathbf{v}_0 t) \left[\boldsymbol{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\boldsymbol{\pi} \mathbf{v} t) \right] \\
 &= \boldsymbol{\alpha}_0 E_0 \cos(2\boldsymbol{\pi} \mathbf{v}_0 t) \\
 &\quad + \frac{1}{2} E_0 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\boldsymbol{\pi} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}) t) \\
 &\quad + \frac{1}{2} E_0 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\boldsymbol{\pi} (\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}) t)
 \end{aligned}$$

Das Auftreten der Frequenzverschiebung ist also davon abhängig, wie stark sich die Polarisierbarkeit während einer Normalschwingung ändert. Diese Änderung ist offenbar eine Bedingung für das Auftreten der Ramansignale. Es lässt sich zeigen (siehe Anhang), dass die Wahrscheinlichkeit der Ramanstreuung σ_{Ra} proportional zu dem Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit ist:

$$\sigma_{Ra} \propto \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial q} \right)^2$$

Die vorgestellte klassische Theorie der Ramanstreuung ist zwar sehr anschaulich, doch kann sie einige der beobachteten Phänomene bei den Ramanexperimenten nicht erklären. Die Theorie wurde im Laufe der Zeit mit den Methoden der Quantenmechanik behandelt. Die Ansätze dieser Theorie sind im Anhang erläutert. Sie erlaubt es heutzutage bei Molekülen, die sich im Rahmen der Theorie genügend genau beschreiben lassen, die Form der Ramanspektren recht präzise zu berechnen. Diese Rechnungen können eine große Hilfe bei der Klärung bestimmter Fragestellungen sein. Für die in dieser Arbeit behandelten Moleküle sind Rechnungen dieser Art noch nicht in ausreichender Präzision verfügbar. Dennoch können auch Rechnungen auf niedrigerem Niveau hilfreich sein, wie an späterer Stelle gezeigt werden wird.

2.2.4 *Resonanz - Ramanstreuung*

Eine wichtige Beobachtung ist, dass die Stärke der Ramanstreuung drastisch ansteigt, wenn die Anregung in der Nähe einer Absorptionsbande des Moleküls erfolgt. Dieser Verstärkungseffekt wird als Resonanz - Ramanstreuung bezeichnet. Der Streuquerschnitt der Resonanz-Ramanstreuung kann gegenüber der normalen Ramanstreuung um einen Faktor von über 10^6 vergrößert sein. Somit wird es möglich, auch sehr verdünnte Proben mit Hilfe der Ramanstreuung zu untersuchen. Der normale Ramaneffekt ist in der Regel zu schwach, um verdünnte Proben, wie etwa Lösungen von Farbstoffmolekülen zu untersuchen. Zudem tritt aufgrund der Mengenverhältnisse das Problem auf, dass die Ramansignale des Lösungsmittels viel intensiver sind, als die Ramansignale der gelösten Moleküle. Dies lässt sich mit Hilfe der Resonanz - Ramanstreuung leicht vermeiden, da selektiv nur das Ramanspektrum der gelösten Moleküle durch den Effekt verstärkt wird, wenn die Anregung in der Absorptionsbande dieser Moleküle erfolgt.

Die Resonanz – Ramanstreuung (RR) ist insbesondere seit der Verfügbarkeit von in weiten Bereichen abstimmbaren Laserquellen eine bedeutsame Methode zur Untersuchung stark verdünnter Chromophore in verschiedenen Matrices geworden. Seit einigen Dekaden sind auch zeitaufgelöste Techniken (time-resolved resonance-raman, TRRR, TR³) etabliert.

Die Anregung dicht an der Hauptabsorptionsbande eines Chromophors hat zur Konsequenz, dass sehr viel Energie von der Probe aufgenommen wird. Für Chromophore, bei denen die thermische Deaktivierung dominiert, führt dies zu einer drastischen Erwärmung der Probe, weshalb in aller Regel die Proben stark bewegt und gekühlt werden müssen. Für den Fall, dass die absorbierte Energie in Form von Fluoreszenz abgegeben wird, ist die Resonanz-Ramanstreuung von der Fluoreszenz überlagert. Für Chromophore, die eine hohe Quantenausbeute für die Fluoreszenz aufweisen, ist die Resonanz – Ramanstreuung um einige Größenordnungen schwächer als die Fluoreszenz. Daher erfordert es besondere Maßnahmen, um das Ramanspektrum dieser Chromophore unter Resonanzbedingungen zu detektieren. Eine genaue Analyse der Verhältnisse wird im Kapitel Fünf gegeben.

3 DRITTES KAPITEL

in dem einige Prinzipien der Messung von Licht beschrieben werden. Es werden grundlegende Grenzen für die erreichbare Genauigkeit aufgezeigt und die technischen Möglichkeiten häufig verwendeter Detektorsysteme diskutiert. Schließlich werden Kriterien für die Wahl des geeignetsten Detektors bestimmt.

3.1 Prinzipien der Lichtmessung

Eine grundlegende Voraussetzung bei der Durchführung spektroskopischer Experimente ist die möglichst genaue und reproduzierbare Messung der Menge des Lichtes, die zu einer bestimmten Zeit an einer bestimmten Stelle vorhanden ist. Aus dieser Anforderung leiten sich zwei wichtige Eigenschaften ab, die ein geeigneter Detektor erfüllen muss. Zum einen muss das von ihm erzeugte Signal proportional zur Menge des einfallenden Lichtes sein, zum anderen muss das Signal der zeitlichen Veränderung der Lichtmenge folgen. Von der Nutzung des menschlichen Auges über fotografische Filme bis zur Nutzung verschiedener fotoelektrischer Effekte steht heutzutage eine nahezu unüberschaubare Anzahl an Detektorsystemen zur Verfügung, deren Einsatzmöglichkeiten jeweils auf bestimmte Gegebenheiten optimiert sind. Lichtströme können mit geeigneten Detektoren von wenigen einzelnen Photonen bis zu 10^{18} und mehr Photonen / Sek. quantifiziert werden. Die Auswahl eines geeigneten Detektors für ein Experiment kann die Genauigkeit der Resultate entscheidend beeinflussen. In diesem Kapitel werden daher die Eigenschaften der wichtigsten Detektorsysteme im Bereich der optischen Spektroskopie diskutiert.

3.1.1 Allgemeines

Für das Verständnis der Funktionsweise optischer Detektoren ist es nützlich, das Licht als Strom von Photonen aufzufassen. Die Messung der Lichtmenge entspricht also vereinfacht gesagt einer Zählung der Photonen, die pro Zeitintervall auf die Fläche des Detektors eintreffen. Neben den rein technischen Schwierigkeiten treten zudem bei der Messung polychromatischer Strahlung einige Probleme auf, die mit der unterschiedlichen Energie, d.h. Wellenlänge, der Photonen zusammenhängen. In diesem Fall ist die auf die Fläche A_D des Detektors einfallende Strahlung ein Gemisch aus Anteilen verschiedener Wellenlängen. Das Signal des Detektors lässt keine Rückschlüsse zu, wie viele Photonen welche Energie hatten. Allerdings ist die Größe des Signals in aller Regel von der Wellenlänge abhängig.

Die spektrale Dichte der Strahlungsleistung $P_\lambda(\lambda)$ (Einheit: W / nm) bezeichnet die Menge der Photonen, deren Wellenlänge im Intervall $\{\lambda, \lambda + d\lambda\}$ liegt. Die gesamte Strahlungsleistung P im Wellenlängenbereich λ_1 bis λ_2 entspricht folglich dem Integral:

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (3-1)$$

Das Signal eines Photodetektors S hängt einerseits von der spektralen Verteilung des eingestrahnten Lichtes ab. Zudem beschreibt die spektrale Empfindlichkeit $R(\lambda) = dS / dP_\lambda(\lambda)$ die Signalgröße als Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Das Signal ergibt sich als Integral:

$$S = \int_0^{\infty} P_\lambda(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (3-2)$$

Daher gilt die oft verwendete Proportionalität zwischen der Strahlungsleistung P und dem resultierenden Signal strenggenommen nur für Licht mit konstanter Wellenlängenverteilung. Daher muss im Experiment stets die spektrale Zusammensetzung des Lichtes am Ort des Detektors berücksichtigt werden.

In aller Regel wird nur ein Teil der Fläche A_D des Detektors beleuchtet. Im Falle der meisten Detektoren hat die Größe des beleuchteten Bereichs keinen Einfluss auf die Signalgröße, da nicht die Strahldichte $E = dP / dA$ gemessen werden kann, sondern nur die Strahlleistung P . Insofern ist die oft zu findende Beschreibung des Detektorsignals in der Art $S \propto E A_D$ verwirrend. Korrekt müsste es lauten:

$$S \propto \iint_{A_D} E dA = P \quad (3-3)$$

Die erwähnte Formulierung sollte demnach vermieden werden, da sie keine zusätzliche Information beinhaltet.

3.1.2 Rauschen

Jede physikalische Größe eines realen Systems unterliegt zufälligen Schwankungen, d.h. während eines Zeitintervalls $\Delta t = t_1 - t_0$ verändert sich der Messwert G der betrachteten Größe in nicht vorhersehbarer Weise. Aus der Beobachtung während der Messzeit lässt sich der Mittelwert \bar{G} der Größe und die Varianz σ^2 bestimmen:

$$\begin{aligned} \bar{G} &= \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_1} G(t) dt \\ \sigma^2 &= \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_1} (G(t) - \bar{G})^2 dt \end{aligned} \quad (3-4)$$

Als Maß für das rms- (= *root mean square*) Rauschen ΔG der Größe G gilt die Streuung oder Standardabweichung σ . Oft setzt sich die Größe G als Summe mehrerer Teilgrößen g_i zusammen. In diesem Fall addieren sich die einzelnen Varianzen. Für das Rauschen gilt dann entsprechend:

$$\begin{aligned} \sigma_{tot}^2 &= \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \\ \sigma_{tot} &= \sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n \Delta t} \sum_{i=1}^n \int_0^{\Delta t} (g_i(t) - \bar{g}_i)^2 dt} \end{aligned} \quad (3-5)$$

Bei einer Messung der Größe G ist man in der Regel an dem Mittelwert \bar{G} interessiert. Dieser wird oft auch als DC-Anteil der Größe bezeichnet (DC = direct current = Gleichstrom). Für die meisten physikalischen Observablen gilt, dass der Mittelwert, der sich aus einer unendlich langen Beobachtungszeit ergibt, dem ‚wahren‘ Messwert entspricht. In diesem Fall hat also die Varianz den Grenzwert Null. Solche Größen nennt man ergodisch. Nun ist in der Praxis eine unendlich lange Messzeit nicht zu realisieren und es stellt sich die Frage, wie falsch oder richtig ein bei endlicher Messzeit Δt erhaltener Messwert wohl ist. Dies entspricht der Frage nach der Varianz der Mittelwerte $\bar{G}_{\Delta t}$. Um diese Frage beantworten zu können, müssen einige grundsätzliche Eigenschaften ergodischer Größen betrachtet werden.

Eine fundamentale Aussage der Wiener – Khintchine – Relationen besagt, dass sich die spektrale Dichte $S(f)$ des Rauschanteils aus der Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion $\Gamma(\tau)$ des AC-Anteils $G_{AC}(t) = G(t) - \bar{G}$ ergibt [50, 51]:

$$\Gamma(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{AC}(t) G_{AC}(t + \tau) dt \quad (3-6)$$

$$S(f) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi f\tau} \Gamma(\tau) d\tau$$

Umgekehrt liefert die inverse Fourier-Transformation des Leistungsspektrums die Autokorrelationsfunktion des Rauschens.

$$\Gamma(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi f\tau} S(f) df \quad (3-7)$$

Negative Frequenzen, wie sie in den Gleichungen 3-6 und 3-7 verwendet werden, haben jedoch keine physikalische Bedeutung. Es lässt sich jedoch leicht zeigen [52], dass sowohl die Autokorrelationsfunktion $\Gamma(\tau)$, als auch das Leistungsspektrum $S(f)$ reelle und gerade Funktionen sind. Es gilt also:

$$\begin{aligned}\Gamma(\tau) &= \Gamma(-\tau) = \Gamma^*(\tau) \\ S(f) &= S(-f) = S^*(f)\end{aligned}\tag{3-8}$$

Somit kann das sogenannte einseitige Leistungsspektrum $\Sigma(f)$ definiert werden, für das gilt:

$$\begin{aligned}\Sigma(f) &= S(f) + S(-f) = 2 S(f) \\ \overline{G_{AC}^2} &= \int_0^{\infty} \Sigma(f) df\end{aligned}\tag{3-9}$$

Dieses Leistungsspektrum beschreibt die Stärke der Schwankungen der Messgröße als Funktion der Frequenz. Durch eine Mittelung über das Zeitintervall Δt werden die Schwankungen, deren Periodendauer T deutlich kleiner ist als Δt , nahezu auf Null gemittelt. Würde man also das Leistungsspektrum aller Mittelwerte $\overline{G_{\Delta t}}$ in analoger Weise berechnen, so fände sich, dass das Leistungsspektrum oberhalb der Frequenz $f = 2 \pi / \Delta t$ sehr schnell gegen Null strebt. Aufgrund dieser Betrachtung lässt sich feststellen, dass durch die Bildung des zeitlichen Mittelwertes eine Beschneidung der Bandbreite des Leistungsspektrums erfolgt. Es lässt sich zeigen [51], dass die Bandbreite des Leistungsspektrums der Beziehung $\Delta f = 1 / (2 \Delta t)$ gehorcht.

Aus der inversen Fourier-Transformation der spektralen Dichte des Signals folgt:

$$\Gamma(0) = \int_0^{\infty} 2 e^{i2\pi f 0} S(f) df = 2 \int_0^{\infty} S(f) df\tag{3-10}$$

Für den Wert der Autokorrelationsfunktion bei der Verschiebung $\tau=0$ gilt nach Definition:

$$\Gamma(0) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} G_{AC}(t) G_{AC}(t) dt = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} G_{AC}^2(t) dt \quad (3-11)$$

Wird dieser Wert durch das Messintervall Δt geteilt ergibt sich die Varianz der Größe $\overline{G_{\Delta t}}$:

$$\frac{\Gamma(0)}{\Delta t} = \sigma^2 \left(t_0 - \frac{\Delta t}{2}; t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (3-12)$$

Aus dieser Überlegung folgt, dass mit abnehmender Bandbreite des Leistungsspektrums auch die Varianz der Messgröße abnimmt. Für Größen, deren Leistungsspektrum über alle Frequenzen konstant ist (Weißes Rauschen), ist daher die Varianz direkt proportional zur Bandbreite der Messwerte. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die oft beobachtete Proportionalität vieler Rauschgrößen zu $\sqrt{\Delta f}$.

3.1.2.1 Photonenrauschen

Ist der Erwartungswert für die Zahl pro Zeiteinheit eintreffenden Photonen durch den Wert \bar{n} gegeben, so ist dennoch nicht sichergestellt, dass in allen Zeitintervallen auch tatsächlich dementsprechend viele Photonen den Detektor erreichen. Abgesehen von jeder zusätzlichen technisch bedingten Rauschquelle schwankt die Zahl n der tatsächlich eintreffenden Photonen beträchtlich. Es kann jedoch die Wahrscheinlichkeit $p(n)$ für den Fall berechnet werden, dass im Zeitintervall Δt n Photonen auf die Fläche des Detektors treffen. Diese Wahrscheinlichkeit folgt der Poisson - Statistik [53].

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n! e^{\bar{n}}} \quad (3-13)$$

Die Varianz einer nach Poisson verteilten Zufallsgröße beträgt $\sigma^2 = \bar{n}$. Für das Verhältnis von Mittelwert zu Rauschanteil (DC zu AC) ergibt sich:

$$\frac{\bar{n}}{\sqrt{\sigma^2}} = \frac{\bar{n}}{\sqrt{\bar{n}}} = \sqrt{\bar{n}} \quad (3-14)$$

Für eine inkohärente Strahlungsquelle, wie beispielsweise ein Schwarzkörper-Strahler, ist streng betrachtet nicht die Poisson - Statistik, sondern die Bose – Einstein - Statistik anzuwenden. Für die Varianz ergibt sich dann der folgende Ausdruck

$$\sigma^2 = \bar{n} \frac{e^{h\nu/kT}}{\underbrace{e^{h\nu/kT} - 1}_{\text{Bosonen-Faktor}}} \quad (3-15)$$

Für Frequenzen im Bereich des sichtbaren Lichtes und bei Raumtemperatur hat der Bosonen - Faktor allerdings den Wert Eins. Daher kann in diesen Fällen das Resultat der Poisson – Statistik gemäß Gleichung 3-14 verwendet werden.

3.1.2.2 Schrot - Rauschen

Das Schrot - Rauschen (engl. Shot-Noise) bezeichnet analog zum Photonenrauschen die Fluktuation im Fluss der Ladungsträger aufgrund der statistischen Natur des Photonenflusses. Auch dieses Phänomen lässt sich daher mit der Poisson – Statistik behandeln. Ein Detektor registrierte den Bruchteil $\eta = \bar{m} / \bar{n}$ aller eintreffenden Photonen. Für den momentanen und mittleren Photostrom $i(t)$ bzw. \bar{i} gilt

$$i(t) = \frac{q_e}{\Delta t} m(t) \quad \bar{i} = \frac{q_e}{\Delta t} \bar{m} \quad (3-16)$$

In der Gleichung bezeichnet q_e die elektrische Ladung des Ladungsträgers (i. A. eines Elektrons) und Δt das Zeitintervall der Messung. Die Zahl der registrierten Photonen ist m .

Aus der Poisson – Statistik folgt, dass die Varianz der detektierten Photonen gerade dem Mittelwert \bar{m} entspricht. Für die Varianz des Stroms ergibt sich folglich:

$$\Delta i_{Shot}^2 = \overline{(i - \bar{i})^2} = \frac{q_e^2}{\Delta t^2} \overline{(m - \bar{m})^2} = \frac{q_e^2}{\Delta t^2} \bar{m} = \frac{q_e}{\Delta t} \bar{i} \quad (3-17)$$

In üblicher Weise lässt sich die Messzeit als Bandbreite der Messung formulieren, woraus letztlich folgt:

$$\Delta i_{Shot} = \sqrt{\frac{q_e}{\Delta t} \bar{i}} = \sqrt{2 q_e \bar{i} \Delta f} \quad (3-18)$$

Es ist wichtig zu betonen, dass das Schrot - Rauschen keine zusätzliche Rauschquelle darstellt, sondern eine Entsprechung des Photonenrauschens für den Fluss der Elektronen im Detektor ist.

Die Größe des Schrot - Rauschens hängt von der Bauart des Detektors ab. Eine allgemeine theoretische Behandlung würde jedoch den Rahmen dieser Betrachtung sprengen. Bei theoretischen Berechnungen wird in der Regel das Schrot - Rauschen in dieser Form nicht als selbstständige Rauschquelle behandelt, sondern in eine allgemeinere Behandlung der Ladungstrennung und Ladungsrekombination eingeschlossen. [53] In diesem Rauschterm werden die Fluktuationen bei der Erzeugung der Ladungsträger in einem Photodetektor zusammengefasst. Er ist abhängig von der mittleren Stromstärke \bar{i} , der mittleren Lebensdauer eines Ladungsträgers τ_c , der Frequenz f der Messung und der Bandbreite Δf . Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta i_{GR} = 2 \bar{i} \sqrt{\frac{\tau_c \Delta f}{N_0 (1 + (2\pi f \tau_c)^2)}} \quad (3-19)$$

N_0 ist die Zahl der freien Ladungsträger in dem Detektor.

Bei einer praktischen Betrachtung wird in aller Regel die Rede vom Begriff des Schrot- oder Quantenrauschens sein.

3.1.2.3 Thermisches (Johnson / Nyquist) Rauschen

Diese Rauschquelle hat ihren Ursprung in der thermischen Energie der bewegten Ladungsträger in einem ohmschen Widerstand. Die statistischen Bewegungen erzeugen einen Stromfluss i_G , der eine gewisse Rauschleistung $W_{\Delta f}(f)$ verursacht. Die Bestimmung dieser Rauschleistung kann erfolgen, indem ein passendes Ersatzschaltbild verwendet wird, welches die elektrischen Eigenschaften des Widerstandes darstellt. Dieses ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

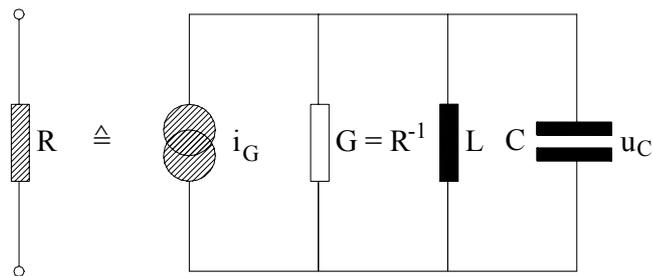


Abb. 3.1: Ersatzschaltbild eines rauschenden Widerstandes. Die Rauschquelle ist jeweils durch Schraffur gekennzeichnet.

Die Stromquelle ist einzige Ursache des Rauschens, alle anderen Bauteile haben ideale Eigenschaften. Für die am Kondensator abfallende Spannung u_C gilt:

$$u_C = \frac{R i_G}{1 + i Q \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (3-20)$$

$$Q = \omega_0 RC$$

Hieraus lässt sich die erzeugte Leistung der Stromquelle berechnen. Es resultiert die folgende Beziehung [54]:

$$W_{\Delta i}(f) = \frac{4 k T}{R} \quad (3-21)$$

Die Frequenzabhängigkeit ist in den relevanten Frequenzbereichen im allgemeinen gleichverteilt. Die Varianz des durch die Temperatur verursachten Stromes berechnet sich somit zu:

$$\Delta i_{Th} = \sqrt{\frac{4 k T \Delta f}{R_i}} \quad (3-22)$$

3.1.2.4 1 / f - Rauschen

Das 1 / f – Rauschen hat seinen Namen aus der Tatsache, dass die Energie sehr stark mit steigender Frequenz f abnimmt. Die Ursachen dieses Rauschphänomens sind noch nicht abschließend verstanden. Eine Ursache scheint in der Güte des ohmschen Kontaktes zu liegen, durch den die Energie dieser Rauschquelle deutlich gesenkt werden kann. Eine empirische Beschreibung des 1 / f – Stroms ist gegeben durch

$$\Delta i_{1/f} = a \sqrt{\frac{i_{DC}^{\alpha} \Delta f}{f^{\beta}}} \quad (3-23)$$

Der Gleichstrom durch den Detektor i_{DC} erhöht das Rauschen. Der Exponent α hat einen typischen Wert von Zwei, während β normalerweise in Bereich von Eins liegt. Die Beschreibung verliert ihre Gültigkeit im Bereich sehr kleiner Messfrequenzen. Es empfiehlt sich, wenn möglich, den Detektor so zu bereiben, dass der konstante Stromfluss durch den Detektor minimiert wird. In diesen Fällen ist das 1 / f – Rauschen vernachlässigbar.

3.1.2.5 **Andere Rauschquellen**

Weitere Rauschquellen im Detektor können etwa durch ungleichmäßige Erwärmung der Detektorfläche, durch mechanische Vibrationen und dadurch verursachte Schwankungen der Kapazität bedingt sein. Weiterhin ist zu beachten, dass sämtliche Rauschquellen auch in den an den Detektor angeschlossenen elektronischen Geräten wie Verstärker, Frequenzfilter etc. auftreten.

Durch die typische Abhängigkeit der Rauschquellen von der Bandbreite der Detektion und der Messfrequenz ist es vorteilhaft in einem Frequenzbereich zu arbeiten, wo das Verhältnis von Signal zu Rauschen optimal ist. Dies kann durch geeignete Modulation des zu messenden Lichtstroms erfolgen.

3.1.3 *Kenngrößen von Detektoren*

Oft steht man vor dem Problem, für ein geplantes optisches Experiment einen möglichst gut geeigneten Detektor auszuwählen. Auch für das Gelingen und die Konzeption der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ist es von großer Wichtigkeit, dass eine optimal angepasste Detektion der optischen Signale erfolgt.

Hierfür wird man in der Regel kaum das Rauschverhalten jedes möglichen Detektors vermessen wollen. Aus diesem Grund geben die Hersteller für jedes Modell bestimmte Kenngrößen an, die das Rauschverhalten in einfacher Weise charakterisieren und die so die Auswahl erleichtern sollen. Allerdings ist bei dem Vergleich die genaue Definition dieser Größen zu beachten, da in einer Kennzahl das gesamte Verhalten eines Bauteils nur unvollständig zusammengefasst werden kann. Die wichtigsten Angaben sollen daher kurz diskutiert werden.

3.1.3.1 Spektrale Empfindlichkeit und Quantenausbeute

Eine zentrale Größe für quantitativ arbeitende Detektoren ist die spektrale Empfindlichkeit $R(\lambda, f)$. Sie gibt an, welcher Strom i von einer bestimmtem Lichtleistung P einer Wellenlänge λ erzeugt wird:

$$R(\lambda, f) = \frac{i}{P(\lambda)} \quad (3-24)$$

In vielen Fällen ändert sich die Stärke des Lichtstroms auf den Detektor während des Experiments mehr oder weniger schnell. Die Detektoren sind nicht in der Lage, diesen Änderungen beliebig schnell zu folgen. Diese Trägheit des Detektors wird oft nicht explizit angegeben. Stattdessen wird oft eine Cut-off Frequenz f_C angegeben. Dieser Wert entspricht der Frequenz eines sinusförmigen Lichtleistungsverlaufs, bei der die Empfindlichkeit des Detektors um 3 dB (auf $1/\sqrt{2}$) von dem Wert einer gegebenen Frequenz f (z.B.: 100 kHz) abgefallen ist. Alternativ findet man auch Angaben über die Anstiegszeit des Photostroms τ_R . Für diesen Wert gilt etwa $\tau_T \approx 0,35 / f_C$.

Anstatt der spektralen Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge wird manchmal auch die Empfindlichkeit gegenüber der Schwarzkörperstrahlung der Temperatur T angegeben.

Eine der Empfindlichkeit sehr ähnliche Größe ist die Quantenausbeute. Sie beschreibt das Verhältnis von erzeugten Ladungsträgern pro Photon, das auf die Detektorfläche trifft. Sie errechnet sich aus der spektralen Empfindlichkeit nach:

$$\eta = R(\lambda, f) \frac{h c}{q_e \lambda} \approx 125 \frac{R(\lambda, f)}{\lambda} \frac{nm W}{A} \quad (3-25)$$

3.1.3.2 NEP – Noise equivalent power

Der NEP - Wert P_{NEP} eines Detektors gibt an, bei welcher eingestrahlenen Lichtleistung das Verhältnis von Signal zu Rauschen gerade den Wert Eins annimmt. Somit gilt:

$$\frac{i}{\Delta i} = 1 = \frac{R(\lambda, f) P_{NEP}}{\Delta i} \quad (3-26)$$
$$P_{NEP} = \frac{\Delta i}{R(\lambda, f)}$$

Da die spektrale Verteilung des Rauschens proportional zur Wurzel der Detektionsbandbreite Δf ist, wird oft das Verhältnis $P_{NEP}/\sqrt{\Delta f}$ als NEP - Wert angegeben. Dies ist an der Einheit $W / Hz^{1/2}$ zu erkennen. Da der NEP - Wert häufig auch in charakteristischer Weise von der Fläche A_D des Detektors abhängt, ist es gelegentlich sinnvoll, die Größe $P_{NEP}/\sqrt{\Delta f A_d}$ zu betrachten.

Der NEP – Wert (manchmal auch als ENI = *equivalent noise input* bezeichnet) beschreibt also das Verhalten des Detektors bei geringen Bestrahlungsleistungen und kann daher als Charakterisierung des Dunkelrauschens des Detektors aufgefasst werden.

3.1.3.3 Signal-zu-Rausch Verhältnis

Nach der Diskussion der Rauschquellen, die zu einer Beeinträchtigung der Signalqualität führen, muss nun geklärt werden, unter welchen Voraussetzungen eine erfolgversprechende Messung möglich ist. Die entscheidende Größe ist dabei das Verhältnis von Messsignal i_{ph} zum Rauschanteil Δi im Signal SNR (signal-to-noise ratio). Das gesamte Signal setzt sich dabei zusammen aus Rauschanteil Δi und eigentlichem Messsignal:

$$SNR = \frac{i_{ph}}{\Delta i} \quad (3-27)$$

Für eine klare Trennung zwischen Messsignal und Rauschen sollte das Signal etwa fünfmal größer sein, als der rms - Wert der Rauschamplitude ($SNR = 5$). In aller Regel wird allerdings als unteres Limit für die Messbarkeit ein SNR von Eins gefordert.

Mit der Definition des NEP - Wertes folgt als Kriterium für die Messbarkeit eines Signals:

$$i_{ph} = R(\lambda, f) P_{NEP} \quad (3-28)$$

Diese Signalgröße erlaubt jedoch allenfalls eine ja / nein Unterscheidung in dem Sinne: Ist das Signal vorhanden oder nicht. Eine quantifizierbare Unterscheidung zwischen verschiedenen Signalgrößen ist erst dann möglich, wenn eine bessere Auflösung des Signals möglich ist. Das Auflösungsvermögen ist gegeben durch den kleinsten Signalunterschied Δi den zwei Signale i_1 und i_2 haben können, um noch voneinander unterschieden werden zu können. Für die Auflösung R gilt dann:

$$R = \frac{\bar{i}}{\Delta i} \quad \bar{i} = \frac{i_1 + i_2}{2} \quad (3-29)$$

Offensichtlich kann ein Signal nur von einem zweiten unterschieden werden, wenn der Unterschied mindestens so groß ist, wie der Rauschanteil des Signals. Es gilt also

$$R = \frac{\bar{i}}{\Delta i} = SNR \quad (3-30)$$

Für viele Fragestellungen ist die Genauigkeit einer Messung von Bedeutung. Sie entspricht dem Kehrwert der Auflösung. Für einen Detektor, dessen Rauscheigenschaften im wesentlichen durch das Dunkelrauschen und das Schrot - Rauschen definiert sind ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{1}{SNR} = \frac{\Delta i}{i} = \sqrt{\left(\frac{P_{NEP}}{P}\right)^2 + \frac{2}{P} \frac{h c}{\eta \lambda} \Delta f} \quad (3-31)$$

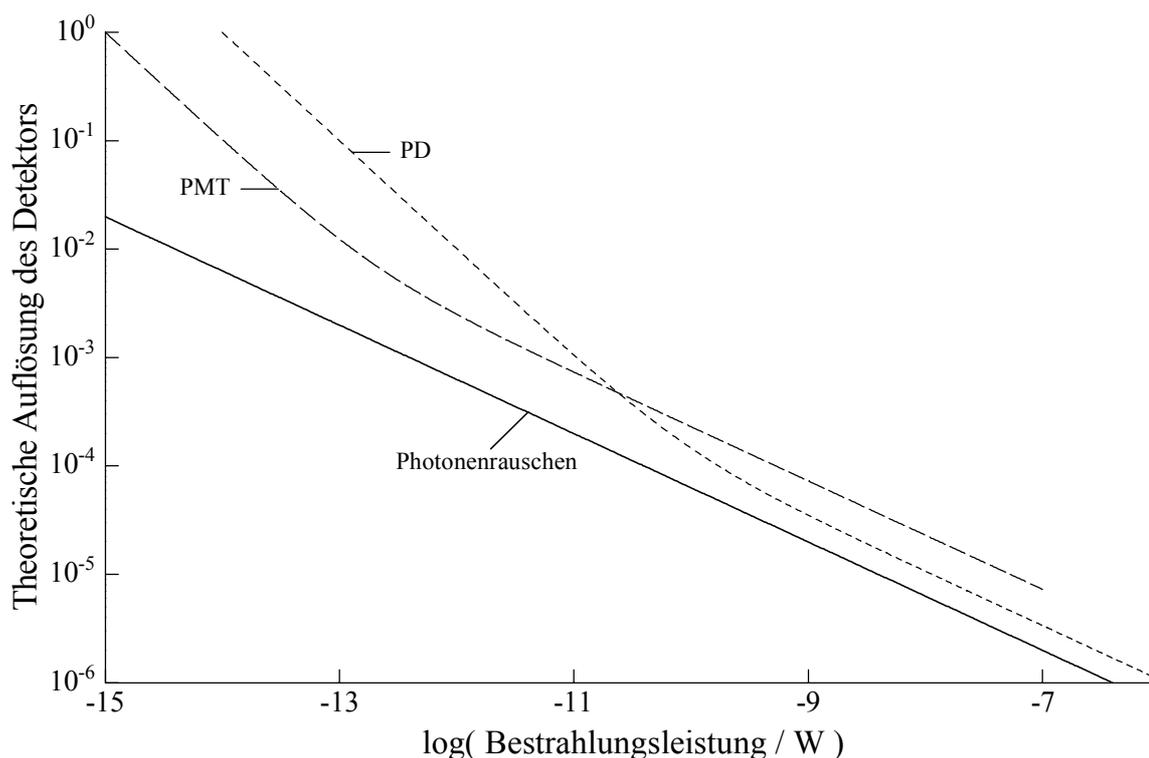


Abb. 3. 2: *Theoretischer Verlauf des erreichbaren Auflösungsvermögens typischer Detektorsysteme als Funktion der Bestrahlungsleistung. (Es wurde eine monochromatische Lichtquelle mit einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$ angenommen)*

In der Abbildung 3.2 ist der Verlauf der erreichbaren Auflösung mit steigender Lichtleistung für zwei typische Detektoren dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Genauigkeit der Messung verbessert mit zunehmender Lichtleistung, die auf den Detektor eingestrahlt wird. Dabei wird die Steigung der Kurve recht bald durch den linearen Summanden in dem Wurzelausdruck begrenzt. Dies ist der Bereich, ab dem die Kurven in dem Diagramm einen linearen Verlauf zeigen. Die Eigenschaften des Detektors sind in diesem Falle dadurch gekennzeichnet, dass die Auflösung durch das Quantenrauschen begrenzt ist. Unter diesen Bestrahlungsleistungen arbeitet der Detektor quantenlimitiert und die restlichen Rauschterme verlieren ihre Bedeutung. Für die Auswahl eines Detektors sollte es von ausschlaggebender Bedeutung sein, ob er unter den zu erwartenden Bedingungen einen quantenlimitierten Zustand erreicht.

3.2 Eigenschaften häufig verwendeter Detektoren

3.2.1 Der Photomultiplier

Der Aufbau eines Photomultipliers ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt. In einer Vakuumröhre trifft das Licht auf eine Fotokathode. Photonen, deren Energie $h \nu$ größer ist als die Austrittsarbeit E_0 der Kathode bewirken aufgrund des Photoeffekts, dass Elektronen aus dem Material in das Vakuum austreten. Durch einen elektrischen Feldgradienten werden sie auf eine Dynode beschleunigt. Beim Aufprall setzen die beschleunigten Elektronen aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie eine größere Zahl an Elektronen frei, die erneut entlang dem elektrischen Feldgradienten auf eine weitere Dynode beschleunigt werden. In einer kaskadenartigen Anordnung wird der Elektronenstrom von Stufe zu Stufe verstärkt, bis er schließlich in der letzten Stufe auf die Anode trifft und als Signalstrom an ein Messgerät weitergeleitet wird.

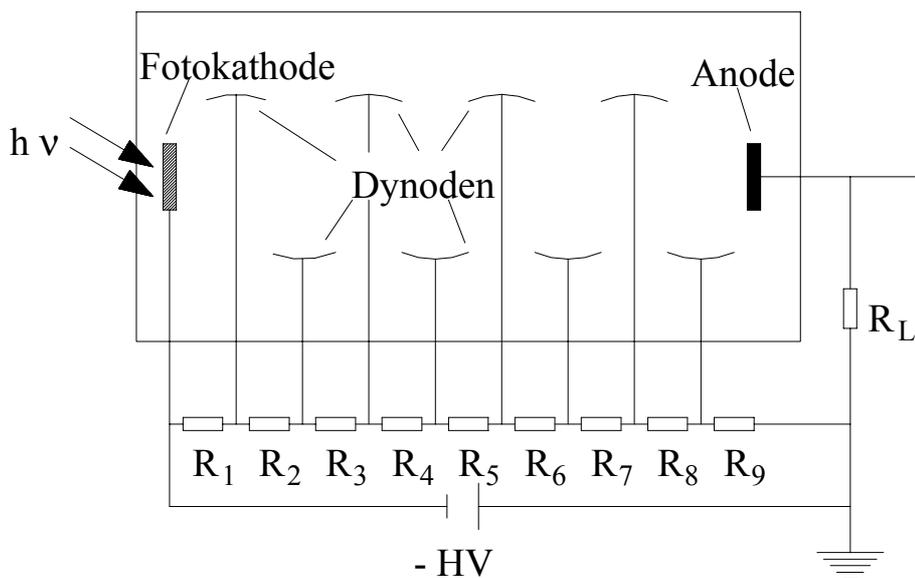


Abb. 3. 3: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers.

Der an der Fotokathode erzeugte Strom i_K hat eine Stärke von

$$i_K = q_e \eta P \frac{\lambda}{h c} \quad (3-32)$$

Die Quanteneffizienz liegt im Bereich von $\eta = 1$ bis 25% und ist stark abhängig von der Wellenlänge. Das Maximum der Effizienz liegt normalerweise im UV bis in den blauen Spektralbereich. Für rotes Licht sind die Kathodenmaterialien dagegen sehr unempfindlich. Eine Quanteneffizienz von 5% bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm bedeutet eine Empfindlichkeit von etwa $R(500 \text{ nm}) = 20 \text{ mA / W}$. Der erzeugte Strom bei einer Bestrahlung von $P = 0,4 \text{ pW}$ (entspricht 10^6 Photonen / Sek.) dieser Wellenlänge hätte eine Stärke von $i_F = 8 \text{ fA}$.

Die Dynodenkaskade arbeitet als sehr rauscharmer Verstärker für diesen Kathodenstrom. Der Spannungsabfall zwischen zwei Dynoden liegt typischerweise im Bereich von $U_{gi} = 20 - 200 \text{ V}$. Die Verstärkung der ersten Stufe g_1 liegt normalerweise im Bereich von Fünf bis 25, während die weiteren Stufen g_n eine Verstärkung im Bereich von typischerweise drei erreichen. Die gesamte Verstärkung berechnet sich nach $G = g_1 g_n^k$ für eine Röhre mit k Dynoden, wobei $g_i = \eta_{SE} q_e U_{gi} / E_D$ die Zahl der pro Dynode erzeugten Sekundärelektronen bezeichnet, die sich wiederum aus der Austrittsarbeit E_D des Dynodenmaterials und der Spannungsstufe U_{gi} berechnet. Die Quantenausbeute η_{SE} gibt die Effizienz der Emission der Sekundärelektronen an. Diese ist bei modernen Dynodenkonstruktionen unabhängig von der Dynodenspannung U_{gi} , so dass sich eine äußerst lineare Verstärkung pro Dynodenstufe ergibt. Die gesamte Hochspannung U_{HV} ergibt sich aus der Summe der einzelnen Stufen.

Die Linearität des Anodenstroms kann bis zu dem 10^8 -fachen des Dunkelstroms gegeben sein. Bei hohen Stromstärken verringert die Raumladung der freien Elektronen die elektrische Feldstärke zwischen den Dynoden. Zusätzlich verändert die coulombsche Abstoßung zwischen den Elektronen ihre Flugrichtung zu stark.

Der Dunkelstrom wird in erster Linie durch thermische Emission von Elektronen aus der Fotokathode, energetische Strahlung (Höhenstrahlung, α - und β -Zerfälle) und durch Isolationslecks verursacht. Die thermische Ionisation ist bei Raumtemperatur der dominierende Effekt. Der entstehende Strom Δi_T kann wie folgt berechnet werden.

$$\Delta i_T = \frac{4\pi m_e q_e k^2}{h^3} A_D T^2 e^{-E_0/kT} \quad (3-33)$$

Durch Kühlung des Photomultipliers kann üblicherweise bei einer Temperatur von $T = -40^\circ\text{C}$ der Anteil der thermischen Emission auf das Niveau der restlichen Quellen gesenkt werden. Bei Raumtemperatur liegt sie bei etwa ein- bis fünftausend $e^-/\text{sek.}$. Bei einer Quantenausbeute von $\eta = 10\%$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$ entspricht das ungefähr einem NEP-Wert von $P_{\text{NEP}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ W} / \text{Hz}^{1/2}$. Durch Kühlung kann dieser Wert auf etwa ein Zehntel gesenkt werden.

Das Rauschen des resultierenden Anodenstroms ergibt sich im wesentlichen aus dem Schrot - Rauschen des Kathodenstroms, das durch die Verstärkung G entsprechend erhöht ist, sowie dem thermischen Rauschen in den Widerständen der Hochspannungsteiler. Es ergibt sich:

$$\Delta i = \sqrt{2 q_e G^2 (i_K + i_{\text{Dark}}) \Delta f + \frac{4 k T}{R_{\text{Eff}}} \Delta f} \quad (3-34)$$

Der effektive Widerstand R_{Eff} darf dabei nicht so groß werden, dass der entstehende Signalstrom an der Anode die Verstärkung durch Absenkung der Spannung erniedrigt, jedoch ist ein möglichst hoher Wert von Vorteil. In der Praxis ist das in der Verstärkung entstehende thermische Rauschen vernachlässigbar klein, so dass übliche Photomultiplier durch das Schrot – Rauschen limitiert sind. Somit wird auch das Verhältnis von Signal zu Rauschen bereits bei der Erzeugung der Photoelektronen an der Kathode bestimmt. Es ergibt sich

$$\frac{\Delta i}{\bar{i}} = \frac{\sqrt{2 q_e G^2 (i_K + i_{\text{Dark}}) \Delta f}}{G i_K} = \frac{\sqrt{2 q_e (i_K + i_{\text{Dark}}) \Delta f}}{i_K} \quad (3-35)$$

Die Photomultiplier sind sehr rauscharme Detektoren, die vorzugsweise bei geringen Lichtintensitäten einzusetzen sind. Die Vorteile des Photomultipliers liegen in seinem recht niedrigen Rauschen und dem großen Messbereich. Insbesondere gekühlte Detektoren ermöglichen die Zählung einzelner Photonen.

Aufgrund der auftretenden Störungen bei hohen Photonenraten ist eine Verwendung in der Regel nur bis zu Lichtleistungen von 10^9 Photonen / Sek. sinnvoll. Aufgrund der Photonenstatistik liegt daher das maximale Verhältnis von Signal zu Rauschen bei $\Delta i / i > \sqrt{\eta i} \approx 10^4$.

3.2.2 Die Photodiode

Die Photodiode ist ein Halbleiterbauteil, in dem ein p-dotiertes Halbleitermaterial mit einem entsprechenden n-dotierten Material in Kontakt gebracht ist. In der Abbildung 3.4 ist ein Schema der Energieniveaus im Bereich der Kontaktzone dargestellt. Die Bandlücke der Materialien liegt typischerweise im nahen Infrarot.

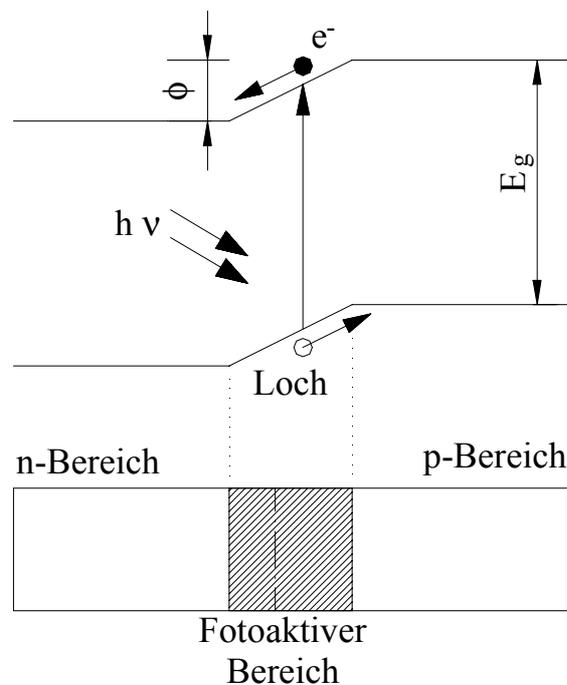


Abb. 3. 4: Prinzip der Ladungstrennung in einer Fotodiode.

Es ist wichtig, dass die Elektronen nur durch optische Anregung in das Leitungsband gelangen können, nicht durch thermische Anregung, wie es bei klassischen Halbleitern zum gewissen Grad der Fall ist. Ist die Energie der Bandlücke durch E_g gegeben, so müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned}
 kT &\ll q_e E_g \\
 hc &\geq \lambda E_g
 \end{aligned}
 \tag{3-36}$$

Die Erfüllung der Temperaturbedingung garantiert, dass genügend Elektronen für die Anregung in das Leitungsband zur Verfügung stehen. Die Potentialdifferenz ϕ zwischen p- und n-dotiertem Bereich erzeugt in der Kontaktzone ein elektrisches Feld, welches die Photoelektronen in den n-dotierten Bereich wandern lässt. Elektron – Loch – Paare, die durch Absorption von Photonen in der p-n-Kontaktzone entstehen, werden daher getrennt. Die positiven Löcher werden hingegen durch Elektronen aus den p-dotierten Bereich aufgefüllt und wandern somit diese Richtung. Eine Rekombination findet somit praktisch nicht statt.

Werden die Elektronen nicht durch einen elektrischen Kontakt abgeleitet, so werden so viele Ladungen akkumuliert, bis das Potentialgefälle ϕ zwischen p- und n-dotiertem Bereich ausgeglichen ist. Werden die Bereiche über einen Widerstand R verbunden, fließt ohne zusätzliche Spannungsquelle ein Photostrom, der proportional zur absorbierten Bestrahlungsleistung ist.

Als typisches Halbleiterbauteil hat auch die Photodiode eine typische Widerstandskennlinie. Das Besondere ist, dass sie in diesem Fall von der absorbierten Lichtleistung abhängt.

Ohne Lichteinwirkung lässt sich die Stromstärke i_{Dark} als Funktion der angelegten Spannung U wie folgt beschreiben:

$$i_{\text{Dark}} = i_0(T) \left(e^{q_e U / k T} - 1 \right) \quad (3-37)$$

Liegt keine äußere Spannung an, so ist der Dunkelstrom $i_{\text{Dark}} = 0$. Der Sperrstrom i_0 , der bei negativer Polung fließt, ist stark temperaturabhängig, da dieser von der Zahl und Diffusionsgeschwindigkeit der Elektron-Loch-Paare definiert wird.

Der durch Absorption erzeugte Photostrom (widerstandsfrei) errechnet sich nach

$$i_{ph} = \eta q_e P \frac{\lambda}{h c} \quad (3-38)$$

Die Linearität zwischen Stromstärke und absorbiertes Leistung ist typischerweise über sieben Größenordnungen und mehr gegeben. Die gesamte Kennlinie berechnet sich aus $i = i_{\text{Dark}} + i_{\text{Ph}}$. Die Quantenausbeute η ist im Vergleich zum Photomultiplier deutlich größer. Sie liegt normalerweise im Bereich von $\eta = 0,6 - 0,8$. Wie an der Photokathode des Photomultipliers sind die resultierenden Ströme recht schwach und müssen in der Regel verstärkt werden, um gemessen werden zu können.

Für die Empfindlichkeit der Photodiode ergibt sich

$$R(\lambda) = \frac{i_{\text{Ph}}}{P} = \eta q_e \frac{\lambda}{h c} \approx 8,08 \cdot 10^{-4} \eta \lambda \frac{\text{A}}{\text{W nm}} \quad (3-39)$$

Dieser theoretische Verlauf der Empfindlichkeit hat natürlich zwei Einschränkungen. Zum einen muss die Wellenlänge der Bedingung aus Gleichung 3-36 genügen, d.h. die Empfindlichkeit endet im langwelligen Spektralbereich. Im kurzwelligen Bereich wird das Licht aufgrund der steigenden Absorption des Materials bereits an der Oberfläche absorbiert und es treffen immer weniger Photonen in der eigentlichen Kontaktzone ein. Die ungewöhnliche Steigerung der Empfindlichkeit mit der Wellenlänge hat seine Ursache in der Tatsache, dass jedes absorbierte Photon mit der gleichen Wahrscheinlichkeit η ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, solange seine Energie ausreichend ist. Die Strahlungsleistung in Watt ist aber umgekehrt proportional zur Wellenlänge, d.h. für ein Watt müssen pro Zeiteinheit doppelt so viele Photonen der Wellenlänge von 700 nm als von 350 nm absorbiert werden. Daher werden auch doppelt so viele Photoelektronen erzeugt.

Die wesentlichen Rauschquellen einer Photodiode sind das thermische Rauschen, das 1 / f –Rauschen und das Quantenrauschen. Für das thermische Rauschen gilt:

$$\Delta i_T = \sqrt{\frac{4 k T}{R_{PD}} \Delta f} \quad (3-40)$$

Der Innenwiderstand der Diode R_{PD} ergibt sich aus der Kennlinie gemäß $R_{PD} = dU / di$ und somit:

$$R_{PD} = i_0 \frac{q_e}{kT} e^{q_e U / kT} \quad (3-41)$$

Hieraus folgt, dass der Widerstand bei einer angelegten Gegenspannung recht klein werden kann, so dass hierdurch das Rauschen deutlich ansteigt. Andererseits kann durch die Gegenspannung der Gleichstromanteil des Photostroms i_{DC} unterdrückt werden. Dies hat den Vorteil, dass im Idealfall das $1/f$ -Rauschen verschwindet. Für den gesamten Rauschanteil Δi des Photostroms ergibt sich:

$$\Delta i = \sqrt{\frac{(2kT)^2}{i_0 q_e} e^{-q_e U / kT} \Delta f + \gamma \frac{i_{DC}^\alpha}{f^\beta} \Delta f + 2q_e i \Delta f} \quad (3-42)$$

Für den NEP-Wert der Diode ergibt sich hieraus folgender Zusammenhang:

$$i = q_e \eta \text{NEP} \frac{\lambda}{hc} = \Delta i \quad (3-43)$$

$$\text{NEP} = \Delta i \frac{hc}{q_e \eta \lambda}$$

Typische NEP – Werte liegen im Bereich von 1 bis 3 fW / $\sqrt{\text{Hz mm}^2}$

Photodioden sind bei optimierter Verstärkungselektronik ausgezeichnete Photosensoren für mittlere bis hohe Bestrahlungsleistungen, d.h. von wenigen pW bis mW. Aus Gleichung 3-43 ergibt sich, dass sich aufgrund ihrer höheren Quantenausbeute mit Photodioden trotz des höheren Dunkelrauschens ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis erreichbar ist, als mit einem Photomultiplier. Voraussetzung ist, dass entsprechende Lichtleistungen gegeben sind.

Es lässt sich aus Gleichung 3-43 ebenfalls ableiten, für welche Lichtleistung zwei unterschiedliche Detektoren gleich gut arbeiten:

$$\frac{\Delta i}{i} = \sqrt{\left(\frac{P_{NEP,1}}{P}\right)^2 + \frac{2}{P} \frac{h c}{\eta_1 \lambda} \Delta f} = \sqrt{\left(\frac{P_{NEP,2}}{P}\right)^2 + \frac{2}{P} \frac{h c}{\eta_2 \lambda} \Delta f} \quad (3-44)$$

$$P = \frac{\lambda}{2 h c \Delta f} \left(\frac{P_{NEP,1}^2 - P_{NEP,2}^2}{\frac{1}{\eta_2} - \frac{1}{\eta_1}} \right)$$

3.2.3 Das CCD

3.2.3.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu den beiden vorher vorgestellten Detektortypen funktioniert die Detektion mit einem CCD auf einem völlig anderen Prinzip. Mit diesem Detektor wird das eintreffende Licht nicht kontinuierlich in ein Spannungs- oder Stromsignal gewandelt, sondern ähnlich einem fotografischen Film über eine Zeitspanne Δt integriert und erst anschließend ausgewertet. Wiederum analog zu einer Fotokamera ist ein Verschluss erforderlich, der während des Auswerteprozesses weiteres Licht vom Detektor fernhält. Trotz dieser umständlich erscheinenden Prozedur bietet ein modernes CCD überragende Qualitäten, die es zum überlegen Detektor für viele Einsatzzwecke machen. Die dritte Analogie zum Film besteht in der zweidimensionalen Ortsauflösung, die mit diesem Detektor realisiert werden kann. Diese Ortsauflösung erlaubt es, tausend und mehr Messpunkte eines Spektrums parallel zu detektieren. Somit ergeben sich trotz des im Vergleich zu Photodiode und Photomultiplier deutlich langsameren Mess- und Auslesevorgangs insgesamt sehr kurze Gesamtmesszeiten für die Aufnahme spektraler Daten.

3.2.3.2 Funktionsprinzip

Die Idee des CCD wurde 1970 von Boyle und Smith vorgestellt [55] und bereits ein Jahr später zum ersten mal in die Praxis umgesetzt [56]. Das Prinzip der Photodetektion ist das Gleiche wie in der Photodiode. Allerdings ist die Verschaltung des p-n-Übergangs nicht als Diode realisiert, sondern als Kondensator. Das bedeutet, dass die erzeugten Ladungen nicht frei abfließen können, sondern in einem kleinen Raumbereich des Detektors gefangen sind. Der Aufbau eines solchen Elementes wird heutzutage üblicherweise als MOS-Kondensator realisiert. (Metall-Oxid-Semiconductor: Metall = Silizium, Oxid = Quarz (SiO_2)). Der schematische Aufbau dieses Elementes ist in Abbildung 3.5 gezeigt:

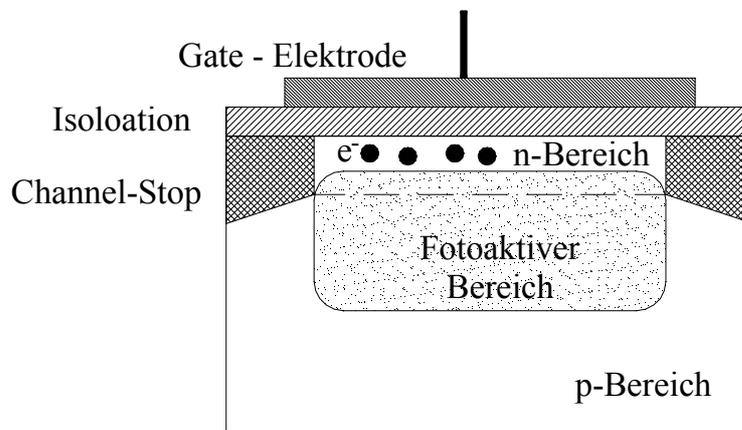


Abb. 3. 5: Schematischer Aufbau eines Pixels in einem CCD.

Auf einem Substrat aus p-dotiertem Silizium ist eine im Vergleich hierzu relativ dünne Schicht (Dicke ca. $1 \mu\text{m}$) n-dotiertes Silizium aufgewachsen. Die n-Si Schicht wird am Rand von einer Schicht hoch dotierten p-Siliziums (Channel - Stop) begrenzt. Die Oberfläche des MOS-Kondensators ist von einer isolierenden Schicht aus Quarz abgedeckt. Auf der Isolationsschicht ist eine Leiterbahn (Gate-Elektrode) aufgebracht, die aus hochdotiertem und daher leitfähigem Silizium besteht. Mit dieser Elektrode kann ein äußeres elektrisches Feld angelegt werden, um die gefangenen Elektronen je nach angelegtem Potential in ihrer unmittelbaren Umgebung zu konzentrieren oder aus diesem Bereich zu entfernen. Die gesamte Konstruktion kann in einem üblichen Halbleiterfertigungsprozess hergestellt werden. Dies bedeutet, dass man die Strukturen sehr klein halten kann und auf einem Chip sehr viele dieser MOS-Kondensatoren nebeneinander untergebracht werden können. Abmessungen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und Chips mit mehr als drei Millionen Pixeln sind heute bereits Standard.

In der p-n-Kontaktzone werden analog zur Photodiode durch Licht generierte Elektronen-Loch-Paare getrennt. Die Elektronen werden zunächst im Bereich der n-Si Schicht festgehalten. Je nach Ort der maximalen Elektronenkonzentration unterscheidet man bei den MOS-Kondensatoren Surface-Channel und Buried-Channel Typen. Letztere haben das Potentialminimum innerhalb der n-dotierten Schicht, während es bei den Surface-Channel Typen direkt an der Oberfläche (zur Isolationsschicht) liegt. Für die Anwendung in einem CCD kommen fast ausschließlich Buried-Channel Typen zum Einsatz, da bei diesen der Dunkelstrom deutlich niedriger ist. Eine wichtige Kenngröße eines CCD ist die Kapazität eines solchen Pixels (Full-Well-Capacity FWC). Bei leistungsfähigen Elementen liegt sie bei einigen hundert bis zu tausend Elektronen / μm^2 . Diese Größe entscheidet über die maximale Signalstärke oder Dynamik des Detektors. Werden mehr Elektronen in einem Pixel erzeugt, kommt es zum Überlaufen in benachbarte Pixel (blooming).

Um die durch Belichtung entstandene Ladung im MOS-Kondensator zu messen, könnte man jedes einzelne Pixel über einen Transistor kurzschließen und die Stärke des abfließenden Stromes messen. Der Nachteil dieser Prozedur liegt auf der Hand, da nicht nur zahlreiche zusätzliche Halbleiterelemente auf der Oberfläche untergebracht werden müssten, sondern insbesondere auch sämtliche Leiterbahnen. Da dies überaus unpraktisch wäre, ist man bei der Konstruktion der CCDs auf ein wesentlich effizienteres Verfahren gekommen, dem Ladungstransfer. Die MOS-Kondensatoren werden nicht als quadratisch abgegrenzte Flächenelemente ausgeführt, sondern durchziehen als parallele Bahnen (Kanäle) den Chip. Diese Bahnen werden im rechten Winkel von den ebenfalls in parallelen Bahnen verlaufenden Gate-Elektroden gekreuzt. Die Oberfläche eines CCD sieht schematisch aus, wie in Abbildung 3.6 gezeigt ist. Ein einzelnes Pixel wird gebildet, indem ein Kanal von drei Gate-Elektroden unterteilt wird, wie in der Abbildung skizziert ist. Die Abgrenzung am Rand jedes Kanals wird durch die Channel-Stop Schichten gewährleistet, die Unterteilung eines Kanals in Pixel wird durch das Potential in den Gate-Elektroden bewerkstelligt. Während der Belichtung ist im gezeigten Beispiel Gate 1 jedes Pixels negativ geladen, während an den Gates 2 und 3 ein positives Potential angelegt ist. Hierdurch werden alle Elektronen im Bereich der Gates 2 und 3 festgehalten und vom Rand des Pixels (Gate 1) entfernt.

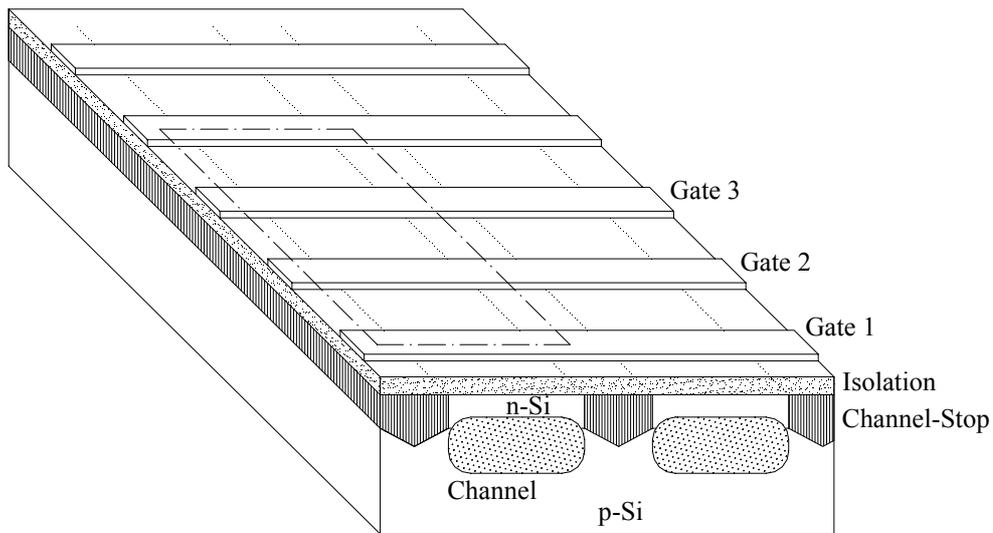


Abb. 3. 6: *Begrenzung eines Pixels durch drei Gate-Elektroden.*

3.2.3.3 Ladungstransport

In der Praxis sind keine Lücken zwischen den Gates, um einen optimalen Verlauf des elektrischen Potentials in dem Channel zu erhalten. Zum Auslesen eines Channels wird im ersten Schritt das Potential an Gate 2 auf Null gesetzt, wodurch die Elektronen sich im Bereich von Gate 3 sammeln. Nun wird Gate 1 des folgenden Pixels auf den Wert von Gate 3 angehoben und Gate 2 abgesenkt. Die Elektronen wandern also in das benachbarte Pixel und befinden sich nun zwischen den Gates 3 und 1. Durch Wiederholen dieser Prozedur werden die Elektronen entlang des Channels transportiert (Charge-Transfer), bis sie alle um ein ganzes Pixel gewandert sind. Das Schema in Abbildung 3.7 verdeutlicht diesen Prozess. Es sind durchaus noch weitere Realisierungen des Transferprozesses in der Anwendung, doch hat sich die beschriebene Dreiphasentechnologie bei CCDs für wissenschaftliche Anwendungen durchgesetzt.

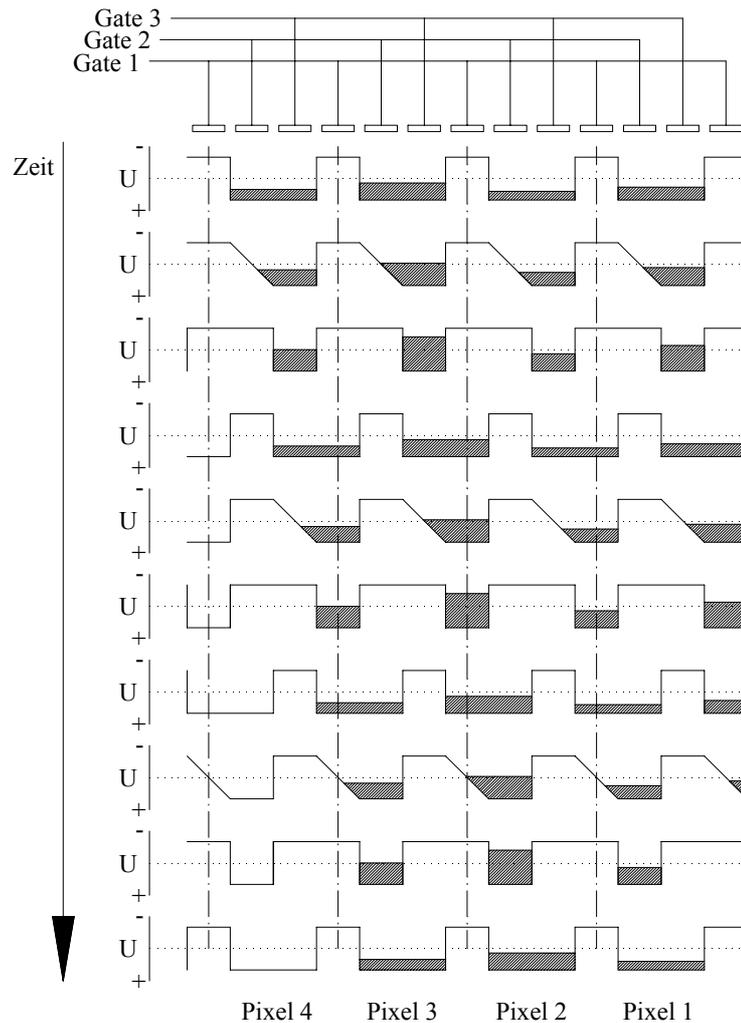


Abb. 3.7: Dreiphasentechnologie zum Ladungstransport im CCD.

Wie in Abbildung 3.7 demonstriert, ist die gesamte Ladung des Pixels n nach $3 \cdot 3$ Phasen komplett in das Pixel $n-1$ gewandert. Eine wichtige Größe beschreibt die Effizienz dieser Ladungsverschiebung. Die Charge Transfer Efficiency (CTE) erreicht Werte von $CTE > 0,99999$. In einer Zeile aus $n = 1000$ Pixeln muss der Ladungstransport n mal wiederholt werden. Der dabei auftretende Verlust berechnet sich nach

$$\frac{\Delta q}{q} = 1 - CTE^n = 1 - [1 - (1 - CTE)]^n \approx n(1 - CTE) \quad (3-45)$$

Mit den gegebenen Werten beträgt der Verlust also etwa 1%.

3.2.3.4 Signalauswertung

Normalerweise besteht ein CCD - Chip aus m parallelen Channels, die je in n Pixel geteilt sind. Am Beginn jedes Channels befindet sich noch ein weiteres Pixel, das serielle Schieberegister (SSR). Dieses besteht aus einem Channel, der senkrecht zu den anderen (also parallel zu den Gates) verläuft und insgesamt in $(m+2)$ Pixel unterteilt ist. Die Kapazität jedes Pixels des SSR ist in der Regel deutlich größer als die eines normalen Pixels. Der Ladungstransport in dem seriellen Schieberegister verläuft in analoger Weise, nur werden die Gates separat zu den restlichen Pixeln und nicht synchron zu diesen geschaltet. Ein Blockschaltbild für ein 4×8 Pixel CCD ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

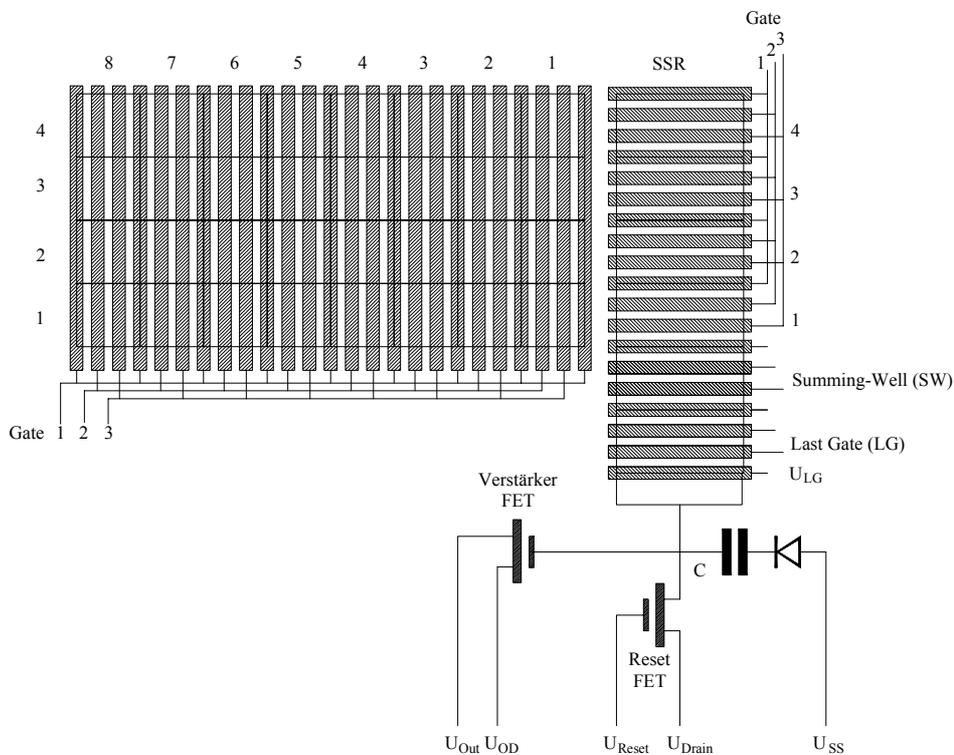


Abb. 3. 8: Schaltschema eines 4×8 Pixel CCD.

Der Auslegevorgang verläuft nach folgendem Prinzip. Nach der Belichtung werden zunächst alle Ladungen der Pixel um ein Element zum vorangehenden Pixel im Channel verschoben. Die Ladungen der jeweils ersten Pixel landen dabei im SSR. Jetzt werden nur die Ladungen im Schieberegister um je ein Pixel verschoben. Die Ladung im ersten Pixel des SSR landet zunächst im sogenannten Summing-Well. Hier können je nach Wunsch die Ladungen der folgenden Pixel akkumuliert werden. Durch eine weitere Verschiebung in das Last-Gate werden die Ladungen dann an die Auswertungs-elektronik weitergeleitet. Das wiederholt sich so lange, bis das SSR leer ist. Nun werden wieder die Ladungen aus den Pixeln verschoben, wobei jetzt die Ladungen der vormals zweiten Pixelreihe in dem SSR landen. Das Prozedere wiederholt sich so lange, bis alle Pixelreihen in das SSR und anschließend in das Last-Gate verschoben worden sind.

Die Ladungen, die im Last-Gate ankommen, werden von einer Verstärkungsschaltung in ein Spannungssignal verstärkt. Zunächst ist die Spannung U_{LG} am Ausgangs-Gate negativ, so dass keine Ladungen das Last-Gate verlassen können. Durch Anlegen einer Spannung U_{Reset} an der Basis des Reset-FET (Feld-Effekt Transistor) wird dieser leitend und am Eingang des Verstärker-FET liegt nun die positive Spannung U_{Drain} . Die Reset-Spannung wird nun wieder abgeschaltet und der Reset-FET sperrt. Durch Anlegen einer positiven Spannung am Ausgang des Last-Gate wandern die dort gespeicherten Ladungen in die Kapazität der Sperrdiode und entladen diese. Hierdurch fällt die Spannung an der Basis des Verstärker-FET, wodurch proportional die Spannung zwischen Basis (U_{OD}) und Emitter (U_{out}) abfällt. Dieser Effekt ist über viele Größenordnungen linear, wenn die Zeitkonstante des Verstärkers ausreichend berücksichtigt wird. Die Spannungsänderung ΔU berechnet sich nach

$$\Delta U = -G \frac{q_e}{C} N = k N \quad (3-46)$$

Der Konversionsfaktor k liegt typischerweise im Bereich von $k = 1 \mu V / e^-$. Da die genaue Spannung an der Basis nach dem Sperren des Reset-FET nicht exakt bestimmt ist, müssen zur absoluten Bestimmung des Spannungsabfalls zwei Messungen durchgeführt werden. Die übliche Technik für Präzisions-CCDs ist das Correlated-Double-Sampling mit einem Dual-Slope-Integrator. (Abbildung 3.9).

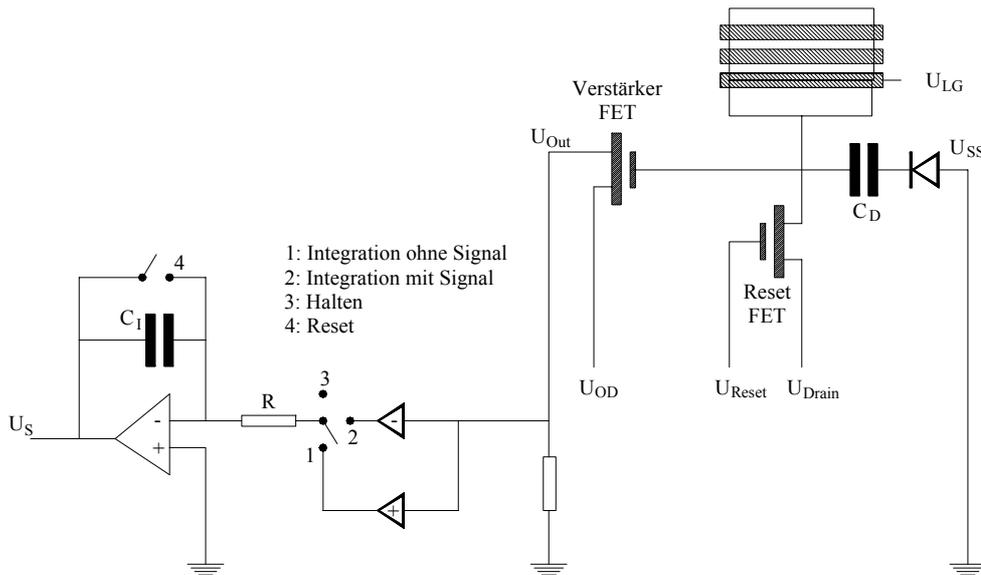


Abb. 3. 9: Messung der Ladung im Last-Gate eines CCD.

Nach dem Beenden des Reset-Vorgangs wird zunächst die Spannung $U_{\text{Out}} = U_x$ integriert, indem die Kapazität C_1 für ein Zeitintervall Δt geladen wird (1). Erst dann wird das Last-Gate geöffnet. Die veränderte Spannung $U'_{\text{Out}} = U_x - \Delta U$ wird negiert und ebenfalls über die Zeit Δt integriert (3). Die resultierende Spannung über dem Kondensator beträgt somit:

$$U_S = U_x - (U_x - \Delta U) = \Delta U \quad (3-47)$$

Auf diese Weise kann das Reset-Rauschen nahezu vollständig eliminiert werden. Der Ausgang U_S liefert daher ein Signal, welches proportional zur Zahl der Ladungen im Last-Gate ist. Dieses Spannungssignal wird in einem Analog-Digital-Wandler (ADC) mit einer Auflösung von meist in der Regel 16 Bit (0-65535) in einen Digitalwert S_{el} gewandelt. Da die FWC normalerweise größer ist als der Maximalwert der Digitalzahl, wird ein Verstärker mit wählbarer Verstärkung V vorgeschaltet. Der Ausgangswert S_{el} entspricht somit

$$S_{el} = \frac{N_{el}}{V} \quad (3-48)$$

Die Ausgabe eines CCD besteht somit aus einer Folge von Digitalwerten $S_{el}(p)$, die jeweils der Zahl der bei der Belichtung entstandenen Ladungen N in dem Pixel entspricht. Die Ladung des Pixels mit den Koordinaten (m', n') wird demnach durch den Wert mit dem Index $p = m(n' - 1) + m'$ repräsentiert.

3.2.3.5 Empfindlichkeit und Rauschen

In analoger Weise zur Photodiode gilt für die Empfindlichkeit eines CCD, dass jedes absorbierte Photon ein Photoelektron generiert. Sofern die Energie des Photons größer ist als die Bandlücke, spielt die Wellenlänge zunächst keine Rolle. Daher ist die Empfindlichkeit im wesentlichen durch die Quantenausbeute η der Absorption gegeben. Diese hängt in erster Linie von der Geometrie der photoaktiven Zone ab und wird zusätzlich durch die Absorption durch darüber angebrachte Strukturen (etwa der Gate-Elektroden) beeinflusst. Besonderen Vorteil haben in diesem Sinne rückseitig beleuchtete (back-iluminated) CCDs, bei denen das Trägermaterial auf eine geringe Restdicke abgetragen ist. Auf diese Weise sind Quantenausbeuten von $\eta_{bi} = 0,7$ bis $0,9$ im sichtbaren Bereich möglich. Ein Nachteil ergibt sich durch den Etalon - Effekt der dünnen Trägerschicht, die eine erhöhte Reflexion im nahen Infrarot durch auftretende Interferenz bewirkt. Dies kann durch Aufbringen von Anti-Reflexions-Beschichtungen im geforderten Spektralbereich unterdrückt werden. Vorderseitig beleuchtete CCDs (front-iluminated) weisen Quantenausbeuten im Bereich von $\eta_{fi} = 0,4$ auf. Die Angaben der Quantenausbeuten beziehen sich dabei auf Raumtemperatur. Bei Kühlung, die zur Senkung des Dunkelstroms für fast alle Anwendungen von Vorteil ist, sinkt dieser Wert deutlich ab. Bei einer Temperatur von -140°C liegt sie typischerweise bei Werten um $\eta_{bi} = 0,6$ bzw. $\eta_{fi} = 0,3$.

Bei der Diskussion der Detektionseigenschaften von CCD-Elementen muss man zunächst zwischen statistischen Fehlern (Rauschen) und Pixeldefekten unterscheiden. Letztere sind reproduzierbare Signalstörungen, die durch Herstellungsdefekte einzelner Pixel verursacht werden. Zu diesen zählen vor allem sogenannte Hot- (oder White) Spots, Dark- (oder Black) Spots, Cluster, Pixel-Traps und Column-Defects.

Die Hot-Spots sind durch einen signifikant höheren Dunkelstrom gekennzeichnet, wodurch sie sich insbesondere bei kleinen Signalen von den umgebenden Pixeln herausheben. Bei großen Signalen fallen sie hingegen weniger auf. Als Dark-Spots bezeichnet man im Gegensatz dazu Pixel mit einer niedrigeren Quantenausbeute, weshalb das von ihnen erzeugte Signal als Ausreißer nach unten in Erscheinung tritt. Sind mehrere solcher Pixeldefekte benachbart, so werden sie als Cluster bezeichnet. Sehr selten sind die sogenannten Pixel-Traps. In diesem Fall ist die CTE eines Pixels unterdurchschnittlich, wodurch ein großer Teil der Ladungen nicht verschoben werden kann. Das Signal aller weiteren Pixel in der betreffenden Spalte ist somit stark verfälscht. Manchmal fällt sogar die gesamte Spalte aus (Column-Defect). Obwohl die Pixelzahl moderner CCDs durchaus mehrere Millionen betragen kann, sollten Pixeldefekte bei dem Einsatz für wissenschaftliche Anwendungen nahezu ausgeschlossen sein. Allenfalls eine begrenzte Anzahl Hot- und Dark-Spots ist tolerierbar. Letztlich führen diese Fehler zu einem Datenverlust, aber nicht zu einer Beeinträchtigung der Signalqualität.

Nicht zu verwechseln mit den Hot-Spots ist die Detektion kosmischer Strahlung (sogenannte cosmic spikes). Diese praktisch nicht abschirmbare hochenergetische Strahlung führt pro Ereignis zu Ladungen von bis zu einigen tausend Elektronen, die sich in der Regel auf ein oder zwei Pixel verteilen. Die mittlere Häufigkeit liegt bei $2 / (\text{cm}^2 \text{ min})$.

Zu den wesentlichen statistischen Fehlerquellen, die das Signal eines Pixels verfälschen, gehören das thermische Rauschen und das Ausleserauschen. Letzteres ergibt sich aus den thermischen Rauschen und den $1/f$ Rauschen der Verstärkungsschaltung. Da das Ausgangssignal des CCDs ein Digitalwert ist, erscheint es sinnvoll, die Magnitude des Rauschens ebenfalls in Einheiten des Ausgangswertes anzugeben.

Wie der Name andeutet, ist das thermische Rauschen ΔI_D sehr stark abhängig von der Temperatur. Aufgrund der geringen Größe eines Pixels ist das Rauschen sehr begrenzt. Bei einer Temperatur von -140°C liegt es im Bereich weniger Elektronen / Stunde. Bei Raumtemperatur kann es allerdings bis zu einigen tausend $e^- / \text{Sekunde}$ betragen. Es gibt Elemente, die für eine vorgesehene Arbeitstemperatur (Peltier-Kühlung) optimiert sind und bereits bei Temperaturen von -60°C Dunkelströme von $\Delta I_D = 2 e^- / \text{Minute}$ erreichen. Am effektivsten ist stets die Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen um -140°C .

Das Ausleserauschen ΔN_A hat seinen Ursprung in der Verstärkung bei dem Auswertungsvorgang. Es tritt somit nur einmalig auf und ist nicht abhängig von der Belichtungsdauer τ_I . Es ist allerdings abhängig von der Temperatur und der Geschwindigkeit des Prozesses. Für die meisten wissenschaftlichen Anwendungen ist eine möglichst hohe Auflösung erwünscht, die nicht durch die Digitalisierung der Messwerte beschränkt werden sollte. Daher werden für diese Zwecke in der Regel A/D-Konverter mit 16 Bit Auflösung verwendet. Diese hochauflösende Konvertierung definiert dann den zeitbegrenzenden Schritt, wodurch die Ausleseraten auf etwa 200 kPixel / Sekunde beschränkt sind (Slow-Scan). Somit sind typische Werte des Ausleserauschens im Bereich vom $\Delta N_A = 5 e^-$.

3.2.3.6 Signal-zu-Rausch Verhältnis

Mit der gegebenen Verstärkung V berechnet sich das Signal S_{el} eines Pixels nach Gleichung 3-48 wie folgt:

$$S_{el} = \frac{\eta P \tau_I}{V} \quad (3-49)$$

Das Schrot- oder Quantenrauschen ΔN_{ph} beträgt folglich

$$\Delta N_{ph} = \frac{\sqrt{\eta P \tau_I}}{V} \quad (3-50)$$

Mit dem Beitrag der anderen Rauschterme ergibt sich für das gesamte Rauschen ΔN :

$$\Delta N = \frac{\sqrt{\Delta N_{ph}^2 + (\Delta i_D \tau_I)^2 + \Delta N_A^2}}{V} \quad (3-51)$$

Die maximale Auflösung des CCD - Signals ergibt sich somit zu

$$\frac{\Delta N}{S_{el}} = \frac{\sqrt{\eta P \tau_I + (\Delta i_D \tau_I)^2 + \Delta N_A^2}}{\eta P \tau_I} \quad (3-52)$$

Diese Gleichung darf nicht fehlinterpretiert werden, denn selbstverständlich kann die Auflösung nicht durch die Wahl entsprechend langer Integrationszeiten beliebig klein werden. Dies ist eine Konsequenz aus der beschränkten Kapazität eines Pixels (FWC).

Es gilt also die Beschränkung $\eta P \tau_1 \leq \text{FWC}$. Somit folgt weiter

$$\frac{\Delta N}{S_{el}} \geq \sqrt{\frac{1}{\text{FWC}} + \left(\frac{\Delta i_D}{\eta P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_A}{\text{FWC}}\right)^2} \approx \sqrt{\frac{1}{\text{FWC}}} \quad (3-53)$$

Durch die vom A/D-Konverter gegebene Signalauflösung von beispielsweise 16 Bit ist der Wert des maximalen Signals S_{Max} auf den Wert 65535 festgelegt. Wenn dieser Wert bei optimaler Anpassung des Vorverstärkers der FWC eines Pixels entspricht, berechnet sich die maximale Genauigkeit bei einem quantenlimitierten Rauschen näherungsweise wie folgt:

$$\frac{\Delta N}{N_{\text{Max}}} = \frac{1}{\sqrt{\text{FWC}}} \approx \frac{1}{600} \quad (3-54)$$

Dies ist für die Messung größerer Lichtintensitäten kein besonders guter Wert. Es lässt sich durch Wiederholung und Mittelung der Messung steigern, wobei die Auflösung mit der Wurzel aus der Anzahl der Messungen gesenkt wird.

Die Vorteile des CCD-Detektors kommen jedoch vor allem bei der Messung sehr geringer Intensitäten zum Vorschein. Bei einer mittleren Lichtleistung von 1 Photon / (Sekunde Pixel) ergibt sich eine Genauigkeit von

$$\frac{\Delta N}{S_{el}} = \sqrt{\frac{1}{\eta P \tau_1} + \left(\frac{\Delta i_D}{\eta P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_A}{\eta P \tau_1}\right)^2} \quad (3-55)$$

Bei einer Quantenausbeute von $\eta = 0,4$, einem Dunkelstrom von $\Delta i_D = 1 \text{ e}^- / \text{Stunde}$ ($= 4,5 \cdot 10^{-23} \text{ A}$) und einem Ausleserauschen $\Delta N_A = 5 \text{ e}^-$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta N}{S_{el}} = \sqrt{\frac{2,5}{\tau_1} + 4,7 \cdot 10^{-7} + \frac{156,25}{\tau_1^2}} \quad (3-56)$$

Fordert man eine Genauigkeit von 5%, so ergibt sich eine Integrationszeit von $\tau_1 \approx 1060$ Sekunden. Diese Messzeit erscheint zwar recht lange, doch treffen in dieser Zeit gerade 1060 Photonen auf das Pixel. Aufgrund des Quantenrauschens ist die Messung auf eine Genauigkeit von ca. 3% limitiert. Somit ist die Messung selbst bei solch kleinen Lichtmengen nahezu durch das Photonengeräusch limitiert. Zudem hat das CCD den Vorteil, dass man simultan ein gesamtes Spektrum aufnimmt, das typischerweise rund 1000 Messpunkte enthält. Würde man das Spektrum mit einem Photomultiplier in der gleichen Messzeit aufnehmen, dürfte die Messzeit pro Datenpunkt nur wenig mehr als eine Sekunde dauern. In diesem Fall trafe gerade ein Photon pro Messpunkt auf den Detektor.

3.2.4 *Fazit*

Aufgrund der Diskussion der Eigenschaften typischer Detektorsysteme kann nun eine Entscheidung getroffen werden, welcher Detektor für eine gegebene Aufgabenstellung geeignet ist. In vielen Fällen ist eine gewünschte Auflösung vorgegeben, die zur Detektion eines Messsignals erforderlich ist. Daher ist es in der Regel sinnvoll, die erreichbare Auflösung verschiedener Detektoren zu berechnen und gegeneinander abzuwägen. In Abbildung 3.10 ist die erreichbare Auflösung für typische Vertreter der drei vorgestellten Systeme Photomultiplier (PMT), Photodiode (PD) und CCD als Funktion der eingestrahnten Lichtleistung dargestellt.

Die zur Berechnung der Daten verwendeten Werte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1 Kenngrößen typischer Detektorsysteme

	Größe	Einheit	Wert
Wellenlänge	λ	nm	500
Bandbreite	Δf	Hz	1
Quantenausbeute PMT	η_{PMT}	%	15
NEP PMT	$P_{\text{NEP, PMT}}$	W / Hz ^{1/2}	1 · 10 ⁻¹⁵
Quantenausbeute PD	η_{PD}	%	70
NEP PD	$P_{\text{NEP, PD}}$	W / Hz ^{1/2}	1 · 10 ⁻¹⁴
Quantenausbeute CCD	η_{CCD}	%	50
Dunkelstrom CCD	$i_{\text{D, CCD}}$	e ⁻ / h	10
Ausleserausachen CCD	ΔN_{A}	e ⁻	5
Pixelkapazität CCD	FWC	e ⁻	360000

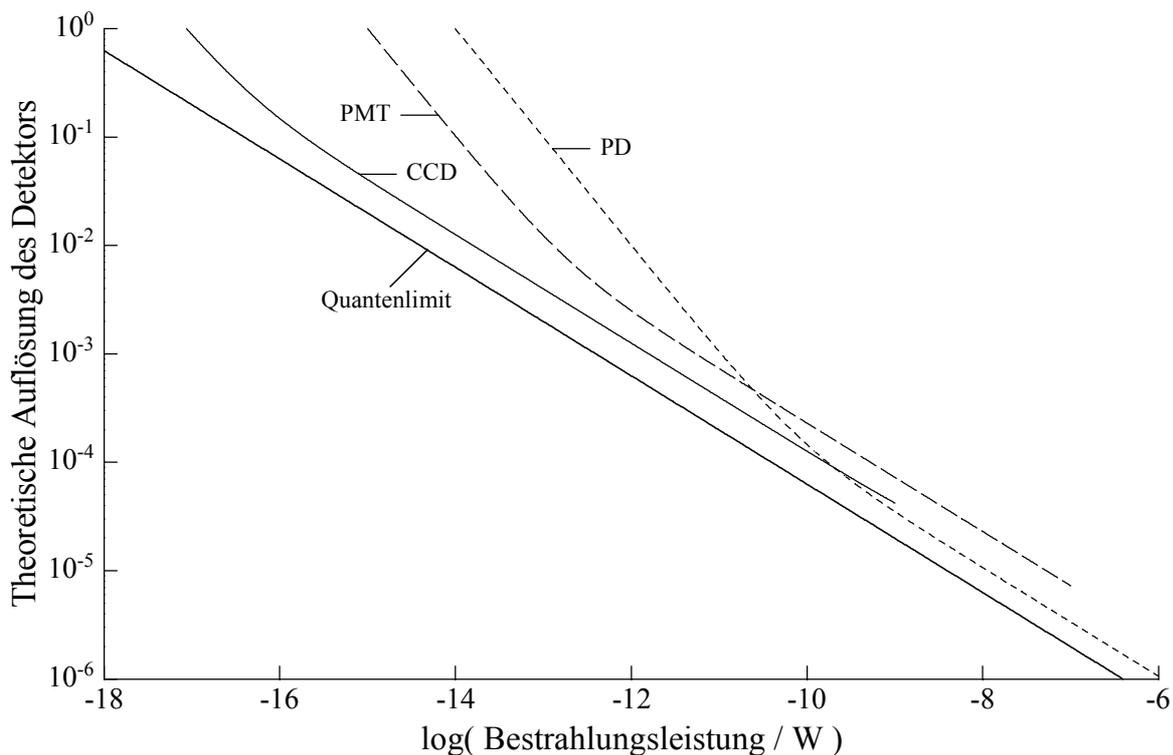


Abb. 3. 10: Theoretischer Verlauf des erreichbaren Auflösungsvermögens der diskutierten Detektorsysteme als Funktion der Bestrahlungsleistung. (Berechnung anhand der Parameter aus Tabelle 3.1).

Die Betrachtung ergibt, dass die Photodiode im Bereich höherer Lichtleistungen (ca. 1 nW) quantenlimitiert arbeitet. Für die Messungen niedriger Leistungen ist das CCD der Detektor der Wahl. Der Photomultiplier arbeitet im Vergleich deutlich schlechter und sollte nur dann eingesetzt werden, wenn ein kontinuierliches Messsignal erforderlich ist. Bis zu Leistungen in der Größenordnung von etwa 10^{-12} W arbeitet dieser Detektor quantenlimitiert. Das CCD hingegen weicht erst bei Leistungen in der Größenordnung von 10^{-16} W von diesem Limit ab.

4 VIERTES KAPITEL

Es werden Experimente mit dem Transientenspektrometer vorgestellt, die zum Ziel haben, die Absorptionseigenschaften der angeregten Farbstoffmoleküle zu bestimmen. Diese Daten sind wichtig für die später geplanten Experimente zur resonanten Ramanstreuung an angeregten Molekülzuständen.

4.1 Die Idee des Transientenspektrometers

Heutige Anwendungen von Farbstoffen nutzen häufig hohe Lichtintensitäten, wie sie beispielsweise durch Fokussieren eines Laserstrahls entstehen. Eine solch hohe Intensität bewirkt, dass in der bestrahlten Probe recht hohe lokale Konzentrationen von angeregten Zuständen erzeugt werden. Bezogen auf die Gesamtkonzentration an Farbstoffmolekülen kann diese leicht im zweistelligen Prozentbereich liegen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Eigenschaften einer derart bestrahlten Probe sich deutlich von einer vergleichbaren aber unbestrahlten Probe unterscheiden. Solche Veränderungen können beispielsweise das Absorptions- oder das Emissionsspektrum betreffen, aber auch die Fluoreszenzrate, die Produktion von reaktiven Singulett - Sauerstoff oder die Rate der Photozerstörung. All diese Eigenschaften lassen sich nur mit genauer Kenntnis der Photophysik und der Photochemie der Probe vorhersagen. Es ist daher von großem praktischen Interesse, möglichst umfassende Daten über diese Eigenschaften von gefärbten Proben zu erhalten.

Das Transientenspektrometer soll es ermöglichen, genaue Daten über die Eigenschaften der transienten Zustände eines Farbstoffes zu erhalten. Dies betrifft einerseits die spektroskopischen Eigenschaften, andererseits aber auch die kinetischen Daten der photophysikalischen und photochemischen Prozesse, die in einer bestrahlten Probe von Bedeutung sind. Da in der Regel mehrere transiente Zustände eines Moleküls von Bedeutung sind, sollen möglichst alle diese Zustände durch die Messung erfasst werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Größen zu dem jeweiligen Zustand. Im Sinne einer möglichst umfassenden Untersuchung ergibt sich der Wunsch nach der Bestimmung verschiedener Messgrößen, mit denen die Zustände charakterisiert werden können.

Es ist bekannt, dass zahlreiche äußere Parameter (etwa Lösungsmittel, Sauerstoffgehalt, Temperatur, pH-Wert etc.) die molekularen Eigenschaften der Transienten beeinflussen. Daher sollen die Proben unter Bedingungen untersucht werden, die der möglichen praktischen Anwendung dieser Farbstoffe möglichst ähnlich sind. Zudem sollte die Möglichkeit bestehen, einzelne Parameter gezielt zu verändern, um mögliche Zusammenhänge zu untersuchen und aufzuklären.

Eine Übersicht verschiedener Methoden der Spektroskopie transienter Zustände gibt Menzel [18]. Das heutzutage am häufigsten eingesetzte Verfahren basiert auf der sogenannten Pump- und Probe-Technik. Hierbei wird die Probe mit einem kurzen und intensiven Laserpuls angeregt (Pumpen). Kurze Zeit später wird die Transmission der Probe mit einem zweiten Puls gemessen (Probe). Die Zeitspanne zwischen Pump- und Probe-Puls ist in weiten Bereichen einstellbar. Die Zeitauflösung, die heute erreicht werden kann, liegt im Bereich einiger Femtosekunden, eine Leistung, die im Jahr 1999 mit dem Nobelpreis an Zewail [57] honoriert worden ist. So bewundernswert diese Erfolge sind, so kann nicht verschwiegen werden, dass die Präzision der Messungen insbesondere bei Reaktionen mit geringen Ausbeuten nicht befriedigen kann. So schwanken die mit diesen Verfahren bestimmten Ratenkonstanten und Extinktionskoeffizienten in weiten Grenzen, was die Vergleichbarkeit und letztlich auch die Nützlichkeit der Resultate deutlich einschränkt.

Ein aussichtsreicher Weg, um die genannten Anforderungen an das Transientenspektrometer zu realisieren wäre gegeben, wenn es gelingt, die einzelnen molekularen Zustände räumlich voneinander zu trennen und jeweils einzeln in einer Art Mikroskop zu untersuchen. Dieser Ansatz wurde von Thiel und Mitarbeitern [11, 34, 36, 37, 39] verfolgt und zu einem Messverfahren mit hoher Genauigkeit entwickelt. Zunächst soll an dieser Stelle kurz auf das Prinzip des Verfahrens eingegangen werden, bevor Messungen an den für diese Arbeit relevanten Farbstoffmolekülen vorgestellt werden.

4.1.1 *Trennung der Molekülzustände*

Im Folgenden wird gezeigt, wie das Wissen über die allgemeinen Eigenschaften der einzelnen energetischen Zustände eines Farbstoffmoleküls angewendet werden kann, um diese in einer Probe räumlich voneinander zu trennen. Das Prinzip wurde in der Literatur schon einige Male beschrieben [34] und im Detail bei Gregor dargestellt [58]. Dennoch sollen die Grundzüge an dieser Stelle noch einmal dargelegt werden, um an späterer Stelle auf einige spezielle Aspekte eingehen zu können.

Wie bereits diskutiert wurde, unterscheiden sich die energetischen Zustände eines Moleküls nicht nur in den spektroskopischen Eigenschaften, sondern vor allem in ihrer Lebensdauer. Will man die Zustände räumlich voneinander trennen, liegt es nahe nach einem Mechanismus zu suchen, der räumliche und zeitliche Koordinaten miteinander in eine eindeutige Relation setzt. Der einfachste Mechanismus ist die geradlinige Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit v . Bewegen sich alle Moleküle mit dieser Geschwindigkeit, so folgt, dass jedes Molekül für die Strecke Δx die Zeit $\Delta t = \Delta x / v$ benötigt. Nun hängt es von der Lebensdauer eines Zustandes ab, ob er am Ende der Strecke noch „lebt“, oder in einen anderen Zustand gewechselt ist.

Mit diesem Prinzip sollte es möglich sein Zustände zu trennen, sofern ihre Lebensdauer hinreichend unterschiedlich ist. Im Folgenden soll daher im Detail auf die Realisierung im Transientenspektrometer eingegangen werden.

4.1.1.1 Die Probe

Das Prinzip beruht darauf, dass sich alle Moleküle in der Probe mit derselben Geschwindigkeit bewegen. Für flüssige Proben kann dies im wesentlichen durch zwei Verfahren erreicht werden. Das Erste funktioniert ähnlich einer Spritze. Presst man eine Flüssigkeit mit hohem Druck durch eine Düse, so entsteht ein feiner Flüssigkeitsstrahl. In aller Regel ist die Form des Strahlprofils durch die Oberflächenspannung bestimmt, die bewirkt, dass die Oberfläche minimiert wird und die Flüssigkeit daher zu Tropfen abschnürt. Verwendet man Lösungen genügend hoher Viskosität, so benötigt dieser Prozess eine gewisse Zeit. So gelingt es mit speziellen Düsenquerschnitten den entstehenden Strahl derart zu formen, dass eine Zone entsteht in der die Lösung mit gleichmäßiger Geschwindigkeit fließt und zudem planparallele Oberflächen hat.

In der Praxis werden die in einem viskosen Lösungsmittel (z.B.: 1,2-Dihydroxyethan = Ethylenglykol) gelösten Moleküle mit einer Pumpe durch eine spezielle Düse gepresst. Aufgrund seiner guten optischen Eigenschaften wird der entstehende Jet vor allem in kontinuierlichen Farbstofflasern seit langem verwendet. Die Farbstoffmoleküle haben eine Geschwindigkeit von ca. 12 m/s. Die üblicherweise luftgesättigte Lösung kann durch Einleiten des gewünschten Gases z.B. O₂ oder N₂, ebenso wie durch Zugabe von Chemikalien zusätzlich modifiziert werden. Auf diese Weise kann der Einfluss von Lösungsgenossen auf die Reaktivität der angeregten Zustände untersucht werden. Das System benötigt ein Flüssigkeitsvolumen von mindestens etwa 80 ml, welches über einen Thermostaten auf einer Temperatur von üblicherweise unter 20 °C gehalten wird. Die Dicke des in den vorgestellten Experimenten verwendeten Jets beträgt ziemlich genau $d = 0,1$ mm. Um eine effektive Anregung zu gewährleisten, sollte die Extinktion bei der Anregungswellenlänge etwa $E = 0,5$ bis 1 betragen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Rhodamin - Farbstoffe bedeutet dies eine Konzentration von etwa 1 mmol / l.

Das zweite Verfahren basiert auf einem sehr viel einfacheren Prinzip, ist aber technisch aufwendiger. Man nutzt hier eine Rotationsküvette, wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Die Küvette ist eine Scheibe aus Quarz, die in der Mitte eine Fassung für einen Motorantrieb besitzt. In den Scheibenkörper sind konzentrisch zur Mitte zwei ringförmige Kanäle eingearbeitet, die mit der zu untersuchenden Lösung befüllt werden können. Die Kanäle haben eine Höhe von $d = 0,200$ mm und ein Volumen von ca. einem halben Milliliter. Wird die Küvette mit Hilfe des Motors in Rotation versetzt, kreist auch die Farbstofflösung um die Drehachse der Scheibe. Für kleine Abschnitte auf dem Umfang der Kreisbahn kann die tangentielle Bewegung als hinreichend linear betrachtet werden.

Man betrachte eine Probe wie sie in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Sie wird von zwei planparallelen Flächen begrenzt, die in der x-y-Ebene liegen. Die Ausdehnung in x und y Richtung sei hinreichend groß. Die gesamte Probe bewege sich mit der konstanten Geschwindigkeit v entlang der x-Koordinate. Ein Laserstrahl, der sich entlang der z-Achse ausbreitet, trifft auf die Probe. Der Punkt, wo der Strahl auf die Probe trifft, wird als Ursprung des Koordinatensystems gewählt.

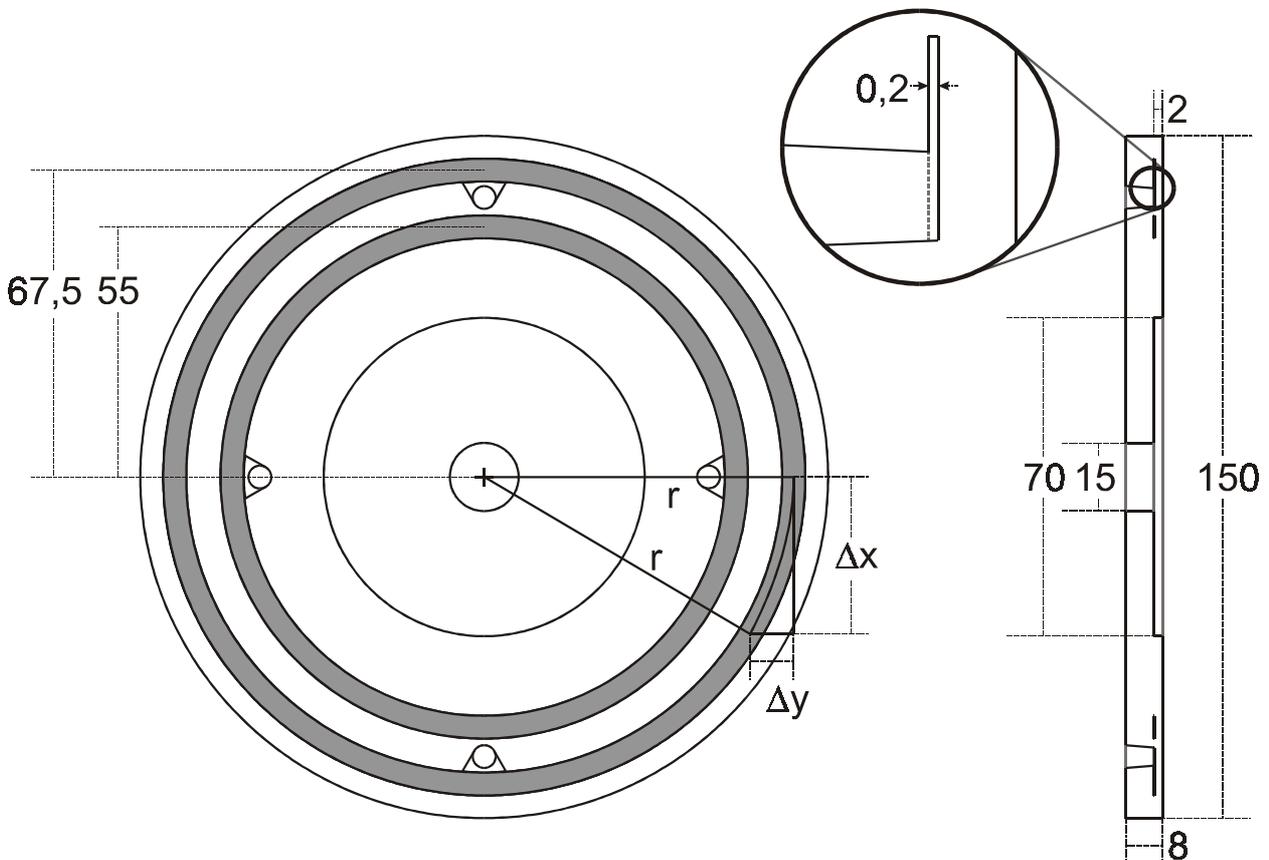


Abb. 4. 1: *Schema der Rotationsküvette zur Bewegung der Probelösung.*

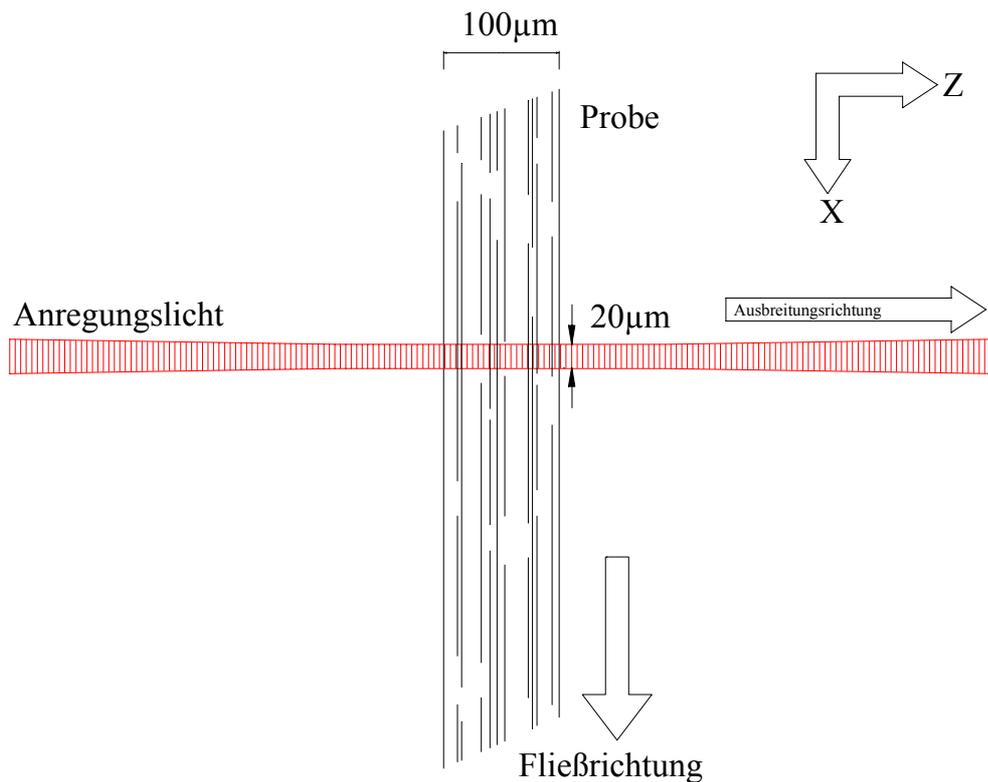


Abb. 4. 2: Verlauf des Anregungsstrahls durch die bewegte Probe.

Das Intensitätsprofil $I(x, y, z)$ des Laserstrahls entspreche den üblichen Gegebenheiten für gaußsche Strahlen. Dies ist eine Gaußverteilung mit dem Radius a , die rotationssymmetrisch um die Ausbreitungsrichtung, also der z -Achse ist. Somit lässt es sich mathematisch wie folgt formulieren:

$$I(x, y, z) = I_0(z) \frac{1}{\pi a^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) \quad (4-1)$$

Da die Probe Photonen des Laserstrahls absorbiert, nimmt die Intensität in Ausbreitungsrichtung z stetig ab. Der Anteil der Intensität, der bis zum Punkt z' auf der z -Achse noch nicht absorbiert worden ist, wird durch die Transmission $T(z')$ beschrieben. Es gilt somit:

$$I_0(z') = I_0 T(z') \quad (4-2)$$

Die absorbierten Photonen bewirken selbstverständlich nichts anderes, als die Farbstoffmoleküle in angeregte Zustände zu überführen. Für den Fall, dass sich die Photophysik der Farbstoffmoleküle gemäß den Ausführungen in Kapitel drei verhält, kann die durch die kontinuierliche Anregung der Probe erzielte Verteilung der angeregten Zustände in der Probe berechnet werden.

Die Verteilung des ersten angeregten Singulettzustandes entspricht dem Intensitätsprofil des Anregungsstrahls. Der Grund ist, dass die Lebensdauer τ_1 dieses Zustandes zu klein ist, um die Verteilung durch die Bewegung der Probe zu beeinflussen. Es gilt:

$$c_1(x, y, z) = k_1 10^{(-\epsilon_0 c_0 z)} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) \quad (4-3)$$

$$k_1 = \frac{\ln(10)}{N_A} \frac{I_0}{\pi a^2} \tau_1 \epsilon_0 c_0$$

Die Bedeutung der Formelzeichen ist in Tabelle 4.1 erläutert. Die Verteilung der Moleküle im Triplettzustand wird aufgrund der langen Lebensdauer τ_T deutlich durch die Bewegung der Probe beeinflusst. Nach [58] ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c_T(x, y, z) = k_2 (1 + \operatorname{erf}(k_3)) 10^{(-\epsilon_0 c_0 z)} \exp\left(-\frac{x}{\tau_T v} - \frac{y^2}{a^2}\right)$$

$$k_2 = k_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{v} k_{ST} \exp\left(-\frac{a^2}{(2\tau_T v)^2}\right) \quad (4-4)$$

$$k_3 = \frac{x}{a} - \frac{a}{2\tau_T v}$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich für eine gegebene Probe die Verteilung der angeregten Zustände S_1 und T berechnen. Dies ist nachfolgend an einem Beispiel gezeigt. Die für die Berechnung verwendeten Parameter sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt:

Tabelle 4.1: *Parameter zur Berechnung der Konzentrationsverteilung angeregter Zustände in der Probe.*

Modenbreite des Anregungslasers	a	$10 \mu\text{m}$
Jet – Geschwindigkeit	v	12 m/s
S_1 – Lebensdauer	τ_1	4 ns
T_1 – Lebensdauer	τ_T	$6 \mu\text{s}$
ISC – Rate	k_{ST}	$0,5 / \mu\text{s}$
Einwaagekonzentration	c_0	1 mmol/l
Anregungswellenlänge	λ_A	514 nm
Anregungsleistung	P_0	100 mW
Extinktionskoeffizient	ϵ_0	$50000 \text{ l / (mol cm)}$

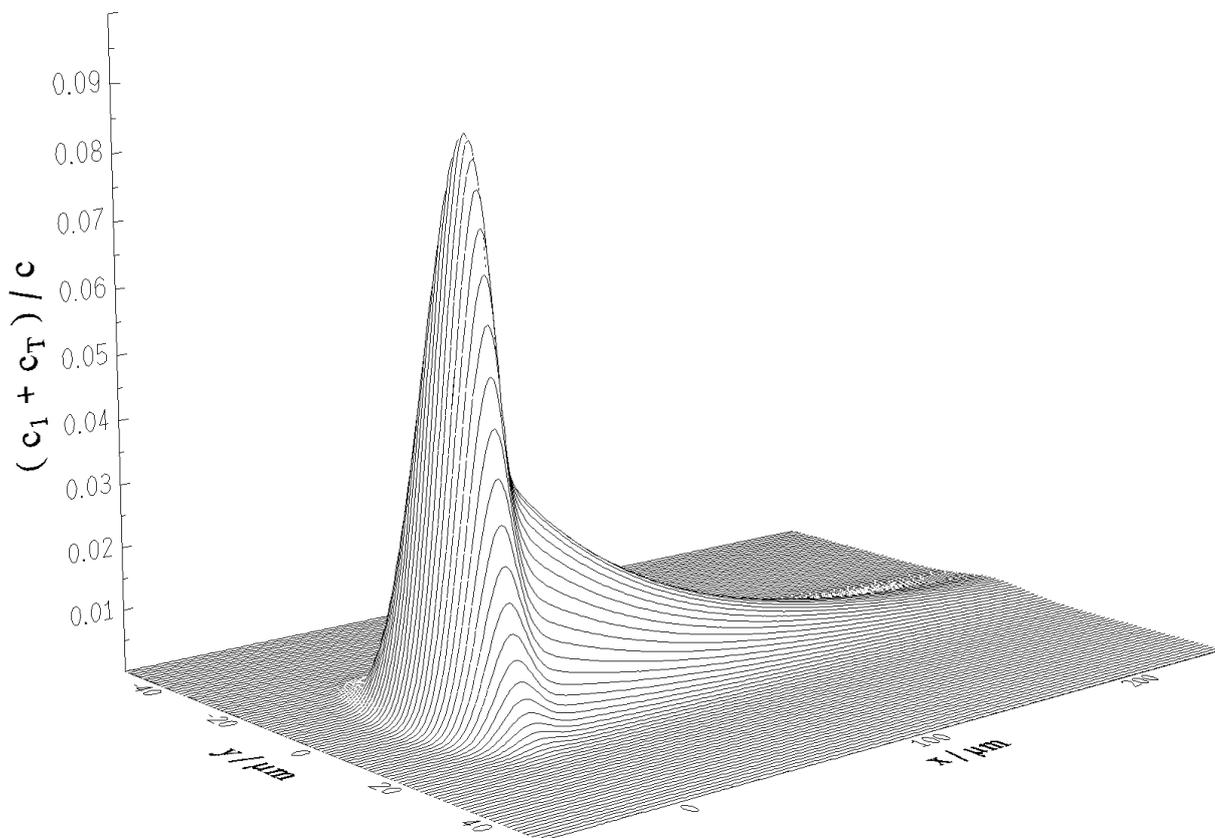


Abb. 4.3: *Konzentration der angeregten Zustände an der Stelle $z = 0$. Berechnet nach Gl. 4-3 und 4-4 mit den Werten aus Tab. 4.1*

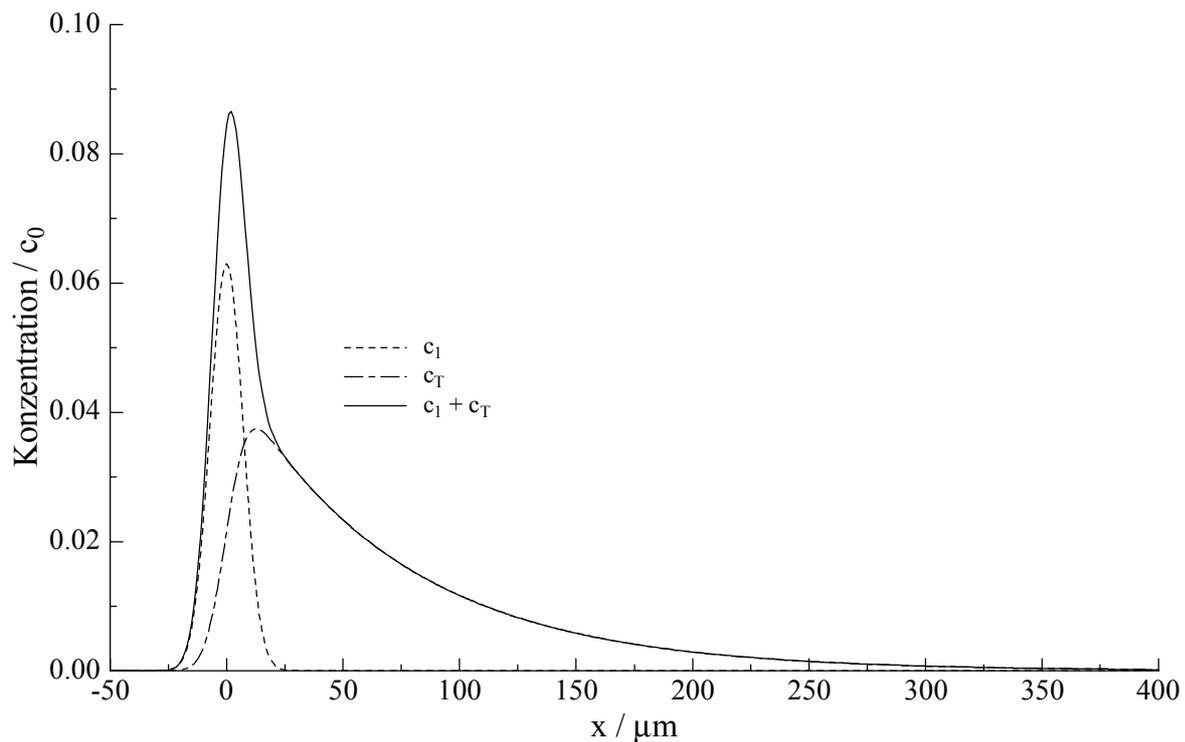


Abb. 4.4: Konzentration der angeregten Zustände an der Stelle $z = 0$, $y = 0$.
Berechnet nach Gl. 4-3 und 4-4 mit den Werten aus Tab. 4.1

4.1.2 Funktionsweise des Transientenspektrometers

Die Funktionsweise des Transientenspektrometers ist ausführlich in [58] beschrieben. An dieser Stelle soll noch einmal kurz auf die Funktionsweise der Apparatur eingegangen werden, mit der die nachfolgend beschriebenen Resultate gewonnen werden konnten.

4.1.2.1 Aufbau und Strahlengang

Das Messlicht wird durch eine Xe-Hochdrucklampe (Canrad Hanovia 959C 1980) erzeugt. Allerdings können auch andere Lichtquellen, z.B. Laserstrahlen in dem gleichen Strahlengang verwendet werden. Das Messlicht wird durch eine achromatische UV-Linse der Brennweite $f = 60$ mm gesammelt und im Maßstab 1:1 auf eine Lochblende von $20 \mu\text{m}$ Durchmesser abgebildet.

In diesem Teil des Strahlengangs wird das Licht durch einen Chopper (Mod. 650 / 651, Fa. EG&G) mit der Frequenz ω_M zerhackt. Das so beleuchtete Pinhole dient als konstante und ortstabile Lichtquelle, die in ihrer Ausdehnung scharf begrenzt ist. Um chromatische Fehler zu vermeiden, wird der weitere Strahlengang durch Spiegel realisiert. Das Pinhole wird durch einen in einer speziellen toroidalen Geometrie geschliffenen Hohlspiegel im Maßstab 1 : 1 auf die Probe abgebildet. Ein zweiter Spiegel der gleichen Geometrie ist so positioniert, dass das vom Brennpunkt ausgehende Licht gesammelt und auf den Eingangsspalt ($d = 1 \text{ mm}$) eines Monochromators (H20 IR, Fa. ISA Jobin-Yvon) abgebildet wird. Eine Si - Photodiode (SP1337 8BQ, Fa. Hamamatsu Photonics) am Ausgangsspalt ($d = 1 \text{ mm}$) des Monochromators misst die Leistung des Messlichtes.

Das Anregungslicht wird üblicherweise durch einen Argon - Ionenlaser (INOVA 70-5, Fa. Coherent Radiation) oder einen anderen Laser erzeugt. Es ist in x - Richtung linear polarisiert. Eine Pockels - Zelle moduliert die Intensität des Strahls mit der Frequenz ω_A . Durch eine in x, y und z-Richtung verstellbare Linse ($f = 50 \text{ mm}$) wird das Anregungslicht fokussiert und mittels einer Teilerplatte (Reflektivität = 50%) auf die Probe projiziert. Der Fokus des Anregungslichtes kann so in einem Bereich von etwa 2 mm in jeder Richtung relativ zum Fokus des Messlichtes mit einer Auflösung von $1 \mu\text{m}$ positioniert werden. Das Anregungslicht trifft kollinear mit dem Messlicht auf die Probe (Siehe Abbildung 3.3). Durch Verstellen der Linse kann erreicht werden, dass die Foki von Mess- und Anregungslicht aufeinander fallen.

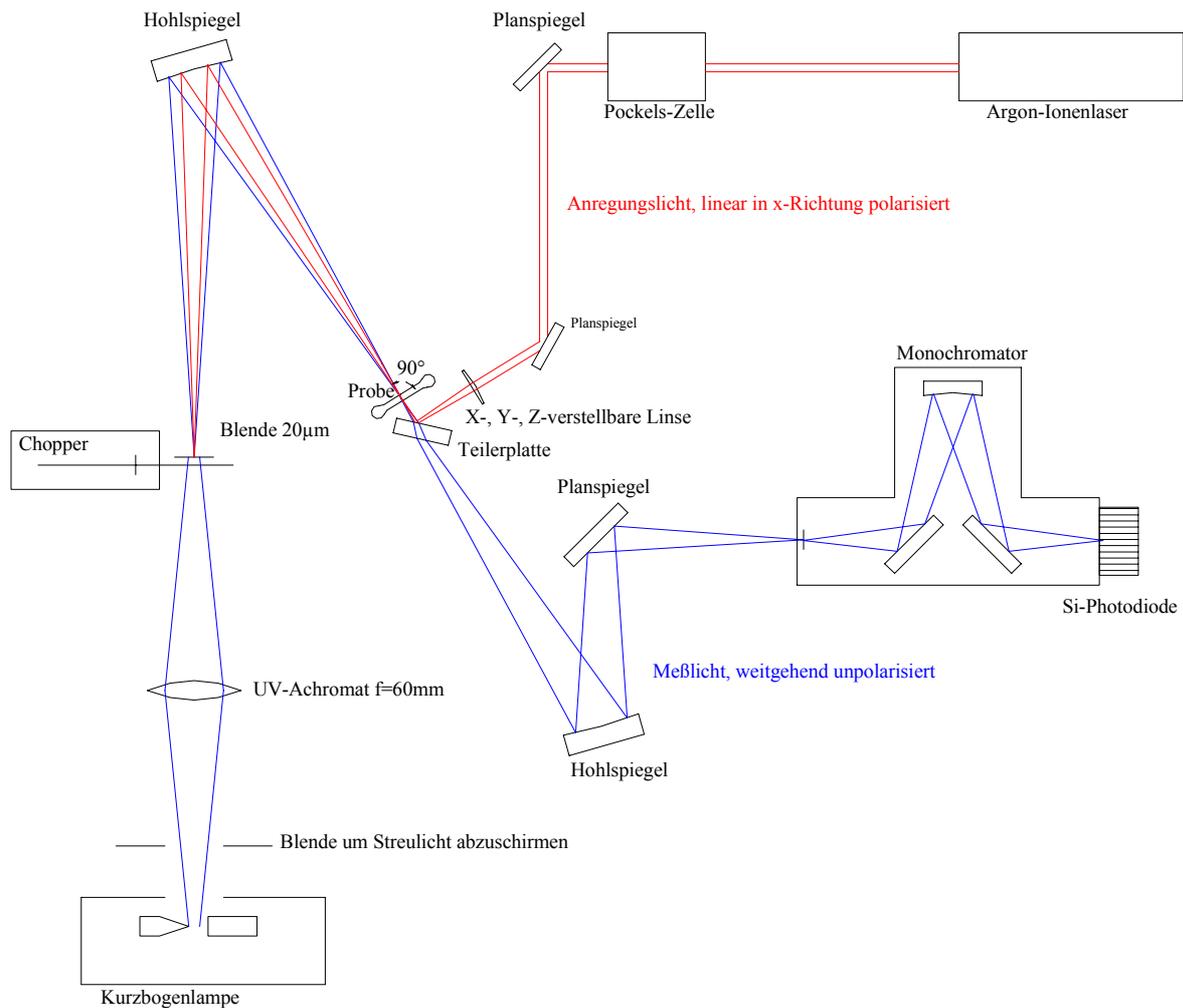


Abb. 4. 5: *Schema des optischen Aufbaus des Transientenspektrometers.*

Der Photostrom der Photodiode wird von einem Stromverstärker (SR 570, Fa. Stanford Research Systems, Verstärkung typ. 2000 V / A) in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses Spannungssignal wird durch zwei Lock-In Verstärker (SR 830 und SR 510, Fa. Stanford Research Systems) verarbeitet. Der leistungsschwächere Lock-In Verstärker (SR 510) ist mit der Frequenz des Messlichtes ω_M getriggert. Somit wird aus dem Spannungssignal genau die Leistung des Messlichtes herausgefiltert und vermessen. Der leistungsfähigere Lock-In Verstärker (SR 830) ist mit der Summenfrequenz von Mess- und Anregungslicht ($\omega_A + \omega_M$) getriggert. Auf diese Weise wird der Unterschied des Messlichtes bestimmt, der durch die Transmissionsänderung auftritt, die wiederum durch die Anregung der Probe hervorgerufen wird.

Eine AD-Wandler - Karte (DAS 1602, Fa. Keithley Instruments) wandelt die Messwerte der Lock-In Verstärker mit einer Auflösung von 12 Bit bei einer Rate von 10 kHz in Digitalwerte um, die von einem Rechner über einen einstellbaren Zeitraum gemittelt und schließlich als Funktion der Position des Anregungsfokus abgespeichert werden.

Aus den Messdaten des beschriebenen Transientenspektrometers lassen sich mit hoher Genauigkeit die Lebensdauer des Tripletzustandes τ_T und die Ratenkonstante für Intersystem-Crossing k_{ST} erhalten. Weiterhin können die Extinktionskoeffizienten des ersten angeregten Zustandes $\varepsilon_1(\lambda)$ und des Tripletzustandes $\varepsilon_T(\lambda)$ im Bereich von etwa 350 nm bis 1000 nm bestimmt werden.

4.1.2.2 Zusammenfassung

Es wurde in diesem Abschnitt einerseits gezeigt, wie man die beschriebene Messtechnik dazu benutzen kann, die gewünschten Parameter der untersuchten Probe zu ermitteln. Andererseits wurde auch gezeigt, wie die Durchführung der Berechnungen in dem vorliegenden Programm umgesetzt worden ist. Zur Berechnung müssen die Jet-Geschwindigkeit, die Grundzustandsabsorption sowie die Koeffizienten für die stimulierte Emission bekannt sein.

4.2 Messergebnisse

4.2.1 Spektren von Rhodamin 6G

Der Farbstoff Rhodamin 6G ist wohl der Klassiker der Laserfarbstoffe. Seit er zum ersten Mal als Farbstoffmedium in einem kontinuierlichen Farbstofflaser verwendet worden ist, ist er in seiner Effizienz noch nicht übertroffen worden. Er ist somit zu einem Standard innerhalb der Photophysik geworden. Die Suche nach besseren Laserfarbstoffen wirft die Frage nach den Eigenschaften der angeregten Rhodamin 6G Moleküle auf, die somit schon Gegenstand verschiedenster Untersuchungen waren.

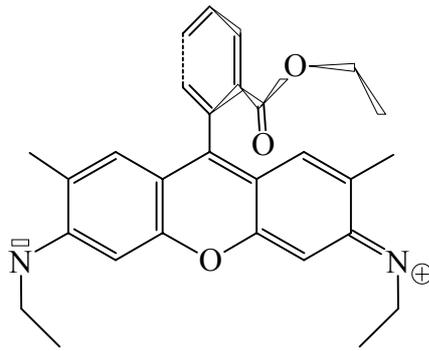


Abb. 4. 6: Struktur von Rhodamin 6G

4.2.1.1 UV-VIS-Spektrum, Fluoreszenz

Abbildung 4.7 zeigt die Extinktion einer Lösung von Rhodamin 6G in Ethylenglykol. Ebenso ist ein normiertes Spektrum der Fluoreszenz eingetragen. Der Extinktionskoeffizient am langwelligeren Maximum wird von Thiel [38] mit $\epsilon_0(533 \text{ nm}) = 10^5 \text{ l} / (\text{mol cm})$ angegeben. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde von Zander [59] sehr genau gemessen und beträgt $\eta_{\text{Fl}} = 0,95$.

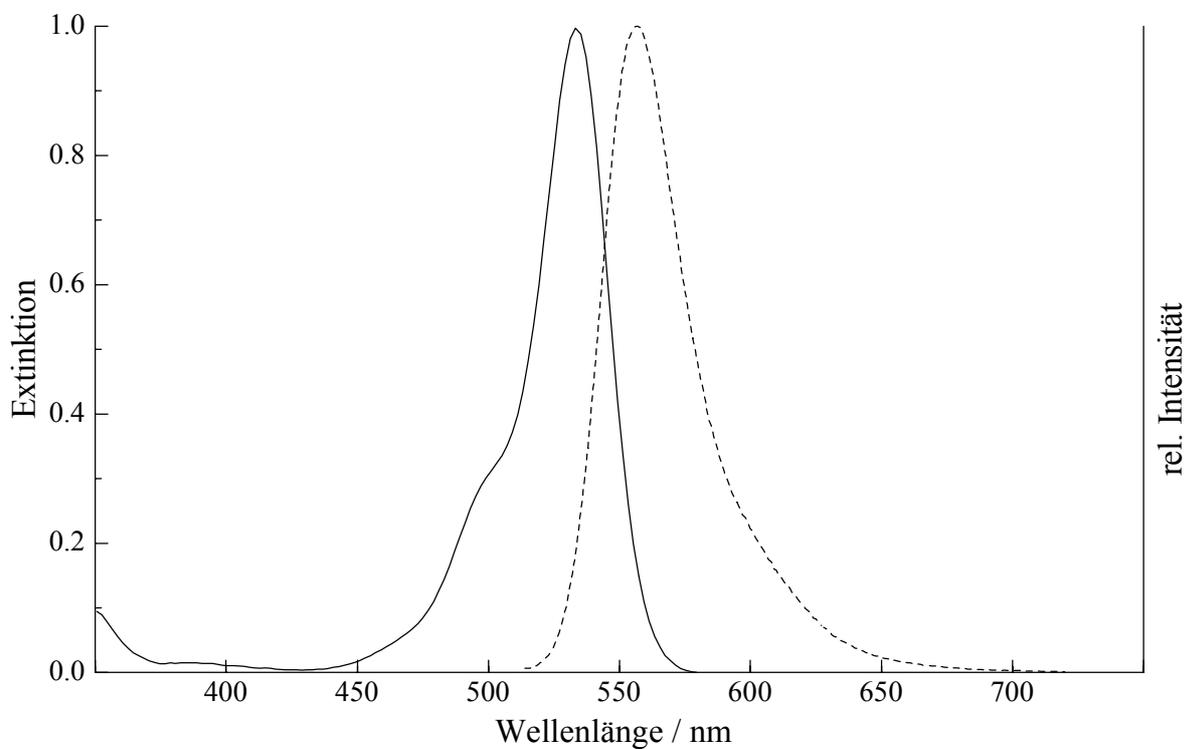


Abb. 4. 7: Extinktion und Emission von Rhodamin 6G in Ethylenglykol.
 $c = 1 \text{ mmol} / \text{l}, d = 0.01 \text{ cm}.$

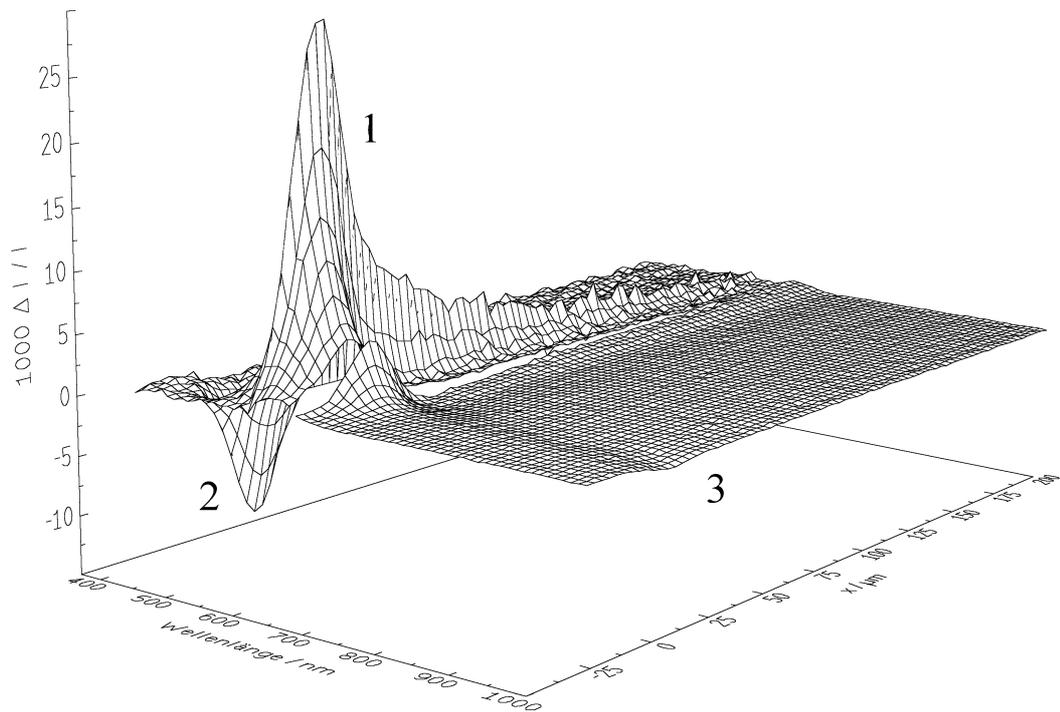


Abb. 4. 8: Messsignal einer Rhodamin 6G Lösung, Messparameter nach Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Meßparameter zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der angeregten Zustände von Rhodamin 6G.

Proben – Geschwindigkeit	11	m / s
Farbstoff – Konzentration	1	mmol / l
Lösungsmittel	Ethylenglykol	
Temperatur	20	°C
Wellenlängenintervall	370 – 1000	nm
Wellenlängeninkrement	10	nm
x – Intervall	-30 – 250	mm
x – Inkrement	3	mm
Anregungsleistung	80	mW

4.2.1.2 Transientenspektrum

In Abbildung 4.8 ist das gesamte aufgenommene Transmissionssignal dargestellt. Positive Werte entsprechen einer Zunahme der Transmission, während negative Werte einer Zunahme der Absorption entsprechen. Man erkennt deutlich das Ausbleichsignal ①, aber auch eine recht scharfe Absorption ② im kurzwelligen Bereich des Spektrums. Im langwelligen Teil erkennt man eine schwache Absorption ③, die sich nur wenig mit der Wellenlänge ändert.

Die Auswertung des Ausbleichsignals ergibt für die Triplettlebensdauer einen Mittelwert von $\tau_T = 4,7 \mu\text{s}$. Es ergibt sich eine ISC - Rate von $k_{ST} = 0,68 / \mu\text{s}$. Diese Ergebnisse stimmen mit den Werten von Menzel [60] gut überein. Die mit diesen Werten durchgeführte Berechnung der Extinktionskoeffizienten der transienten Zustände führt, wie Abbildung 4.9 zeigt, zu folgenden Spektren:

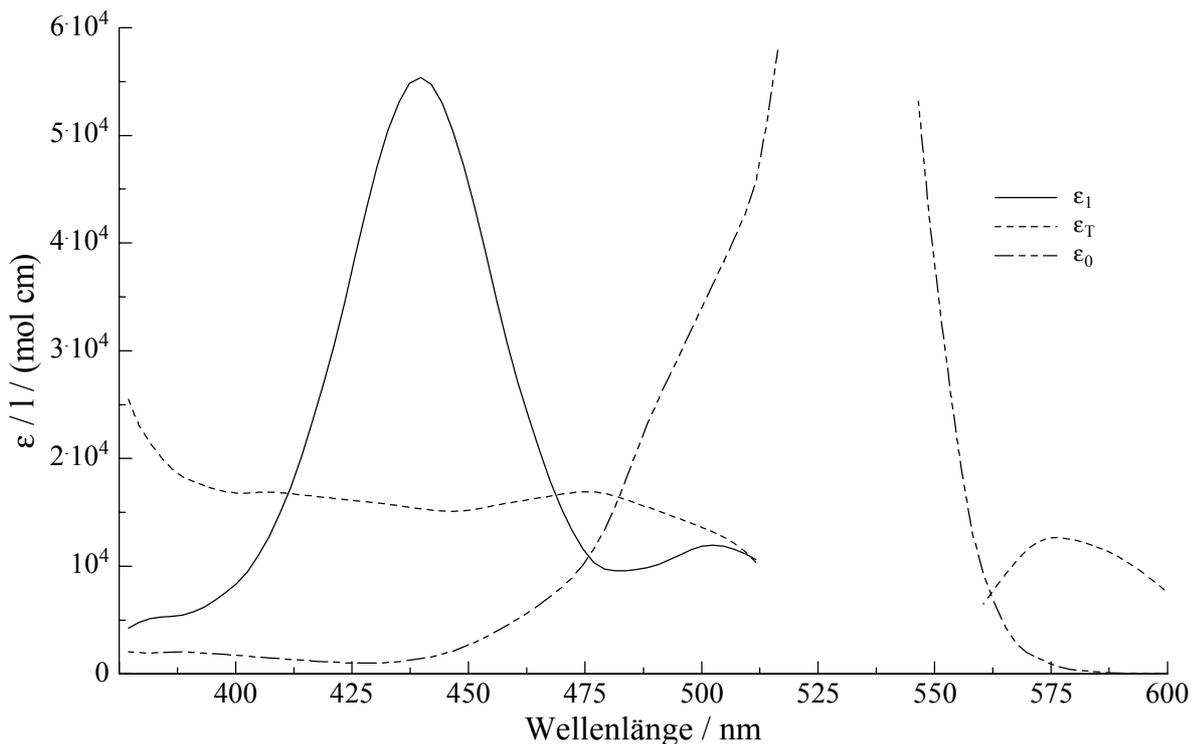


Abb. 4.9: Extinktionskoeffizienten der transienten Zustände von Rhodamin 6G.

Zwei Merkmale der Spektren fallen auf: Zum einen die deutlich erkennbare $S_1 - S_n$ - Absorption, die ein recht deutliches Maximum bei 440 nm zeigt, zum anderen die relativ unstrukturierte, sehr gleichmäßige $T_1 - T_n$ - Absorption.

4.2.2 Spektren von DR 25

4.2.2.1 UV-VIS-Spektrum und Fluoreszenz

Der Farbstoff DR 25 ist ebenfalls ein Rhodamin – Farbstoff, der eine sehr gute Effizienz als Farbstofflasermedium zeigt. Seine Absorption ist gegenüber Rhodamin 6G deutlich zu längeren Wellen verschoben. Das Absorptionsmaximum liegt in Ethylenglykol bei 569 nm. Der Extinktionskoeffizient an dieser Stelle beträgt ebenfalls etwa $\epsilon_0(569 \text{ nm}) = 10^5 \text{ l / (mol cm)}$.

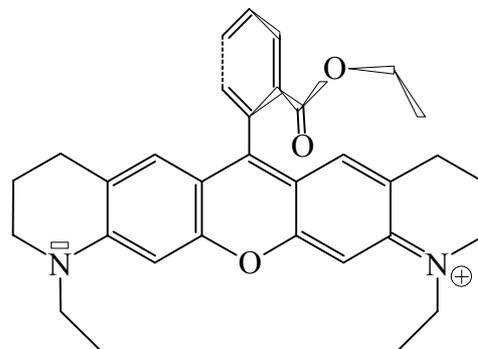


Abb. 4. 10: Struktur von DR 25

Die Fluoreszenz zeigt ihr Maximum bei 609 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt in Ethylenglykol mit $\eta_{\text{FL}} = 0,97$ [61] noch etwas über dem Wert von Rhodamin 6G. Es ist nun recht interessant zu vergleichen, wie sich die Absorption der transienten Zustände relativ zur Grundzustandsabsorption verhalten.

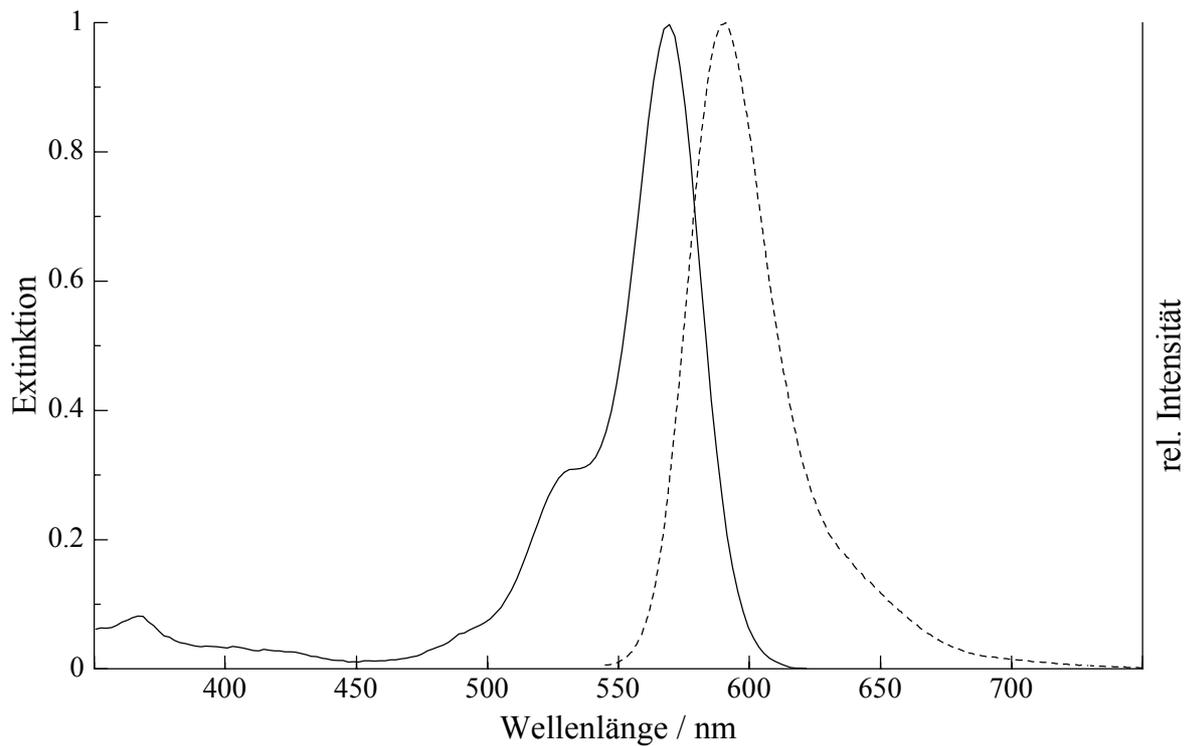


Abb. 4. 11: *Extinktion und Emission von DR 25 in Ethylenglykol. $c = 1 \text{ mmol} / \text{l}$,
 $d = 0.01 \text{ cm}$.*

4.2.2.2 Transientenspektrum

Die folgenden Abbildungen zeigen den gemessenen Signalverlauf im Vergleich zu Rhodamin 6G. Während Abb. 4.12 das Signal beim Wert $x = 0 \mu\text{m}$ zeigt, ist das Signal in Abbildung 4.13 bei einem Wert von $x = 30 \mu\text{m}$ aufgenommen worden und zeigt daher den Einfluss des Tripletzustandes. Die Messparameter entsprechen den in Tabelle 4.3 aufgeführten Werten.

Tabelle 4.3: Messparameter zur Bestimmung der transienten Absorption von DR 25.

Jet – Geschwindigkeit	11	m / s
Farbstoff – Konzentration	1	mmol / l
Lösungsmittel	Ethylenglykol	
Temperatur	20	°C
Wellenlängenintervall	370 – 1000	nm
Wellenlängeninkrement	10	nm
x – Intervall	0 - 30	mm
x – Inkrement	30	mm
Anregungsleistung	80	mW

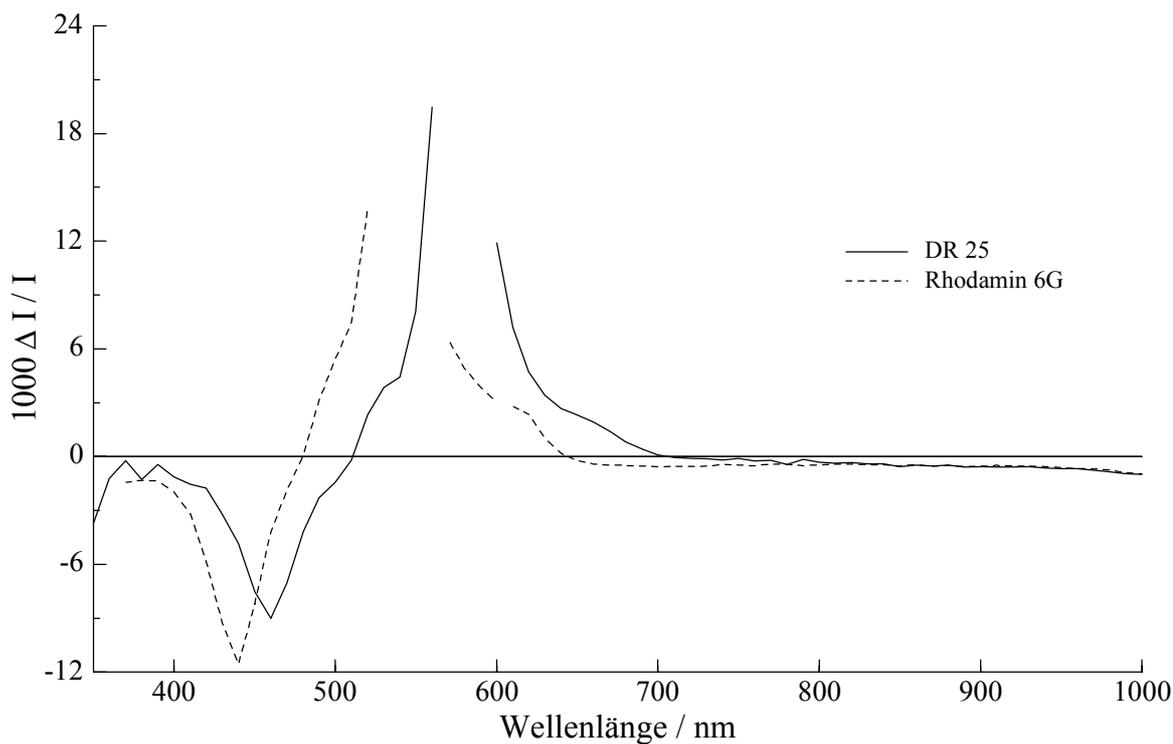


Abb. 4.12: Messsignal von DR 25 und Rhodamin 6G, $x = 0\text{mm}$, Messparameter nach Tabelle 4.2 und 4.2.

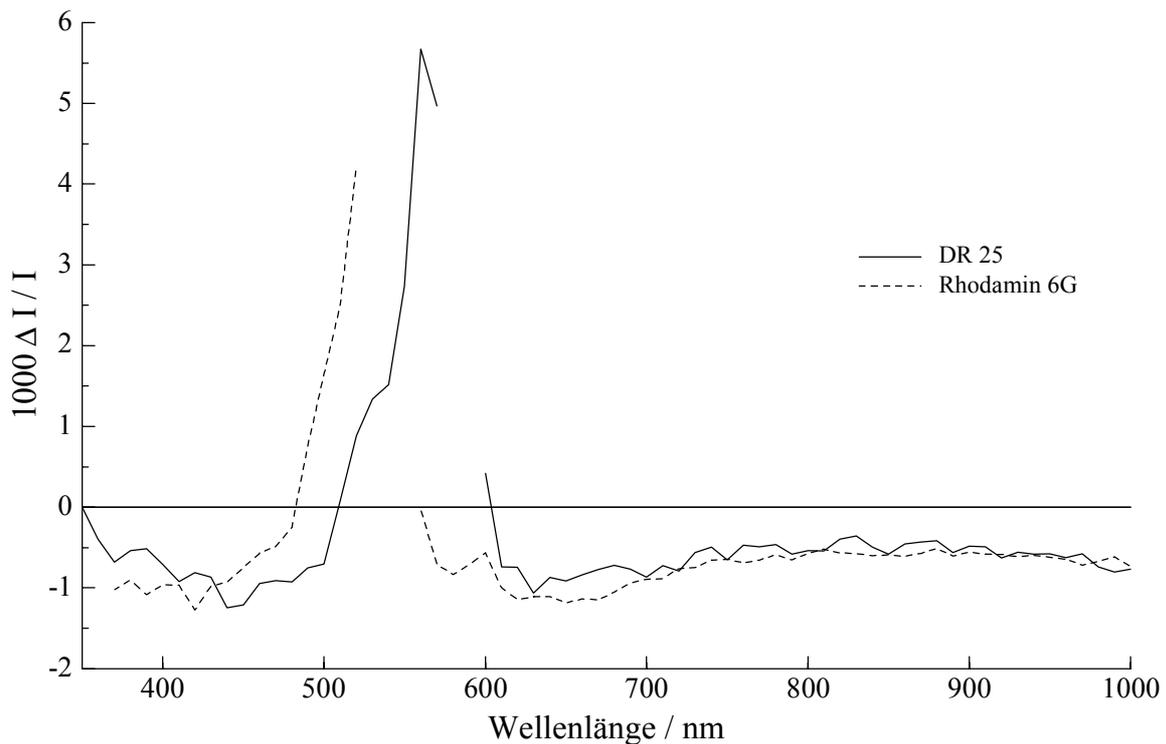


Abb. 4. 13: Messsignal von DR 25 und Rhodamin 6G, $x = 30\text{mm}$, Messparameter nach Tabelle 4.2 und 4.3.

4.2.2.3 Interpretation

Zunächst ist in Abb. 4.12 der Ausbleichbereich im Wellenlängenbereich der Hauptabsorption zu erkennen. Das Signal erstreckt sich noch weiter in den langwelligen Bereich, wo aufgrund der Fluoreszenz die stimulierte Emission zu erwarten ist. Weiterhin erkennt man deutlich, dass das Signal der $S_1 - S_n$ -Absorption sein Maximum bei 460 nm hat. Im Vergleich zu Rhodamin 6G ist dies um 20 nm langwelliger. An der Stelle $x = 30 \mu\text{m}$ ist, wie in Abb. 4.13 zu sehen, der Singulett-Anteil des Signals abgeklungen. Sowohl die $S_1 - S_n$ -Absorption, als auch die stimulierte Emission ist nicht mehr zu erkennen. Im Ausbleichbereich ist die Triplett-Besetzung noch deutlich zu erkennen. Über das gesamte Spektrum verteilt ist eine Absorption des Triplett-Zustandes zu erkennen. Im Bereich von 800 – 900 nm scheint sie, wie bei Rhodamin 6G auch, etwas schwächer zu sein.

4.2.3 Zusammenfassung

Die Befunde der Messungen der Absorptionseigenschaften von Rhodamin 6G und DR 25 zeigen, dass beide Farbstoffe eine ausgeprägte Absorption des ersten angeregten Singulettzustandes zeigen. Das Absorptionsmaximum des S_1 -Zustandes von DR 25 liegt bei etwa 460 nm und stimmt sehr gut mit einer Emissionslinie eines Ar-Ionenlasers (457,9 nm) überein. Dieser Zustand sollte für die geplanten Messungen des Resonanz-Ramanspektrums besonders geeignet sein. Da die Absorption des Triplettzustandes im zugänglichen Spektralbereich kein ausgeprägtes Maximum zeigt, dürfte ein vergleichbares Vorhaben für diesen zweiten der transienten Zustände mit ausgeprägter Besetzung, vergleichbar schwierig zu realisieren sein.

Das Prinzip der räumlichen Trennung der Molekülzustände, das bei den Messungen mit dem Transientenspektrometer genutzt wurde, eignet sich in gleicher Weise auch für die Messung der Ramanspektren der angeregten Zustände. Durch das Prinzip der modulierten Anregung kann bei der Messung sicher zwischen Signalen von transienten Zuständen und Signalen des Grundzustandes diskriminiert werden.

5 FÜNFTES KAPITEL

Erste Untersuchungen mit einem selbst konstruierten Ramanspektrometer für schwach fluoreszierende Proben geben Hinweise auf die erforderliche Messgenauigkeit. Es werden gründliche Untersuchungen über Ursprung und Größe des vorhandenen Rauschens durchgeführt. Anhand der gewonnenen Daten lassen sich Strategien zur Optimierung finden, damit die geplanten Experimente gelingen können.

5.1 Einleitung

Das Problem bei der Messung von Ramanspektren nichtfluoreszierender Reinstoffe besteht im wesentlichen darin, die kleine Leistung der Ramanstreuung von dem Dunkelrauschen des Detektors und der Verstärker zu unterscheiden. Eine völlig andere Situation tritt auf, wenn Resonanz-Ramanspektren stark fluoreszierender Moleküle aufgenommen werden sollen. In diesem Fall müssen die Ramansignale von der Fluoreszenz unterschieden werden. Als Kriterium für die Messbarkeit des Ramansignals wird die Bedingung gestellt, dass das relative Rauschen des Messsignals S kleiner oder gleich der notwendigen Auflösung ist. Die Auflösung ergibt sich aus dem Verhältnis von Signalgröße I_{Raman} zum Signalhintergrund I_{BG} . Dieser Hintergrund setzt sich im wesentlichen aus der Fluoreszenz I_{Fl} , und der Ramanstreuung des Lösungsmittels I_{LM} zusammen. Es ergibt sich also:

$$\frac{\Delta S}{S} \leq \frac{I_{\text{Raman}}}{I_{\text{BG}}} = \frac{I_{\text{Raman}}}{I_{\text{Fl}} + I_{\text{LM}}} \quad (5-1)$$

Der erste Schritt wird daher sein, das geforderte Auflösungsvermögen des Messsystems zu bestimmen.

Die Konzentration des Farbstoffs in der Probe sollte im Bereich von etwa $c_F = 1 \text{ mmol/l}$ liegen. Bei einem typischen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{Abs}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und einer Schichtdicke von $d = 0,1 \text{ mm}$ bedeutet dies, dass die Extinktion der Probe in der Größenordnung von $E = 1$ liegt. Die Konzentration der verwendeten Lösungsmittel beträgt in etwa $c_{\text{LM}} = 20 \text{ mol/l}$. Dies bedeutet, dass die erwartete Ramanstreuung der Lösungsmittelmoleküle etwa um den Faktor $c_{\text{LM}} / c_F = 2 \cdot 10^4$ intensiver ist als die der Farbstoffmoleküle. Um dennoch die Ramanstreuung der Farbstoffmoleküle detektieren zu können, muss die auftretende Verstärkung der Ramanstreuung bei Anregung in der Hauptabsorptionsbande des Chromophors genutzt werden.

Die Streuquerschnitte für die normale Ramanstreuung liegen in der Größenordnung von $\sigma_{\text{Ra}} = 10^{-30} \text{ cm}^2$ und die der Resonanz-Ramanstreuung bei etwa $\sigma_{\text{RR}} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ [62]. Der Resonanz-Ramaneffekt sollte die Ramansignale der Farbstoffmoleküle um einen Faktor von grob 10^6 verstärken, wodurch sie weit intensiver werden als die Signale des Lösungsmittels. Es ist allerdings noch eine weitere Schwierigkeit zu erwarten, die mit der Fluoreszenzquantenausbeute der Farbstoffe zusammenhängt.

Auch wenn die Farbstoffe für den Augenschein nicht fluoreszieren, bedeutet dies oft doch, dass die Quantenausbeuten der Fluoreszenz η_{FL} bei Werten von 10^{-3} bis 10^{-4} liegen. Für eine Quantenausbeute von $\eta_{\text{FL}} = 10^{-4}$ ergibt sich ein effektiver Wirkungsquerschnitt für die Fluoreszenz von etwa $\sigma_{\text{FL}} = \eta_{\text{FL}} \sigma_{\text{Abs}} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Diese rein theoretische Abschätzung bedeutet, dass die Fluoreszenz selbst von sehr schlecht fluoreszierenden Farbstoffen rund zehntausendfach intensiver ist, als die Ramansignale. Da die Fluoreszenz normalerweise über einen weiten Spektralbereich verteilt ist, sollte bei einer schmalbandigen Zerlegung des Emissionsspektrums eine deutliche Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse eintreten. Im Bereich einer detektierten Bandbreite von $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$ sollte nur rund 1% der gesamten Fluoreszenzintensität enthalten sein. Somit ergibt sich aus dieser einfachen Abschätzung ein Verhältnis von 1 : 100 für die Intensität der Resonanz-Ramansignale im Vergleich zur gleichzeitig detektierten Fluoreszenz.

5.2 Gefordertes Auflösungsvermögen

Um erste qualitative und quantitative Abschätzungen treffen zu können, welche Anforderungen ein derartiges Messsystem erfüllen muss, wurden die Farbstoffe Rhodamin 6G (Perchlorat, laser-grade; Radiant Dyes) und Aurin (Rosolic Acid, Aldrich) als Referenzfarbstoffe ausgewählt. Aurin ist ein Vertreter der Triphenylmethan-Farbstoffe, der etwa im gleichen Wellenlängenbereich wie Rhodamin 6G absorbiert (Siehe Abbildung 5.2). Wie man aus der Strukturformel (Abb. 5.1) erkennen kann, ist Aurin eine schwache Säure, die nur in der Form der konjugierten Base eine intensive Absorption zeigt. Aus diesem Grund müssen Lösungen dieses Farbstoffes mit ausreichender Menge Base versetzt werden, um das Gleichgewicht des Farbstoffs auf der basischen Seite zu halten. Für die verwendeten Lösungen wurde zu diesem Zweck Natriumhydroxid verwendet.

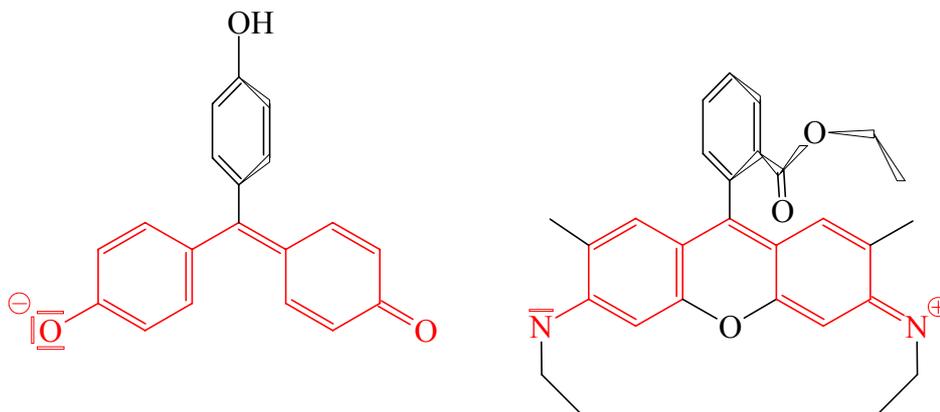


Abb. 5.1: Strukturformeln von Aurin (links) und Rhodamin 6G.

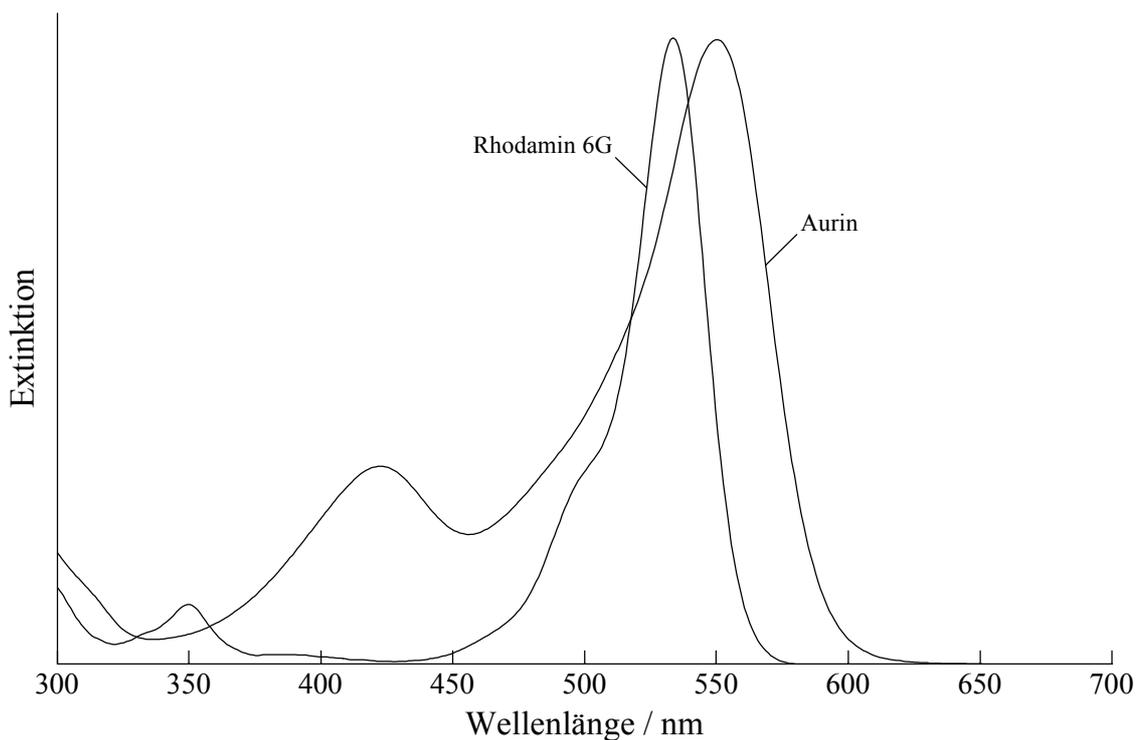


Abb. 5.2: Absorptionsspektren von Rhodamin 6G und Aurin in Ethylenglykol.

5.2.1 Fluoreszenzeigenschaften von Aurin

Bei normaler Beleuchtung zeigen die intensiv rot gefärbten Lösungen des Farbstoffs Aurin in Ethylenglykol keine für das Auge sichtbare Fluoreszenz. Bei der Anregung mit grünem Laserlicht erkennt man jedoch auch mit dem Auge eine schwach gelbliche Fluoreszenz. Für einen quantitativen Vergleich der Fluoreszenz von Aurin mit Rhodamin 6G wurden von beiden Farbstoffen Lösungen hergestellt, die bei der Anregungswellenlänge von 514,5 nm und der Schichtdicke von 1 mm eine Extinktion von $A > 2$ aufwiesen. Von diesen Proben wurden die Fluoreszenzspektren mit dem kalibrierten Fluoreszenzspektrometer Fluorolog 2 (Fa. Spex) der Arbeitsgruppe von Prof. Drexhage aufgenommen.

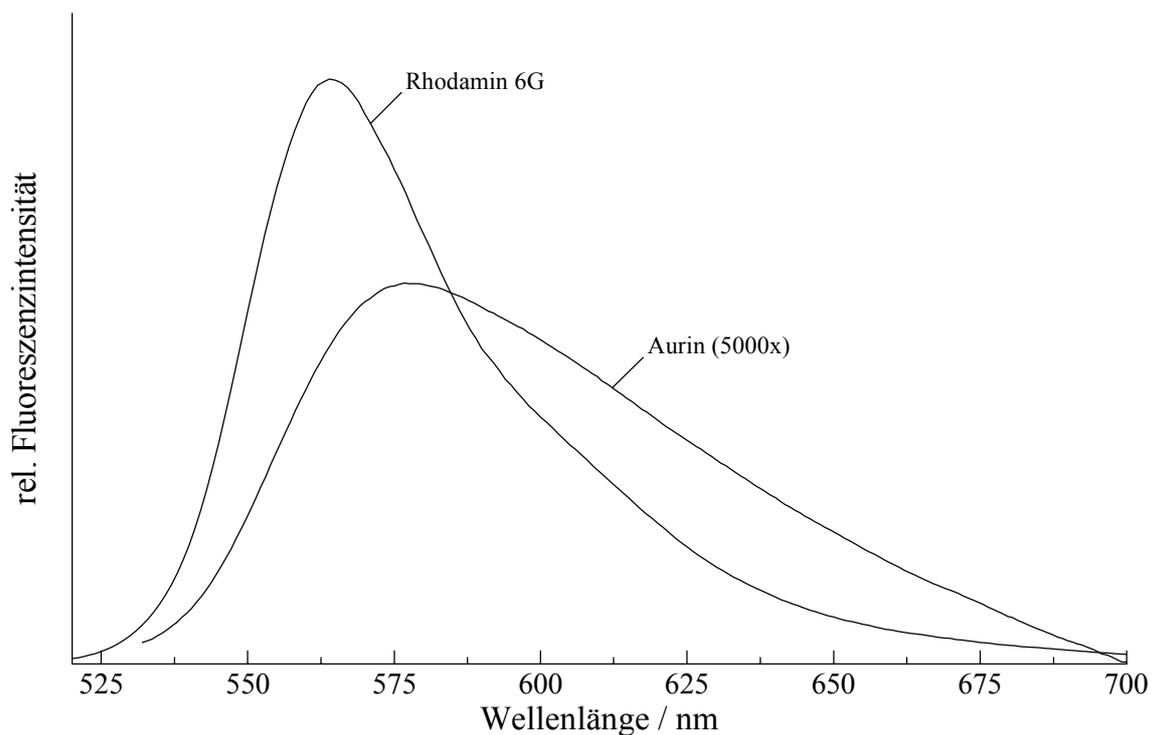


Abb. 5.3: Korrigierte Photonenspektren der Fluoreszenzemission von Rhodamin 6G und Aurin (5000fach vergrößert).

Nach [63] kann man durch eine solche Relativmessung die Quantenausbeute eines Farbstoffs bestimmen. Es gilt:

$$\frac{\eta_{Fl}^{Aurin}}{\eta_{Fl}^{Rhoda\ min\ 6G}} = \frac{\int I_{Fl}^{Aurin}(\lambda) d\lambda}{\int I_{Fl}^{Rhoda\ min\ 6G}(\lambda) d\lambda} \quad (5-2)$$

Integriert man jeweils das gesamte Fluoreszenzspektrum beider Proben, so ergibt sich ein Verhältnis von etwa 1 : 5000. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Rhodamin 6G beträgt in den meisten Lösungsmitteln etwa $\eta_{Fl}(\text{Rhodamin 6G}) = 0,95 - 0,99$ [59]. Aus diesen Daten ergibt sich für Aurin in Ethylenglykol eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa $\eta_{Fl}(\text{Aurin}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

Für die geplanten Messungen ist jedoch nicht allein die Fluoreszenzquantenausbeute ausschlaggebend, sondern das maximale Verhältnis der Fluoreszenzintensität. Ähnlich zu dem Absorptionsspektrum ist das Maximum der Fluoreszenz von Aurin im Vergleich zu Rhodamin 6G etwa 10 nm langwelliger. Aufgrund dieser spektralen Verschiebung kann das Verhältnis der Fluoreszenz deutlich größer sein, als das Verhältnis der Quantenausbeuten. In Abbildung 5.3 ist das Verhältnis der Fluoreszenz als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Man erkennt, dass das Verhältnis einen Maximalwert von etwa 10^4 erreicht.

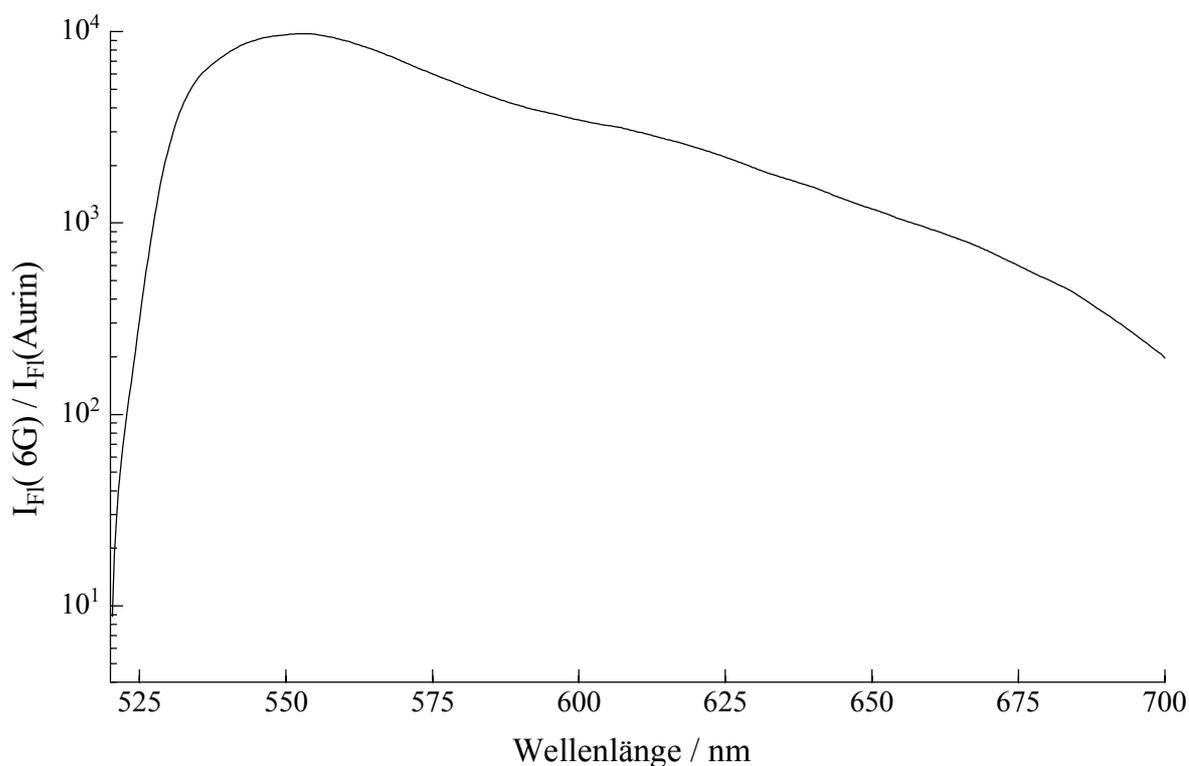


Abb. 5.4: *Verhältnis der Fluoreszenzintensität von Rhodamin 6G zu Aurin als Funktion der Wellenlänge.*

5.2.2 Größe der Ramansignale

Nachdem die Größe der Fluoreszenz bekannt ist, muss im zweiten Schritt bestimmt werden, welche Leistung ein typisches Ramansignal zeigt. Diese Daten werden aus dem Resonanz-Ramanspektrum von Aurin in verdünnter Lösung bestimmt.

Um dieses Resonanz-Ramanspektrum zu messen, wurde ein spezieller experimenteller Aufbau entwickelt, der in Abbildung 5.5 gezeigt ist. Der Strahl eines Ar-Ionenlasers (488 nm) wird von einem dichroitischen Spiegel auf die optische Achse eines Mikroskopobjektivs (40fach, N.A. 0,60) gelenkt und von diesem auf die Probe fokussiert. Die Ramanstreuung wird von diesem Objektiv gesammelt, passiert den Spiegel und wird auf den Eingangsspalt (0,05 mm) des Monochromators (H20VIS, Fa. Jobin-Yvon) abgebildet. Die Lichtleistung wird von einem Photomultiplier (P928, Fa. Hamamatsu Photonics) gemessen. Der Photostrom wird mit einem Stromverstärker (Mod. 570 current amplifier, Fa. Keithley Instruments) in eine Spannung umgewandelt ($\text{Gain} = 10^6 \text{ V/A}$), die mittels eines AD-Wandlers (DAS1602, Fa. Keithley Instruments) von einem PC als Funktion der eingestellten Wellenlänge erfasst und gemittelt wird.

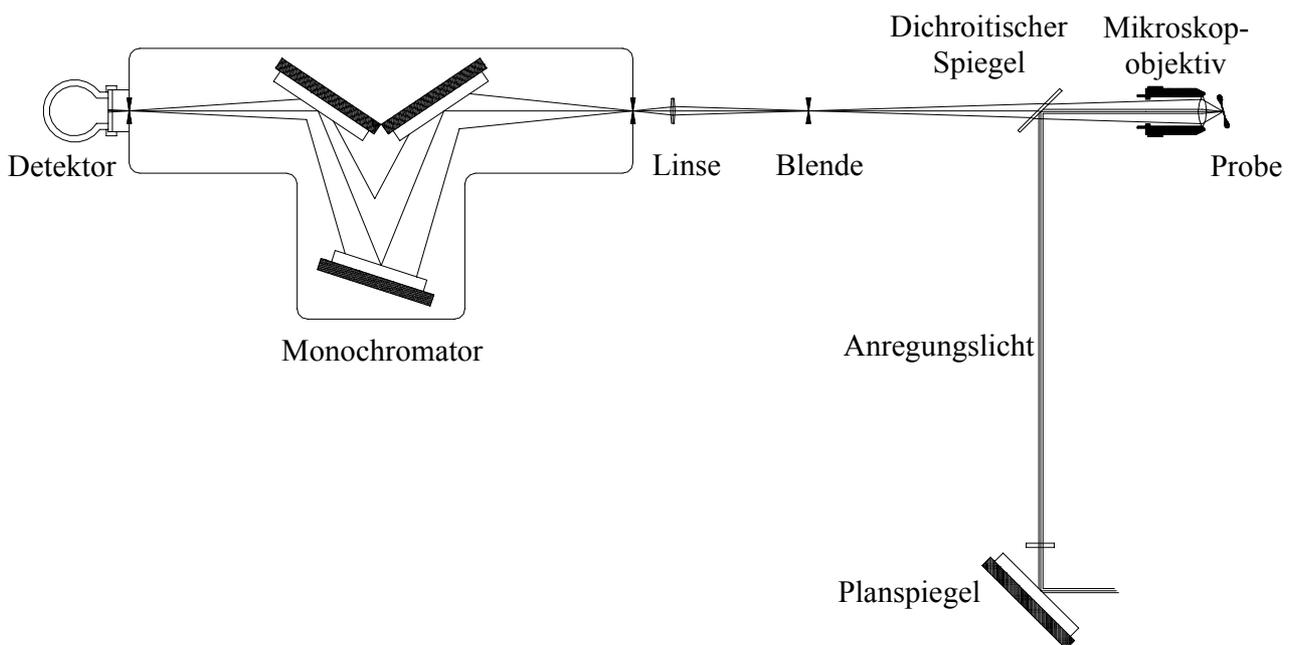


Abb. 5. 5: *Apparatur zur Messung von Ramanspektren*

Mit dieser Apparatur konnten Ramanspektren sowohl von reinem Ethylenglykol als auch von einer Lösung von Aurin in diesem Lösungsmittel gemessen werden. Die Konzentration der Aurin Moleküle betrug etwa $c_{\text{Au}} = 2 \text{ mmol} / \ell$. Für die Lösungsmittelmoleküle errechnet sich, wie bereits erwähnt, aus der Dichte eine Konzentration von rund $c_{\text{EG}} = 20 \text{ mol} / \ell$. Das Verhältnis von Farbstoff zu Lösungsmittelmolekülen ist also etwa $1 : 10^4$. Die Intensität der Ramansignale von Aurin in der betrachteten Probe ist mindestens um einen Faktor von 100 größer als die des Ethylenglykols. Das bedeutet, dass die Verstärkung der Ramansignale bedingt durch die resonante Anregung in der Größenordnung von mindestens 10^6 liegt. Die erzielte spektrale Auflösung dieser Apparatur beträgt etwa 25 cm^{-1} . Für die Aurin-Lösung ergab sich ein typisches Verhältnis von Ramansignal zu Fluoreszenz im Bereich von 10^{-2} , was sehr gut mit den vorab abgeschätzten Daten übereinstimmt.

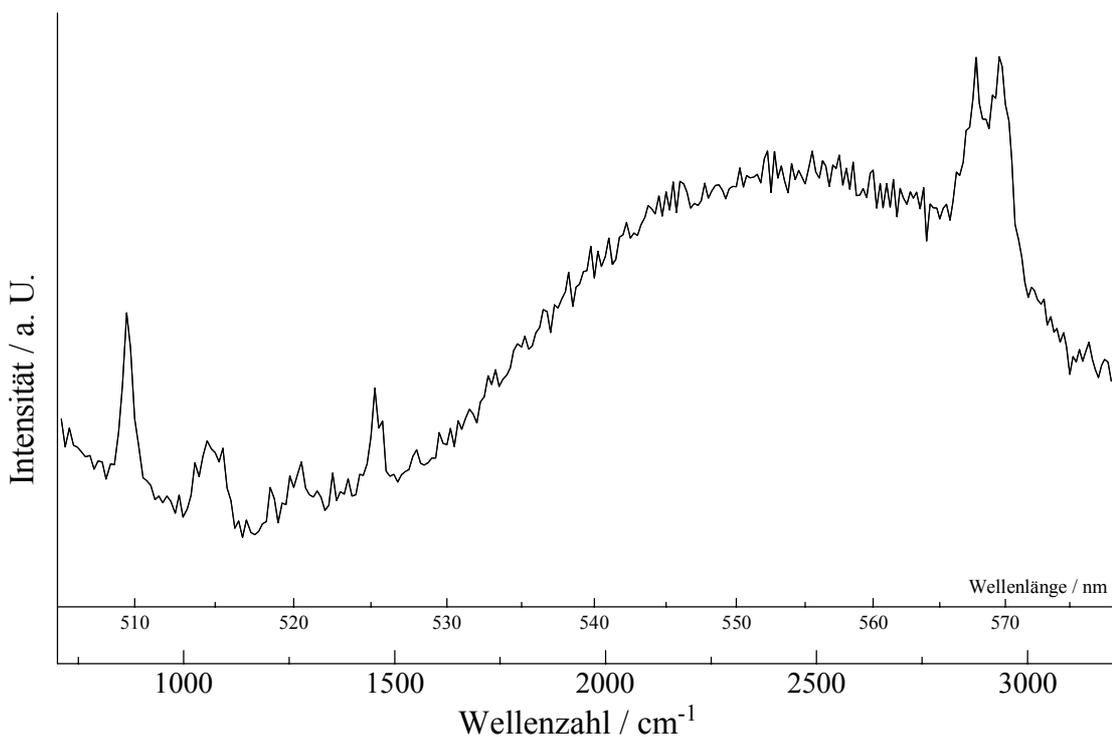


Abb. 5. 6: *Mit Hilfe der Apparatur aus Abb. 5.5 gemessenes Ramanspektrum von Ethylenglykol.*

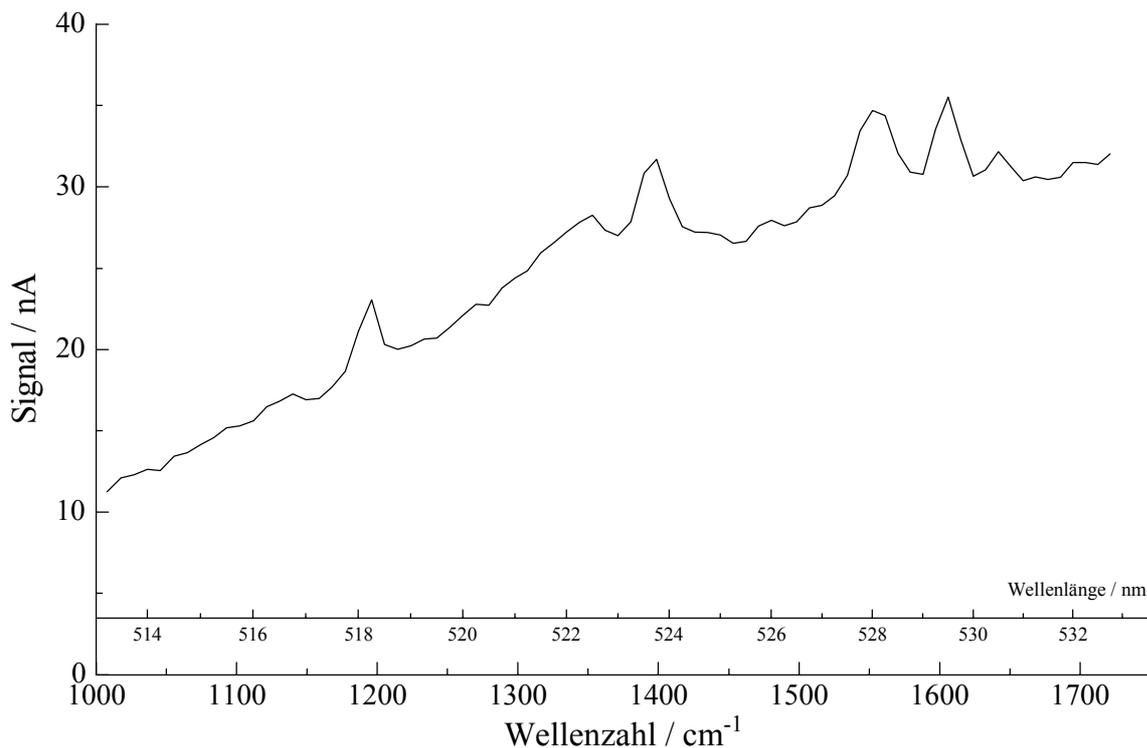


Abb. 5.7: Ausschnitt aus dem gemessenen Ramanspektrum von Aurin in Ethylenglykol.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun im Weiteren abschätzen, welche Auflösung für eine erfolgversprechende Messung der Resonanz-Ramanspektren von Rhodamin 6G erreicht werden muss. Der Vergleich der Fluoreszenzspektren von Aurin (Au) und Rhodamin 6G (Rh) (Abb. 5.4) zeigt ein maximales Verhältnis von

$$\frac{I_{Fl}(Au)}{I_{Fl}(Rh)} = 10^{-4}. \quad (5-3)$$

Das Ramanspektrum von Aurin zeigt (wie erwähnt), dass ein typisches Ramansignal im Vergleich zum Fluoreszenzsignal ein Intensitätsverhältnis von

$$\frac{I_{Raman}(Au)}{I_{Fl}(Au)} = 10^{-2} \quad (5-4)$$

aufweist. Vorausgesetzt, dass die Ramansignale von Rhodamin 6G etwa die gleiche Signalintensität zeigen, d.h. $I_{\text{Raman}}(\text{Au}) = I_{\text{Raman}}(\text{Rh})$, ergibt sich für das Verhältnis von Signal zu Untergrund ein Wert von:

$$\frac{I_{\text{Raman}}(\text{Rh})}{I_{\text{Fl}}(\text{Rh})} = \frac{I_{\text{Raman}}(\text{Au})}{I_{\text{Fl}}(\text{Rh})} = \frac{I_{\text{Raman}}(\text{Au})}{I_{\text{Fl}}(\text{Au})} \frac{I_{\text{Fl}}(\text{Au})}{I_{\text{Fl}}(\text{Rh})} = 10^{-2} 10^{-4} = 10^{-6} \quad (5-5)$$

Damit ein Signal I_S von einem Untergrundsignal I_U getrennt werden kann, muss seine Intensität mindestens so groß sein, wie der Rauschpegel ΔI_U des Untergrundes. Somit ist zu fordern:

$$\frac{I_S}{I_U} \geq \frac{\Delta I_U}{I_U} \quad (5-6)$$

Für den Fall, dass die dominante Rauschquelle durch das Photonenrauschen gegeben ist, gilt die folgende Abschätzung für die Größe des Rauschanteils:

$$\frac{\Delta I_U}{I_U} = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (5-7)$$

Hier ist n die Anzahl der detektierten Photonen. Für den betrachteten Fall ergibt sich demnach:

$$\frac{\Delta I_U}{I_U} = \frac{I_{\text{Raman}}(\text{Rh})}{I_{\text{Fl}}(\text{Rh})} = \frac{1}{\sqrt{n}} = 10^{-6} \Leftrightarrow n = 10^{12} \quad (5-8)$$

Aus diesen Gegebenheiten ergeben sich unmittelbar einige Konsequenzen für die Auswahl eines geeigneten Detektionssystems. Da pro Datenpunkt eine Messzeit von nicht mehr als 1 Sekunde eingehalten werden sollte, muss der eingesetzte Detektor pro Sekunde 10^{12} Photonen detektieren. Gleichzeitig darf das Dunkelrauschen des gesamten Detektionssystems nicht mehr als 10^6 Photonen je Sekunde entsprechen.

Wie in den Ausführungen in Kapitel Drei gezeigt wurde, ist für diese Intensität eine Photodiode dem Photomultiplier vorzuziehen. Zudem müsste die Verstärkungsspannung eines Photomultipliers auf einen so niedrigen Wert eingestellt werden, dass das Rauschen bei der internen Elektronenvervielfachung sehr groß wird.

Die Empfindlichkeit einer typischen Photodiode liegt bei etwa $Sens = 0,3 \text{ A/W}$, was einer Quantenausbeute von ca. $\eta_{PD} = 0,75 \text{ Elektronen/Photon}$ (bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$) entspricht. Daraus ergibt sich, dass für einen Photostrom von $I = 160 \text{ nA}$ ($10^{12} \text{ e}^- / \text{Sek.}$) eine Lichtleistung von $P = 0,54 \text{ }\mu\text{W}$ auf die Diode eingestrahlt werden muss.

Der Nachteil beim Einsatz einer Photodiode als Detektor ist die im Vergleich zu einem Photomultiplier sehr viel geringere Stärke des entstehenden Photostroms. So entspricht die Stromstärke bei 10^6 detektierten Photonen in der Sekunde gerade einmal 160 fA . Um diesen Photostrom messen zu können ist es erforderlich, diesen Strom mit einem Impedanzwandler in ein Spannungssignal zu wandeln. Das in dieser Verstärkerstufe entstehende Rauschen erhöht das eigentlich deutlich geringere Dunkelrauschen der Photodiode, welches nach Angaben des Herstellers bei etwa $\Delta I_{PD} = 3,9 \text{ fA}$ ($NEP = 13 \text{ fW/Hz}^{0,5}$) liegt.

Das Verstärkerrauschen des eingesetzten Stromverstärkers liegt bei ca. $\Delta I_V = 0,2 \text{ pA}$, was einer virtuellen Intensität von $1,7 \cdot 10^6$ Dunkelphotonen/Sekunde entspricht. Für das Auflösungsvermögen der Kombination aus Detektor und Verstärker gilt demnach:

$$A = \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta I_V + \Delta I_{Stat}}{I} = \sqrt{\frac{(1,7 \cdot 10^6)^2}{n^2} + \frac{1}{\eta_{PD} n}} \quad (5-9)$$

Aus der Forderung, $A < 10^{-6}$ ergibt sich für die notwendige Lichtintensität ein Wert von $n > 2,49 \cdot 10^{12}$, was einem Photostrom von $I = 300 \text{ nA}$ entspricht. Die geschilderte Situation ist in der Abbildung 5.8 dargestellt.

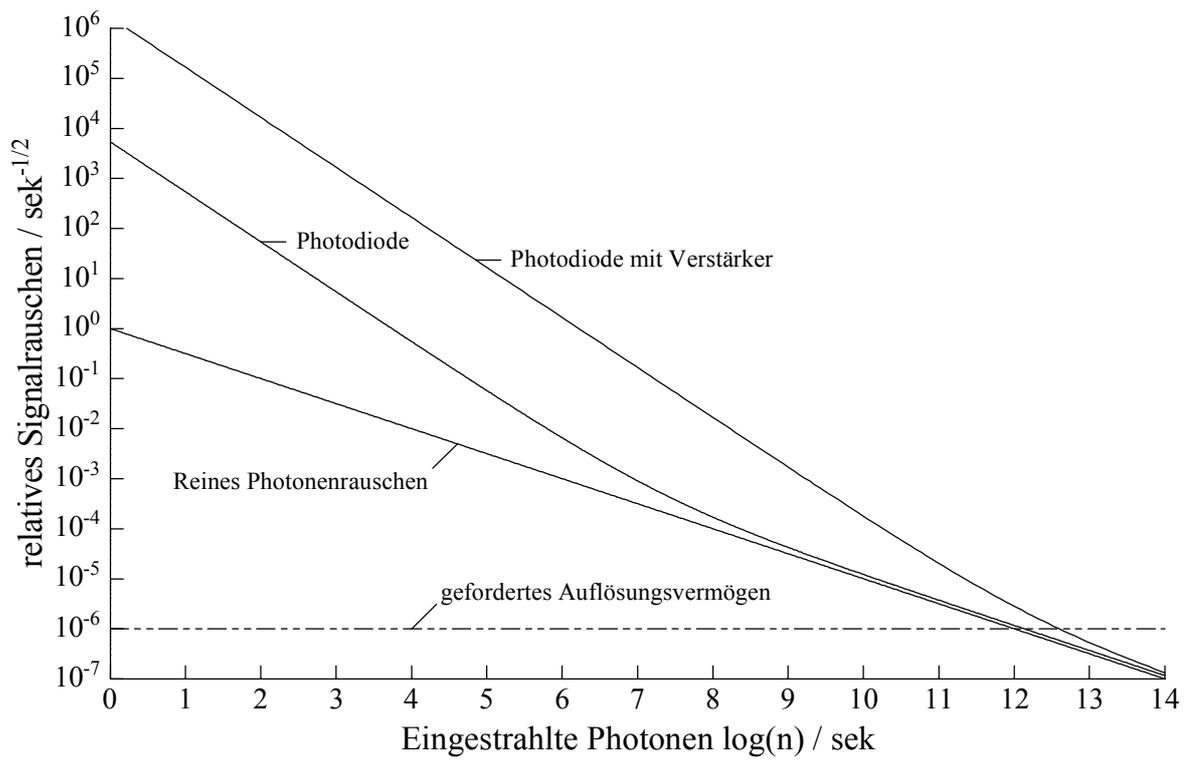


Abb. 5.8: *Relativer Rauschanteil des Signals in Abhängigkeit von der Rate der auf den Detektor eingestrahnten Photonen.*

5.3 Auflösungsvermögen der bestehenden Apparatur

Nachdem die experimentellen Randbedingungen erfolgreich bestimmt worden sind und die Auswahl des Detektors dementsprechend vorgenommen wurde ist es zunächst erforderlich, das Auflösungsvermögen der bestehenden Apparatur zu bestimmen. Da zu diesem Zweck das Verhältnis von Signal zu Hintergrund systematisch verändert werden muss, wird die beschriebene Apparatur noch etwas modifiziert. Als Probe dient weiterhin eine Lösung von Aurin in Ethylenglykol, da die Intensität und die spektrale Lage der Ramansignale aus den vorangegangenen Experimenten wohlbekannt sind. Das Verhältnis zwischen Ramansignal und Untergrund ist für diese Probe selbstverständlich ein fester Wert, der nicht frei eingestellt werden kann. Um dennoch systematische Untersuchungen über die Rauscheigenschaften des Messsystems durchführen zu können, wurde eine zusätzliche Lichtquelle in den Monochromator eingebaut, die einen künstlichen Untergrund erzeugen kann. Die Montage wurde so ausgeführt, dass das Licht der LED direkt durch den Spalt auf die Photodiode fällt. Nur so kann gewährleistet werden, dass für jede Einstellung der Wellenlänge am Monochromator dieselbe Hintergrundintensität den Detektor erreicht. Auf diese Weise ist es möglich, die Hintergrundintensität so einzustellen, dass der Photostrom in einem Bereich von 1 nA bis 1 μ A frei wählbar ist.

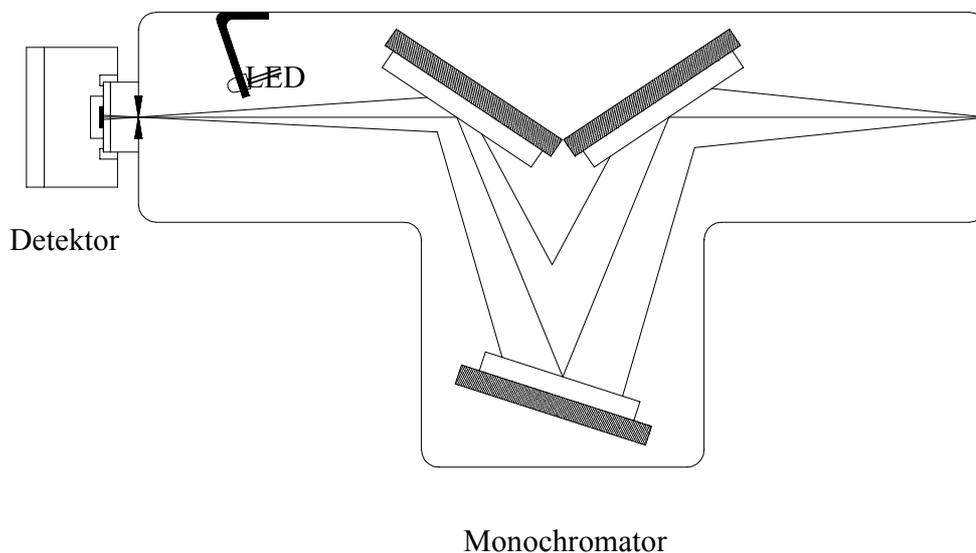


Abb. 5.9: *Modifizierter Monochromator zur Simulation der Fluoreszenzstörung.*

5.3.1 Einfluss des simulierten Fluoreszenzhintergrundes

Neben bereits geschilderten Veränderungen an der Apparatur, an Monochromator und Detektor wird für die folgenden Untersuchungen noch eine weitere Modifikation vorgenommen. Der Laserstrahl für die Anregung wird von einem mechanischen Chopper (Modell 761, EG&G) zerhackt, d.h. mit einer definierten Frequenz an- und ausgeschaltet. Das verstärkte Spannungssignal des Detektionssystems wird phasenrichtig von einem Lock-In Verstärker (Model 830, Fa. Stanford Research Systems) analysiert. Auf diese Weise werden nur die Signalanteile, die mit der durch den Chopper vorgegebenen Frequenz moduliert sind, detektiert, während alle anderen Signalanteile unterdrückt sind. Das statistische Rauschen des Signals wird dabei gleichfalls auf die wählbare Bandbreite eingeschränkt. Diese beträgt in den vorgestellten Experimenten ca. $\Delta f = 1$ Hz, was bei der Ableitung des theoretischen Auflösungsvermögens bereits vorausgesetzt worden ist.

Der für die folgenden Experimente verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

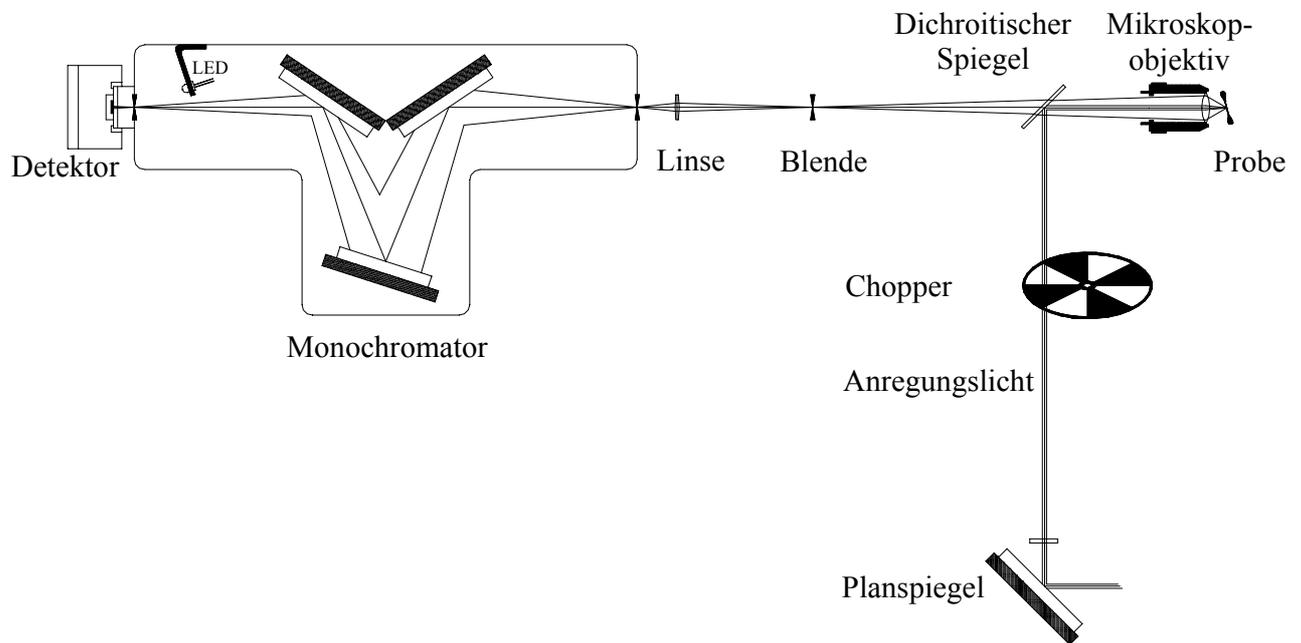


Abb. 5.10: Ramanspektrometer mit modulierter Anregung.

In einem ersten Experiment wurde überprüft, welchen Einfluss die eingebaute Leuchtdiode auf das Rauschen des detektierten Signals hat. Zu diesem Zweck wurde die Spannung an der Leuchtdiode auf einen konstanten Wert eingestellt, so dass sich der jeweils angegebene Photostrom eingestellt hat. Während des Experiments war stets gewährleistet, dass der Photostrom sich weder zeitlich, noch in Abhängigkeit von der Wellenlänge verändert. Für die erste Messung lieferte der Chopper ein Referenzsignal mit einer Frequenz von $\omega = 76,5$ Hz. Der Anregungslaser war allerdings abgeschaltet, so dass als einzige Lichtquelle die Leuchtdiode vorhanden war. Das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers wurde nun als Funktion der eingestellten Wellenlänge am Monochromator aufgenommen. Da bei diesem Versuch keinerlei Wellenlängenabhängigkeit gegeben ist, entspricht die Messung einer zeitlichen Aufnahme des Ausgangssignals des Lock-In Verstärkers. Die eingestellte Integrationszeit am Lock-In Verstärker war $\tau_{LI} = 300$ ms. An jedem Messpunkt wurde das Signal über eine Zeitspanne von $\tau_M = 1$ Sekunde gemittelt, so dass sich eine effektive Bandbreite von $\Delta f = 1$ Hz ergab. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Abbildung 5.11 dargestellt.

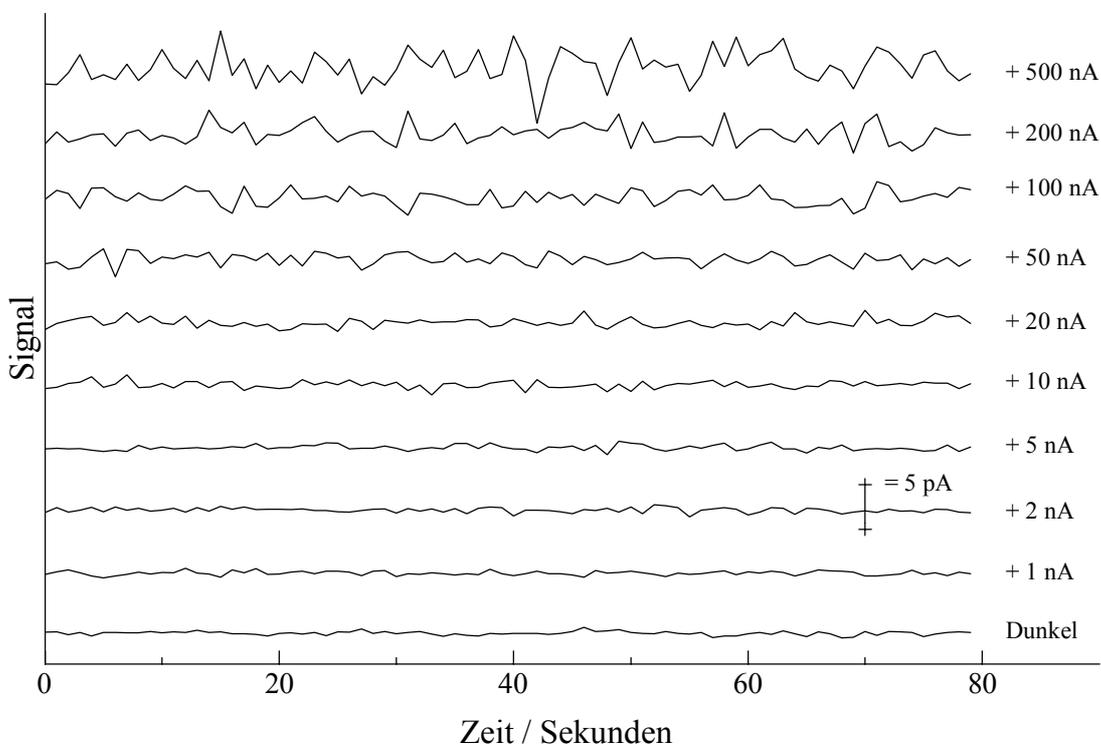


Abb. 5.11: Zeitliche Abhängigkeit des gemessenen Signals. Der eingetragene Maßstab entspricht einen Photostrom von 5 pA.

Es ergeben sich stets Messsignale, die mehr oder minder um den Nullpunkt schwanken. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die einzelnen Messkurven gegeneinander in der Ordinate verschoben. Der ebenfalls eingezeichnete Maßstab entspricht einem Photostrom von 5 pA. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signalkurven umso stärker verrauscht sind, je stärker der Photostrom vom Detektor ist. Für eine quantitative Auswertung der Kurven wurden für jede Signal-Zeit-Kurve der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Der Wert der Standardabweichung wurde als Maß für das Rauschen der Signale angesetzt und als Funktion des Photostroms aufgetragen. Es ergibt sich das folgende Diagramm:

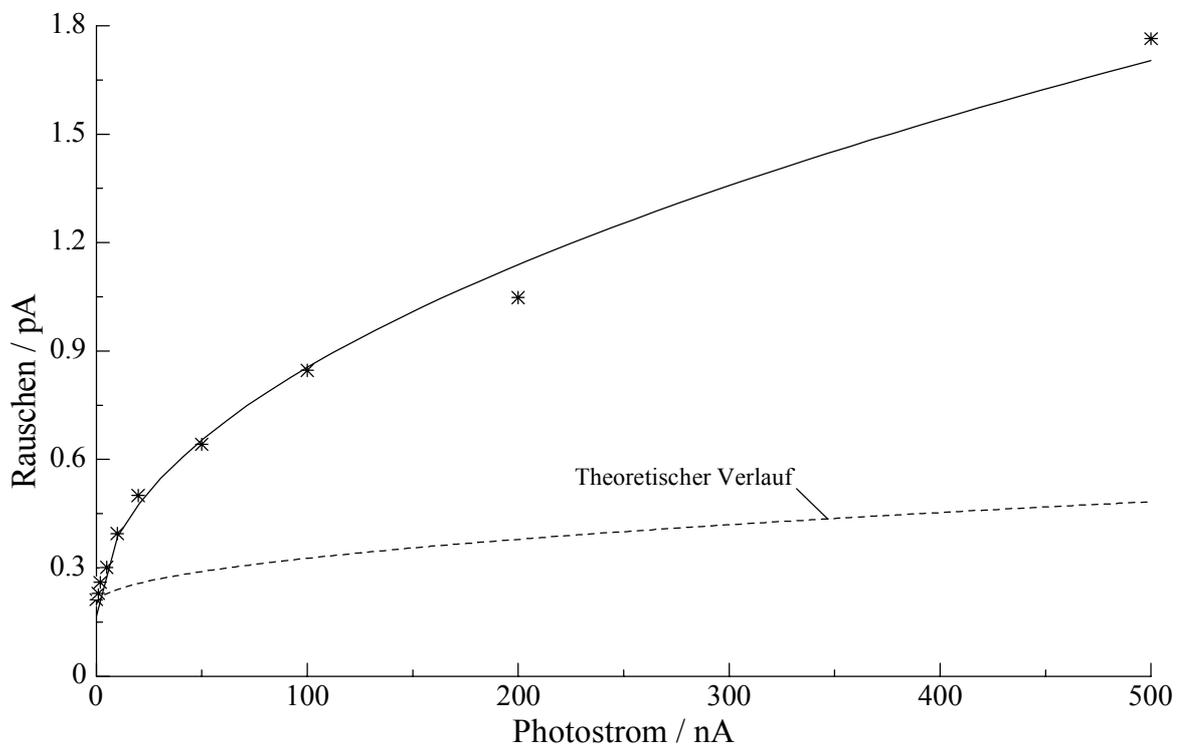


Abb. 5.12: Das Rauschen des Signals in Abhängigkeit von der Stärke des Photostroms. Der eingetragene theoretische Verlauf ergibt sich aus Gleichung 5-9.

Der Verlauf der durchgezogenen Kurve entspricht der Anpassung einer Kurve der mathematischen Form

$$\Delta I = \left[0,167 + 2,17 \sqrt{I/pA} \right] pA = \left[0,167 + 5,4 * k_{Theo} \sqrt{I/pA} \right] pA \quad (5-10)$$

Man erkennt, dass die Punkte durch dieses Modell recht gut beschrieben werden. Leider erkennt man auch, dass das Rauschen um einen Faktor von etwas mehr als Fünf über dem theoretischen Limit liegt, dass sich aus Gleichung 5-9 berechnen lässt.

Trägt man das relative Rauschen in einem entsprechenden Diagramm auf, so erkennt man den gleichen Zusammenhang:

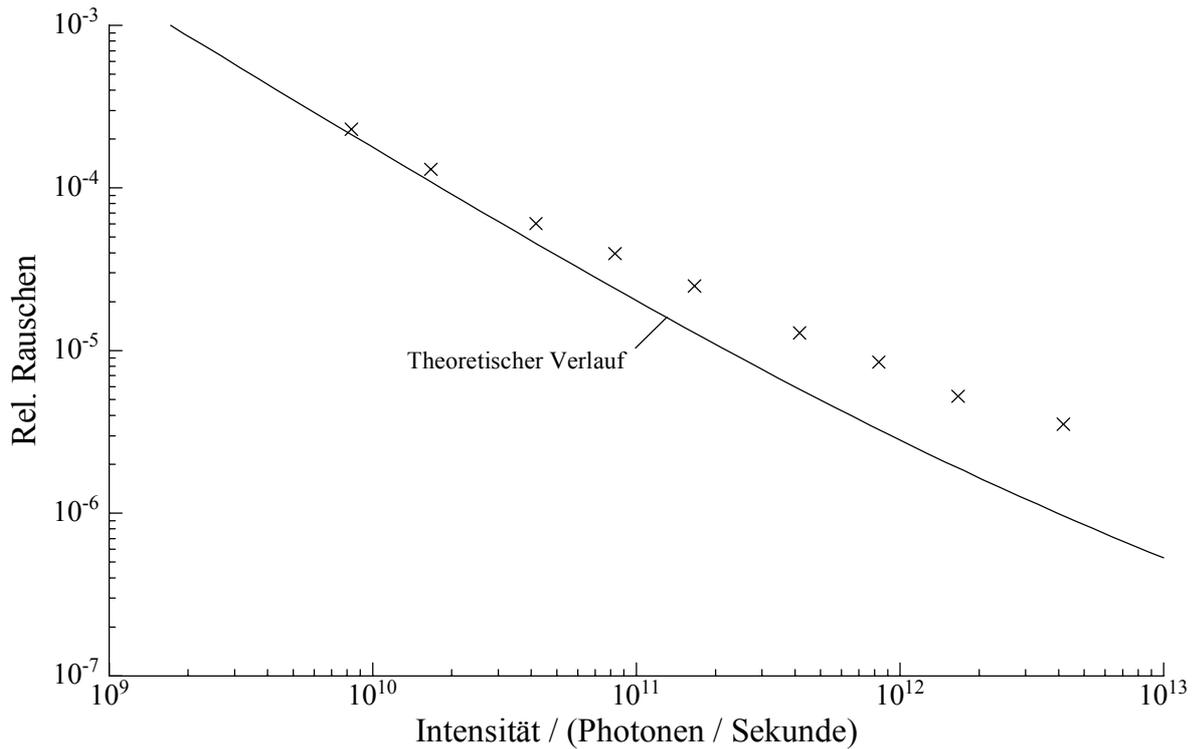


Abb. 5.13: Das relative Rauschen des Signals in Abhängigkeit von der Rate der auf den Detektor eingestrahlten Photonen.

Es ist leicht zu erkennen, dass das relative Rauschen des Signals zwar deutlich mit steigender Intensität abnimmt, jedoch langsamer als es die Theorie erwarten lässt. Dennoch ist das Ergebnis sehr erfreulich, denn es zeigt sich, dass der Wert des relativen Rauschens des Signals bei entsprechenden Voraussetzungen auf weniger als 10^{-5} gesenkt werden kann.

Es muss jedoch gezeigt werden, dass es tatsächlich gelingt, ein Signal vor diesem starken Hintergrund zu messen. Hierfür wird im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen der Anregungslaser eingeschaltet und damit die Probe bestrahlt. Die Intensität des Anregungsstrahls wurde so eingestellt, dass das Ramansignal eine Größe von etwa $I_{\text{Ra}} = 4 \text{ pA}$ erreicht und somit problemlos detektiert werden kann. Dieser Wert entspricht in etwa $2,5 \cdot 10^7$ Photonen/Sekunde. Ausgehend von diesem Wert müsste bei einer Auflösung von 10^{-6} das Signal gegebenenfalls bis zu einem Hintergrund von $4 \text{ }\mu\text{A}$ messbar sein. Sollte die Auflösung hingegen bei 10^{-5} liegen, wäre eine Messbarkeit nur bis etwa 400 nA gegeben.

Analog zu dem vorangegangenen Experiment wurde das gemessene Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers als Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Die experimentellen Einstellungen entsprechen ebenfalls dem vorangegangenen Experiment. Da es sich um die Messung von Ramanspektren handelt, wurde die Messwellenlänge in eine Frequenzverschiebung zur Frequenz des Anregungsstrahls umgerechnet. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die erhaltenen Messkurven wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Ordinate verschoben. Der eingetragene Maßstab entspricht einem Photostrom von 5 pA .

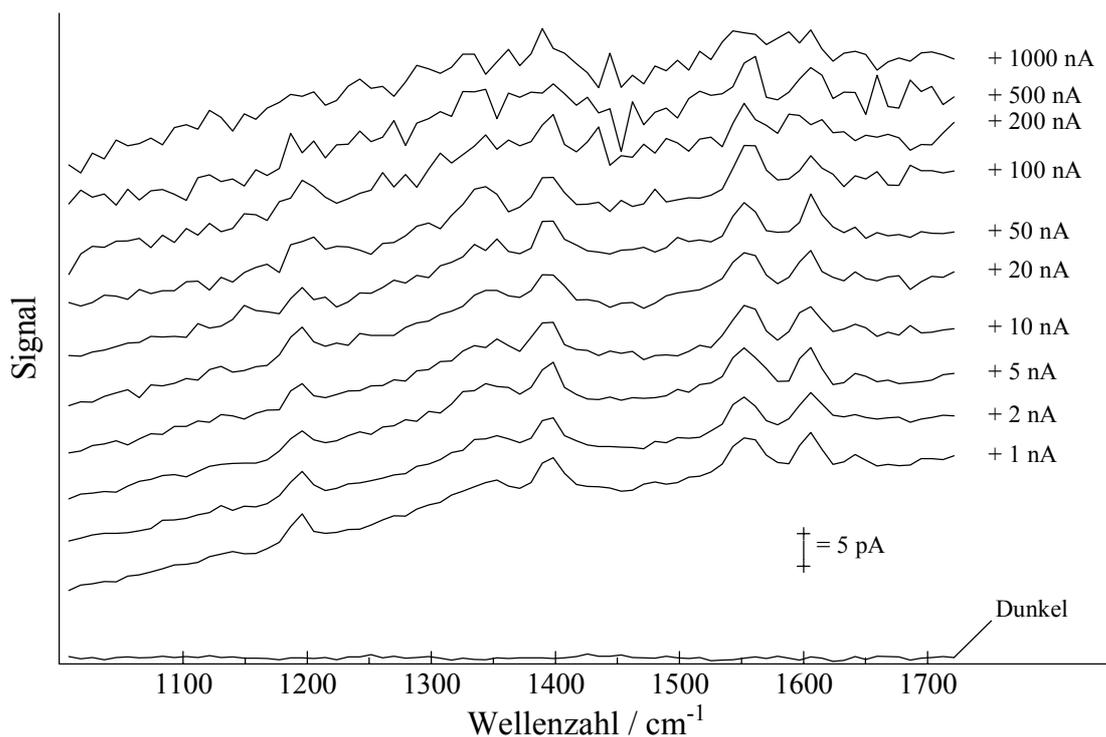


Abb. 5.14: Gemessene Ramansignale von Aurin in Ethylenglykol bei unterschiedlicher Hintergrundintensität.

Die Darstellung zeigt, dass das Rauschen bei einer Hintergrundintensität von 500 nA etwa die gleiche Amplitude zeigt wie die Ramansignale. Dies entspricht einem Auflösungsvermögen von rund 10^{-5} , ein Wert der sich auch aus den vorhergehenden Experimenten ergeben hatte.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass es mit dem entworfenen Ramanspektrometer gelingt, Ramansignale noch vor einer 100tausendfach größeren Hintergrundintensität zu messen. Der Faktor, der das Auflösungsvermögen begrenzt, ist das Rauschen der künstlich erzeugten Hintergrundintensität, das etwa fünfmal größer ist, als es theoretisch zu erwarten wäre.

Allerdings war die Hintergrundintensität in den bisherigen Experimenten stets unmoduliert, d.h. im Gegensatz zu der Ramanintensität bis auf den Rauschanteil zeitlich konstant. Auf diese Weise konnte durch das Lock-In Verfahren der Mittelwert dieses Hintergrundes vom Ausgangssignal abgezogen werden und es verblieb nur der unkorrelierte Rauschanteil auf dem Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers. Bei der Messung des Resonanz-Ramanspektrums eines stark fluoreszierenden Farbstoffs, wie etwa Rhodamin 6G wäre dies jedoch nicht der Fall, denn die Fluoreszenz entsteht im Rahmen der betrachteten Zeitaufösung völlig synchron zur Anregung und somit zur Ramanstreuung. Eine Abtrennung des Hintergrundsignals ist in diesem Falle mit dem einfachen Lock-In Verfahren nicht möglich. Aufgrund der bisherigen theoretischen Betrachtungen sollte diese Tatsache keinen Einfluss auf das Auflösungsvermögen haben, denn prinzipiell sollte es nicht entscheidend sein, ob man mit einer gegebenen Auflösung ein kleines Signal misst, oder ein großes.

Um diese Aussage auch experimentell zu überprüfen, wurde mit der vorgestellten Apparatur ein weiteres Experiment durchgeführt. In diesem Fall wurde der Anregungsstrahl wie gehabt mit dem Chopper moduliert. Phasensynchron zur Modulationsfrequenz des Choppers wurde auch die LED an- und ausgeschaltet. Auf diese Weise simuliert die LED ein Fluoreszenzsignal, wie es auch von der Probe stammen könnte. Durch Regelung der Helligkeit der LED kann man zudem sehr einfach verschiedene virtuelle Fluoreszenzquantenausbeuten der Probe einstellen.

Analog zu den vorangegangenen Experimenten sind die erhaltenen Messwerte als Kurven in Diagramm 5.15 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind auch hier die Ordinaten der Kurven verschoben. Der eingetragene Maßstab zeigt einen Signalhub von 50 pA. Das Ramansignal hat in diesen Messungen eine Größe von typischerweise $I_{Ra} = 10$ pA.

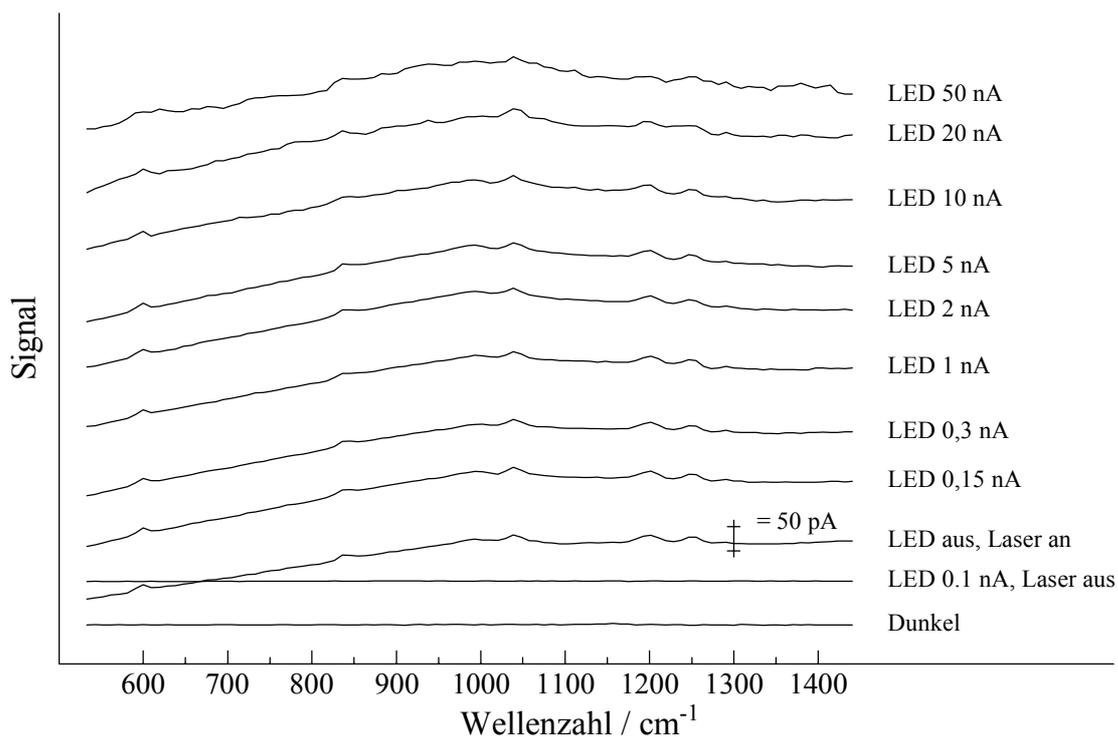


Abb. 5.15: Ramanspektren von Aurin in Ethylenglykol.

Das Ergebnis dieser Messungen ist auf den ersten Blick ernüchternd. Offensichtlich erreicht das Rauschen des Signals bereits bei einer Hintergrundintensität von $I_{LED} = 50 \text{ nA}$ die Größe des Ramansignals. Das bedeutet, die Auflösung in diesem Experiment beträgt lediglich rund $I_{Ra} / I_{LED} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis könnte in der digitalen Verarbeitung des Signals liegen. Der Lock-In Verstärker digitalisiert das Spannungssignal des Stromverstärkers mit einer Auflösung von 16bit. Das hat zur Folge, dass die Auflösung am Eingang des Lock-In Verstärkers maximal $1 / 2^{16} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Das ist ein Wert, der in Einklang mit den ersten beiden Experimenten liegt.

Das Ausgangssignal wird erzeugt, indem der digitale Messwert in ein analoges Spannungssignal gewandelt wird. Dieses Signal liegt im Bereich von -10 bis 10 V und hat eine Auflösung von 14bit, d.h. $6,1 \cdot 10^{-5}$. Da ein Bit als Vorzeicheninformation dient, verbleibt für den positiven Messwert eine Auflösung von $1,2 \cdot 10^{-4}$. Die Bedeutung des Spannungswertes ergibt sich aus dem gewählten Messbereich. Ist beispielsweise der Messbereich 1 nA, so entsprechen 10 V Ausgangssignal 1 nA Eingangssignal. Bei der gegebenen Auflösung können so Messwerte der Größe 0,12 pA dargestellt werden. Beträgt der Messbereich jedoch 100 nA, so können nur noch Messwerte in Stufen von 12 pA dargestellt werden. Kleinere Abstufungen sind nicht mehr möglich.

Das Einlesen der Spannung durch den AD-Wandler des Messrechners erfolgt mit einer Auflösung von 12bit, wovon wiederum eines als Vorzeicheninformation dient. Die Auflösung beträgt daher nur noch $4,9 \cdot 10^{-4}$. Da das Signal im Allgemeinen um einen Mittelwert schwankt, kann die Auflösung durch Mittelung vieler Messwerte noch etwas verbessert werden, jedoch ginge dies sehr stark zu Lasten der Messzeit. Somit kann die digitale Datenverarbeitung die Genauigkeit der Resultate beeinflussen.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich der Unterschied zwischen den Ergebnissen der einzelnen Experimente. Im letzten Experiment musste der Messbereich bedingt durch das phasensynchrone Hintergrundsignal stets an die Helligkeit der LED angepasst werden. Dadurch ist bedingt, dass die Zahl der Bits mit denen das Ramansignal aufgelöst wird, entsprechend abnimmt. Dies könnte die festgestellte Abnahme der Auflösung erklären.

Nicht unerwähnt bleiben soll freilich die Bemerkung, dass der Einsatz der Lock-In Technik für diese Messung in keiner Weise erforderlich war. Man hätte ebensogut die Modulation von Anregungslicht und LED vermeiden können und statt dessen beide Lichtquellen kontinuierlich leuchten lassen. In diesem Fall hätte das Spannungssignal des Stromverstärkers direkt vom AD-Wandler des Messrechners ausgelesen werden können. Das Ergebnis der Messung wäre in diesem Falle freilich an demselben Problem gekrankt, der Auflösung der Digitalisierungsstufe nämlich. Die Durchführung des Experiments mit dem Einsatz Lock-In Technik wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den vorangehenden und nachfolgenden Experimenten vorgezogen.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die dargestellten Voruntersuchungen belegen recht eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit des konstruierten Ramanspektrometers. Einerseits ist die Empfindlichkeit hoch genug, um Ramanspektren von Lösungsmitteln in sehr geringer Schichtdicke ($d = 0,1\text{mm}$) zu messen. Durch Resonanzverstärkung ließen sich zudem Ramanspektren von Farbstoffen in verdünnter Lösung messen. Die Intensität der in Resonanz angeregten Ramansignale ist gegenüber den normalen Ramansignalen des Lösungsmittels mindestens 10^6 -fach verstärkt. Zudem hat eine systematische Untersuchung des Auflösungsvermögens gezeigt, dass bereits eine recht einfache Detektionselektronik in der Lage ist, eine bessere Auflösung als 10^{-5} zu gewährleisten.

Diese erfreulichen Ergebnisse werden allerdings durch einige Wermutstropfen getrübt. Es zeigte sich, dass es erforderlich ist, dass die Signalerfassung der Auswertelektronik ebenfalls mit einer Auflösung von 10^6 erfolgt. Für die digitale Signalverarbeitung bedeutet dies eine Auflösung von mindestens 21, besser noch 24 Bit. Der Grund für diese Forderung liegt darin, dass die Fluoreszenz nicht durch ein klassisches Lock-In Verfahren vom Ramansignal getrennt werden kann. Dadurch wird notwendigerweise der Messbereich sehr groß und bei einer geringeren Auflösung würde der Anteil der Ramanintensität weniger als 1 Bit ausmachen. Allerdings sind zwar AD-Wandler mit einer derart hohen Auflösung verfügbar, jedoch sind keine Lock-In Verstärker auf dem Markt, die eine derartige Auflösung bieten.

Unter den bisherigen Gegebenheiten zeigt sich, dass für die Messung von Resonanz-Ramanspektren stark fluoreszierender Farbstoffe das erreichte Verhältnis von Signal zu Untergrund um etwa einen Faktor von 100 verbessert werden muss. Um dieses Ziel zu erreichen sind verschiedene Strategien denkbar, deren Untersuchung Inhalt des nächsten Kapitels sein werden.

6 SECHSTES KAPITEL

Eine neuartige Modulationstechnik zur Unterdrückung der Fluoreszenz durch 2- λ -Anregung wird vorgestellt. Die Ergebnisse der praktischen Umsetzung des Verfahrens werden präsentiert und diskutiert. Eine weitere Möglichkeit, das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu steigern liegt in der Verwendung eines leistungsfähigeren Monochromators. Die Anforderungen und Kenngrößen dieses Gerätes werden unter diesem Aspekt diskutiert.

6.1 Einleitung

Die Ergebnisse der bisherigen Experimente zur Messung von Resonanz-Ramanspektren stark fluoreszierender Moleküle haben gezeigt, dass eine effektive messtechnische Unterdrückung der implizit auftretenden Fluoreszenz erforderlich ist. Ziel der Bestrebungen sollte es sein, ein Verhältnis von Ramanphotonen P_{Ra} zur gemessenen Fluoreszenz P_{Fl} von $P_{Ra} / P_{Fl} \geq 10^{-3}$ zu erreichen. Dieses Verhältnis sollte erreicht werden, ohne den Rauschanteil des Signals zu vergrößern, um somit das notwendige Auflösungsvermögen zu erhalten.

Bei der Betrachtung der geschilderten Problematik erscheint die einfachste Methode der Fluoreszenzunterdrückung darin zu bestehen, sogenannte Fluoreszenzlöscher (z.B.: Iodid) zu der Probe zu geben. Hierdurch kann die Fluoreszenzquantenausbeute einer Farbstofflösung drastisch gesenkt werden. Auf diese chemisch-physikalische Löschung der Fluoreszenz durch geeignete Additive soll jedoch verzichtet werden. Das Verfahren ist zwar einfach und effektiv, hat jedoch schwerwiegende Nachteile, da hierdurch wichtige photophysikalische Parameter des Farbstoffs beeinflusst werden. So ist z. B. durch die schnelle Deaktivierung des S_1 -Zustandes die Besetzung des Triplettzustandes stark beeinflusst.

Ein Ansatzpunkt, der bereits in Kapitel Fünf erwähnt wurde, ergibt sich aus dem großen Unterschied der spektralen Breite von Fluoreszenzemission und Ramansignalen. Eine Steigerung der spektralen Auflösung des Monochromators sollte das Verhältnis von Signal zu Untergrund um mindestens eine Größenordnung verbessern können. Die förderliche Auflösung sollte jedoch mit einer möglichst großen Lichtstärke verbunden sein, damit das Signal nicht durch ein erhöhtes Photonenrauschen beeinträchtigt wird. Eine detaillierte Betrachtung der experimentellen Gegebenheiten wird die Auslegungskriterien für den Monochromator bestimmen.

Zusätzlich zur Optimierung des Monochromators ist es denkbar, ein Messverfahren zu konzipieren, mit dessen Hilfe es möglich ist die Störungen herauszufiltern, die durch das Fluoreszenzlicht hervorgerufen werden. Es bietet sich hierfür ein angepasstes Modulationsverfahren an, wie es bereits sehr erfolgreich in den Transientenspektrometern für Absorption [11, 58, 34] und Fluoreszenz [64, 65] in der Gruppe von Thiel angewendet wird. Dieses Verfahren lässt sich jedoch nicht direkt auf die Messung der fluoreszierenden Farbstoffe übertragen, da sowohl Ort als auch Frequenz der Ramanemission stets kongruent mit der Fluoreszenz einhergehen. Aus diesem Grund wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches darauf beruht, die Probe alternierend mit Licht von zwei verschiedenen Wellenlängen anzuregen. Hierbei wird ausgenutzt, dass die spektrale Lage des Fluoreszenzspektrums nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Die Lage des Ramanspektrums hingegen verschiebt sich jeweils relativ zur Wellenlänge des Anregungsstrahls.

Wenn die Ergebnisse der beiden vorgeschlagenen Konzepte zur Verbesserung der Signalverhältnisse bekannt sind, bleiben noch der Austausch von Stromverstärker und AD-Wandler durch leistungsfähigere Komponenten, um unnötige Rauschquellen und Auflösungsverluste zu eliminieren.

Zunächst soll jedoch die Idee des neuen Messkonzeptes der $2\text{-}\lambda$ -Anregung für die Unterdrückung der Fluoreszenz vorgestellt und überprüft werden.

6.2 Die modulierte 2- λ -Anregung

6.2.1 Theoretisches Konzept

Bei dem Versuch, Resonanz-Ramanspektren stark fluoreszierender Chromophore zu messen, entsteht unweigerlich Fluoreszenz, da die Anregung in der Nähe der Hauptabsorptionsbande des Farbstoffs erfolgen muss. Ziel der hier vorgestellten Messtechnik ist es, eine effektive Unterdrückung der durch die Fluoreszenz hervorgerufenen Störungen zu ermöglichen. Zu diesem Zweck soll eine besondere Anregungstechnik eingesetzt werden, bei der die Wellenlänge des Anregungsstrahls kontinuierlich zwischen zwei Werten (λ_1 und λ_2) hin und her geschaltet wird. Durch dieses Vorgehen wird auch die jeweils erzeugte Ramanemission spektral hin und her geschaltet. Die Fluoreszenz hingegen wird in ihrer spektralen Lage nicht beeinflusst, nur die Intensität ändert sich aufgrund der im allgemeinen unterschiedlichen Absorption der Probe bei den entsprechenden Wellenlängen. Wenn es gelingt, durch jeweilige Anpassung der Intensität des Anregungsstrahls bei der Wellenlänge λ_1 bzw. λ_2 die Fluoreszenzintensität zeitlich konstant zu halten (siehe Abbildung 6.6), so kann diese durch einen Lock-In Verstärker vom Ramansignal abgetrennt werden.

Für eine mathematische Darstellung des Sachverhaltes wird zunächst die Intensität I des Anregungsstrahls in Abhängigkeit sowohl von der Zeit t als auch von der Frequenz ν beschrieben. Die Wahl der Beschreibung der spektralen Zusammenhänge in Frequenzen ν statt in Wellenlängen λ ermöglicht eine klarere Darstellung. Dies liegt an der Eigenschaft der Ramansignale, sich proportional zur Frequenz des Anregungslichtes zu verschieben. Für den Zusammenhang von Frequenz und Wellenlänge gilt der einfache, aber unvorteilhafte Zusammenhang $\nu = c / \lambda$. Es ergibt sich also die folgende Formulierung der Anregungsintensität:

$$\begin{aligned} I(\nu, t) &= I_1(\nu_1, t) + I_2(\nu_2, t) \\ I_1(\nu_1, t) &= I_1(\nu_1) \frac{1}{2} [1 + \cos(\omega t)] \\ I_2(\nu_2, t) &= I_2(\nu_2) \frac{1}{2} [1 - \cos(\omega t)] \end{aligned} \quad (6-1)$$

Die Probe wird also mit zwei Strahlen verschiedener Intensität $I_1(\nu_1)$ und $I_2(\nu_2)$ bestrahlt, deren Phasen um eine Halbperiode versetzt sind. Diese Anregung bewirkt, dass die Probe einerseits Fluoreszenz $Fl(\nu, t)$ und andererseits Ramanstreuung $Ra(\nu, t)$ emittiert. Nach einer spektralen Auftrennung mittels eines Monochromators wird die emittierte Leistung bei der transmittierten Frequenz ν' vom Detektor zeitaufgelöst gemessen. Für das Detektorsignal S_D ergibt sich zunächst:

$$S_D(\nu', t) \propto Fl(\nu', t) + Ra(\nu', t) \quad (6-2)$$

Für den Anteil der Fluoreszenz $Fl(\nu', t)$ gilt aufgrund von Gleichung (6-1) weiterhin:

$$Fl(\nu', t) = \frac{1}{2} \sigma_{Fl}(\nu') \eta_{Fl} \left[\begin{array}{l} I_1(\nu_1) A_1(\nu_1) (1 + \cos(\omega t)) \\ + I_2(\nu_2) A_2(\nu_2) (1 - \cos(\omega t)) \end{array} \right] \quad (6-3)$$

Hier beschreibt $\sigma_{Fl}(\nu)$ die spektrale Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Frequenz und η_{Fl} die Fluoreszenzquantenausbeute. Die Intensitäten $I_1(\nu_1)$ und $I_2(\nu_2)$ der Anregung müssen so gewählt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Absorptionen $A_1(\nu_1)$ und $A_2(\nu_2)$ die resultierende Fluoreszenz jeweils die gleiche Intensität zeigt. Es folgt dann aus Gleichung 6-3, dass die zeitliche Abhängigkeit der Fluoreszenz verschwindet. Die Fluoreszenz ist somit zeitlich konstant.

$$\begin{aligned} I_1(\nu_1) A_1(\nu_1) &= I_2(\nu_2) A_2(\nu_2) = I_{Abs} \\ Fl(\nu', t) &= I_{Abs} \eta_{Fl} \sigma_{Fl}(\nu') \end{aligned} \quad (6-4)$$

Im Unterschied zur Fluoreszenz ist die spektrale Lage des Ramanspektrums abhängig von der Frequenz der Anregung. Für die detektierte Ramanintensität $Ra(\nu', t)$ folgt daher:

$$\begin{aligned} Ra(\nu', t) &= \frac{1}{2} I_1(\nu_1) \sigma_{Ra}(\nu_1 - \nu') (1 + \cos(\omega t)) \\ &+ \frac{1}{2} I_2(\nu_2) \sigma_{Ra}(\nu_2 - \nu') (1 - \cos(\omega t)) \end{aligned} \quad (6-5)$$

Aus den Gleichungen 6-2, 6-4 und 6-5 folgt für das vom Detektor gemessene Signal zunächst:

$$\begin{aligned}
 S_D(\mathbf{v}', t) &\propto I_{Abs} \eta_{Fl} \sigma_{Fl}(\mathbf{v}') \\
 &+ \frac{1}{2} I_1 \sigma_{Ra}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}') (1 + \cos(\omega t)) \\
 &+ \frac{1}{2} I_2 \sigma_{Ra}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}') (1 - \cos(\omega t))
 \end{aligned} \tag{6-6}$$

Wird dieser Signalstrom von einem Lock-In-Verstärker analysiert, der auf die Frequenz ω synchronisiert ist, so ergibt sich für das Ausgangssignal des Verstärkers S_{LI} der folgende Ausdruck:

$$S_{LI}(\mathbf{v}') \propto \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} S_D(\mathbf{v}', t) \cos(\omega t) dt \tag{6-7}$$

Dies führt mit Gleichung 6-6 schließlich zu

$$S_{LI}(\mathbf{v}') \propto \frac{1}{4} I_1 \sigma_{Ra}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}') - \frac{1}{4} I_2 \sigma_{Ra}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}') \tag{6-8}$$

Aus Gleichung 6-8 ergibt sich, dass mit Hilfe der beschriebenen modulierten Dualband-Anregungstechnik einerseits die Fluoreszenz komplett unterdrückt wird. Dagegen werden die Ramansignale einmal mit positiver und einmal mit negativer Amplitude verstärkt. Dieses Ergebnis eröffnet zudem die Möglichkeit, das Signalrauschen weiter zu reduzieren, indem nur solche Signale ausgewertet werden, die im richtigen Frequenzabstand zunächst eine positive Amplitude und dann noch eine negative Amplitude aufweisen.

Zum besseren Verständnis des Sachverhaltes sollen diese Betrachtungen an einem hypothetischen Beispiel betrachtet werden. Betrachtet werde eine Probe eines Farbstoffes, die in Abbildung 6.1 gezeichnete Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristik zeigt. Das Ramanspektrum der Probe entspricht dem in Abbildung 6.2 gezeigten Verlauf.

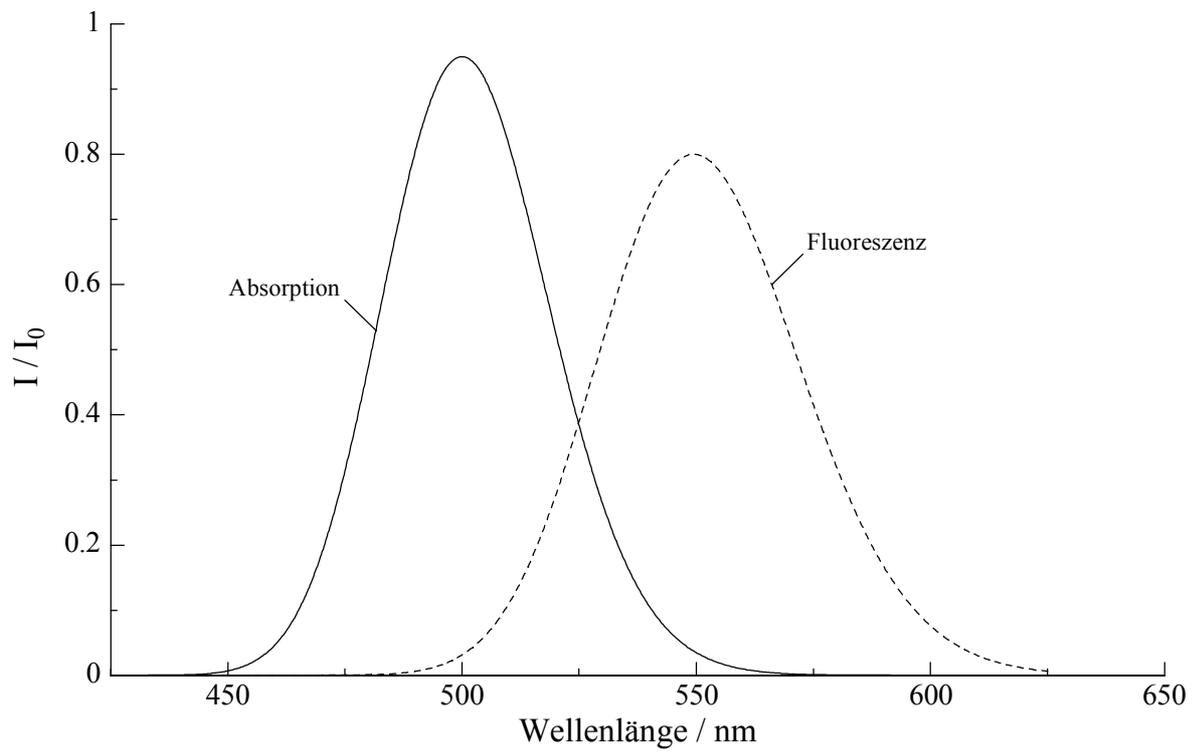


Abb. 6. 1: *Fiktive Absorption und Fluoreszenz der angenommenen Probe.*

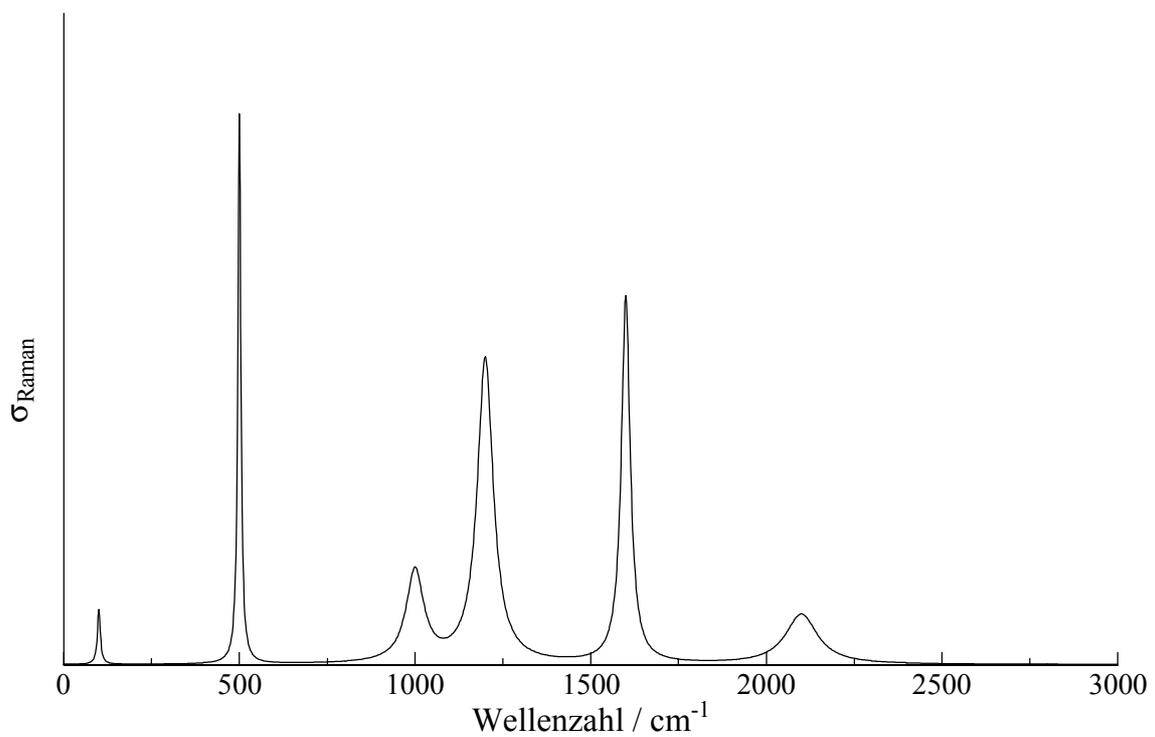


Abb. 6. 2: *Angenommenes Ramanspektrum der betrachteten Probe.*

Diese Probe werde nun einmal bei der Wellenlänge λ_1 und danach bei der Wellenlänge λ_2 angeregt. Die Emission der Probe setzt sich nach Gleichung 6-5 aus Fluoreszenz und Ramanstreuung zusammen. Es ergibt sich die in der Abbildung 6.3 gezeigte Situation:

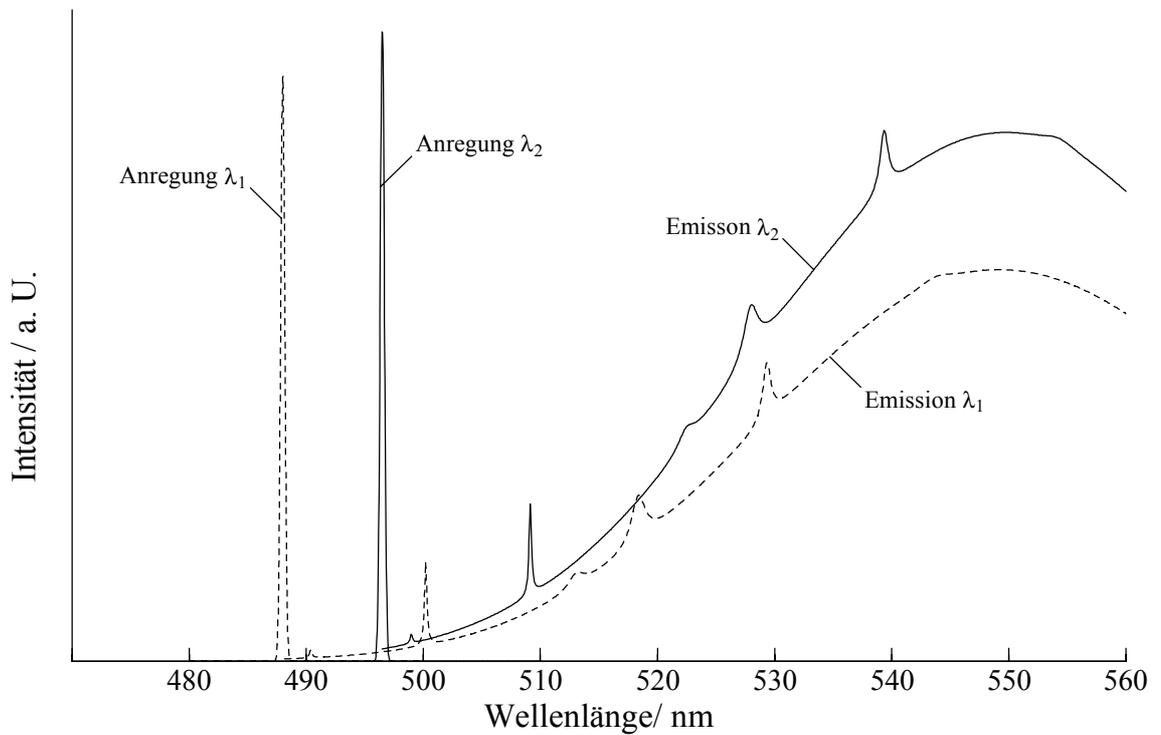


Abb. 6.3: Berechnete Emissionsspektren der angenommenen Probe entsprechend der Anregung bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 .

Durch Anpassung der Leistung der beiden Anregungsstrahlen kann erreicht werden, dass die entstehende Fluoreszenz bei beiden Anregungen die gleiche Intensität zeigt. Grafisch dargestellt ergibt sich die in Abbildung 6.4 gezeigte Situation.

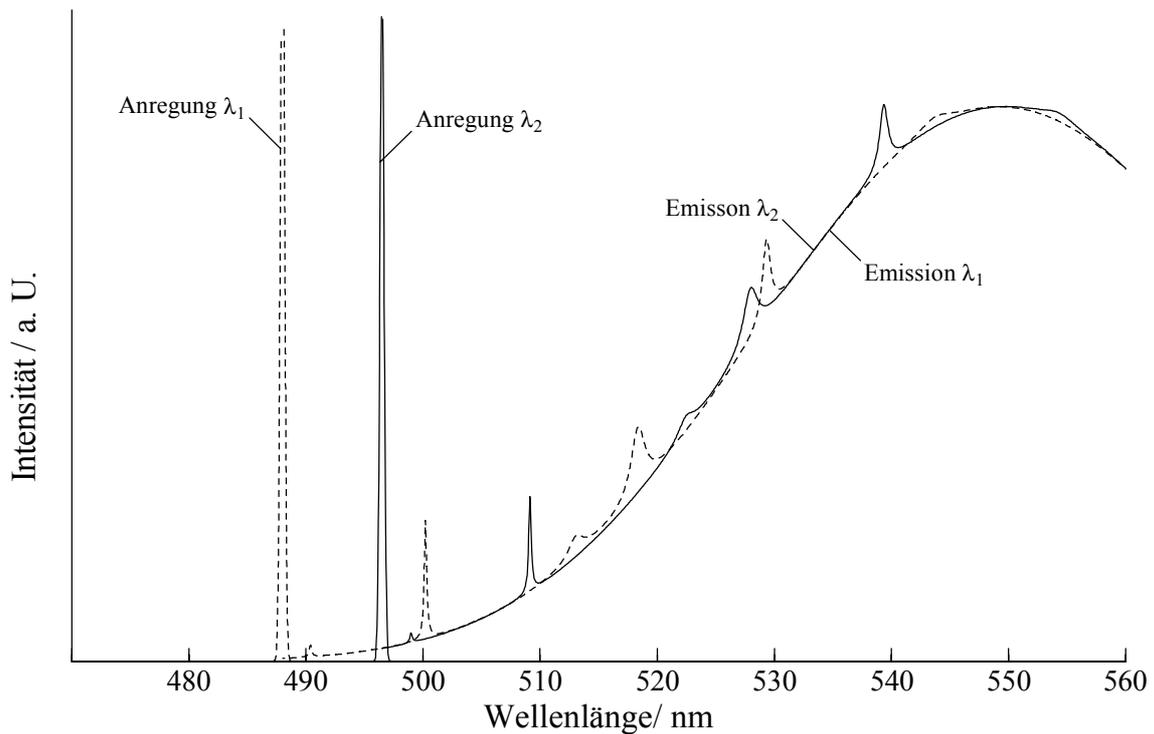


Abb. 6. 4: *Berechnete Emissionsspektren der Probe bei auf gleiche Fluoreszenzintensität optimierter Anregungsleistung*

Durch Anwendung der Lock-In Technik wird nun bei jedem Punkt des Emissionsspektrums der Anteil abgezogen, der bei beiden Spektren gleich ist. Es bleibt also nur die Differenz beider Emissionsspektren übrig. Das Resultat ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

Rechnet man die Abszisse des in Abbildung 6.5 gezeigten Signals in den Frequenzabstand zur Anregungswellenlänge λ_1 um (Angabe in Wellenzahlen), so zeigt ein Vergleich mit dem ursprünglich verwendeten Ramansignal der Probe folgendes Bild:

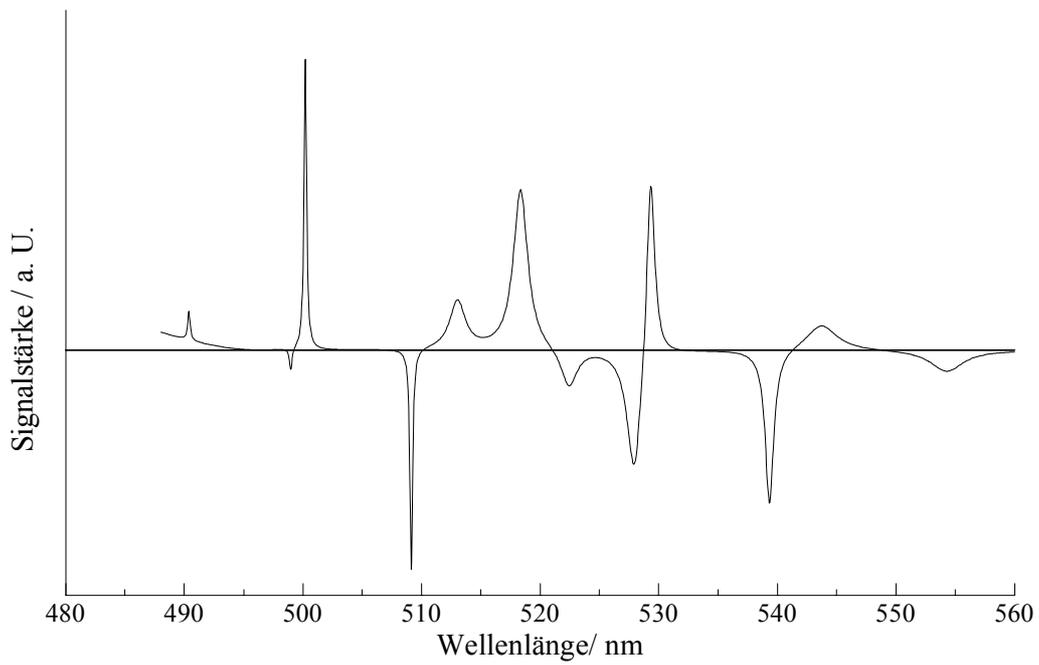


Abb. 6.5: Berechnetes Signal des Lock-In Verstärkers bei abwechselnder Anregung gem. Abb. 6.4.

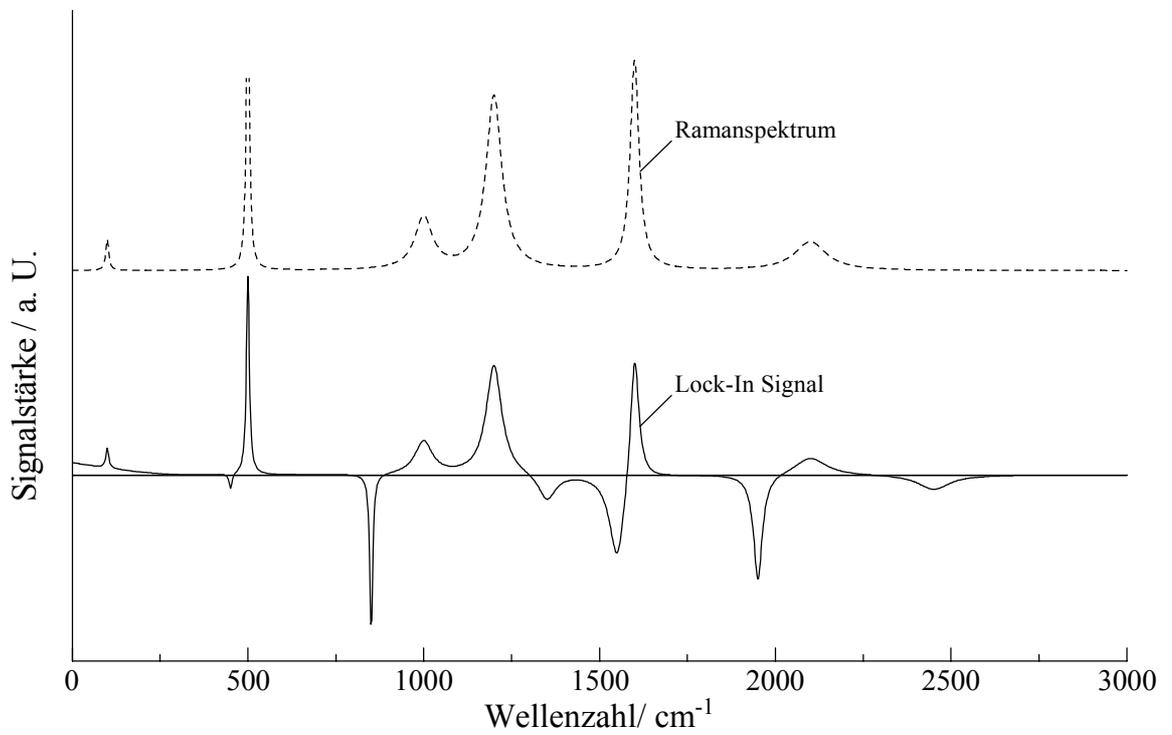


Abb. 6.6: Signal des Lock-In Verstärkers bei abwechselnder Anregung gem. Abb. 6.4.

Die Grafik zeigt, wie vorausgesagt, dass das Ramanspektrum der Probe in dem aufgezeichneten Signal des Lock-In Verstärkers zweimal enthalten ist. Einmal mit positiver Amplitude und das zweite mal mit negativer Amplitude. Der negative Anteil ist im Vergleich mit dem positiven Anteil genau um die Differenz der Frequenzen der beiden Anregungsstrahlen versetzt. Der Fluoreszenzanteil ist in der Simulation vollständig unterdrückt, was eine Folge der optimierten Anregungsleistung ist.

6.2.2 *Experimenteller Aufbau*

Die Voraussagen der Theorie zeigen, dass die modulierte 2- λ -Anregung ein recht vielversprechendes Prinzip zur Unterdrückung der Fluoreszenz einer Probe darstellt. Ob sich dieses Prinzip in der Praxis bewährt, muss allerdings erst durch entsprechende Messungen bewiesen werden. Als Probe für die nachfolgenden Experimente diene eine Lösung von Rhodamin 6G in Ethylenglykol. Es kann in praxi nicht erwartet werden, dass sich die Fluoreszenz vollständig unterdrücken lässt. Zunächst ist daher wichtig zu bestimmen, welche Reduktion der Fluoreszenzanteils im gemessenen Lock-In Signal erreicht werden kann. Für diese Messungen wurde das bereits bewährte Ramanspektrometer entsprechend modifiziert.

6.2.2.1 **Das Ramanmikroskop**

Als Lichtquelle dient ein Ar-Ionenlaser (Inova 306, Coherent Radiation), der im all-line Betrieb verschiedene Wellenlängen im TEM₀₀-Mode emittiert. Unter anderem Anteile bei einer Wellenlänge von $\lambda_1 = 496,5 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu}_1 = 20141 \text{ cm}^{-1}$) und bei $\lambda_2 = 488,0 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu}_2 = 20492 \text{ cm}^{-1}$). Das Leistungsverhältnis der beiden Anteile liegt etwa bei $P(\lambda_1)/P(\lambda_2) = 1 : 3$. Der Strahl passiert einen justierbaren breitbandigen Interferenzfilter, dessen Transmissionsmaximum bei 500 nm liegt. Dieser Filter ist auf einer Halterung montiert, die es gestattet, dessen Winkel der Oberfläche zum Laserstrahl justierbar zu verkippen. Somit kann das Verhältnis der transmittierten Leistung bei den beiden Wellenlängen in einem gewissen Rahmen angepasst werden. Länger- und kürzerwellige Anteile des Laserstrahls werden von dem Filter ebenfalls reflektiert.

Der auf diese Weise gefilterte Strahl passiert einen speziell für diese Anwendung konstruierten Chopper und wird dann mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels (505DRLP, Omega Optical) auf die optische Achse eines Mikroskopobjektivs (Vergrößerung 40fach, N.A. = 0,6, Melles-Griot) gelenkt. Der dichroitische Spiegel reflektiert kurzwelliges Licht unterhalb einer Wellenlänge von 505 nm und ist dabei kaum polarisationsempfindlich. Der Reflexionsgrad bei der Laserwellenlänge beträgt etwa 90%. Das Mikroskopobjektiv fokussiert den Laserstrahl auf die Probe, die sich etwa im Abstand von 5 mm zur Frontlinse des Objektivs befindet. Zur Feinjustage der Abbildung kann die Probe bewegt werden, um den optimalen Abstand Objektiv/Probe einzustellen.

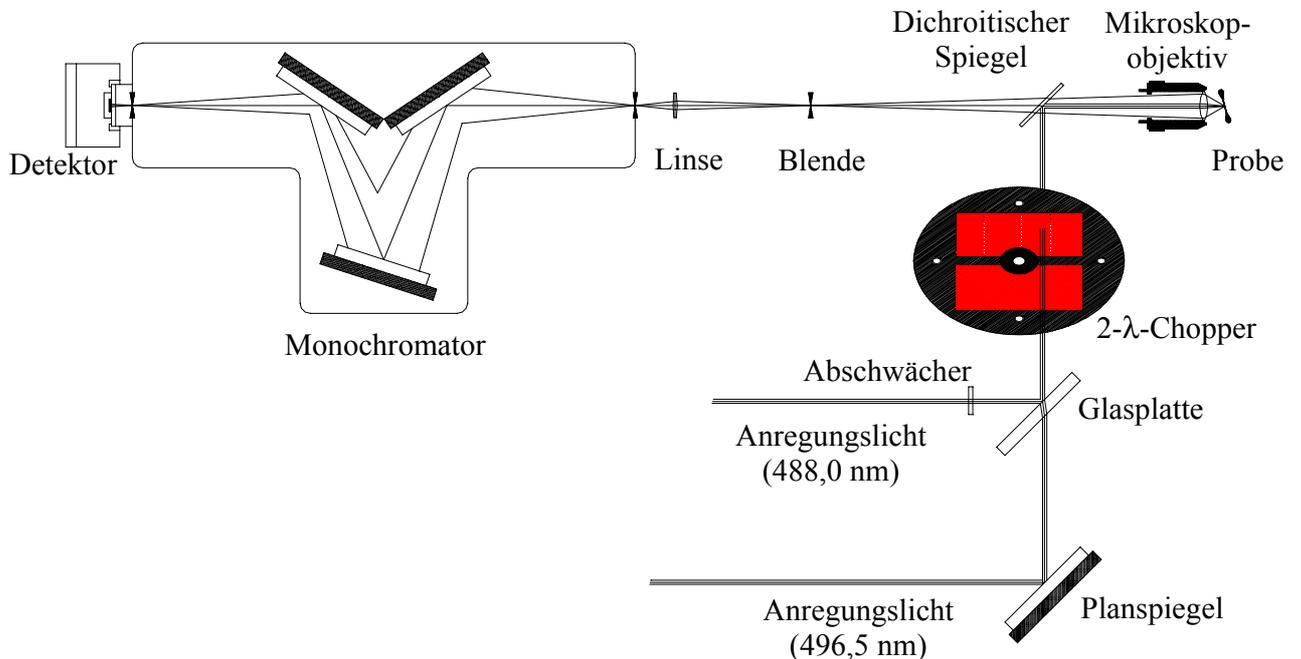


Abb. 6. 7: Ramanspektrometer mit 2-Wellenlängen-Anregung.

Ein Teil der in der Probe erzeugten Fluoreszenz, Rayleigh- und Ramanstreuung wird durch das Objektiv gesammelt. Das kolimierte Licht passiert ebenfalls den dichroitischen Spiegel, der den größten Teil des kurzwelligen Anteils bestehend aus Rayleigh-Streuung und Anti-Stokes-Ramanstreuung herausfiltert. Der langwellige Anteil wird auf eine Lochblende ($d = 0,5 \text{ mm}$) abgebildet, die in einem Abstand von $l = 160 \text{ mm}$ zum Gewindeanschlag des Objektivs justiert ist. Auf diese Weise werden Streulicht und andere Falschlichtanteile ausgeblendet, die nicht vom Ort der Anregung in der Probe stammen.

Der verbleibende Lichtstrahl wird nun von einer achromatischen Linse ($f = 100 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des Monochromators (H20VIS, Jobin-Yvon) abgebildet. Zur Anpassung an die numerische Apertur des Monochromators ($N.A. = 0,25$) ist eine etwa 3,5fach verkleinernde Abbildung erforderlich, um das gesamte Gitter (Gitterkonstante $600/\text{mm}$) des Monochromators zu beleuchten. Daraus ergibt sich gleichfalls, dass eine Spaltbreite von $d = 0,1 \text{ mm}$ zu wählen ist, um den Fokus an dieser Stelle nicht zu beschneiden.

Als Detektor dient eine Photodiode (S1336-33BQ, Hamamatsu Photonics). Der erzeugte Photostrom wird von einem Stromverstärker (Mod. 570 current amplifier, Keithley Instruments) in ein Spannungssignal gewandelt ($G = 10^6 \text{ V / A}$), welches von einem Lock-In Verstärker (SR830, Stanford Research Systems) bei der Referenzfrequenz des Choppers analysiert wird.

6.2.2.2 Der 2- λ -Chopper

Der im dem beschriebenen experimentellen Aufbau eingesetzte Chopper hat die Aufgabe, das aus zwei Wellenlängen bestehende Anregungslicht in der geforderten Art und Weise zu modulieren. Dies gelingt, indem abwechselnd ein sehr schmalbandiges Interferenzfilter in den Strahlengang gebracht wird. Ein geeignetes Interferenzfilter muss jeweils eine Wellenlänge transmittieren, während es die andere möglichst effizient reflektiert. Da die beiden Wellenlängen nur um 8 nm voneinander getrennt sind, muss der Bereich der Transmission sehr schmal sein. Hierfür wurden zwei Interferenzfilter in der benötigten Größe angefertigt, deren Bandbreite der Transmission nur 1 nm beträgt (488NB1 und 4965NB1, Omega Optical). Die optische Dichte dieser Filter bei der jeweils anderen Wellenlänge ist o. D. > 6 , was eine ausreichende Unterdrückung sicherstellt.

Die Abmessungen der Filter betragen $3 \times 6 \text{ cm}$. Sie werden in einen speziell hierfür angefertigten Filterhalter eingesetzt, der auf einer Achse rotieren kann. Das so entstandene Filtrerrad wird von einem regelbaren Gleichstrommotor (2444S024B-K750, Faulhaber) angetrieben, der über einen Taktgeber die Rotationsfrequenz als TTL-Signal an den Lock-In Verstärker ausgibt.

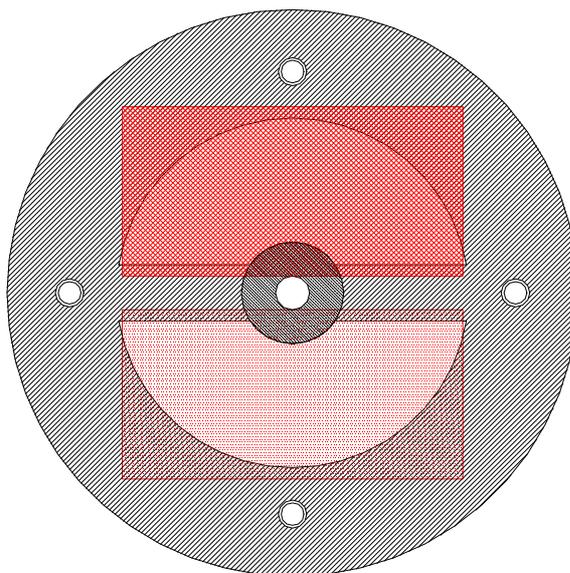


Abb. 6. 8: *Filterrad für die Aufnahme zweier Interferenzfilter mit den Abmessungen 3 x 6 cm.*

Während einer Umdrehung des Filterrades wird einmal Licht der Wellenlänge 488 nm transmittiert, dann folgt eine kurze Phase, in der kein Licht transmittiert wird, anschließend wird Licht der Wellenlänge 496.5 nm transmittiert, wiederum gefolgt von einer kurzen Dunkelphase.

6.2.3 *Messergebnisse*

Der erste Schritt zur Messung der Fluoreszenzunterdrückung der konzipierten Messtechnik ist die Bestimmung des Fluoreszenzsignals ohne Unterdrückung. Diese wird bestimmt, indem nur der kurzwellige Laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$) eingeschaltet wird. Der Chopper moduliert diesen Laserstrahl mit einer Frequenz von $\omega = 76,5 \text{ Hz}$. Die Anregungsleistung des Lasers wird so eingestellt, dass sich ein Photostrom von $I_{PD} = 50 \text{ nA}$ einstellt, wenn der Monochromator auf die Wellenlänge von $\lambda = 555 \text{ nm}$ eingestellt ist und der Chopper den Anregungsstrahl transmittiert. Dieser Wert wird eingestellt, indem die Ausgangsspannung des Stromverstärkers mit einem Oszilloskop vermessen wird.

Mit dieser Einstellung wird nun das Fluoreszenzspektrum der Probe gemessen, indem das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers als Funktion der eingestellten Wellenlänge am Monochromator aufgenommen wird. Die erhaltene Messkurve ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

Man erkennt, wie zu erwarten, die typische Form eines Fluoreszenzspektrums von Rhodamin 6G. Das Maximum des Signals beträgt gut 26 nA, was eine Folge der modulierten Anregung ist, die ja bewirkt, dass die Anregung nur über eine halbe Periode andauert.

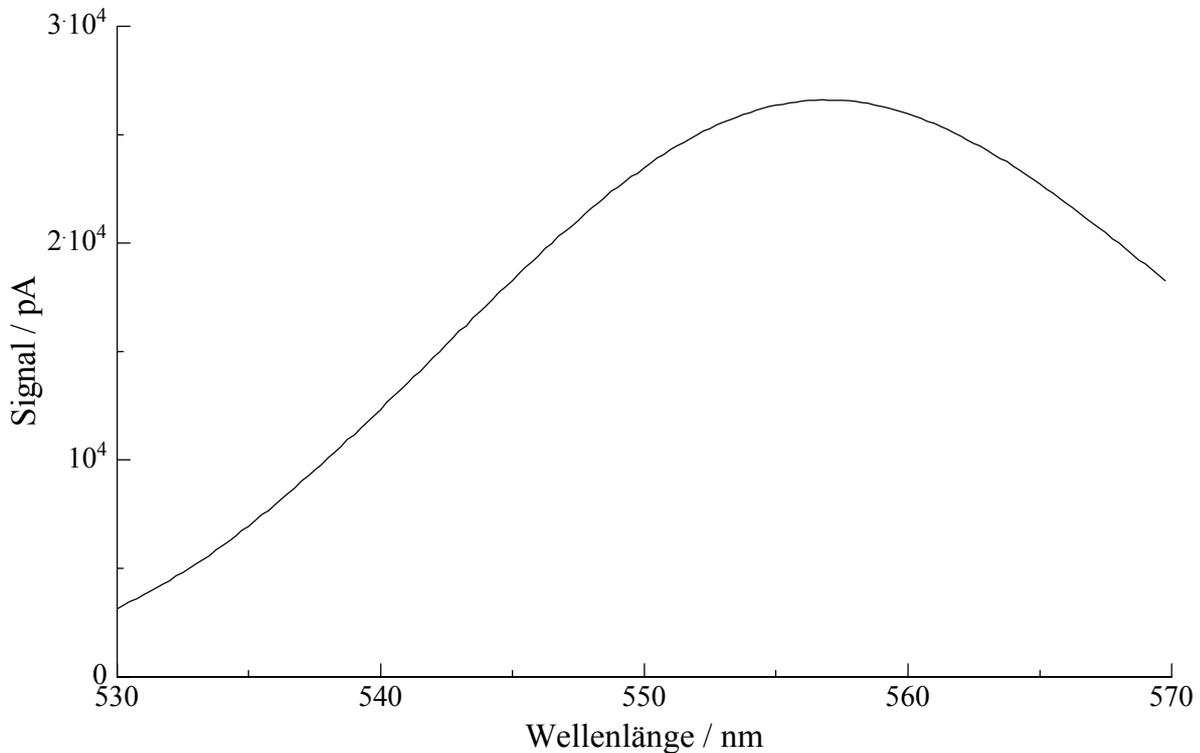


Abb. 7. 9: *Signal des Lock-In Verstärkers als Funktion der Wellenlänge.*

Der nächste Schritt besteht nun in der Messung des Signals bei der abwechselnden Anregung durch beide Laser. Hierfür wird nun auch der zweite Laser mit der Wellenlänge von 496,5 nm eingeschaltet. Die Anpassung der Leistung dieses Lasers erfolgt, indem am Monochromator wieder eine Wellenlänge von 555 nm eingestellt wird. Durch Variation der Laserleistung des zweiten Lasers wird versucht, das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers zu minimieren. Die Leistung des ersten Lasers wird dabei nicht verändert.

Die Einstellung der Laserleistung erweist sich als recht schwierig, da das Rauschen des Signals relativ stark ist. Ein gewisser Rauschanteil ist durchaus zu erwarten, da die Gesamtintensität auf der Diode recht groß ist und ein entsprechend großes Photonenrauschen erzeugt. Das bei der Justage auffällige Rauschen sollte jedoch auf seine Ursachen überprüft werden, da es als deutlich zu hoch erscheint.

Nach erfolgter Einstellung wird wie im vorhergehenden Experiment das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Zwei typische Vertreter der erhaltenen Messkurven ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

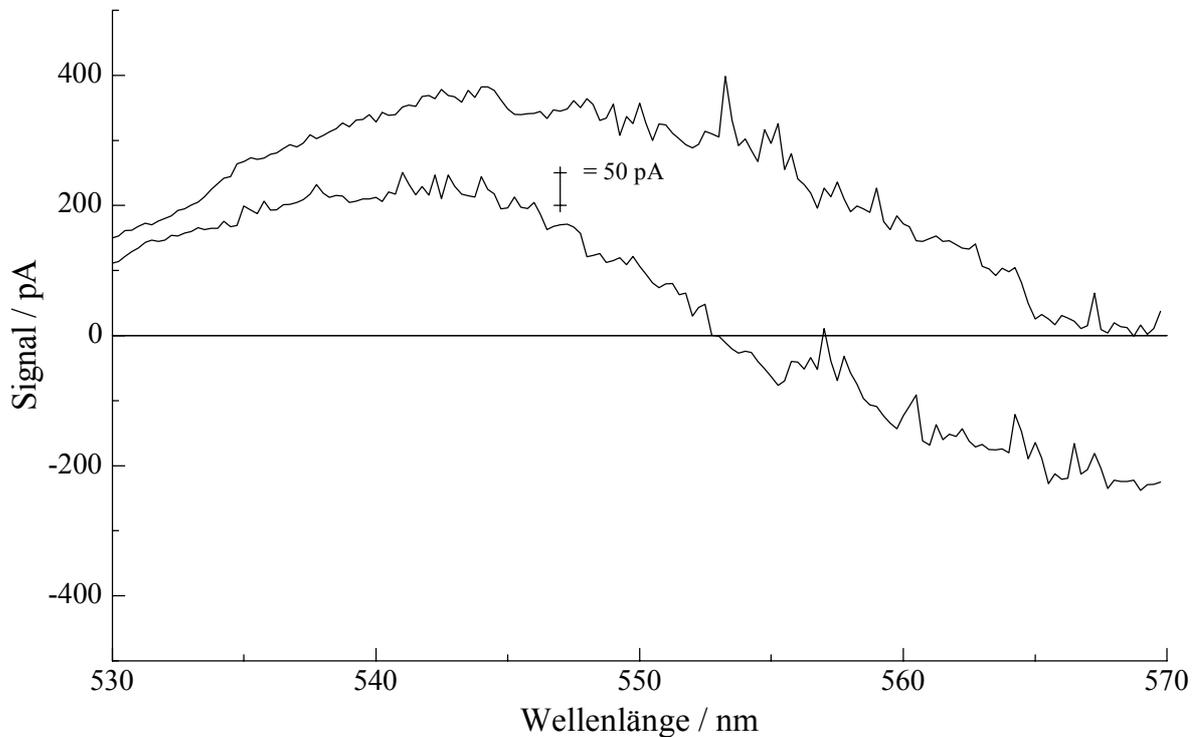


Abb. 6. 10: *Signal des Lock-In Verstärkers als Funktion der Wellenlänge.*

Das Resultat kann auf den ersten Blick als enttäuschend bewertet werden. Zwar ist es eindeutig, dass der Effekt wie vorhergesagt eintritt, doch scheint das Signal einerseits im Verlauf der Messzeit (die Aufnahme eines Spektrums im Bereich 530 bis 570 nm dauert ca. 20 Minuten) mehr oder weniger stark zu driften, zum anderen zeigt sich auch hier recht deutlich der schon bei der Justage auffällige hohe Rauschanteil des Signals.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich zunächst berechnen, wie stark die Fluoreszenz der Probe unterdrückt werden kann. Das Ergebnis für die beiden Messkurven ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Es ergibt sich, dass im Bereich starker Fluoreszenzintensität (540 – 570 nm) eine Unterdrückung selbiger auf etwas weniger als 1% erreicht wird.

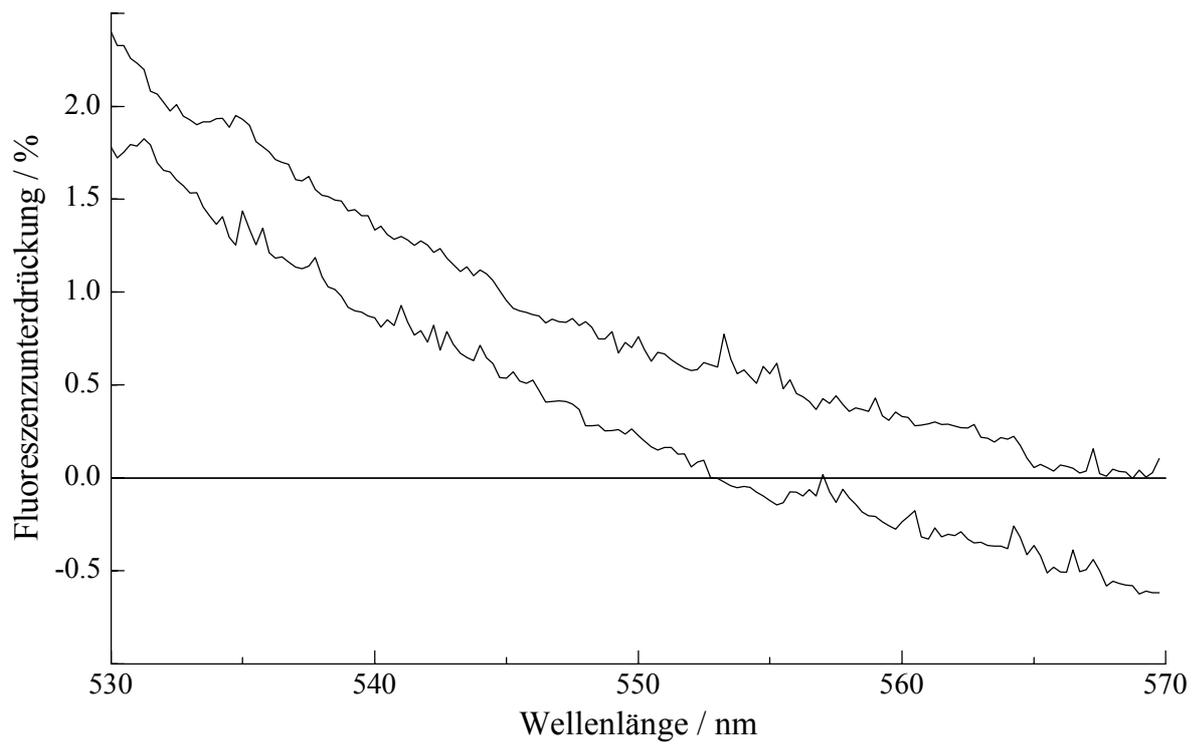


Abb. 6. 11: Unterdrückung der Fluoreszenz durch die $2\text{-}\lambda$ -Anregung.

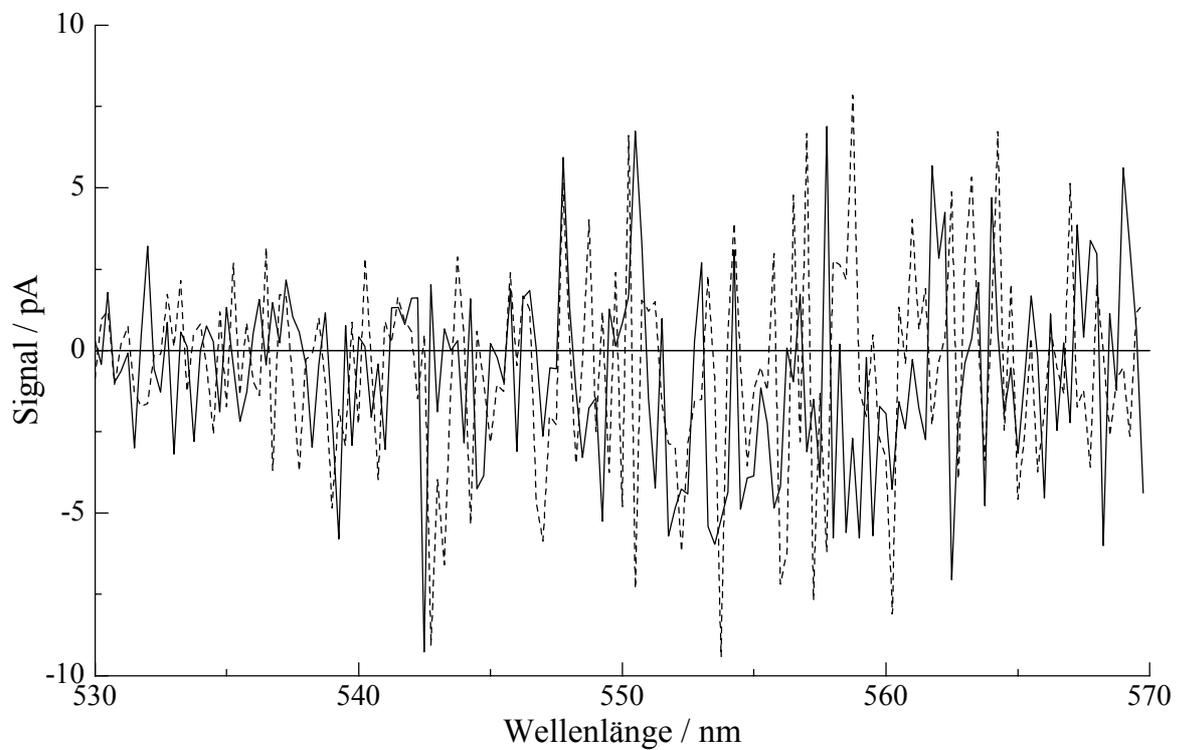


Abb. 6. 12: Rauschanteil der Fluoreszenz.

Die Bestimmung des Rauschanteils des Fluoreszenzsignals erfolgt in Analogie zu den Messungen aus Kapitel Fünf. Hierfür wird der Chopper aus dem Strahlengang der Anregung entfernt, wobei jedoch der Lock-In Verstärker weiterhin durch das von ihm erzeugte Referenzsignal gespeist wird. Somit wird die Probe unmoduliert durch einen Laser angeregt und der Photostrom der Diode von dem Lock-In Verstärker bei der Referenzfrequenz gefiltert.

Die Stärke des Photostroms beträgt hierbei, wie bei den vorherigen Messungen, stets $I_{PD} = 50 \text{ nA}$. Das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers wurde auch in diesem Fall als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet.

In Abbildung 6.12 sind zwei der erhaltenen Messkurven dargestellt. Man erkennt, dass das Rauschen im Bereich hoher Intensität zunimmt, wie es zu erwarten ist, wenn die Ursache des Rauschens in der Hauptsache im Photonenrauschen liegt. Aus einer qualitativen Abschätzung lässt sich eine Rauschamplitude von $\Delta I = 10 \text{ pA}$ ablesen. Dies entspricht einem relativen Rauschanteil von $\Delta I / I = 2 \cdot 10^{-4}$. Dieses Resultat ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen, die in Kapitel Sechs vorgestellt worden sind.

Aus den Messkurven in Abbildung 6.11 ergibt sich jedoch ein deutlich erhöhter Rauschanteil. Er liegt, qualitativ abgeschätzt, in einem Bereich von 50 pA . Dieser Wert ergibt sich auch aus der Berechnung der Standardabweichung. Hierfür muss vorher noch der breitbandige Signalanteil abgezogen werden. Somit liegt die Auflösung dieser Messung nur noch im Bereich von 10^{-3} bezogen auf den Photostrom der Fluoreszenz von $I_{FI} = 50 \text{ nA}$.

6.2.4 *Fazit*

Das Messverfahren der modulierten $2\text{-}\lambda$ -Anregung zeigt in den durchgeführten Experimenten leider nicht die erwartete Leistungsfähigkeit. Zwar ist es unzweifelhaft, dass eine deutliche Reduktion des Fluoreszenzanteils im Messsignal auftritt, jedoch fällt diese deutlich geringer aus als es für die Messung der Ramansignale notwendig ist. Der wesentliche Schwachpunkt allerdings ist das deutlich erhöhte Rauschen des Messsignals. Bei der gegebenen Unterdrückung der Fluoreszenz um zwei Größenordnungen beträgt die Auflösung lediglich noch 10^{-3} , was bedeutet, dass das resultierende Messsignal rund 10% Rauschanteil enthält. Diese Daten rechtfertigen keinesfalls den Einsatz des Messverfahrens um Ramanspektren fluoreszierender Farbstoffe zu bestimmen.

Nach diesen ernüchternden Feststellungen soll an dieser Stelle jedoch nicht vergessen werden, nach den Ursachen des Misserfolgs zu fragen. Hierfür können drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden. Zunächst können Schwankungen der Laserintensität Ursache sein, weiterhin kann die Funktion des 2λ -Choppers und auch eine verminderte optische Qualität der Probe in Betracht kommen. Die Messung des Rauschpegels bei unmodulierter Anregung haben eindeutig gezeigt, dass in diesem Falle das Rauschen den erwarteten Wert aufweist. Daher können der erst- und letztgenannte Grund nicht ursächlich für das Rauschen sein. Allerdings könnten langsame Schwankungen der Laserleistung das beobachtete Driften des Signals sehr wohl verursachen.

Offensichtlich folgt aus diesen Überlegungen, dass die Ursache für des verstärkte Rauschen des Signals in der Funktion des Choppers zu suchen ist. Bei genauerer Betrachtung der an den Chopper gestellten Anforderungen wird sehr schnell klar, warum dem so ist. Wesentlich für seine Funktion ist, dass die Transmission für beide Strahlen während jeder Halbperiode konstant bleibt. Diese Forderung ist mit einem mechanischen Chopper nur zu erfüllen, wenn die Transmission Eins ist, d.h. wie in den klassischen Choppers ein freier Strahldurchtritt möglich ist. Bei den schmalbandigen Interferenzfiltern bewirkt jeder Fehler in der Beschichtung und jede minimale Änderung des Einfallwinkels durch Vibrationen eine Änderung in der Transmission. Die Anforderung an den Chopper ist, dass die Transmissionsschwankungen pro Umdrehung weniger als das Photonenrauschen betragen. Diese Forderung ist mit mechanischen Bauteilen sicher nicht zu erfüllen.

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit der 2- λ -Anregung sollten Anreiz geben, ein geeigneteres Modulationsverfahren zu entwickeln, möglicherweise auf Basis von AOM oder Pockels-Zellen. Wenn es gelingt, für dieses Problem eine schnelle und optisch saubere Lösung zu finden, birgt das Verfahren sicherlich großes Potential. Wie beschrieben wurde, hängt der Erfolg dieser Methode wesentlich davon ab, inwieweit es gelingt, die Intensität des Fluoreszenzlichtes, welches von der Anregung bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 herrührt, anzugleichen und die Gleichheit während der gesamten Messung zu halten. Für die Regelung der Laserleistung ist eine geeignete Regelung erforderlich. Zu diesem Zweck könnte ein kleiner Teil der Emission der Probe vor dem Monochromator ausgespiegelt und auf einer Photodiode abgebildet werden. Diese Photodiode ermöglicht somit eine Bestimmung der gesamten Fluoreszenzintensität. Der von ihr erzeugte Photostrom könnte mit einem zusätzlichen Lock-In-Verstärker analysiert werden, der ebenfalls auf die Frequenz ω synchronisiert ist. Das Ausgangssignal dieses Lock-In Verstärkers wird als Stellgröße für einen Regelkreis genutzt, der die Laserleistung stets entsprechend anpasst, um das Signal des Verstärkers auf dem Wert Null zu halten. Sind diese Voraussetzungen gegeben, verspricht das dargestellte Messverfahren sehr erfolgversprechend eingesetzt werden zu können.

6.3 Anforderungsprofil des Monochromators

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde noch eine zweite Methode erwähnt, um das Verhältnis von Ramansignal zu Fluoreszenzhintergrund zu vergrößern. Diese beruht auf dem Einsatz eines für die spektralen Anforderungen der Messungen optimal angepassten Monochromators. Im Folgenden sollen diese Anforderungen bestimmt und die erforderlichen optischen Parameter eines geeigneten Monochromators festgelegt werden.

6.3.1 *Die Aufgaben des Monochromators*

Ein Monochromator sei zunächst als ein optisches Element verstanden, der eine beleuchtete Fläche am Eingang auf eine zweite Fläche am Ausgang abbildet. Bei einem idealen Monochromator unterscheiden sich die Eigenschaften des Lichtes am Eingang und Ausgang des Monochromators nur in der spektralen Bandbreite. Während die spektrale Verteilung des Lichtes am Eingang natürlich von den Eigenschaften der erzeugenden Lichtquelle abhängt, so setzt sich das Licht am Ausgang nur aus einem schmalen Wellenlängenintervall zusammen. Dabei muss der austretende Lichtanteil selbstverständlich in dem eintretenden Licht bereits enthalten sein. Der Monochromator wirkt also für das einfallende Licht als Bandpass-Filter. Der Vorteil eines Monochromators gegenüber einem einfachen Filter ist dabei, dass sich einerseits die Wellenlänge weitestgehend frei und einfach wählen lässt und die spektrale Bandbreite des transmittierten Lichtes extrem klein werden kann.

Die Anforderungen, die an einen Monochromator zu stellen sind, betreffen die folgenden Aspekte:

- die spektrale Bandbreite der transmittierten Strahlung,
- die Transmission und
- die Unterdrückung von Streulicht.

Leider sind diese Größen nicht unabhängig, sondern hängen in charakteristischer Weise von einander ab. Üblicherweise ist durch ein gegebenes Experiment die geforderte Auslösung gegeben. Die Auswahl eines für das Experiment geeigneten Monochromators erfordert nun einige Kenntnis von der Funktionsweise und den wichtigen Kenngrößen eines solchen Gerätes.

6.3.2 Funktionsweise eines Monochromators

Die meisten leistungsfähigen Monochromatoren sind heute in der sogenannten asymmetrischen Czerny-Turner Konfiguration aufgebaut. Das Konstruktionsprinzip ist in der Abbildung 6.13 gezeigt. Es bietet den Vorteil das Koma, welches bei Abbildungen mit Spiegeln auftritt, die schräg zur optischen Achse verlaufende Strahlengänge zeigen, einfach kompensieren zu können [66]. Der Eintrittsspalt befindet sich im Brennpunkt eines parabolischen Hohlspiegels, der das einfallende Licht in Form eines parallelen Strahlenbündels auf das Gitter projiziert. An dem Gitter wird das Licht je nach Wellenlänge in unterschiedliche Richtungen gebeugt. Es gilt

$$\sin(\alpha) + \sin(\beta) = n k \lambda \quad (6-9)$$

Im festen Winkel γ zur Achse des auf das Gitter einfallenden Lichtes steht ein zweiter parabolischer Hohlspiegel, der das entlang seiner Halbachse einfallende parallele Strahlenbündel auf den Austrittsspalt fokussiert. Da es sich bei der Beugung am Gitter, im Gegensatz zur Reflexion, nicht um eine symmetrische Abbildung handelt ($\sin(\alpha) \neq \sin(\beta)$), ist eine asymmetrische Bauweise zur Minimierung von Abbildungsfehlern von Vorteil. Die Brennweiten f_1 und f_2 der beiden Hohlspiegel sind üblicherweise jedoch nicht unterschiedlich, da sich andernfalls eine zu starke Änderung der Größe des abgebildeten Spaltes ergäbe.

Da der Beobachtungswinkel γ eine Gerätekonstante ist, ergibt sich für eine zu transmittierende Wellenlänge λ der Kippwinkel des Gitters α wie folgt:

$$\alpha(\lambda) = \arcsin\left(\frac{k n \lambda}{2 \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right)}\right) - \frac{\gamma}{2} \quad (6-10)$$

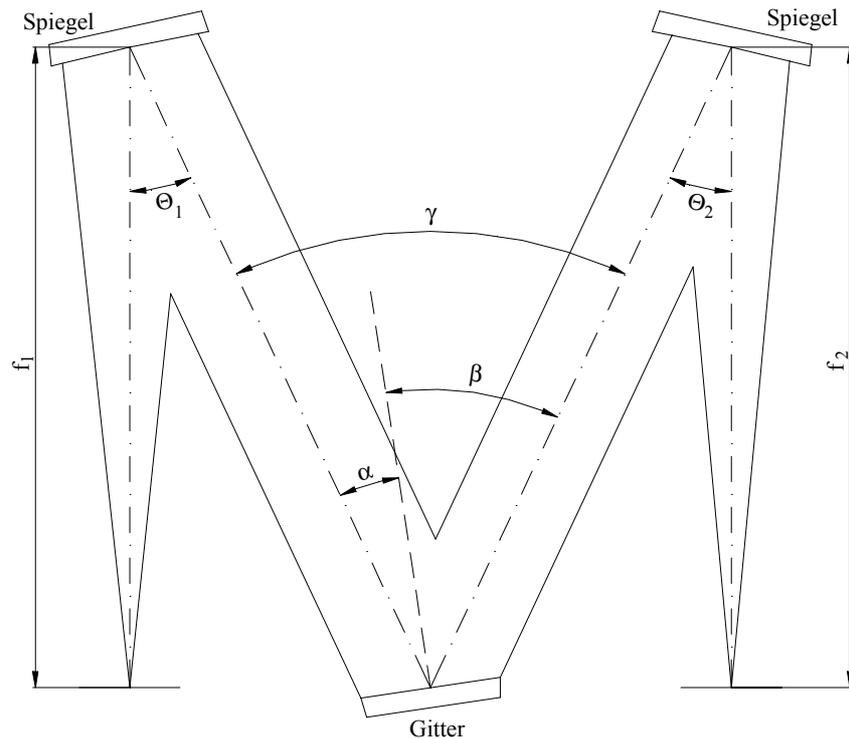


Abb. 6. 13: *Monochromator in asymmetrischer Czerny-Turner Konfiguration.*

Durch die unsymmetrische Abbildung ergibt sich zwangsläufig eine verzerrte Abbildung des Eingangspaltes (Anamorphismus). Für einen rechteckigen Spalt der Höhe h und Breite b gelten die folgenden Beziehungen:

$$\frac{h_{Aus}}{h_{Ein}} = \frac{f_{Aus}}{f_{Ein}} = 1$$

$$\frac{b_{Aus}}{b_{Ein}} = \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\beta)} \frac{f_{Aus}}{f_{Ein}} = \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\beta)} \quad (6-11)$$

Es ist also nicht vorteilhaft, gleiche Spaltbreiten für Ein- und Austrittspalt zu wählen.

6.3.3 Spektrale Auflösung des Monochromators

Im Zusammenhang mit der Beschreibung von Monochromatoren wird häufig der Begriff der Auflösung verwendet. In Analogie zur Verwendung des Begriffes bei dem Vergleich verschiedener Signalstärken wird die spektrale Auflösung wie folgt definiert. Die Auflösung ist gegeben durch den kleinsten Abstand $d\lambda$, den zwei linienförmige Intensitätssignale der Wellenlänge λ_1 und λ_2 haben können, um noch voneinander getrennt werden zu können. Die Betrachtung wird für unendlich kleine Spaltbreiten durchgeführt, weshalb am Ausgangsspalt die Beugungsmuster der Linien entstehen. Das Rayleigh-Kriterium definiert die Trennung, wenn das Maximum der ersten Linie auf das erste Beugungsminimum der zweiten Linie fällt. Für die Auflösung R gilt dann:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad \lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \quad (6-12)$$

Für Gittermonochromatoren lässt sich allgemein zeigen, dass die Auflösung durch die Zahl der beleuchteten Linien N des Gitters gegeben ist. Es gilt theoretisch die Beziehung

$$R = k N = k n W_G \quad (6-13)$$

Da jedoch stets die Beugungsbedingung nach Gleichung 6-9 erfüllt sein muss, ergibt sich:

$$R = \frac{\sin(\alpha) + \sin(\beta)}{\lambda} W_G \quad (6-14)$$

Der Wert der Auflösung ist in der Praxis allerdings nur ein theoretisches Limit, welches so nie erreicht werden kann. Immerhin gewinnt man die Erkenntnis, dass es von Vorteil ist, ein großes Gitter mit vielen Linien zu verwenden und dieses unter möglichst kleinen Winkeln zu beleuchten.

Für die praktische Anwendung ist der Bandpass oder die spektrale Bandbreite des Monochromators eine wichtige Kenngröße. Diese Charakteristik des Monochromators ist im allgemeinen keine Konstante, sondern hängt von der Stellung des Gitters und somit von der eingestellten Wellenlänge ab. Sie sei durch die Funktion $M(\lambda)$ gegeben. Das Spektrum $S(\lambda)$, welches nach dem Monochromator detektiert wird, ergibt sich dann aus dem wahren Spektrum des einfallenden Lichtes $L(\lambda)$ wie folgt:

$$S(\lambda) = L(\lambda) \otimes M(\lambda) \quad (6-15)$$

Die Funktion $M(\lambda)$ hängt von vielen Einflüssen ab, etwa die Breite des Eintrittspaltes, die Breite des Austrittspaltes, geometrische Anordnung der Bauteile, Beugungsphänomene, Abbildungsfehler, Fehler der verwendeten optischen Komponenten etc. Der Effekt jedes dieser Faktoren kann durch eine Funktion $M_i(\lambda)$ beschrieben werden. $M(\lambda)$ erhält man wiederum aus der Faltung all dieser Funktionen:

$$M(\lambda) = M_1(\lambda) \otimes M_2(\lambda) \otimes \dots \otimes M_n(\lambda) \quad (6-16)$$

Die Funktion $M(\lambda)$ lässt sich experimentell bestimmen, indem man eine Lichtquelle verwendet, deren Spektrum möglichst perfekt einer Deltafunktion gleicht. Solche Lichtquellen sind etwa Single-mode Laser oder Tiefstdruck-Quecksilberdampf lampen. In diesem Falle gilt:

$$S(\lambda) = M(\lambda') \quad (6-17)$$

Normalerweise werden Monochromatoren nicht an ihrer Auslösungsgrenze benutzt. Die Instrumentenfunktion ist dann im wesentlichen durch die Breiten der beiden Spalte definiert.

$$M(\lambda) \approx Re[\lambda_1, \lambda_1 + \Delta\lambda_1] \otimes Re[\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda_2] \quad (6-18)$$

Sind die Spalte optimal aufeinander abgestimmt (Gleichung 6-11), ergibt sich ein annähernd trapezförmiges Profil. Die Breite bei halber Höhe (FWHM) entspricht dabei annähernd der Hälfte der Breite der Basis. Dieser Wert entspricht der spektralen Bandbreite (BP) des Monochromators. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$BP = b \cos(\alpha) \frac{1}{k n f} \quad (6-19)$$

Oft wird diese Beziehung dazu verwendet, die optimale Spaltbreite für eine erforderliche Auflösung zu berechnen. Es folgt

$$b = BP \frac{k n f}{\cos(\alpha)} \quad (6-20)$$

6.3.4 Die Transmission des Monochromators

Ein wesentlicher Aspekt für die Qualität eines Monochromators ist dessen Transmission bei der geforderten Auflösung. Wie bereits gezeigt wurde, hängt die Auflösung in erster Linie von der Breite des Spaltes ab. Es ist also zu klären, welche Zusammenhänge zwischen der Spaltbreite und der Transmission des Monochromators bestehen. In diesem Zusammenhang ist das Konzept der Etendue (frz. Ausdehnung) ein zentraler Begriff. Aus dieser Betrachtungsweise ergeben sich zwanglos alle gesuchten Zusammenhänge. Es sollen daher zunächst die Grundlagen dieser Überlegungen erläutert werden.

6.3.4.1 Numerische Apertur

Eine wesentliche Kenngröße jedes abbildenden optischen Elementes ist die numerische Apertur NA. Sie kennzeichnet das Lichtsammelvermögen des Elementes. Sie ist definiert als

$$NA = n_M \sin(\Omega) \quad (6-21)$$

Für den (üblichen) Fall, dass Luft als optisches Medium dient, kann der Brechungsindex n_M mit guter Genauigkeit gleich Eins gesetzt werden. Der Winkel Ω entspricht dem halben Öffnungswinkel des konischen Strahls, wie in der Abbildung 6-14 dargestellt ist.

Als Näherung im Falle kleiner numerischer Apertur kann der Wert durch die folgende Beziehung angenähert werden:

$$NA \approx \frac{r}{f} \quad (6-22)$$

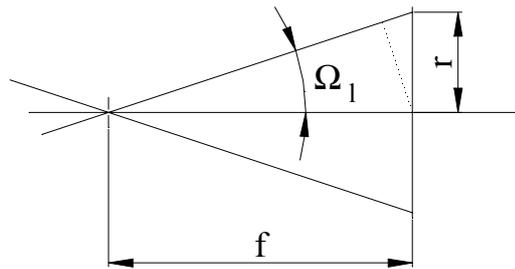


Abb. 6. 14: Erläuterung der numerischen Apertur

Aufgrund der asymmetrischen Abbildungseigenschaften des Monochromators ist die numerische Apertur für Eintritt und Austritt des Strahls unterschiedlich. Dies verdeutlicht eine Betrachtung des Strahlengangs am Gitter, wie sie beispielhaft in Abbildung 6.15 gezeigt ist:

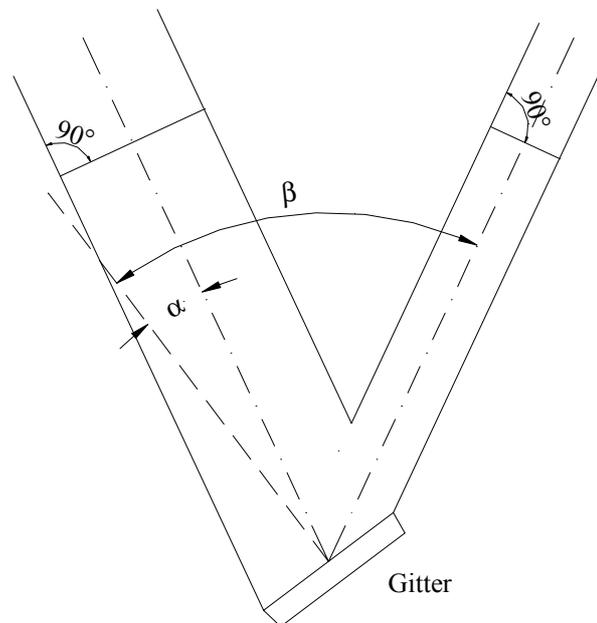


Abb. 6. 15: Strahlquerschnitte bei der Beugung am Gitter.

Die gezeigte Situation verdeutlicht recht eindeutig, dass die horizontale Strahlweiten von eintretendem und gebeugtem Strahl deutlich unterschiedlich sind. In der vertikalen Richtung tritt hingegen keine Änderung der Strahlhöhe ein. Da die beleuchtete Fläche des Gitters möglichst groß sein soll, ergibt sich für die horizontale Breite b_g des eintretenden Strahls (senkrecht zu seiner Ausbreitungsrichtung) ein Wert von

$$b_g = W_G \cos(\alpha) \quad (6-23)$$

W_G ist die Breite des Gitters und α der Einfallswinkel des Strahls. Die Höhe des Strahls in vertikaler Richtung h_g entspricht der Höhe des Gitters H_G . Für die Querschnittsfläche F_g ergibt sich also ein Wert von

$$F_g = b_g h_g = W_G H_G \cos(\alpha) \quad (6-24)$$

Die Berechnung der numerischen Apertur erfolgt unter der Annahme, dass der am Spalt eintretende Strahl einen kreisförmigen Strahlquerschnitt zeigt. Die von ihm beleuchtete Fläche F_e auf dem Hohlspiegel soll dem Querschnitt F_g des projizierten Strahls entsprechen. Damit ergibt sich ein Radius r_e auf dem Spiegel nach:

$$F_e = \pi r_e^2 = F_g \quad (6-25)$$

$$r_e = \sqrt{W_G H_G \frac{\cos(\alpha)}{\pi}}$$

Für den Eintrittsstrahl folgt daraus eine wirksame numerische Apertur von

$$NA_e = \sin\left(\arctan\left(\frac{r_e}{f}\right)\right) \approx \frac{1}{f} \sqrt{W_G H_G \frac{\cos(\alpha)}{\pi}} \quad (6-26)$$

Entsprechende Überlegungen für den austretenden Strahl ergeben einen Wert von

$$NA_a \approx \frac{1}{f} \sqrt{W_G H_G \frac{\cos(\beta)}{\pi}} \quad (6-27)$$

6.3.4.2 Etendue

Die Etendue E kennzeichnet die Fähigkeit eines optischen Systems Licht zu sammeln. Diese ist bestimmt durch die Größe des Flächenelementes dF und dem Raumwinkelement $d\Theta$, aus dem Photonen erfasst oder in welches Photonen emittiert werden können. Die Etendue ist gegeben durch das Integral

$$E = \iint dF d\Theta \quad (6-28)$$

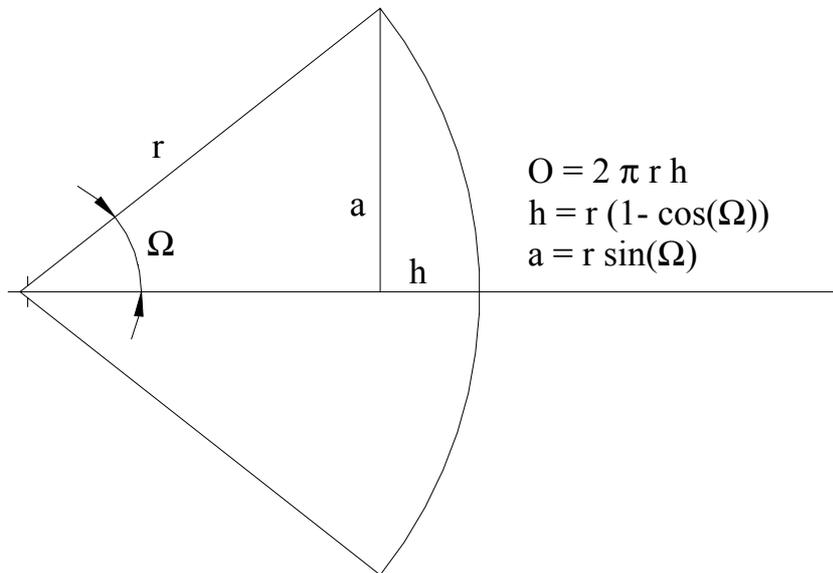


Abb. 6. 16: Zur Definition des Raumwinkels

Diese etwas abstrakte Definition der Etendue wird klarer, wenn man die Betrachtung auf eine typische Situation anwendet. Gegeben ist eine kleine Lichtquelle Q auf der optischen Achse des Systems. Die von ihr ausgehenden Strahlen verlaufen rotationssymmetrisch zur optischen Achse und werden von einer Linse gesammelt. In dieser Situation ist der Raumwinkel Θ der von der Linse erfassten Strahlen für jedes Element der Fläche der Lichtquelle nahezu gleich.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich das Integral in 6-28 wie folgt berechnen:

$$E = \Theta \int dF = F_Q \Theta \quad (6-29)$$

Wie aus der Abbildung 6.16 ersichtlich, entspricht der Raumwinkel Θ für konische Strahlen gemäß Definition

$$\Theta = \frac{O}{r^2} = \frac{2\pi r^2(1 - \cos \Omega)}{r^2} = \frac{\pi \sin^2 \Omega}{\cos^2(\Omega/2)} \approx \pi \sin^2 \Omega \quad (6-30)$$

Die maximale Etendue ergibt sich, wenn die Lichtquelle im Fokus des abbildenden Elementes positioniert ist. Unter dieser Anordnung ergibt sich folgende Beziehung:

$$E = \pi F_Q \sin^2(\Omega) = \pi F_Q (NA)^2 \quad (6-31)$$

Die Querschnittsfläche F_Q ist dabei stets orthogonal zur optischen Achse. Es ist wichtig zu erkennen, dass die Etendue keine Eigenschaft der optischen Elemente an sich ist, sondern durch die Abbildungseigenschaften einer gegebenen Konfiguration definiert ist.

Zur Erläuterung ist in Abbildung 6.17 ein Beispiel gezeigt. Gegeben sei der kreisrunde Brennfleck einer Lampe mit dem Radius $r_B = 1,5 \text{ mm}$. Das von ihm ausgehende Strahlenbündel habe einen Öffnungswinkel von $\Omega = 14,5^\circ$. Der Brennfleck werde mit einer Linse der Brennweite $f = 45 \text{ mm}$ und einem wirksamen Durchmesser $d_L = 30 \text{ mm}$ abgebildet. Im ersten Fall ist die Linse im Abstand von $l_1 = 90 \text{ mm}$ aufgestellt. Der von der Linse erfasste Raumwinkel Θ_L beträgt $\Theta_{L1} = 0,25 \pi d_L^2 / l_1^2$. Die Fläche des Brennfleckes beträgt $F_B = \pi r_B^2$. Die Etendue des Systems beträgt also $E_1 = F_B \Theta_{L1} \approx 0,617 \text{ mm}^2$. Die Abbildung des Brennflecks durch die Linse hat bei dieser Anordnung dieselbe Geometrie und daher auch dieselbe Etendue.

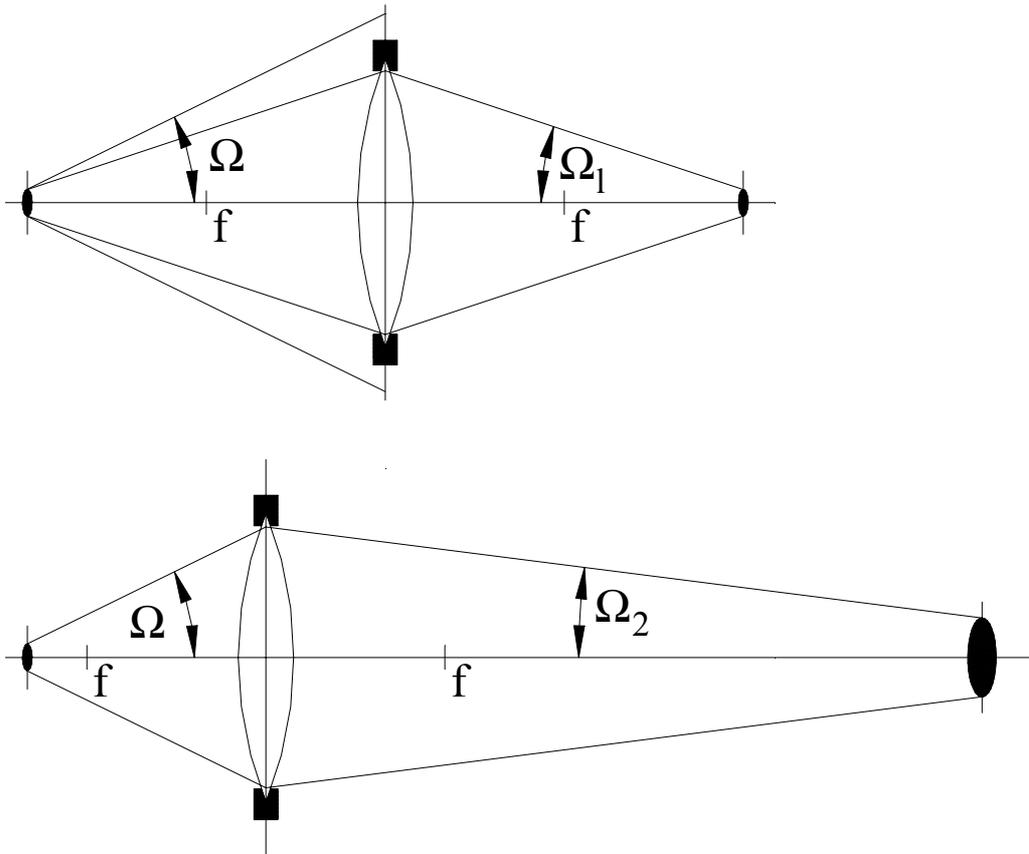


Abb. 6. 17: Projektion eines Leuchtflecks mit einer Linse.

Im zweiten Fall ist der Abstand des Brennflecks zur Linse $l_2 = 60 \text{ mm}$. Hierdurch wird das gesamte Strahlenbündel des Brennflecks von der Linse erfasst. Die Etendue dieser Anordnung ist mit $E_2 \approx 1,39 \text{ mm}^2$ deutlich größer. Die Abbildung des Brennflecks entsteht nun dreifach linear vergrößert ($F_B' = \pi (3 r_B)^2$) in einem Abstand von $l_2' = 180 \text{ mm} = 3 l_2$ zur Linse. Die Etendue des Bildes ist also wieder gleich der Etendue des Objektes.

Die Etendue eines optischen Systems aus mehreren abbildenden Elementen wird stets durch das Element mit der kleinsten Etendue definiert. Für die im oberen Teil der in Abbildung 6.17 gezeigten Situation bedeutet dies etwa, dass für einen an späterer Stelle positionierten Monochromator keine größere Etendue erforderlich ist, als es dem dort berechneten Wert entspricht.

Für die Auswahl des Monochromators ist daher wichtig, die Etendue seiner Optik bei der geforderten Auflösung zu kennen. Entspricht sie mindestens der Etendue der auf den Eintrittspalt abbildenden Optik, so treten nach rein geometrischen Betrachtungen im Monochromator keinerlei Transmissionsverluste auf.

Für die Etendue des Monochromators gilt zunächst, dass sich die Größe der leuchtenden Fläche aus der Breite des Spaltes ergibt. Mit der numerischen Apertur (Gleichung 6-26) ergibt sich weiterhin:

$$\begin{aligned}
 E &= \pi F_Q (NA)^2 \\
 &= \pi \pi \frac{b^2}{4} \frac{1}{f^2} W_G H_G \frac{\cos(\alpha)}{\pi}
 \end{aligned}
 \tag{6-32}$$

Setzt man für die Spaltbreite den nach der Bestimmungsgleichung 6-20 erhaltenen Wert ein, so erhält man letztlich:

$$E = \frac{\pi}{4 \cos(\alpha)} BP^2 W_G H_G k^2 n^2
 \tag{6-33}$$

Der Wert der Etendue für den Austrittsspalt ergibt sich aus den äquivalenten Beziehungen. Setzt man für die Breite des Austrittspaltes den Wert gemäß Gleichung 6-11, so ergibt sich, dass die Etendue für Eintrittsstrahl und Austrittsstrahl unter dieser Bedingung gleich sind.

Da der Wert der Etendue aus der abbildenden Optik vorgegeben ist, kann man diese Gleichung benutzen, um die Größe und Strichzahl des zu verwendenden Gitters zu bestimmen. Für ein quadratisches Gitter ($L = W_G = H_G$) folgt:

$$N = L n = \frac{2}{BP k} \sqrt{E \frac{\cos(\alpha)}{\pi}}
 \tag{6-34}$$

Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus der Tatsache, dass die Brennweite des Monochromators in dieser Betrachtung keine Rolle spielt. Diese scheint in der Tat nur für die Konstruktion des Monochromators wichtig zu sein, um ein entsprechend großes Gitter beleuchten zu können. Als Auswahlkriterium für einen Monochromator ist sie nicht entscheidend.

6.3.4.3 Lichtverluste

Die bisher angestellten rein geometrischen Überlegungen ergaben, dass ein optimal ausgewählter Monochromator keinerlei Transmissionsverluste verursacht. Dies ist selbstverständlich in praxi nicht der Fall. In der beschriebenen Anordnung der Elemente im Monochromator wird das Licht zweimal an einem Spiegel reflektiert und einmal an einem Gitter gebeugt. Diese Prozesse bergen jedes Mal einen bestimmten Strahlungsverlust R_i , die im allgemeinen von der Wellenlänge abhängig sind. Die Transmission $T(\lambda)$ des Monochromators ergibt sich dann gemäß

$$T(\lambda) = R_1(\lambda) R_2(\lambda) R_3(\lambda) \quad (6-35)$$

Für die Reflexion an den üblicherweise mit Reflexionscoating versehenen Spiegeln kann im sichtbaren Spektralbereich von einem Reflexionsgrad von $R_1(\lambda) = R_3(\lambda) \geq 0,92$ ausgegangen werden. Die dort entstehenden Verluste sind daher praktisch zu vernachlässigen. Für die Effizienz der Beugung gilt dies hingegen nicht. Zu den wichtigsten Verlusten am Gitter zählen vor allem die Beugung in andere Ordnungen. (Vor allem in nullter Ordnung, was der Reflexion entspricht). Durch spezielle Anordnung und Formen der Rillen des Gitters gelingt es, die Effizienz der Beugung in gewählte Ordnung stark zu erhöhen. Es bleibt jedoch eine relativ starke Wellenlängenabhängigkeit. Ist das Gitter für den gewählten Spektralbereich optimiert, kann die Effizienz der Beugung durchaus im Bereich von $R_B = 70\%$ liegen. Im Mittel kann für die Transmission des Monochromators ein Wert von $T \approx 50\%$ angenommen werden.

6.3.4.4 Streulichteinfluss

Die Verluste, die am Gitter auftreten, sind nicht wie bei der Reflexion am Spiegel durch die Absorption des Gitters verursacht. Vielmehr wird das Licht lediglich in andere Raumrichtungen gelenkt. Hierdurch entsteht im Monochromator Streulicht, zu dem natürlich auch das Licht gezählt werden muss, dessen Wellenlänge aufgrund der Gitterstellung nicht direkt durch den Austrittspalt nach außen gelangt. Dies führt dazu, dass im Monochromator eine relativ hohe Intensität an diffusem Licht entsteht. Es ist natürlich nicht zu verhindern, dass ein Teil dieses Streulichtes ebenfalls durch den Austrittspalt auf den Detektor gelangt. Um dies zu minimieren, ist das Innere des Monochromators in der Regel mit schwarzer, nichtreflektierender Farbe beschichtet. An den optischen Elementen jedoch wird das Streulicht ebenso effektiv reflektiert, wie der „richtige“ Anteil des Lichtes.

Ebenso, wie alle anderen Aspekte bei der Auswahl des optimalen Monochromators ist es wichtig zu erkennen, von welchen Parametern der Anteil des Streulichtes am detektierten Signal abhängig ist. Zunächst ist die Menge des entstehenden Streulichtes P_N , wie auch des gewollten Lichtes P_S , abhängig von der Menge des in den Monochromator eingestrahnten Lichtes P_{Ein} .

Mit der gesamten eingestrahnten Strahlungsdichte B_T folgt für die Leistung, die auf das Gitter eingestrahlt wird:

$$\begin{aligned} P_{Ein} &= B_T E_{Ein} \\ &= B_T b_{Ein} h_{Ein} \frac{H_G W_G \cos(\alpha)}{f^2} \end{aligned} \quad (6-36)$$

Die auf dem Gitter entstehende Intensität I_T beträgt:

$$I_T = \frac{P_{Ein}}{H_G W_G} = B_T b h \frac{\cos(\alpha)}{f^2} \quad (6-37)$$

Die vom Detektor registrierte Leistung $P_S(\lambda')$ des Signals ergibt sich in analoger Weise aus der Leuchtdichte $B_S(\lambda')$ des Lichtanteils der Wellenlänge λ' , der Beugungseffizienz des Gitters $R_B(\lambda')$ und der Etendue für die Abbildung auf den Ausgangsspalt:

$$P_S(\lambda') = B_S(\lambda') R_B(\lambda') b_{Aus} h_{Aus} \frac{H_G W_G \cos(\beta)}{f^2} \quad (6-38)$$

Mit $b_{Aus} = b_{Ein} \cos(\alpha) / \cos(\beta)$ (Gleichung 6-20) und $h_{Ein} = h_{Aus} = h$ folgt:

$$\frac{P_S(\lambda')}{P_{Ein}} = \frac{B_S(\lambda')}{B_T} E(\lambda') \quad (6-39)$$

Für die Berechnung des parallel detektierten Streulichtes P_N ist es sinnvoll anzunehmen, dass im wesentlichen das Streulicht am Ort des Gitters effektiv auf den Ausgangsspalt abgebildet wird. Die Strahlungsdichte des Streulichtes B_N sei proportional zur Intensität des auf das Gitter einfallenden Lichtes I_T :

$$B_N = C I_T = C B_T b h \frac{\cos(\alpha)}{f^2} \quad (6-40)$$

Für die Leistung des auf den Spalt abgebildeten Streulichtes gilt nach analogen Überlegungen zur Berechnung des Signalanteils:

$$P_N = B_N E_{Aus} = C B_T b^2 h^2 H_G W_G \frac{\cos^2(\alpha)}{f^4} \quad (6-41)$$

Für das zu erwartende Verhältnis von Signal zu Streulicht ergibt sich

$$\frac{P_S}{P_N} = \frac{B_S(\lambda') R_B(\lambda')}{B_T} \frac{f^2}{C b h \cos(\alpha)} \quad (6-42)$$

Setzt man in diese Gleichung die nach Gleichung 6-20 geforderten Werte für die Spaltbreite ein, so findet man schließlich mit $b = h$:

$$\frac{P_S}{P_N} = \frac{B_S(\lambda')}{B_T} \frac{R_B(\lambda')}{C} \frac{\cos(\alpha)}{BP^2 k^2 n^2} \quad (6-43)$$

Auch hier zeigt sich wieder, dass für das Verhältnis von Signalstärke zu Hintergrund nicht die Brennweite des Monochromators entscheidend ist. Vielmehr zeigt Gleichung 6-43, dass bei festem erforderlichen Bandpass die Strichzahl des Gitters und die benutzte Beugungsordnung wichtige Kriterien sind. Es ist daher auch im Sinne der Signalqualität, ein möglichst großes Gitter zu verwenden, das mit einer geringeren Dichte an Strichen auskommt, als bei gleicher Gesamtstrichzahl ein kleineres Gitter mit höherer Strichdichte zu verwenden. Eine Reduktion der spektralen Transmission des Monochromators erhöht ebenfalls das Verhältnis von Signal zu Untergrund sehr wesentlich. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn hierdurch nicht gleichzeitig die Leuchtdichte des Signals verringert wird. Daher ist es von großer Bedeutung, dass der Monochromator bei der erforderlichen Bandbreite arbeitet, wenn sehr kleine Signale gemessen werden sollen.

Von großem Vorteil ist es weiterhin, das eintretende Licht bereits vor dem Eintritt in den Monochromator auf den zu untersuchenden Spektralbereich zu reduzieren. Dies kann beispielsweise durch entsprechende Filter bewerkstelligt werden. Insbesondere, wenn intensive Laserlinien im Bereich des zu untersuchenden Spektrums liegen, ist es sinnvoll, diese mit entsprechenden Filtern soweit wie möglich abzuschwächen. Hier liegt der große Vorteil von Doppelmonochromatoren, bei denen die totale Leuchtdichte B_T in der zweiten Stufe in der gleichen Größenordnung liegt, wie die des Signals. Das Untergrundsignal wird dann in der zweiten Stufe praktisch auf Null reduziert, während der Signalanteil mit der gleichen Effizienz übertragen wird.

6.3.5 Zusammenfassung

Die ausführliche Diskussion der wichtigsten Zusammenhänge der Funktionsweise eines Monochromators hat wichtige Aspekte für die Auswahl und Anwendung eines Monochromators für die geplanten Messungen ergeben. Zusammengefasst lassen sich drei Punkte nennen:

- Spektrale Bandbreite
- Etendue
- Streulichtanteil

Wichtigster Ausgangspunkt für die Bestimmung der Parameter des Monochromators ist die geforderte spektrale Bandbreite der Transmission (BP). Sie hat direkten Einfluss auf alle anderen Größen. Je kleiner der Bandpass, desto kleiner ist die Etendue des Monochromators, aber der Streulichtanteil sinkt ebenfalls. Für einen vorgegebenen Bandpass ist es erforderlich, ein entsprechend großes Gitter zu wählen, um eine Anpassung an die Etendue des restlichen Experimentes zu gewährleisten. Die Brennweite des Monochromators ist kein wesentlicher Parameter für seine Leistungsfähigkeit. Durch sie wird letztlich nur bestimmt, welche Spaltbreite gewählt werden kann und definiert somit die Größe der Abbildung auf den Eingangsspalt.

Der Prozess der Auswahl des Monochromators soll an einem praktischen Beispiel demonstriert werden.

Das Fluoreszenzspektrum einer Probe soll mit einer Auflösung von $BP = 0,1 \text{ nm}$ vermessen werden. Die Probe werde von einem Laserfokus angeregt, der mit einem Mikroskopobjektiv beugungsbegrenzt in die Probe abgebildet wird. Die Fluoreszenz werde mit demselben Objektiv gesammelt und auf den Monochromator abgebildet.

Durch die beugungsbegrenzte Abbildung beträgt der Radius des Fokus:

$$r = 0,61 \frac{\lambda}{NA}$$

Die Etendue der Abbildung ist also

$$E \approx \pi r^2 \pi NA^2 \approx 0,37 \pi^2 \lambda^2$$

Für eine Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$ folgt $E = 0,92 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$. Für die Strichzahl des Gitters errechnet sich hieraus ein Wert von

$$k N = \frac{2}{BP} \sqrt{0,61^2 \lambda^2 \pi^2 \frac{\cos(\alpha)}{\pi}} \approx 1,22 \sqrt{\pi} \frac{\lambda}{BP} \approx 10812$$

Mit einer Gitterkonstante von $n = 600 / \text{mm}$ ergibt sich eine Gitterlänge von gerundet $L = 2 \text{ cm}$, wenn das Gitter in erster Beugungsordnung verwendet wird. Für eine Spaltbreite von $b = 30 \mu\text{m}$ muss die Brennweite mindestens $f = 250 \text{ mm}$ betragen.

Dieses Beispiel zeigt, nach welchen Gesichtspunkten die Auswahl eines Monochromators für eine gegebene experimentelle Anforderung sinnvollerweise erfolgt. Im folgenden Kapitel sollen analog die Anforderungen an den Monochromator für das geplante Ramanexperiment bestimmt werden und ein Vergleich mit den Parametern des bisher verwendeten Monochromators angestellt werden.

Die vorab durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass eine spektrale Auflösung im Bereich von $5 \text{ cm}^{-1} / \text{Kanal}$ ausreichend sein sollte. Die Verwendung eines an diese Forderung angepassten Gerätes sollte eine Steigerung des Verhältnisses von Ramansignal zu Fluoreszenz um den Faktor 10 ermöglichen. Der Grund ist insbesondere darin zu sehen, dass das Verhältnis von Ramansignal zum gemessenen Untergrund umso größer ist, je weniger die spektrale Bandbreite des Monochromators die tatsächliche Linienbreite des Ramansignals überwiegt.

Weiterhin erscheint es durch die Verwendung eines Notchfilters und eines Bandpassfilters nicht zwingend, einen kostenintensiven und zudem lichtschwächeren Doppelmonochromator zur Unterdrückung des Streulichtes einzusetzen.

7 SIEBTES KAPITEL

Zahlreiche Verbesserungen, die sich aufgrund der Überlegungen und Experimente der vorangehenden Kapitel ergeben hatten, werden in dem vorgestellten Ramanmikroskop umgesetzt. Dessen Funktion wird überprüft und optimiert, bis die Realisierung der anfangs gestellten Aufgabe möglich erscheint ...

7.1 Experimenteller Aufbau

7.1.1 Die Abbildungseigenschaften des Mikroskops

Die Konstruktion üblicher Mikroskopobjektive ist in der Regel auf eine Zwischenabbildung in $d_Z = 160$ mm Entfernung vom Gewindeanschlag der Fassung optimiert. Das Objekt befindet sich bei diesen auf endliche Abbildung korrigierten Objektiven in einer Ebene, die $D = d_Z + d_{HH} + d_P = 195$ mm von der Zwischenabbildung entfernt ist. Mit diesen Daten, dem Abbildungsmaßstab M der Zwischenabbildung und der Brennweite f_M lässt sich die Geometrie der Mikroskopabbildung konstruieren. Für das verwendete 10x Objektiv ($NA = 0,3$; Linos Photonics) ergibt sich folgende Abbildungsgeometrie:

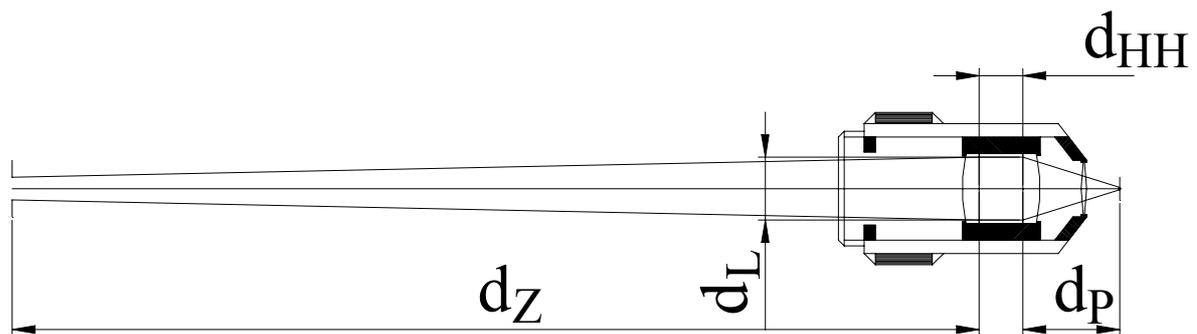


Abb. 7.1: *Abbildungseigenschaften des verwendeten Mikroskopobjektives.*

Die numerische Apertur erfordert bei einer gegebenen Brennweite von $f_M = 15,48$ mm einen Linsendurchmesser von $d_L = 9,74$ mm. Um eine scharfe Zwischenabbildung zu erreichen, muss der Abstand des Objektes zur Hauptebene der Linse $d_p = 17,03$ mm betragen. Der Abstand der Hauptebenen der Linse beträgt $d_{HH} = 7,69$ mm.

Eine durch die numerische Apertur beugungsbegrenzte Fokussierung eines monochromatischen Laserstrahls ermöglicht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm einen Fokusradius von etwas mehr als $r_B = 1$ μ m. Dies würde jedoch zur Folge haben, dass das Strahlprofil des Fokus nicht mehr einem Gaußschen Strahl entspräche, sondern dass die Intensitätsverteilung einem Airy-Muster folgt. Dies ergibt sich aus der Kirchhoffschen Beugungsformel gemäß der Fraunhofer Näherung für kreisförmige Aperturen [67]. Um dies zu vermeiden, soll in den geplanten Experimenten das Objektiv so verwendet werden, dass der Laserstrahl in der Probe einem Gaußschen Strahl mit der minimalen Strahltaile von $\omega_p = 3$ μ m entspricht. Der Strahl zeigt somit an der Hauptebene der Linse einen Radius ω_L von:

$$\omega_L = f_M \frac{\lambda}{\pi \omega_p} \quad (7-1)$$

Es ergibt sich ein Wert von $\omega_L = 0,82$ mm, was deutlich kleiner ist, als ein Zehntel des Linsendurchmessers. Berechtigterweise können daher Beugungseffekte vernachlässigt werden und somit dürfen die Gesetzmäßigkeiten der Ausbreitung Gaußscher Strahlen angewendet werden. Die Rayleighlänge des Fokus beträgt $z_R \approx 57$ μ m.

Der Abstand der Strahltaile zur Hauptebene l_p soll dem Ort des Objektes in der Abbildung d_p entsprechen. Nach den Gesetzen der Gaußschen Strahlen gilt:

$$l_p = f_M + \frac{\omega_p}{\omega_z} \sqrt{f_M^2 - \left(\pi \frac{\omega_p \omega_z}{\lambda} \right)^2} \Leftrightarrow \omega_z = \frac{\omega_p f_M}{l_p - f_M + \frac{\pi \omega_p^2}{\lambda}} \quad (7-2)$$

Der Laserstrahl muss daher auf der Bildseite des Mikroskopobjektives auf eine Strahlthalje mit dem Radius von $\omega_Z \approx 29 \mu\text{m}$ fokussiert werden. Dies entspricht nahezu der geometrischen Forderung nach einem Größenverhältnis von 10 : 1. Für den Abstand l_L der beiden Foki ω_P und ω_Z muss gelten:

$$l'_L = l_Z + l_P = 2f + \frac{\omega_P^2 + \omega_Z^2}{\omega_P \omega_Z} \sqrt{f_M^2 - \left(\pi \frac{\omega_P \omega_Z}{\lambda} \right)^2} \quad (7-3)$$

Mit den bekannten Werten ergibt sich ein Abstand von $l'_L = 182 \text{ mm}$. Hierzu muss noch der Hauptebenenabstand d_{HH} der Mikroskoplinse addiert werden. Es folgt somit $l_L = 189,5 \text{ mm}$. Dieser Wert liegt 5,5 mm unter dem Wert der geometrischen Abbildung.

Der Fokus ω_Z wird durch eine Linse erzeugt, die den divergenten Laserstrahl des Anregungslasers fokussiert. Für die Brennweite f_L der Linse muss entsprechend gelten:

$$\frac{f_L}{\omega_A} = \pi \frac{\omega_Z}{\lambda} \quad (7-4)$$

Für den Abstand der Linse r_L zum Fokus ω_Z gilt:

$$r_L = \sqrt{f^2 - \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \right)^2} \quad (7-5)$$

Bei einer Strahlthalje von $\omega_A = 1,1 \text{ mm}$ ergibt sich eine Brennweite von $f_L = 200 \text{ mm}$, die in einem Abstand von $r_L = 200 \text{ mm}$ zum Fokus positioniert werden muss.

Somit ergibt sich die in der Abbildung 7.2 dargestellte optische Anordnung für die Anregung der Probe. Der schraffierte Strahl repräsentiert den Bereich, in dem 99% der Leistung des Laserstrahls enthalten sind.

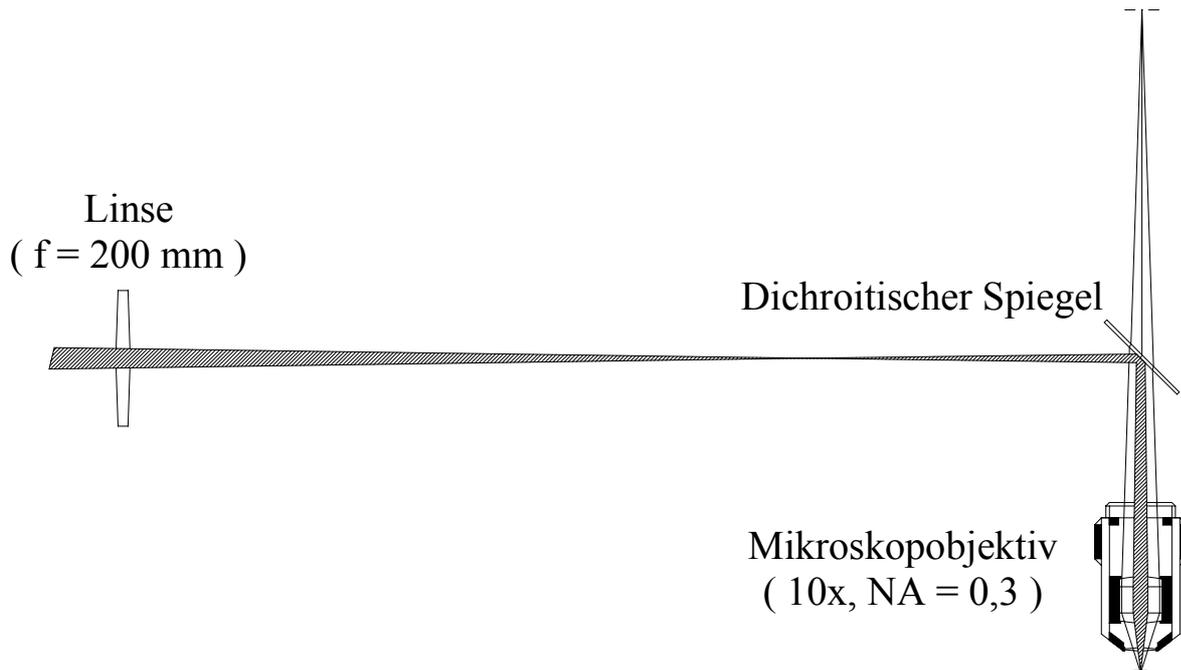


Abb. 7.2: Strahlengang des konfokalen Ramanmikroskopes.

7.1.2 Der Monochromator

Die räumliche Intensitätsverteilung der in der Probe entstehenden Fluoreszenz entspricht dem Intensitätsprofil der Anregung. Aus der gegebenen Situation folgt, dass 99% der Fluoreszenzphotonen aus einem Bereich mit dem Radius $r_{FL} = 7,74 \mu\text{m}$ stammen. Mit der numerischen Apertur des Objektivs ergibt sich eine Etendue der Fluoreszenzkollektion von

$$E_{FL} = \pi \pi r_{FL}^2 NA^2 \approx 57 \mu\text{m}^2 \quad (7-6)$$

Für die Detektion von Ramanspektren in kondensierter Phase ist eine spektrale Bandbreite von Auflösung von $\Delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ in der Regel ausreichend. In Wellenlängen ausgedrückt bedeutet dies eine Bandbreite von $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ bei $\lambda = 500 \text{ nm}$. Damit ergibt sich für die Strichzahl des Gitters

$$k N = \frac{2}{BP} \sqrt{E \frac{\cos(\alpha)}{\pi}} < 85200 \quad (7-7)$$

Mit einer Gitterkonstante von $n = 1200 / \text{mm}$ ergibt sich eine Gitterlänge von gerundet $L = 71 \text{ mm}$, wenn das Gitter in erster Beugungsordnung verwendet wird. Für eine Spaltbreite von $b = 50 \mu\text{m}$ muss die Brennweite mindestens $f = 210 \text{ mm}$ betragen.

Der bisher verwendete Monochromator verfügt über ein Gitter mit der Kantenlänge $L = 36 \text{ mm}$ und einer Strichzahl von $n = 1200 / \text{mm}$. Die Brennweite beträgt $f = 200 \text{ mm}$. Dieser Monochromator kann die geforderte Auflösung also nicht realisieren. Die maximal erreichbare Bandbreite liegt bei $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$, wobei die Spaltbreite $b = 48 \text{ mm}$ beträgt. Zur Verbesserung der Auflösung wurde ein leistungsfähigerer Monochromator eingesetzt (TriAx 320, ISA Jobin-Yvon). Dieser Monochromator hat eine Brennweite von $f = 320 \text{ mm}$ und die Kantenlängen der Gitter betragen $L = 68 \text{ mm}$. Es können wahlweise Gitter mit den Strichzahlen $n = 2400, 1200$ und $150 / \text{mm}$ eingesetzt werden. Das Gitter mit der höchsten Strichzahl erfüllt die Bedingung aus Gleichung 7-7 bei weitem und auch das Gitter mit 1200 Strichen / mm erfüllt nahezu diese Bedingung. Für die geforderte spektrale Bandbreite kann die Breite des Spaltes $b = 77$ bzw. $39 \mu\text{m}$ betragen. Für die Experimente wird in der Regel eine Spaltbreite von $b = 40 \mu\text{m}$ eingestellt.

Neben der erhöhten Auflösung besteht eine weitere Verbesserung gegenüber dem bisherigen Gerät darin, dass die Streulichtunterdrückung nach Angaben des Herstellers bei gleicher Auflösung um einen Faktor Vier besser ist. Das bedeutet bei doppelter Auflösung einen achtfach verringerten Anteil des Streulichtes.

7.1.3 *Das konfokale Ramanmikroskop*

Die durchgeführten Analysen des optischen Aufbaus haben zu einer Reihe von Verbesserungen Anlass gegeben, die letztlich zu einer optimierten Ausführung des Ramanmikroskops geführt haben. Die Verbesserungen wurden sowohl im Bereich der Anregung, als auch in der Detektion des erzeugten Fluoreszenz- und Ramanlichtes durchgeführt. Der neu konzipierte Aufbau soll im Folgenden vorgestellt werden. Anschließend wird gezeigt werden müssen, ob die durchgeführten Maßnahmen eine tatsächliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Ramanspektrometers ergeben haben.

Als Lichtquelle dient ein Ar-Ionenlaser (Innova 306; Fa. Coherent Radiation), der bei einer Wellenlänge von 488,0 nm in TEM₀₀-Mode emittiert. Die Leistung des Lasers beträgt zwischen 40 und 140 mW. Der Laserstrahl passiert zunächst ein drehbares Polarisationsfilter, um eine Feinjustage der Laserleistung zu ermöglichen. Der Strahl kann bei Bedarf durch einen mechanischen Chopper (Modell 650/651; Fa. EG&G) moduliert werden. Der transmittierte Lichtstrahl wird von einer Linse ($f = 200$ mm) auf eine Lochblende ($d = 0,5$ mm) fokussiert. Der entstehende Fokus hat einen $1/e$ -Radius von $r_f \approx 30$ μm . Die Lochblende bewirkt, dass Streulicht und Reflexionen nicht auf die Probe gelangen können und sorgt somit dafür, dass der Falschlichtanteil deutlich vermindert wird. Der divergente Strahl wird von einem dichroitischen Spiegel (505DMLP, Fa. Omega Optical) auf die optische Achse eines Mikroskopobjektivs (Vergrößerung 10fach, N.A. = 0,3, Fa. LINOS Photonics GmbH) gelenkt. Der dichroitische Spiegel reflektiert kurzwelliges Licht unterhalb einer Wellenlänge von 500 nm und ist dabei nahezu nicht polarisationsempfindlich. Der Reflexionsgrad bei der Laserwellenlänge beträgt etwa 90%. Das Mikroskopobjektiv fokussiert der Laserstrahl auf die Probe, die sich etwa im Abstand von 5 mm zur Frontlinse des Objektivs befindet. Zur Feinjustage der Abbildung kann die Probe bewegt werden, um den optimalen Abstand Objektiv / Probe einzustellen.

Der Fokus in der Probe hat durch die zehnfach verkleinernde Abbildung durch das Objektiv einen $1/e$ -Radius von etwa $r_A \approx 3$ μm . Dieser Wert liegt klar über dem beugungsbegrenzten Wert von rund 0,94 μm , der bei der Ausnutzung der vollen Apertur des Objektivs entstehen würde.

Ein Teil der in der Probe erzeugten Fluoreszenz, Rayleigh- und Ramanstreuung wird durch das Objektiv gesammelt. Das kolimierte Licht passiert ebenfalls den dichroitischen Spiegel, der den größten Teil des kurzwelligen Anteils bestehend aus Rayleigh-Streuung und Anti-Stokes-Ramanstreuung heraus filtert. Der langwellige Anteil wird auf eine Lochblende ($d = 200$ mm) abgebildet. Da die Lochblende in einem Abstand von $d_z = 160$ mm zum Gewindeanschlag des Objektivs justiert ist, wirkt sie als Raumfilter, das sicherstellt, dass nur Licht vom Ort der Anregung in der Probe in den nachfolgend positionierten Monochromator gelangt. Streulicht und andere Falschlichtanteile, die nicht vom Ort der Anregung in der Probe stammen, werden durch diese Lochblende sehr effizient ausgeblendet.

Der Durchmesser der Blende scheint mit den angegebenen 200 μm etwas zu groß gewählt, wenn man bedenkt, dass bei einem gaußförmigen Intensitätsprofil 99% der Leistung in einem Intervall von $\pm 2,6 r_e$ enthalten sind. Im gegebenen Fall entspräche dies einem Durchmesser von rund 100 μm . Allerdings tritt bei dem Durchtritt des Strahls durch den dichroitischen Spiegel ein Versatz auf, der zu einer Verschiebung des Fokus führt. Da aus technischen Gründen die Lage der Lochblende nicht verschoben werden kann, muss eine entsprechend vergrößerte Blendenöffnung gewählt werden.

Der verbleibende Lichtstrahl wird nun von einer achromatischen Linse ($f = 40 \text{ mm}$) auf den Eintrittspalt des Monochromators (TriAx 320, Fa. ISA Jobin-Yvon) abgebildet. Zur Anpassung an die numerische Apertur des Monochromators ($N.A. = 0,11$) ist eine etwa 3,5fach verkleinernde Abbildung erforderlich, um das gesamte Gitter (Gitterkonstante wahlweise 1200 oder 2400 / mm) des Monochromators zu beleuchten. Daraus ergibt sich gleichfalls, dass eine Spaltbreite von $b = 40 \mu\text{m}$ zu wählen ist, um den Fokus an dieser Stelle nicht zu beschneiden.

Als Detektor dient bei nicht fluoreszierenden Proben ein Photomultiplier (H5784, Fa. Hamamatsu Photonics), ansonsten alternativ eine Photodiode (S1336-8BQ, Fa. Hamamatsu Photonics). Der erzeugte Photostrom wird von einem Stromverstärker (Mod. 570 current amplifier, Fa. Keithley) verstärkt (typ. 10^6 V / A). Bei nicht moduliertem Anregungslicht wird das entstehende Spannungssignal direkt von einem AD-Wandler (DAS1602, Fa. Kiethley) digitalisiert und von einem PC gespeichert. Bei modulierter Anregung wird das Spannungssignal zunächst von einem Lock-In Verstärker (SR830, Fa. Stanford Research Systems) verarbeitet. Dessen Ausgangssignal wird dann in analoger Weise digitalisiert und aufgezeichnet.

7.2 Messergebnisse

7.2.1 *Ramanspektren von Ethylenglykol und Aurin*

Um die Wirksamkeit der durchgeführten Verbesserungen an dem Ramanspektrometer zu testen, wurden Ramanspektren des Lösungsmittels Ethylenglykol und Resonanz-Ramanspektren von Aurin aufgenommen. Ein Vergleich mit den Spektren des alten Ramanspektrometers gibt Aufschluss, ob die Messgenauigkeit in ausreichender Weise verbessert werden konnte.

7.2.1.1 Ethylenglykol

Die Messung des Ramanspektrums des reinen Lösungsmittels ist mit der in Kapitel Fünf vorgestellten Apparatur zwar gelungen, jedoch war das Signal-zu-Rausch Verhältnis recht klein. Es ist insbesondere ein guter Test für die Unterdrückung des Streulichtes, den Anteil des Rauschens bei der Messung dieses Spektrums mit dem neu konzipierten Gerät zu bestimmen. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 7.3 im Spektralbereich von 800 bis 3500 Wellenzahlen dargestellt. Wie klar zu erkennen ist, lässt sich das Signal deutlich vom Rauschen der Messpunkte trennen. Es ist also eine eindeutige Verbesserung im Vergleich zum bisherigen Gerät (Vergleiche Abb. 5.6) zu erkennen.

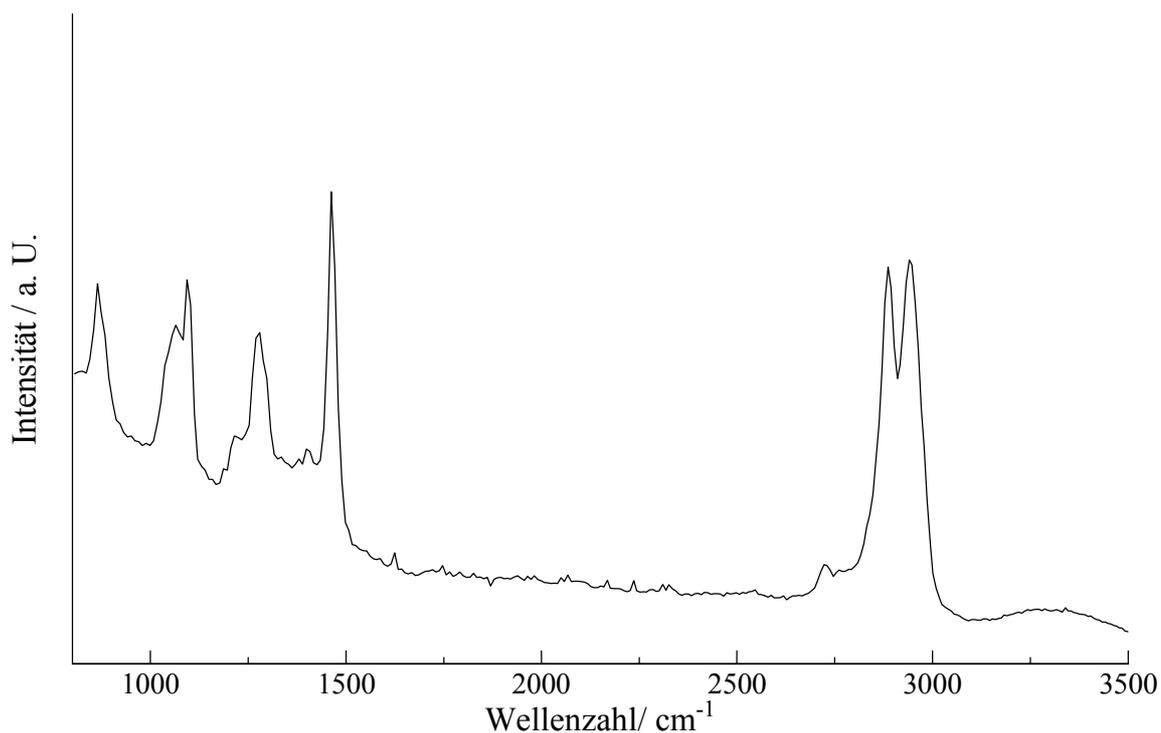


Abb. 7.3: *Ramanspektrum von Ethylenglykol (erhalten mit der Apparatur aus 7.1.3).*

7.2.1.2 Aurin

Nachdem die Verbesserungen bei der Messung des Ramanspektrums von Ethylenglykol deutlich erkennbar waren, stellt sich die Frage, ob ähnlich deutliche Verbesserungen bei der Messung des Resonanz-Ramanspektrums von Aurin auftreten.

Wie das in Abbildung 7.4 gezeigte Ramanspektrum zeigt, sind die Veränderungen im Spektrum nicht besonders auffällig (Vergleiche Abbildung 5.7). Bei genauerer Untersuchung ist zwar ein deutlich vermindertes Rauschen des Signals festzustellen, jedoch tritt keine Veränderung des Verhältnisses von Ramansignal zu Fluoreszenzhintergrund ein.

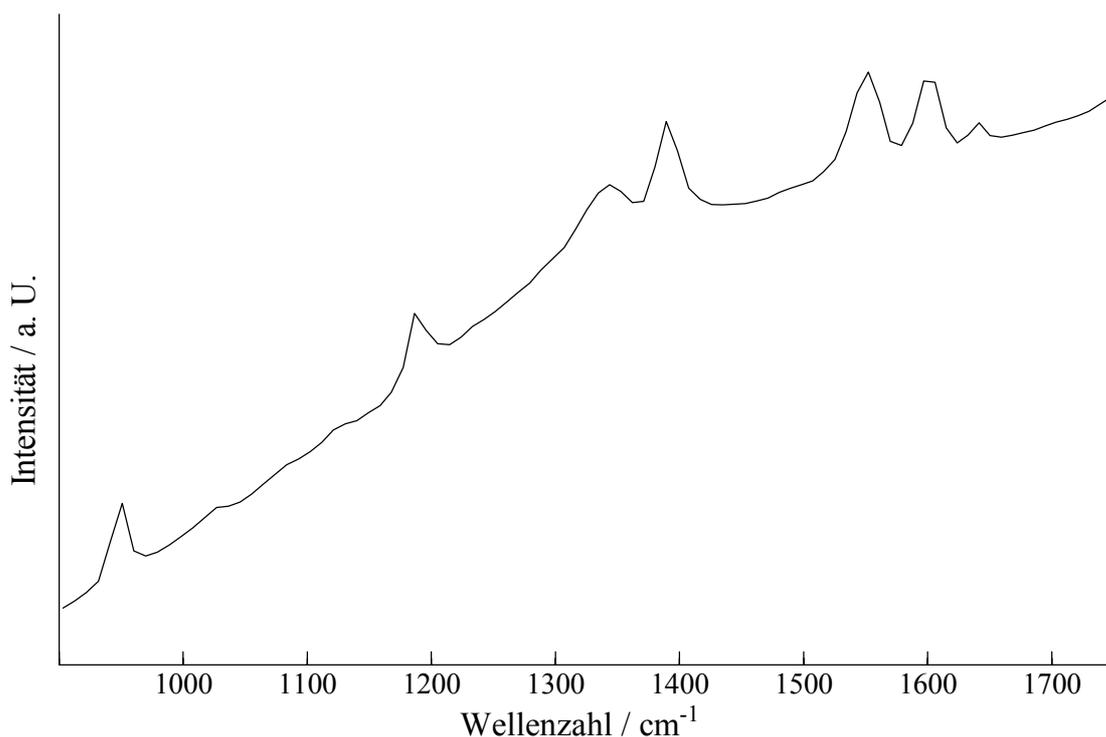


Abb. 7.4: Ramanspektrum von Aurin gelöst in Ethylenglykol (erhalten mit der Apparatur aus 7.1.3).

7.2.2 Beurteilung der Resultate

Die gezeigten Messungen mit der neuen Apparatur haben eine deutliche Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses gezeigt. Die beobachteten Verbesserungen betreffen allerdings lediglich das Rauschen des Untergrundes durch einen deutlich erniedrigten Streulichtanteil. Als Resultat der in Kapitel Fünf vorgestellten Untersuchungen ergab sich die zwingende Forderung nach einer deutlichen Steigerung des Verhältnisses von Ramansignal zum Fluoreszenzhintergrund. Dieses Ziel konnte mit den bisher vorgenommenen Verbesserungen nicht erreicht werden. Grund hierfür dürfte sein, dass die spektrale Breite der beobachteten Ramansignale bereits größer ist als die spektrale Bandbreite des Monochromators.

Als Ergebnis dieser Messungen kann festgehalten werden, dass eine weitere Steigerung des Verhältnisses von Ramansignalen zu dem Fluoreszenzanteil durch apparative Maßnahmen nicht erreicht werden kann. Als Ausweg aus dieser Situation scheint sich in dieser Situation nur ein Wechsel der Wellenlänge der Anregung anzubieten. Eine hypsochrome Anregung bewirkt, dass der Bereich der Ramanemission in einen entsprechend kurzwelligeren Bereich verschoben wird. Dabei kann jedoch die Verstärkung durch den Resonanzeffekt möglicherweise beeinträchtigt werden. Entsprechende Versuche werden zeigen, welcher der beiden Effekte überwiegt.

7.2.3 *Das verbesserte Ramanmikroskop*

Zur Durchführung der Versuche mit kurzwelliger Anregungswellenlänge wird das beschriebene Ramanmikroskop in einigen Punkten optimiert. Als Lichtquelle dient ein Ar-Ionenlaser (Innova 306, Fa. Coherent Radiation). Die Wellenlänge der TEM₀₀-Emission beträgt $\lambda = 459,7 \text{ nm}$ ($\nu = 21753 \text{ cm}^{-1}$). Die emittierte Leistung des Lasers kann in einem Bereich zwischen 40 und 100 mW gewählt werden. Der Laserstrahl passiert zunächst ein drehbares Polarisationsfilter und dann ein sehr schmalbandiges Interferenzfilter (XL05, $T_{\text{max}} \approx 0,6$, FWHM = 2 nm, Fa. Omega Optical). Der transmittierte Lichtstrahl wird von einer Linse ($f = 200 \text{ mm}$) auf eine Lochblende ($d = 0,5 \text{ mm}$) fokussiert. Der entstehende Fokus hat einen $1/e$ -Radius von $r_f \approx 30 \text{ }\mu\text{m}$. Der divergente Strahl wird von einem dichroitischen Spiegel (470DMLP, Fa. Omega Optical) auf die optische Achse eines Mikroskopobjektivs (Vergrößerung 10fach, N.A. = 0,3, Fa. LINOS Photonics GmbH) gelenkt. Der dichroitische Spiegel reflektiert in 45° Stellung kurzwelliges Licht unterhalb einer Wellenlänge von 470 nm. Die Reflexionseigenschaften des Spiegels sind praktisch nicht von der Polarisationsrichtung des Lichtes abhängig. Der Reflexionsgrad bei der Laserwellenlänge beträgt etwa 90%. Das Mikroskopobjektiv fokussiert den Laserstrahl auf die Probe. Der Fokus des Laserstrahls in der Probe entspricht einem Gaußschen Strahl mit einer Strahltaile von etwa $\omega_A \approx 3 \text{ }\mu\text{m}$. Um den optimalen Abstand zwischen Probe und Objektiv einzustellen, kann die Probe vor dem Objektiv justiert werden.

Ein Teil der in der Probe erzeugten Fluoreszenz, Rayleigh- und Ramanstreuung wird durch das Objektiv gesammelt. Das kollimierte Licht passiert ebenfalls den dichroitischen Spiegel, der den größten Teil des kurzwelligen Anteils bestehend aus Rayleigh-Streuung und Anti-Stokes-Ramanstreuung abtrennt. Der langwellige Anteil wird auf eine Lochblende ($d = 200 \text{ mm}$) abgebildet. Die Lochblende wirkt als Raumfilter, das sicherstellt, dass nur Licht vom Ort der Anregung in der Probe in den nachfolgend positionierten Monochromator gelangt. Streulicht und andere Falschlichtanteile, die nicht vom Ort der Anregung in der Probe stammen, werden durch diese Lochblende sehr effizient ausgeblendet.

In einem Abstand hinter der Lochblende ist ein weiteres Filter in den Strahlengang eingebaut. Das Bandpass-Filter (XF3075/25, Fa. Omega Optical) hat die Aufgabe, nur den Wellenlängenbereich von 455 bis 505 nm zu transmittieren. Auf diese Weise wird die sehr intensive langwellige Fluoreszenz der Probe effektiv unterdrückt. Die langwellige Kante des Bandpassfilters entspricht einem Frequenzunterschied von 1950 cm^{-1} relativ zur Anregungswellenlänge. Somit können mit diesem experimentellen Aufbau Ramanspektren im Bereich von 500 bis 2000 cm^{-1} aufgenommen werden. Durch das Filter kann die Gesamtleistung des Lichtes, das im weiteren Verlauf in den Monochromator gelangt, drastisch reduziert werden. Dies ist von großem Vorteil, da es sich bei dem verwendeten Monochromator nicht um einen Doppelmonochromator handelt und dessen Streulichtunterdrückung folglich beschränkt ist.

Der verbleibende Lichtstrahl wird nun von einer achromatischen Linse ($f = 40 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des Monochromators (TriAx 320, Fa. ISA Jobin-Yvon) abgebildet. Um das gesamte Gitter (Gitterkonstante $2400/\text{mm}$) des Monochromators zu beleuchten, muss der Divergenzwinkel des Strahls ausgeweitet werden. Aus der numerischen Apertur des Monochromators ($N.A. = 0,11$) ergibt sich, dass der Fokus etwa 3,5fach verkleinert auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet werden muss. Daraus ergibt sich gleichfalls, dass eine Spaltbreite von $b = 40 \text{ }\mu\text{m}$ zu wählen ist, um den Fokus an dieser Stelle nicht zu beschneiden.

Als Detektor dient alternativ ein Photomultiplier (H5784, Fa. Hamamatsu Photonics) oder eine hochleistungs-CCD-Kamera (SpektrumOne, Fa. ISA Yobin-Yvon). Die CCD-Kamera verfügt über 1024 x 128 Pixel einer Größe von je 26 x 26 μm . Die Kamera wird durch flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von -140°C gekühlt, um das thermische Rauschen zu minimieren. Die spektrale Auflösung, die mit der CCD-Kamera erzielt wird, liegt bei $\Delta\lambda = 0,1\text{ nm}$.

7.3 Messergebnisse

7.3.1 *Ramanspektren von Lösungsmitteln*

Die Messungen zur Überprüfung der korrekten Funktion des vorgestellten Aufbaus wurden zunächst anhand von reinen Lösungsmitteln durchgeführt. Das standardmäßige Lösungsmittel für alle Farbstoffe, die in Jet vermessen werden, ist Ethylenglykol (1,2-Ethandiol). Zusätzlich wurde noch Ethanol untersucht. Dieses Lösungsmittel kommt routinemäßig zur Reinigung des Farbstoffkreislaufs zum Einsatz. Da Ethanol eine zu geringe Viskosität aufweist, um einen Jet mit guten optischen Eigenschaften zu formen, könnte diese Messung Hinweise geben, inwieweit sich mechanische Störungen, etwa durch Vibrationen, auf die Qualität der Messungen auswirken.

Zusätzlich werden in dieser Zusammenstellung auch Ramanspektren einiger fester Proben vorgestellt. Diese wurden im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen angefertigt und dienen als weitere Beispiele, um die Leistungsfähigkeit des Spektrometers zu demonstrieren.

7.3.1.1 **Ethylenglykol**

Wie bereits erwähnt worden ist, dient Ethylenglykol als Lösungsmittel für die untersuchten Farbstoffe. Da die Konzentration der Lösungsmittelmoleküle sehr viel größer als die der Farbstoffe ist, muss geprüft werden, welchen Beitrag das Lösungsmittel zum Ramansignal liefert.

In Abbildung 7.5 ist das gemessene Ramanspektrum von Ethylenglykol im Bereich von 800 bis 1600 cm^{-1} dargestellt. Man erkennt deutlich vier ausgeprägte Gruppen von Ramansignalen. Die Struktur der Banden lässt in dem gezeigten Bereich neun einzelne Signale erkennen, die jeweils eine spektrale Breite von ca. 25 cm^{-1} zeigen.

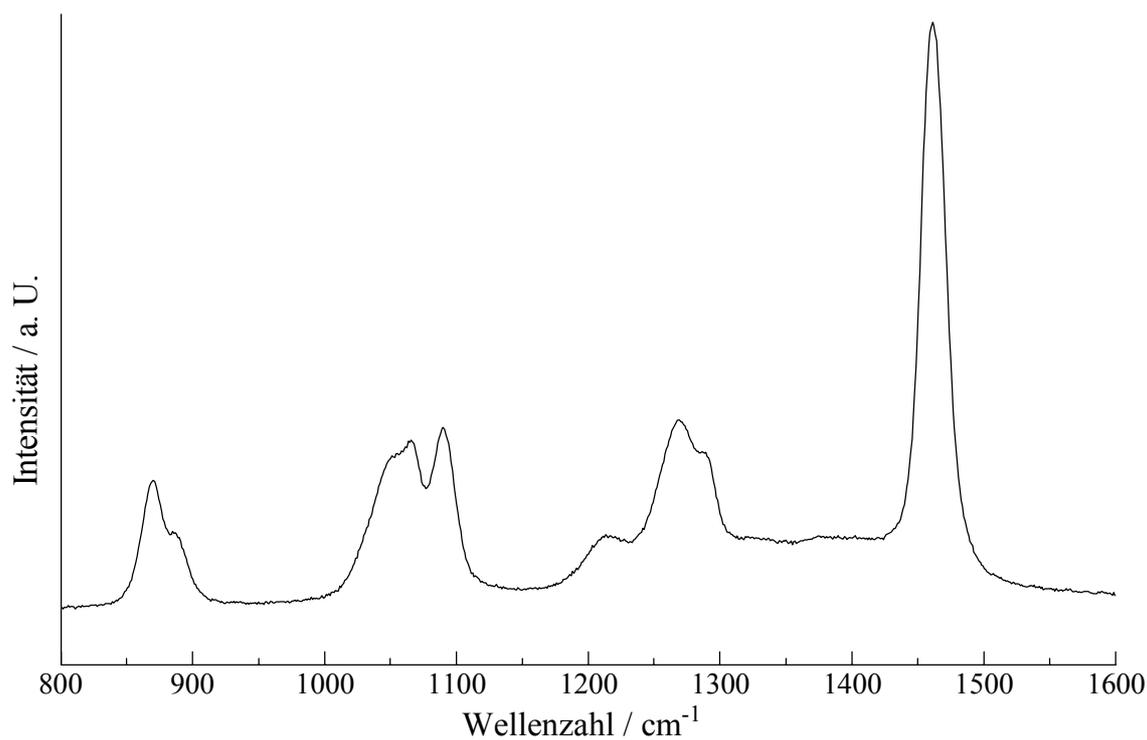


Abb. 7.5: Ramanspektrum von Ethylenglykol (erhalten mit der Apparatur aus 7.2.3).

Die Maxima der Ramansignale liegen bei folgenden Frequenzen:

Tabelle 7. 1: Gemessene Ramansignale von Ethylenglykol.

Wellenzahl / cm ⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
870	mittel	
887	schwach	Schulter
1053	mittel	Schulter
1065	mittel	
1090	mittel	
1216	schwach	
1269	mittel	
1290	schwach	Schulter
1461	stark	

7.3.1.2 Ethanol

Ethanol wird zur Reinigung des Pumpenkreislaufs des Jets verwendet. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass kleinere Mengen im System zurückbleiben und möglicherweise ebenfalls Beiträge zum Ramansignal liefern. Um dies sicher ausschließen zu können, wurde das Ramanspektrum dieses Stoffes aufgenommen. Da die Viskosität von Ethanol im Vergleich zu Ethylenglykol sehr viel niedriger ist, bildet diese Flüssigkeit keinen Jet mit guten optischen Eigenschaften. Auf diese Weise konnte gleichfalls überprüft werden, welche Auswirkungen etwaige Störungen des Jets auf die Qualität des Ramanspektrums haben.

Das aufgenommene Ramanspektrum ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Es lassen sich leicht sechs Ramansignale identifizieren, deren Breite im Vergleich zum Spektrum des Ethylenglykols etwas kleiner erscheint. Folgende Signale wurden identifiziert:

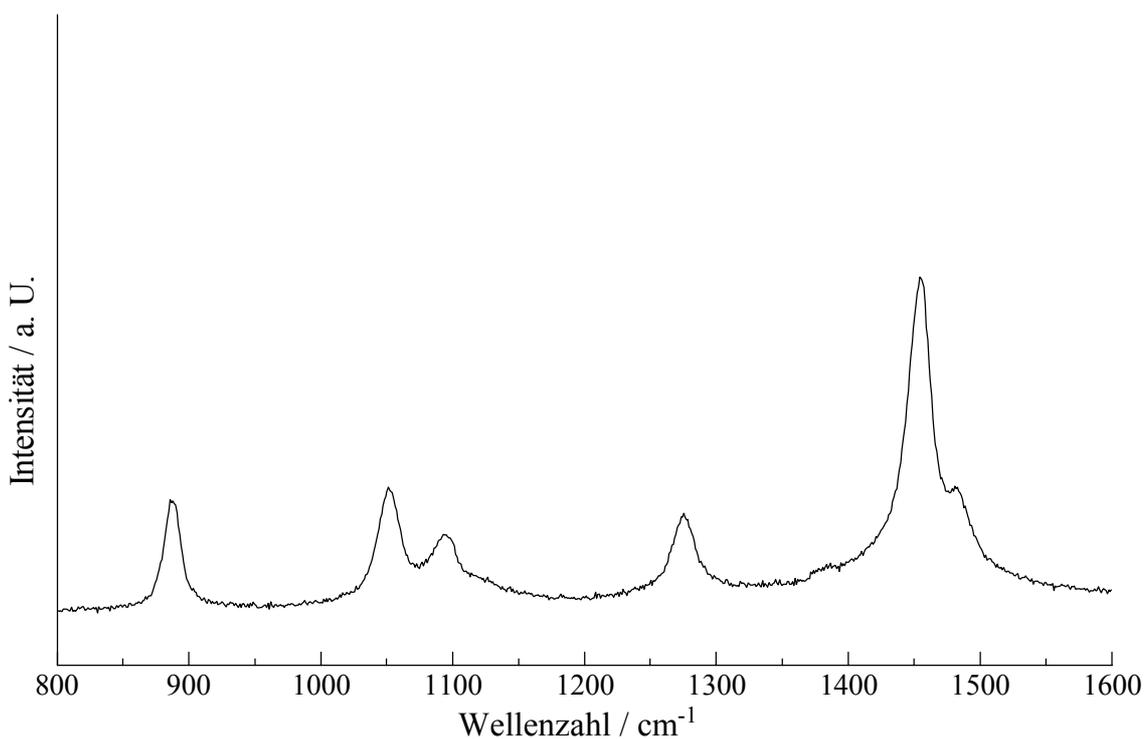


Abb. 7.6: Ramanspektrum von Ethanol (erhalten mit der Apparatur aus 7.2.3).

Tabelle 7. 2: *Gemessene Ramansignale von Ethanol.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
888	mittel	
1052	mittel	
1094	mittel	
1275	mittel	
1382	sehr schwach	?
1455	stark	
1483	mittel	

Die gelungenen Messungen der beiden Lösungsmittelspektren lassen bereits erkennen, dass die vorgenommenen Modifikationen an dem vorgestellten Ramanmikroskop ihren Zweck in hervorragender Weise erfüllen. Zunächst ist in den gezeigten Spektren praktisch kein Untergrund durch Streulicht zu erkennen. Weiterhin konnte durch die Wahl der CCD-Kamera als Detektor das Rauschen des Untergrundes noch mal deutlich gesenkt werden. Gleichzeitig wurde auch die Messzeit für ein komplettes Ramanspektrum auf einen Bruchteil verkürzt. Während die Registrierung eines Spektrums mit dem Photomultiplier etwa 15 Minuten für 100 Messpunkte in Anspruch nahm, können mit der CCD-Kamera gut 1000 Messpunkte in 30 Sekunden erhalten werden.

7.3.1.3 UV-Stabilisatoren

Nachdem die Funktion des Ramanspektrometers anhand der reinen Lösungsmittel demonstriert werden konnte, ergab sich die Gelegenheit zu weiteren Untersuchungen. Im Rahmen einer Kooperation sollte die Anwesenheit von sogenannten UV-Stabilisatoren in Kunststoffen nachgewiesen werden. Diese Stabilisatoren sind Farbstoffmoleküle, die den Kunststoffen in Konzentrationen von 0,2 bis 0,5% zugesetzt sind. Sie sollen den UV-Anteil des Sonnenlichtes absorbieren und den Kunststoff so vor dessen schädlichen Auswirkungen schützen. Eine wichtige Voraussetzung ist dabei, dass die Farbstoffe möglichst homogen im Kunststoff verteilt sind und nicht beispielsweise an der Oberfläche abgeschieden werden, wodurch sie durch mechanischen Abrieb leicht entfernt werden könnten.

Die Anregung zur Aufnahme der Ramanspektren erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge liegt weit entfernt von der Absorptionsbande der Stabilisatoren. Deren Ramanspektrum ist daher nicht durch den Resonanzeffekt verstärkt. Diese Experimente dienen also auch zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Ramanspektrometers. Verständlicherweise mussten für diese Messungen die spektralen Filter aus dem Gerät entfernt werden.

Bei der ersten Probe handelt es sich um eine Folie aus Polyethylen, die 0,5% eines UV-Stabilisators enthält. Zum Vergleich wurde eine zweite Folie untersucht, die keinen Stabilisator enthält.

Dargestellt sind in Abbildung 7.7 die Ramanspektren der beiden Proben im Spektralbereich von 1000 bis 1600 cm^{-1} . Die Banden des Farbstoffes sind bei den Wellenzahlen 1005 , 1563 , 1589 und 1600 cm^{-1} recht gut zu erkennen.

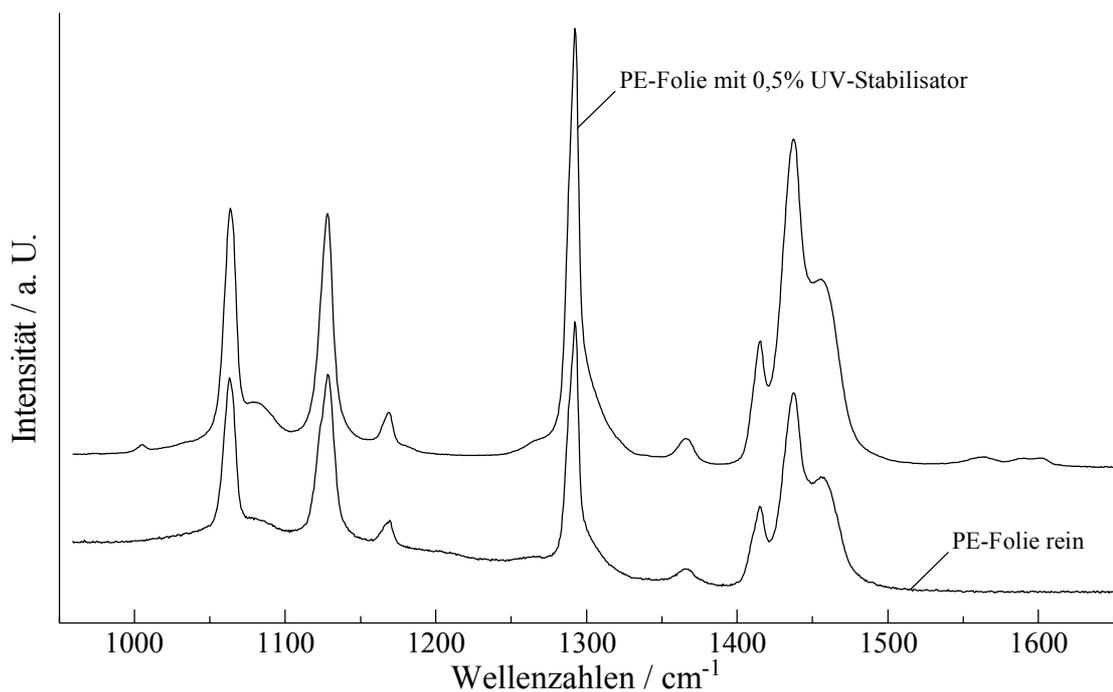


Abb. 7.7: Polyethylenfolie mit und ohne UV-Stabilisator (erhalten mit der Apparatur aus 7.2.3).

Tabelle 7. 3: *Gemessene Ramansignale der UV-Stabilisatoren in PE-Folien.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Zuordnung
1005	sehr schwach	UV-Farbstoff
1064	mittel	Folie
1080	mittel	Folie
1126	schwach	Folie
1292	stark	Folie
1366	schwach	Folie
1415	mittel	Folie
1437	stark	Folie
1456	mittel	Folie
1563	sehr schwach	UV-Farbstoff
1589	sehr schwach	UV-Farbstoff
1600	sehr schwach	UV-Farbstoff

Eine zweite Probe bestand aus einem wachsartigen Kunststoff, der aufgeschmolzen und im flüssigen Zustand mit zwei verschiedenen UV-Absorbern vermischt wurde. Der Mengenanteil der Farbstoffe betrug jeweils 0,3%. Die Oberflächen der erstarrten Proben wurden mit dem Ramanspektrometer untersucht. Die erhaltenen Ramanspektren sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffe ist auf den ersten Blick ersichtlich. Während der UV-Stabilisator 1 zahlreiche Ramansignale zeigt, die in ihrer Intensität sogar die Banden des Wachses übertreffen, sind die Signale des zweiten Farbstoffs vergleichbar schwach. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt darin, dass der erste Farbstoff sich offensichtlich bei dem Erkalten der Probe an der Oberfläche abgeschieden hat, während der zweite Farbstoff sich homogen in der Probe verteilt hat. Im einzelnen konnten folgende Ramansignale identifiziert werden.

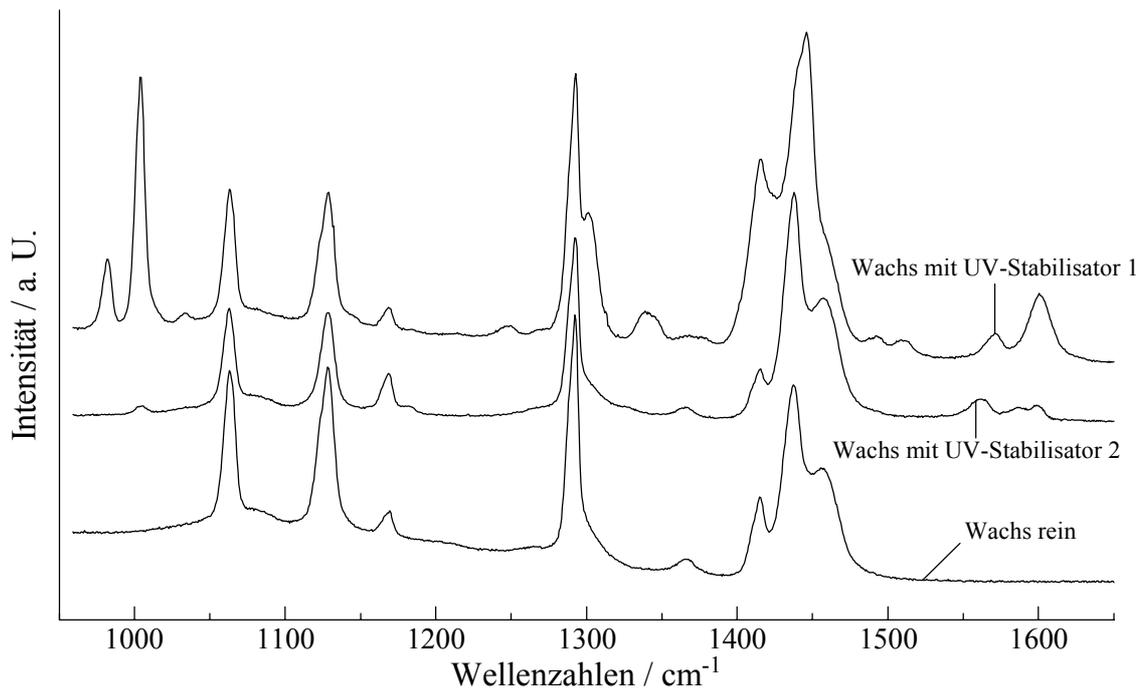


Abb. 7.8: *Ramanspektren der untersuchten Wachskörper (erhalten mit der Apparatur aus 7.2.3).*

7.3.1.4 Zusammenfassung

Die gezeigten Messungen zeigen sehr anschaulich, dass mit dem entwickelten Ramanspektrometer orts aufgelöste Messungen der Ramanspektren durchgeführt werden können. Substanzen können bis zu einem Mengenanteil von rund 0,5% anhand ihrer charakteristischen Ramansignale erkannt werden.

Tabelle 7. 4: *Gemessene Ramansignale der UV-Stabilisatoren in Wachsproben.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Zuordnung
982	mittel	UV-Stabilisator 1
1004	stark	UV-Stabilisator 1
1005	schwach	UV-Stabilisator 2
1034	schwach	UV-Stabilisator 1
1063	mittel	Wachs
1100	stark	UV-Stabilisator 1
1128	mittel	Wachs
1146	schwach	UV-Stabilisator 1
1168	schwach	UV-Stabilisator 2
1169	schwach	Wachs
1182	sehr schwach	UV-Stabilisator 2
1184	sehr schwach	UV-Stabilisator 1
1247	schwach	UV-Stabilisator 1
1292	stark	Wachs
1302	mittel	UV-Stabilisator 1
1342	mittel	UV-Stabilisator 1
1366	schwach	Wachs
1380	schwach	UV-Stabilisator 1
1415	schwach	Wachs
1418	mittel	UV-Stabilisator 1
1437	mittel	Wachs
1438	sehr schwach	UV-Stabilisator 2
1446	mittel	UV-Stabilisator 1
1457	mittel	Wachs
1462	sehr schwach	UV-Stabilisator 2
1492	schwach	UV-Stabilisator 1
1510	schwach	UV-Stabilisator 1
1562	schwach	UV-Stabilisator 2
1570	schwach	UV-Stabilisator 1
1587	schwach	UV-Stabilisator 2
1600	schwach	UV-Stabilisator 2
1601	mittel	UV-Stabilisator 1

7.3.2 *Resonanz-Ramanspektrum von Aurin*

Nachdem sich die Leistungsfähigkeit des Ramanspektrometers bei den Messungen der Lösungsmittel und anderer Reinstoffe bewiesen hat, soll nun die Messung des Vergleichsfarbstoffes Aurin zeigen, dass die Anregung bei einer Wellenlänge von 457 nm die Resonanzverstärkung der Ramanstreuung noch genügend groß ist. Da die Anregungswellenlänge deutlich kurzwelliger ist, als das Maximum der Absorption, wird eine deutlich geringere Resonanzverstärkung erwartet. Daher ist es fraglich, ob die Größe des Ramansignals des Farbstoffmoleküls sich noch genügend deutlich von dem Untergrund des Lösungsmittels unterscheidet. Wie bei den Messungen der Folien und Wachse deutlich geworden ist, ist eine Messung der Ramanspektren verdünnter Substanzen bis zu einem Gehalt von etwa 1% möglich, wenn keine Verstärkung durch Resonanz auftritt. Der Gehalt an Aurin in der Lösung beträgt allerdings nur etwa 10^{-4} . Somit wäre das Ramanspektrum ohne den Resonanzeffekt nicht messbar.

Die in Abbildung 7.9 dargestellte Kurve des gemessenen Ramansignals zeigt ein sehr erfreuliches Ergebnis. Es sind die im Spektralbereich von 800 bis 1700 cm^{-1} beobachteten Ramansignale von Aurin dargestellt. Die Größe der Resonanz-Ramansignale liegt mindestens um eine Größenordnung über den Signalen des Lösungsmittels. Bei einem Mengenverhältnis von grob $1:10^4$ lässt dies auf einen Verstärkungsfaktor von etwa 10^5 schließen.

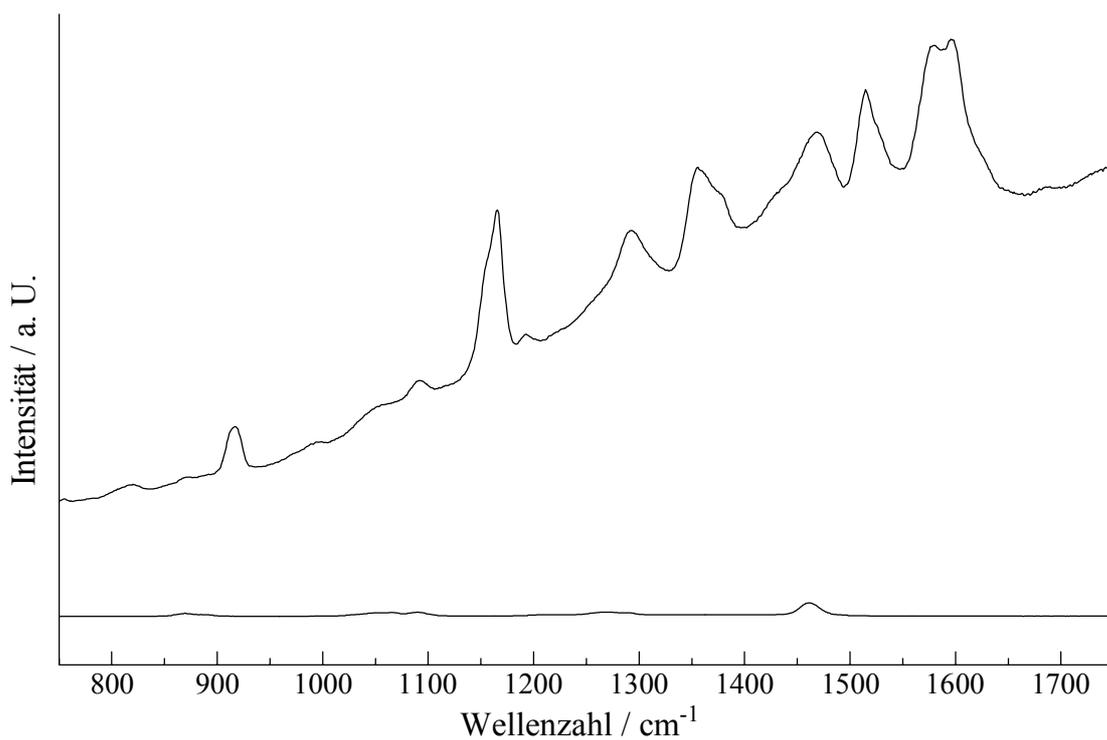


Abb. 7.9: *Resonanz-Ramanspektrum von Aurin in Ethylenglykol. Zum Vergleich Ramanspektrum von Ethylenglykol unter gleichen Messbedingungen (untere Kurve).*

Anhand der acht Linien, die in Tabelle 7.5 fett markiert sind, ist die Anwesenheit von Aurin auch in sehr stark verdünnten Lösungen nachweisbar. Wie zu erkennen ist, ist der Anteil des Fluoreszenzuntergrundes bei der gezeigten Messung im Bereich der Größe der Ramansignale.

Tabelle 7. 5: *Gemessene Ramansignale von Aurin in Ethylenglykol.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
753	schwach	
818	schwach	
870	schwach	
917	mittel	
994	schwach	
1053	schwach	
1092	schwach	
1156	mittel	Schulter
1166	stark	
1193	schwach	
1293	mittel	
1356	mittel	
1379	mittel	Schulter
1434	schwach	Schulter
1469	mittel	
1515	mittel	
1527	schwach	Schulter
1580	stark	
1596	stark	
1627	schwach	Schulter
1688	sehr schwach	?

7.3.3 *Resonanz-Ramanspektren verschiedener Rhodaminfarbstoffe*

Im Folgenden werden Messungen der Resonanz-Ramanspektren der stark fluoreszierenden Chromophore Rhodamin 6G, DR25 und Rhodamin B vorgestellt. Ebenso wie für den Farbstoff Aurin gilt, dass die Anregungswellenlänge von $\lambda = 458$ nm recht weit kurzwellig vom Absorptionsmaximum der genannten Rhodamine ist. Dies hat einerseits den positiven Effekt, dass die Absorption der Probe vergleichsweise gering ist, was die erzeugte Fluoreszenz um rund eine Größenordnung verringert. Andererseits dürfte die Verstärkung der Ramansignale im Vergleich zu Aurin deutlich geringer sein.

Die erste Messung wurde mit einer Lösung von Rhodamin 6G im Ethylenglykol durchgeführt. Dieser Farbstoff zeigt mit $\lambda_{\text{max}} = 533$ nm das kurzwelligste Absorptionsmaximum der drei Rhodamine. Entsprechend wird erwartet, dass die Verstärkung durch den Resonanzeffekt in diesem Falle am größten sein sollte.

Das erhaltene Ramanspektrum einer 10^{-3} molaren Lösung ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Der spektrale Bereich reicht von ca. 750 bis 1750 cm^{-1} . In Wellenlängen ausgedrückt entspricht das einem Bereich von etwa 474 bis 498 nm. Dies ist deutlich kurzwelliger als die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, dennoch ist die Fluoreszenz deutlich als Untergrund erkennbar.

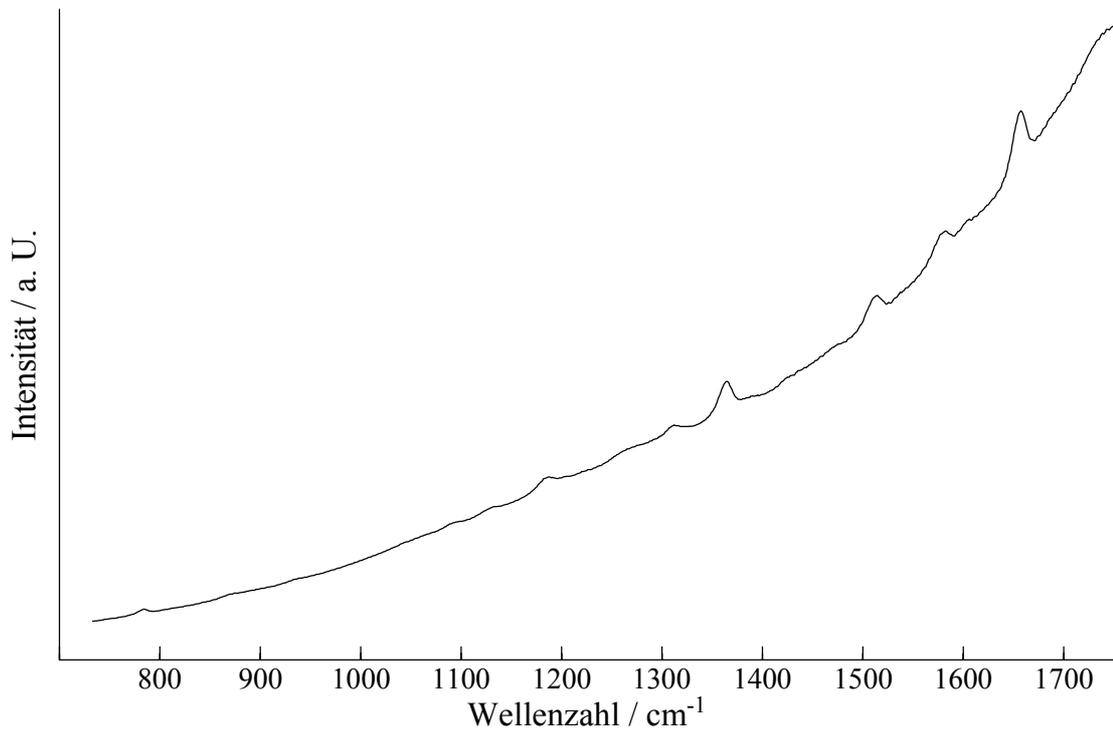


Abb. 7.10: *Resonanz-Ramanspektrum von Rhodamin 6G in Ethylenglykol.*

Der Resonanz-Ramaneffekt ist erfreulicherweise bei der gewählten kurzwelligen Anregungswellenlänge in ausreichendem Maße wirksam, so dass die Messung recht problemlos gelingt. Im gezeigten Bereich lassen sich klar zahlreiche gut ausgeprägte Ramanlinien erkennen, die im einzelnen in Tabelle 7.6 aufgeführt sind.

Die beobachteten Banden sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von Hildebrandt und Stockburger [68] gemessenen Spektren wässriger Rhodamin 6G Lösungen.

Tabelle 7. 6: *Gemessene Resonanz-Ramansignale von Rhodamin 6G in Ethylenglykol.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
782	mittel	
870	schwach	
932	schwach	
1092	schwach	
1132	schwach	
1187	mittel	
1203	schwach	Schulter
1270	schwach	
1314	mittel	
1364	mittel	
1514	mittel	
1579	mittel	
1605	schwach	
1655	stark	

Dieser Befund lässt auch die Messung der entsprechenden Spektren von Farbstoffen mit noch weiter rotverschobener Absorptionsbande möglich erscheinen. Dies soll an den Farbstoffen Rhodamin B und DR 25 überprüft werden. Rhodamin B, dessen Strukturformel in Abb. 7.11 abgebildet ist, zeigt ein Absorptionsmaximum bei 556 nm in Ethylenglykol. Er absorbiert also rund 20 nm langwelliger als Rhodamin 6G. Das gemessene Ramanspektrum einer ca. 10⁻³ molaren Lösung von Rhodamin B in Ethylenglykol ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

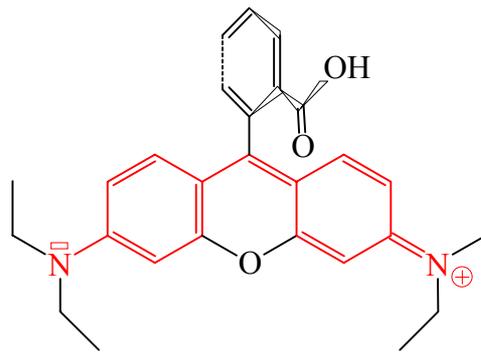


Abb. 7.11: Strukturformel von Rhodamin B.

Auch in diesem Falle zeigt sich, dass zweifelsfrei verschiedene Ramansignale identifiziert werden können. Zunächst fällt jedoch auf, dass im Vergleich zu Rhodamin 6G ein verstärkter Fluoreszenzuntergrund vorhanden ist. Eine Erklärung dieses Phänomens könnte in der geringeren Reabsorption der Fluoreszenz liegen, da die Absorption des Grundzustandes erst auf der langwelligen Seite des gemessenen Ramanspektrums ansteigt.

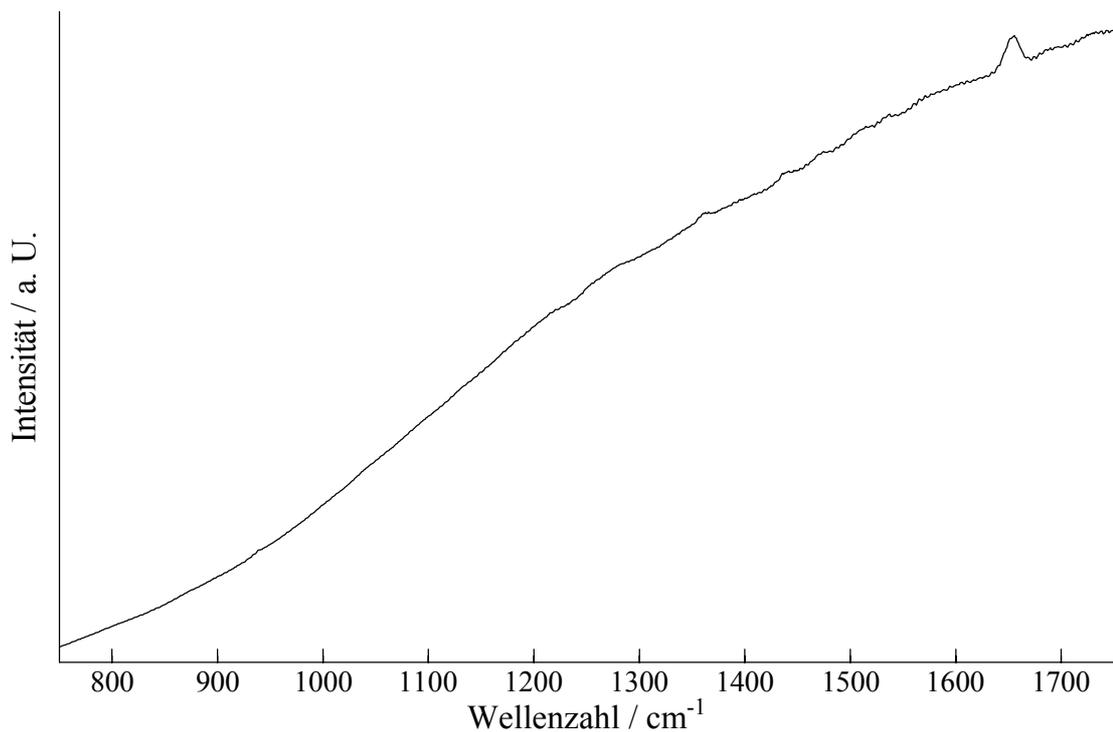


Abb. 7.12: Resonanz-Ramanspektrum von Rhodamin B in Ethylenglykol.

Eine genaue Untersuchung des gemessenen Spektrums ergibt folgende Ramansignale.

Tabelle 7. 7: *Gemessene Resonanz-Ramansignale von Rhodamin B in Ethylenglykol.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
939	schwach	
1218	schwach	
1255	schwach	
1278	schwach	
1363	mittel	
1440	mittel	
1473	mittel	
1515	mittel	
1535	mittel	
1572	schwach	
1655	stark	
1730	schwach	

Die fett markierten Signale sind bei den beiden untersuchten Farbstoffen auffallend ähnlich. Dies ist nicht verwunderlich, denn es bestehen auch in den chemischen Strukturen zahlreiche Übereinstimmungen.

Nachdem die Messung des durch Resonanz verstärkten Ramanspektrums von Rhodamin B ein deutlich verkleinertes Verhältnis von Ramansignal zu Fluoreszenzuntergrund gezeigt hat, stellt sich die Frage, welcher Einfluss bei der Messung des noch langwelliger absorbierenden Farbstoffes DR 25 dominiert. Das Ramanspektrum ist in diesem Falle für mehrere Konzentrationen des Farbstoffes gemessen worden. Die Resultate sind in Abbildung 7.13 dargestellt.

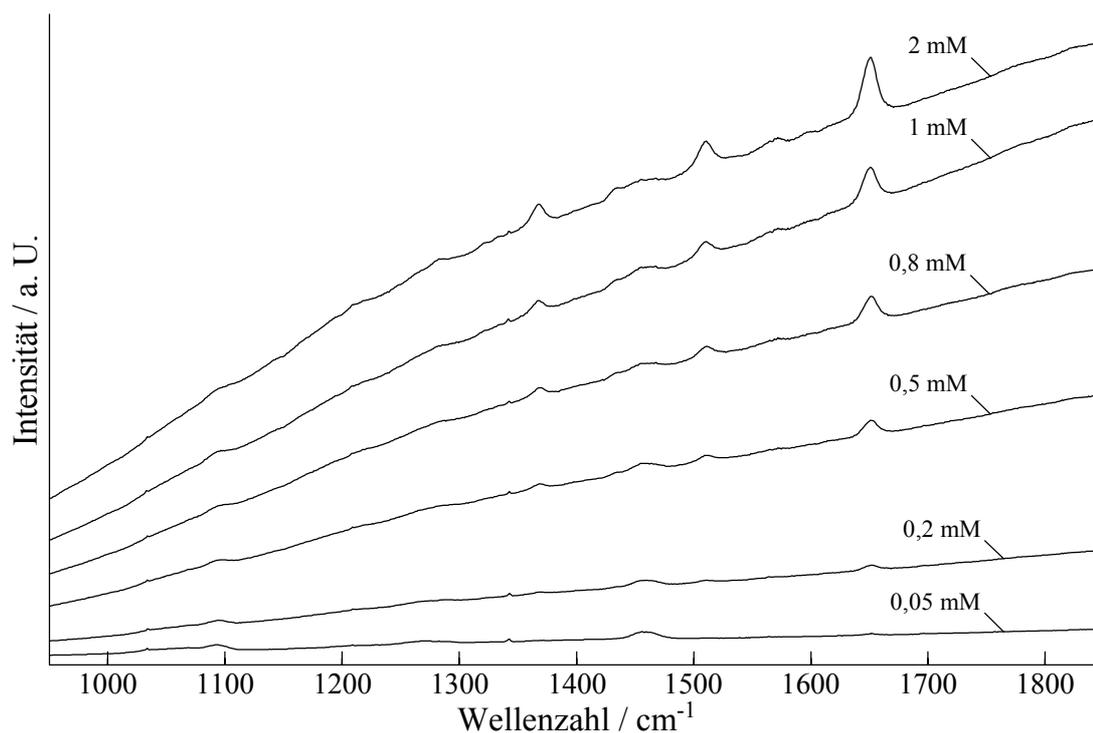


Abb. 7.13: Resonanz-Ramanspektrum von DR 25 in Ethylenglykol. Den Ramanspektren ist die jeweilige Konzentration des Farbstoffes zugeordnet.

Es fällt zunächst auf, dass in der Tat die Verstärkung durch den Resonanzeffekt bei diesem Farbstoff deutlich kleiner ist, als etwa bei Rhodamin 6G. In dem Ramanspektrum der Probe mit der niedrigsten Konzentration an Farbstoff (0,05 mM) sind im wesentlichen die Ramansignale des Lösungsmittels zu erkennen. Selbst bei der höchsten Konzentration von $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ treten die Ramansignale des Ethylenglykols noch mehr oder minder deutlich zutage. Recht günstig für diese Messung ist jedoch die Tatsache, dass die Fluoreszenz nunmehr so langwellig ist, dass sie die gezeigten Messungen nur sehr wenig stört. Passt man den Intensitätsverlauf der Fluoreszenz durch eine geeignete Polynomfunktion an, so lässt sich der Untergrund von dem Ramansignal rechnerisch abtrennen. Man erhält auf diese Weise ein Ramanspektrum mit deutlich verbessertem Signal-zu-Untergrund Verhältnis, wie es in Abbildung 7.14 dargestellt ist.

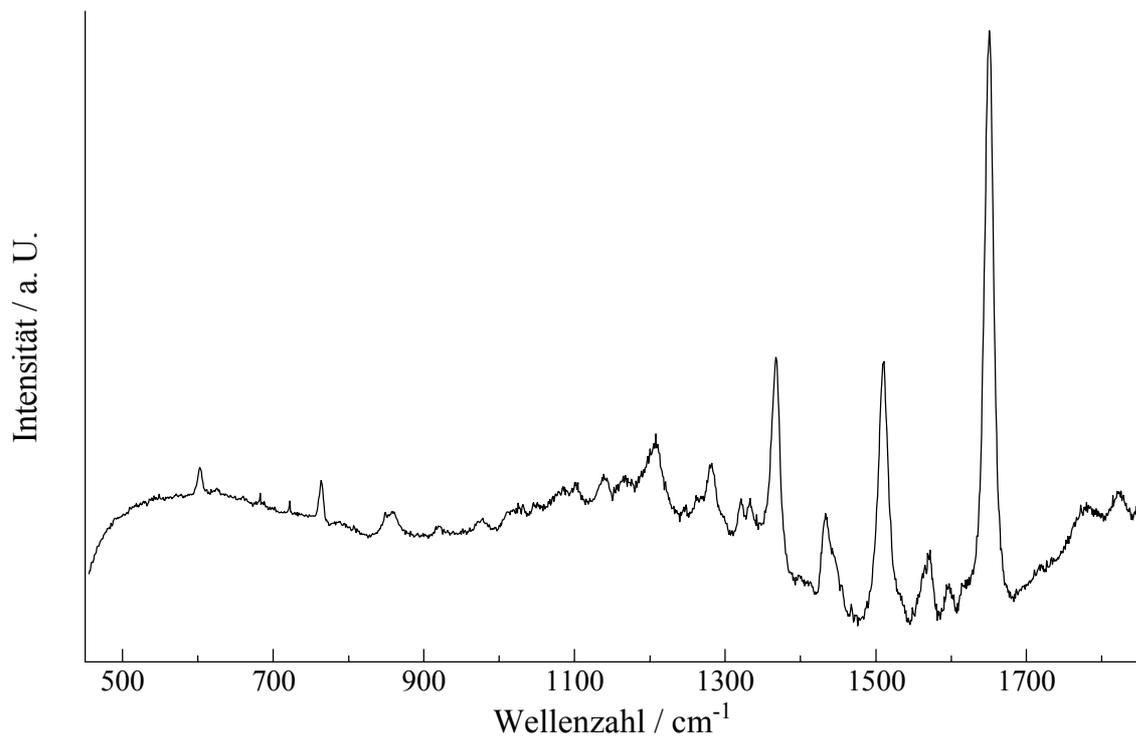


Abb. 7.14: Resonanz-Ramanspektrum von DR 25 in Ethylenglykol.

Auf diese Weise treten auch kleine Ramansignale deutlich hervor. Die erkennbaren Ramansignale sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Auch in dieser Aufstellung sind Signale, die sehr ähnlich zum Ramanspektrum von Rhodamin 6G sind, durch Fettschrift markiert.

Tabelle 7. 8: *Gemessene Resonanz-Ramansignale von DR 25 in Ethylenglykol.*

Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Bemerkung
603	mittel	
624	schwach	
682	schwach	
722	schwach	
765	mittel	
848	schwach	Schulter
859	mittel	
920	schwach	
977	schwach	
1028	schwach	
1101	mittel	
1140	schwach	
1193	mittel	
1209	mittel	
1282	mittel	
1322	schwach	
1334	schwach	
1342	schwach	
1368	stark	
1435	mittel	
1510	stark	
1572	mittel	
1597	schwach	
1615	schwach	
1651	stark	
1775	schwach	
1824	schwach	
1858	mittel	

7.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es kann festgestellt werden, dass es mit dem entwickelten Ramanspektrometer gelingt, durch Resonanz verstärkte Ramanspektren von stark fluoreszierenden Farbstoffen zu messen. Aus den gemessenen Ramanspektren scheinen einige Ramansignale charakteristisch für die Klasse der Rhodaminfarbstoffe zu sein.

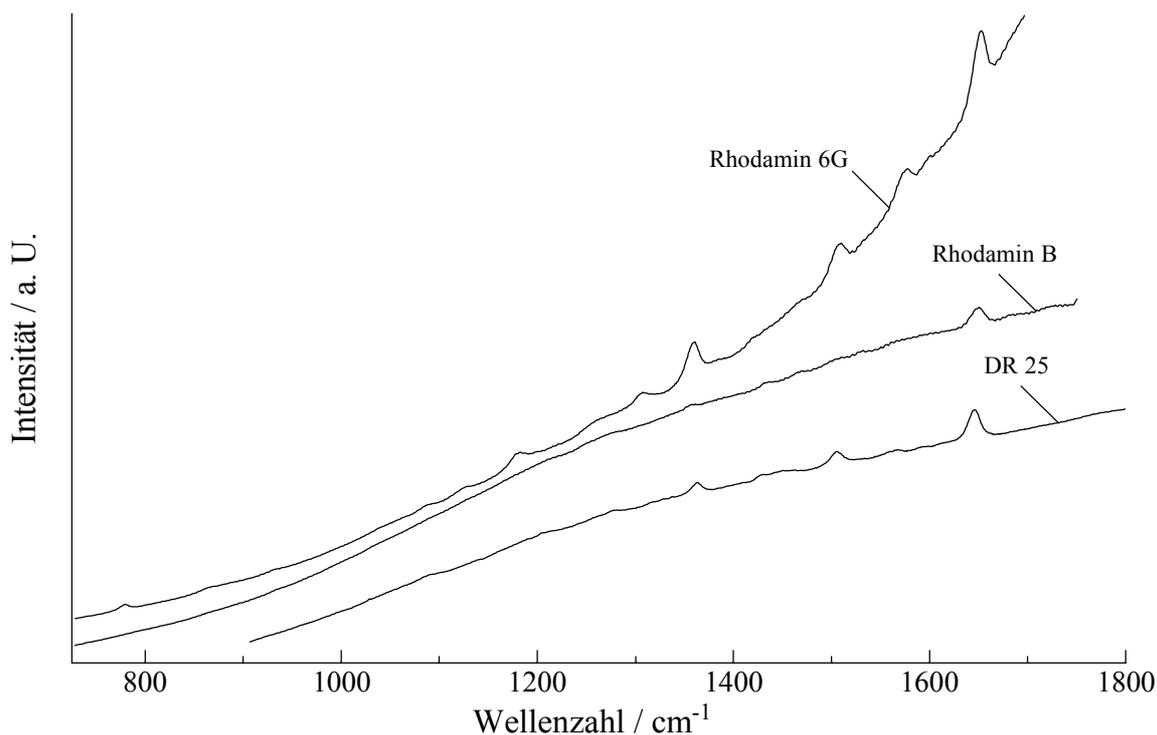


Abb. 7.15: Vergleich der gemessenen Resonanz-Ramanspektren der drei Rhodamin-Farbstoffe.

In der Tabelle 7.9 sind die Frequenzen zusammengefasst, die bei allen drei Rhodamin-Molekülen in sehr ähnlicher Lage auftreten. Bei all diesen Schwingungen dürfte es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Bewegungsmoden des Xanthen-Gerüsts handeln, welches das chromophore System der Farbstoffe bildet. Für eine genauere Analyse der Schwingungsmoden sei auf das folgende Kapitel verwiesen.

Tabelle 7. 9: *Gemeinsame Schwingungsfrequenzen der drei Rhodamin-Farbstoffe.*

Rhodamin 6G	Rhodamin B	DR 25
765	?	782
932	939	920
1203	1218	1209
1270	1278	1282
1364	1363	1368
1514	1515	1510
1579	1572	1572
1655	1655	1651

Es ließ sich ohne Zweifel feststellen, dass der Effekt der Resonanzverstärkung mit der Energiedifferenz zwischen Anregungslicht und Absorption des Chromophors deutlich abnimmt. Am vorteilhaftesten stellt sich die Situation bei dem Farbstoff Rhodamin 6G dar. Hier ist die Resonanzverstärkung am größten. Gleichzeitig wird offenbar durch die Reabsorption des Farbstoffes der Anteil der Fluoreszenz im Spektralbereich der Ramanemission erniedrigt. Dieser Effekt bewirkt ein recht gutes Verhältnis von Ramansignal zu Fluoreszenzuntergrund. Ein ähnlich niedriger Fluoreszenzuntergrund ist im Ramansignal des DR 25 zu messen, allerdings aufgrund der Tatsache, dass ihr Maximum so weit langwellig zum Messbereich der Ramanstreuung liegt, dass die Störungen sehr gering ausfallen. Allerdings ist auch die Verstärkung der Ramansignale deutlich kleiner, so dass die Ramansignale des Lösungsmittels erkennbar werden.

Eine Übersicht über die relativen Lagen von Absorption und Ramanstreuung ist in Abbildung 7.16 gegeben.

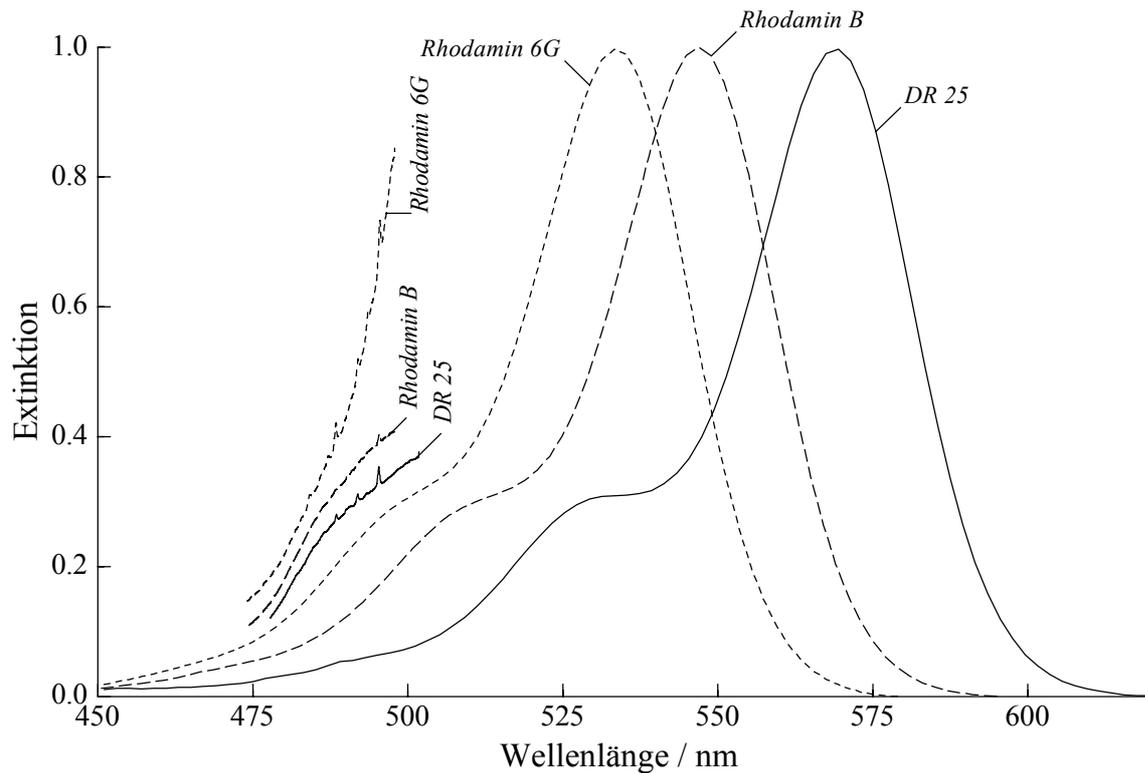


Abb. 7.16: Vergleich der spektralen Lagen von Absorption und Resonanz-Ramanspektren der drei untersuchten Rhodaminfarbstoffe.

7.4 Ramanspektren transienter Zustände

Nachdem mit dem verbesserten Ramanmikroskop die Messung der Resonanz-Ramanspektren der Rhodaminfarbstoffe im elektronischen Grundzustand erfolgreich durchgeführt werden konnte, ist es nun an der Reihe, die Messung der Ramanspektren in elektronisch angeregten Zuständen zu versuchen.

7.4.1 *Messmethode*

Die zu diesem Zweck verwendete Apparatur ist im wesentlichen identisch mit dem im vorigem Abschnitt beschriebenen Ramanmikroskop. Lediglich zwei, allerdings sehr wichtige Elemente wurden hinzugefügt. Die erste Ergänzung besteht aus einem zweiten Mikroskopobjektiv (10 fach, N.A. = 0,3, Fa. LINOS Photonics), das gegenüber dem bereits vorhandenen Objektiv auf einem dreiachsigen Positioniertisch (LM 60, Fa. Owis GmbH) montiert ist. So ist es in den drei Raumrichtungen mit einer Genauigkeit von einem μm justierbar.

Das Objektiv wird zunächst so justiert, dass die optischen Achsen und die Foki beider Mikroskopobjektive zusammenfallen (Siehe Zeichnung 7.17). Mit Hilfe dieses Objektivs wird ein zweiter Laserstrahl auf eine definierte Stelle in der Probe fokussiert. Dieser Laserstrahl hat im vorgestellten Experiment eine Wellenlänge von 514,5 nm und eine Leistung von etwa 50 mW. Er wird von einem Argon-Ionenlaser (Innova 70-5, Fa. Coherent Radiation) in einem kontinuierlichen TEM₀₀ mode emittiert. Dieser Laserfokus dient zur Erzeugung einer definierten Verteilung elektronisch angeregter Zustände der Farbstoffmoleküle in der Probe, nach dem selben Prinzip, das in Kapitel Vier zur Messung transientser Absorptionsspektren verwendet worden ist.

Durch die spezielle Anordnung der beiden Mikroskopobjektive wird das von der Probe jeweils transmittierte Laserlicht von dem dahinter stehenden Objektiv gesammelt. Wenn die beiden Achsen der Objektive exakt ausgerichtet sind, wird der blaue Laserstrahl (Wellenlänge 459 nm) durch das zweite Objektiv in das Unendliche fokussiert und somit in den Resonator des Lasers abgebildet. Da dies Störungen im Laserbetrieb verursacht, ist im Strahlengang des grünen Laserstrahls (Wellenlänge 514,5 nm) ein Interferenzfilter (Fa. Melles-Griot) eingebaut, welches nur Licht in einem schalen Wellenlängenintervall um 514 nm transmittiert. Durch leichtes Verkippen wird das blaue Laserlicht an diesem Filter reflektiert und die Störungen dadurch vermieden.

Andererseits gelangt in der gleichen Situation das grüne Laserlicht in den Strahlengang des Ramanmikroskops. Da die Foki der beiden Strahlen an der gleichen Stelle liegen, wird das transmittierte Licht gleichfalls scharf in die Lochblende abgebildet und passiert diese somit ungestört. Auch wenn das folgende Bandpass-Filter eine sehr kleine Transmission ($<1/1000$) für das Licht mit der Wellenlänge 514 nm aufweist, so ist der transmittierte Anteil immer noch weitaus heller, als die Ramanemission. Das so entstehende Streulicht im Monochromator würde eine erfolgreiche Messung vereiteln. Um dieses Problem zu lösen wurde ein weiteres Filter eingebaut, welches sehr selektiv Licht mit der Wellenlänge 514,5 nm reflektiert (514,5 HSNP, Kaiser). Die optische Dichte dieses holografischen Notch-Filters ist größer als Sechs. Somit gelingt es, den Streulichtanteil im Monochromator soweit abzusenken, dass eine Messung der Ramanspektren gelingt. Nicht unerwähnt sollte bleiben, dass die Leistung des grünen Laserlichtes, die trotz der beiden Filter in den Monochromator dringt, immer noch um einige Größenordnungen über der Leistung der Ramanstreuung liegt.

Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 7.17 dargestellt.

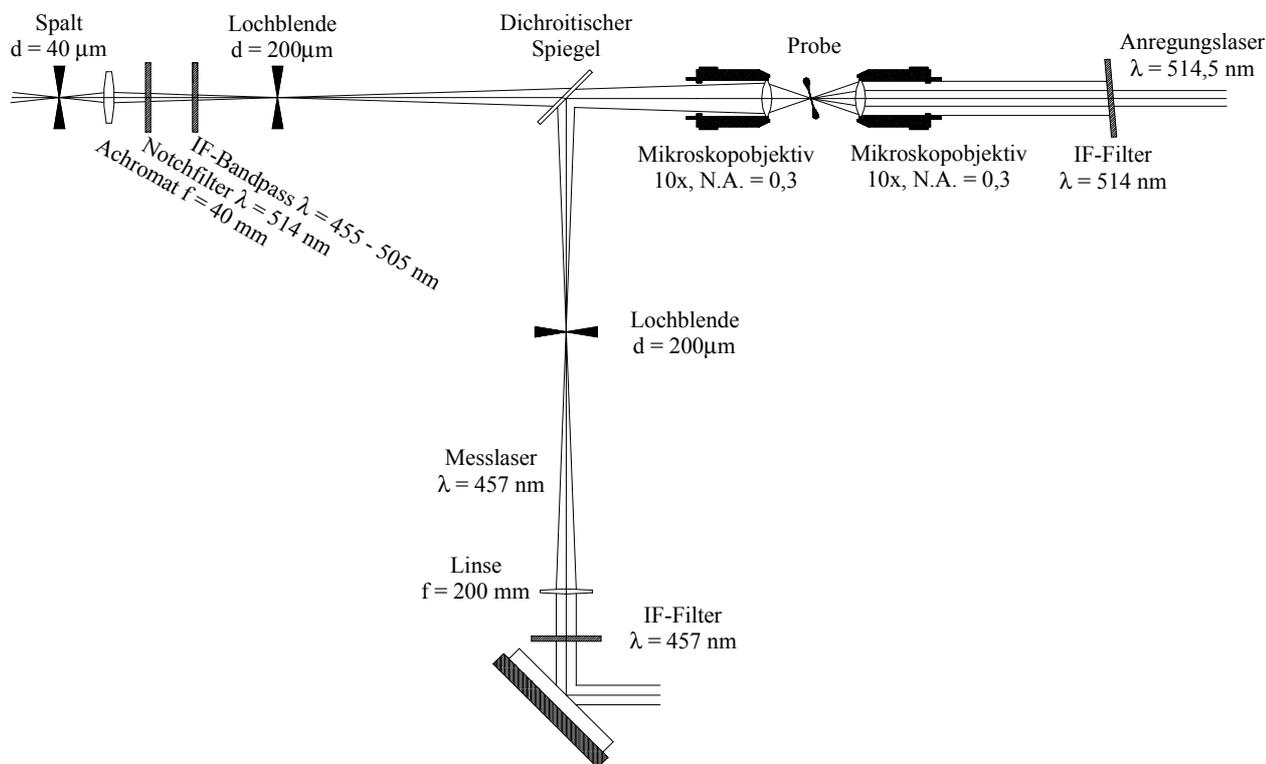


Abb. 7. 17: Schematischer Aufbau des Ramanspektrometers für die Aufnahme von Resonanz-Ramanspektren transienter Zustände.

Wie in Kapitel Vier erläutert worden ist, bewirkt die Fokussierung des Strahls des Anregungslasers eine relativ hohe Konzentration von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen, insbesondere des ersten angeregten Singulett und des Triplett Zustandes. Mit dem Ramanspektrometer kann nun gemessen werden, ob sich das gemessene Spektrum verändert, wenn am Ort der Messung die Besetzung der angeregten Zustände durch den Anregungslaser ein- oder abgeschaltet wird.

7.4.2 *Messergebnisse*

Aus den Untersuchungen in Kapitel Vier ging gleichfalls hervor, dass der erste angeregte Singulettzustand von DR 25 ein Absorptionsmaximum bei etwa 460 nm aufweist. Da diese Wellenlänge sehr gut mit derjenigen des Messlaserstrahls übereinstimmt, kann man für diesen Zustand eine hohe Verstärkung durch den Resonanz-Ramaneffekt erwarten. Es liegt also nahe, die Versuche mit einer Lösung von DR 25 in Ethylenglykol durchzuführen. Das Resultat der Messung der Ramanspektren einer 10^{-3} molaren Lösung dieses Farbstoffs ist in Abbildung 7.18 gezeigt.

Die Grafik zeigt einen sehr deutlichen Unterschied der beiden erhaltenen Spektren. Dieser Unterschied tritt allerdings nur dann auf, wenn Mess- und Anregungslaser auf die gleiche Stelle in der Probe fokussiert sind. Fährt man die Position des Mikroskopobjektivs, welches den Anregungslaser fokussiert, schrittweise aus dieser Position, so verschwindet der Unterschied sehr schnell und ist bereits bei einem Versatz von 5 μm praktisch verschwunden. Diese starke räumliche Abhängigkeit kann als Hinweis gewertet werden, dass in der Tat die Besetzung des ersten angeregten Singulettzustandes ursächlich für den beobachteten Signalunterschied ist.

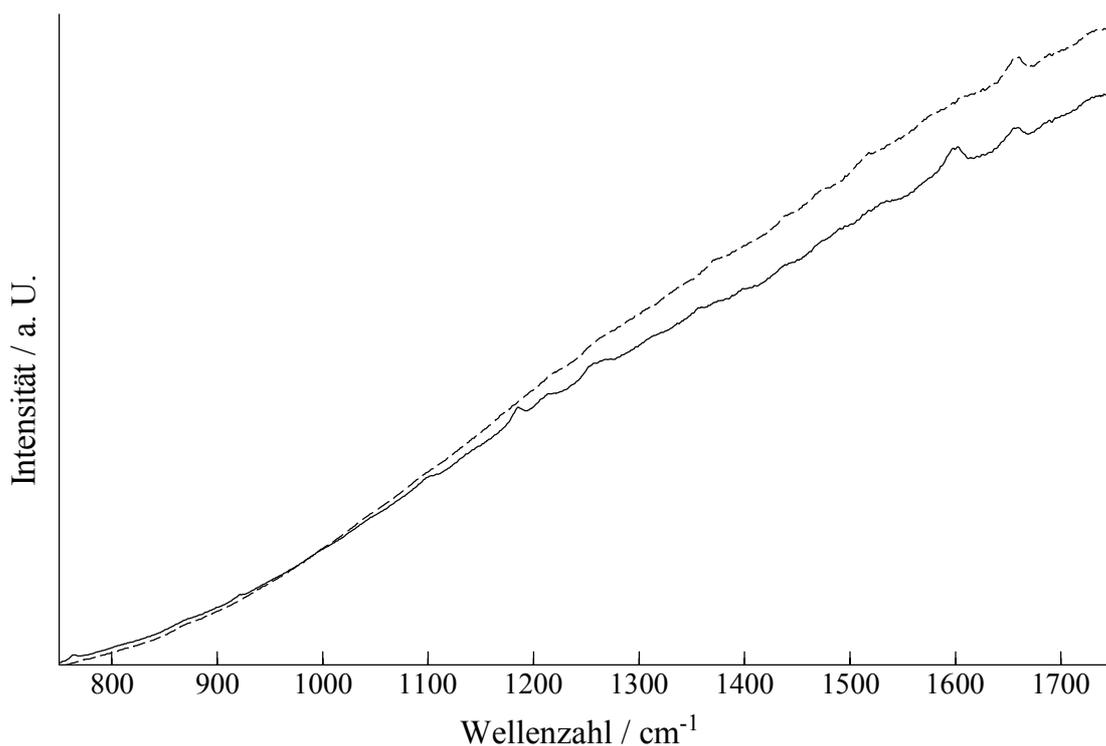


Abb. 7. 18: Gemessene Resonanz-Ramanspektren von DR 25 in Ethylenglykol.

Messwellenlänge = 457 nm.

Gestrichelte Kurve: Anregungslaser aus.

Durchgezogene Kurve: Anregungslaser ein.

Bildet man die Differenz der beiden erhaltenen Ramansignale, so ergibt sich das in Abbildung 7.19 dargestellte Bild. Zum Vergleich ist ebenfalls das gemessene Resonanz-Ramanspektrum des Grundzustandes eingetragen. Bei genauerer Betrachtung erkennt man in dieser Darstellung folgende Details. Zunächst treten zahlreiche Ramansignale im Differenzspektrum mit positiver Amplitude auf, d.h. diese Banden können als Ramansignale des angeregten Zustandes angesehen werden. Daneben erkennt man aber auch Banden mit negativer Amplitude. Diese dürften aus der Tatsache resultieren, dass durch eine geringere Besetzung des Grundzustandes auch die Intensität der Ramansignale abnimmt.

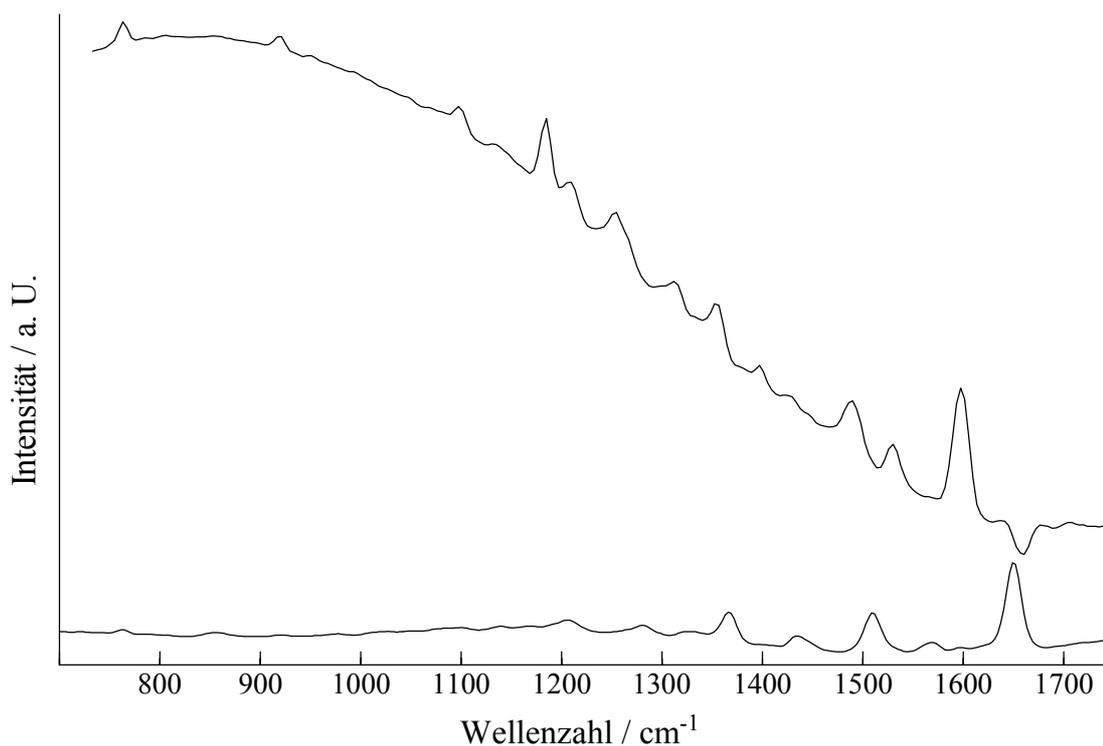


Abb. 7. 19: *Vergleich der Resonanz-Ramanspektren von Grundzustand und erstem angeregtem Singulettzustand von DR 25.*

Die erkennbaren Ramansignale sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Zum besseren Vergleich sind außerdem die gefundenen Ramansignale des Grundzustandes aufgeführt. Ramansignale, deren Frequenzen in beiden Zuständen stark ähnlich sind, sind durch eine graue Hinterlegung gekennzeichnet. Auch in dieser Aufstellung sind Signale, die sehr ähnlich zum Ramanspektrum von Rhodamin 6G (im Grundzustand) sind, durch Fettschrift markiert.

Tabelle 7. 10: Vergleich der gefundenen Ramanbanden von Grund- und angeregtem Singulettzustand.

Angeregter Singulettzustand		Grundzustand	
Wellenzahl / cm^{-1}	rel. Intensität	Wellenzahl / cm^{-1}	rel. Intensität
		603	mittel
		624	schwach
		682	schwach
		722	schwach
763	mittel	765	mittel
785	schwach		
804	schwach		
838	schwach		
		848	schwach (Schulter)
854	schwach		
		859	mittel
897	schwach		
919	mittel	920	schwach
950	schwach		
		977	schwach
993	schwach		
		1028	schwach
1046	schwach		
1061	schwach		
1098	mittel	1101	mittel
1135	schwach	1140	schwach
1185	stark		
		1193	mittel
1208	mittel	1209	mittel
1254	mittel		
		1282	mittel

Tabelle 7. 10: *Vergleich der gefundenen Ramanbanden von Grund- und angeregtem Singulettzustand (Fortsetzung).*

Angeregter Singulettzustand		Grundzustand	
Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität	Wellenzahl / cm⁻¹	rel. Intensität
1296	schwach (Schulter)		
1312	mittel		
		1322	schwach
		1334	schwach
		1342	schwach
1355	mittel		
		1368	stark
1397	schwach		
1425	schwach		
		1435	mittel
1445	schwach		
1490	mittel		
		1510	stark
1530	mittel		
		1572	mittel
1598	stark	1597	schwach
		1615	schwach
		1651	stark
1679	schwach		
1706	schwach		
1720	schwach		
1750	mittel		
		1775	schwach
		1824	schwach
		1858	mittel

7.4.3 Interpretation der Resultate

Welche Erkenntnisse lassen sich auf diesen Resultaten ableiten? Die Tatsache, dass bis dato die Ramanspektren, wie überhaupt die Schwingungsspektren der Rhodamine nur unzureichend verstanden sind, erschwert sicherlich die Interpretation der gewonnenen Daten (siehe auch die Ausführungen im anschließenden Kapitel). So lassen sich sicherlich noch keine Aussagen treffen, die definierte Änderungen der molekularen Struktur beim Übergang von Grundzustand in den ersten angeregten Zustand beweisen. Da insbesondere die Resonanz-Ramanspektren überwiegend von den Schwingungen des chromophoren Teils des Moleküls dominiert sein sollten, wäre primär eine Verschiebung der Signale der beobachteten Schwingungsmoden zu niedrigeren Frequenzen zu erwarten. Dies lässt sich aus der Lockerung der Bindungen ableiten, die Eintritt, wenn das Elektron bei der Anregung aus dem HOMO in das LUMO wechselt.

In Ermangelung weiterer Anhaltspunkte könnte man eine derartige Verschiebung bei den folgenden Banden als Erklärung annehmen. In Tabelle 7.11 sind die Ramanbanden aufgeführt, die eine Differenz von maximal 20 reziproken Zentimetern zur nächsten Bande im Spektrum des Grundzustandes zeigen.

Tabelle 7. 11: *Ramanbanden von Grund- und angeregtem Singulettzustand, die sich möglicherweise aufgrund einer spektralen Verschiebung erklären lassen.*

Grundzustand	Unterschied	angeregter Zustand
Wellenzahl / cm ⁻¹	Wellenzahl / cm ⁻¹	Wellenzahl / cm ⁻¹
848	-10	838
859	-5	854
1193	-8	1185
1322	-10	1312
1368	-13	1355
1435	-10	1425
1510	-20	1490

Im Unterschied zu diesen sieben Ramanbanden sind noch weitere sechs Banden besonders auffällig, da ihre Frequenzen sowohl im Spektrum des Grundzustandes, als auch im Spektrum des angeregten Zustandes im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Dieser Befund kann einerseits natürlich aus einer zufälligen Übereinstimmung verschobener Banden resultieren. Wenn dies jedoch nicht der Fall ist, dann handelt es sich um Schwingungsmoden, deren Energie nicht durch die Anregung beeinflusst worden ist. Dies könnten Schwingungen von Teilen des Moleküls sein, die zwar an den chromophoren Teil gebunden, aber nicht über das π -Elektronensystem gekoppelt sind. Diese Teile des Moleküls sind von großer Wichtigkeit. Da der chromophore Teil des Moleküls fluoreszierender Farbstoffe recht starr ist, können daran gebundene Gruppen wichtige photophysikalische Parameter beeinflussen. Dazu gehört beispielsweise die strahlungslose Deaktivierung, die durch Kopplung bestimmter Molekülschwingungen an Schwingungen der Lösungsmittelmoleküle erfolgen kann.

Tabelle 7. 12: *Ramanbanden von Grund- und angeregtem Singulettzustand, deren Energie in beiden Zuständen gleich ist.*

Grundzustand	Unterschied	angeregter Zustand
Wellenzahl / cm^{-1}	Wellenzahl / cm^{-1}	Wellenzahl / cm^{-1}
765	-2	763
920	-1	919
1101	-3	1098
1140	-5	1135
1209	-1	1208
1597	+1	1598

Zu den restlichen Banden lassen sich bei dem jetzigen Stand der theoretischen und experimentellen Erkenntnisse keine weiteren Aussagen treffen. Hier könnten weitere vergleichende Experimente mit ähnlich gebauten Molekülen wichtige weitere Hinweise liefern.

7.4.4 *Messungen mit Hilfe des Lock-In Verfahrens*

Die experimentellen Erfolge, die durch die Verwendung der CCD-Kamera als Detektorsystem erzielt worden sind, lassen das ursprünglich konzipierte Lock-In Verfahren leicht als unnötig erscheinen. Die CCD konnte erfolgreich eingesetzt werden, weil die im relevanten Spektralbereich erzeugte Fluoreszenz durch die relativ kurzweilige Anregung von vergleichbar niedriger Intensität ist. Somit ist auch die erforderliche Auflösung geringer als ursprünglich verlangt. Die erzielten Erfolge fordern einen Vergleich mit der Lock-In Technik heraus.

Um diese Messungen durchführen zu können wurde als Detektor ein Photomultiplier (H5784, Fa. Hamamatsu Photonics) verwendet. In den Strahlengang der beiden Laser wurde je ein Chopper (Modell 650/651, Fa. EG&G) eingefügt, die analog zu den Messungen in Kapitel Vier über eine extern erzeugte Referenzfrequenz angesteuert wurden. Der Photostrom des Detektors wurde mit einem Lock-In Verstärker (SR830, Fa. Stanford Research Systems) analysiert. Dessen Ausgangssignal wurde als Funktion der am Monochromator eingestellten Wellenlänge von einem PC aufgezeichnet. Die Mittelungszeit pro Datenpunkt betrug 30 Sekunden, die Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers war $\tau = 3$ Sekunden. Die Datenpunkte wurden im Abstand von $\Delta\lambda = 0,2$ nm aufgenommen.

Zum Vergleich wurden bei ansonsten identischen experimentellen Parametern die Spektren mit der CCD-Kamera aufgezeichnet. Die Messzeit für ein Spektrum betrug 30 Sekunden, um die gleiche Mittelungszeit zu erhalten, wie bei der Aufnahme mit Hilfe des Photomultipliers.

Das erste Experiment bestand darin, das Ramanspektrum des Grundzustandes zu messen. Hierzu wurde nur der kurzweilige Anregungslaser verwendet, dessen Strahl mit einem Chopper moduliert wurde. Der Lock-In Verstärker wurde entsprechend mit dieser Modulationsfrequenz getriggert. Das resultierende Messsignal ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Zum Vergleich ist das Signal, welches mit der CCD-Kamera aufgenommen wurde, als gestrichelte Kurve eingetragen. Man erkennt., dass das Spektrum auch mit dem Photomultiplier recht problemlos gemessen werden kann. Die Auflösung ist zwar deutlich geringer, dennoch werden im Vergleich mit der CCD-Kamera die Ramansignale ähnlich gut aufgelöst. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist in beiden Fällen sehr groß, so dass das Rauschen keinen erkennbaren Einfluss auf die Signalqualität nimmt.

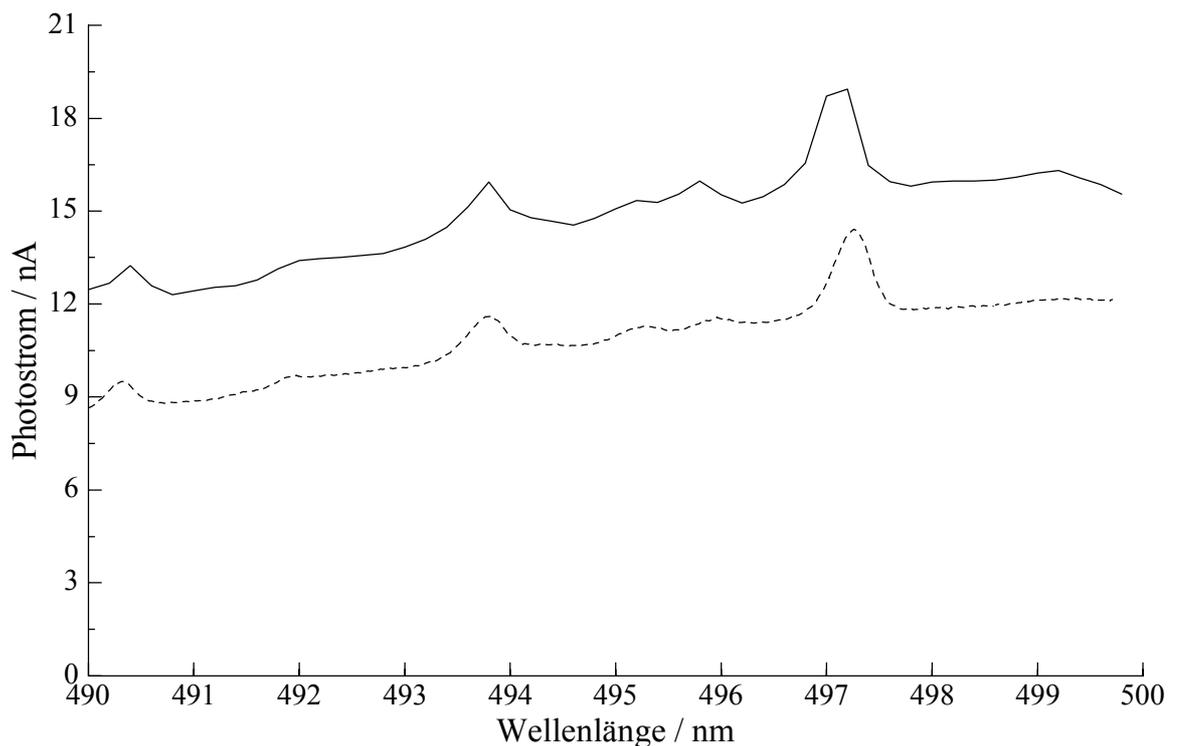


Abb. 7. 20: *Mit verschiedenen Messverfahren aufgenommenes Resonanz-Ramanspektrum von DR 25 in Ethylenglykol. Messparameter siehe Text.
Durchgezogene Kurve: Messung mit Photomultiplier und Lock-In Verstärker.
Gestrichelte Kurve: Messung mit CCD-Kamera.*

Zur Messung des Ramanspektrums des angeregten Singulettzustandes wurde, wie in dem unter 7.4.1 beschriebenen Experiment, der langwellige Anregungslaser ebenfalls auf die Probe fokussiert. Für dieses Experiment wurde dieser Strahl ebenfalls durch einen Chopper moduliert. Der Lock-In Verstärker wurde nun mit der Summenfrequenz der beiden Chopper getriggert. In diesem Fall sollte das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers nur den Unterschied des Ramansignals enthalten, das durch den zweiten Laser hervorgerufen wird. Dies sollte im wesentlichen das Ramanspektrum des angeregten Zustandes sein. Die Fluoreszenz und das Ramanspektrum des Grundzustandes sollten hingegen in diesem Signal nicht auftreten. Man kann daher erwarten, dass das Signal insgesamt deutlich kleiner sein wird, als im Fall des vorangegangenen Experimentes.

Um sicherzustellen, dass die Unterdrückung der Fluoreszenz durch das Zwei-Frequenz-Modulations-Verfahren gewährleistet ist, wurde zunächst eine Messung durchgeführt, bei der zwar beide Laserstrahlen moduliert wurden, jedoch der langwellige Strahl vor der Probe abgeblockt wurde. So konnte keine modulierte Besetzung des angeregten Zustands erfolgen und das Signal des Lock-In Verstärkers sollte dementsprechend eine Nulllinie darstellen. Das erhaltene Signal ist als gestrichelte Kurve in Abbildung 7.21 eingetragen. Bei der Wiederholung des Experimentes wurde der Strahl nicht abgeblockt und die modulierte Anregung mit richtiger Phase und Frequenz führte zu einer signifikanten Besetzung des angeregten Singulettzustandes. Diese Besetzung verändert das erzeugte Ramanspektrum und diese Änderung wurde von Lock-In Verstärker registriert. Die erhaltene Messkurve ist in Abbildung 7.21 als durchgezogene Kurve dargestellt.

Bei der Betrachtung der Nulllinie fällt zunächst das deutliche Rauschen ins Auge. Dieses Rauschen hat eine Amplitude von etwa 1 nA, was deutlich mehr zu sein scheint, als in Abbildung 7.20 zu erkennen ist. Trotz dieses erhöhten Rauschens gelingt es, die Fluoreszenz und das Ramanspektrum des Grundzustandes praktisch vollständig zu unterdrücken.

Die Ursache für den deutlichen Anstieg des Rauschens ist nicht ohne weiteres ausfindig zu machen. Ein Grund könnte darin liegen, dass die verwendeten mechanischen Chopper merkliche Schwankungen in der Phase der Modulation aufweisen (Jitter). Dieses Phänomen wirkt sich bei der Verwendung nur eines Choppers nicht so stark aus, wie bei der Zwei-Frequenz-Modulation, bei der sowohl die Frequenzen, als auch die Phasen der Modulation sehr genau eingehalten werden müssen.

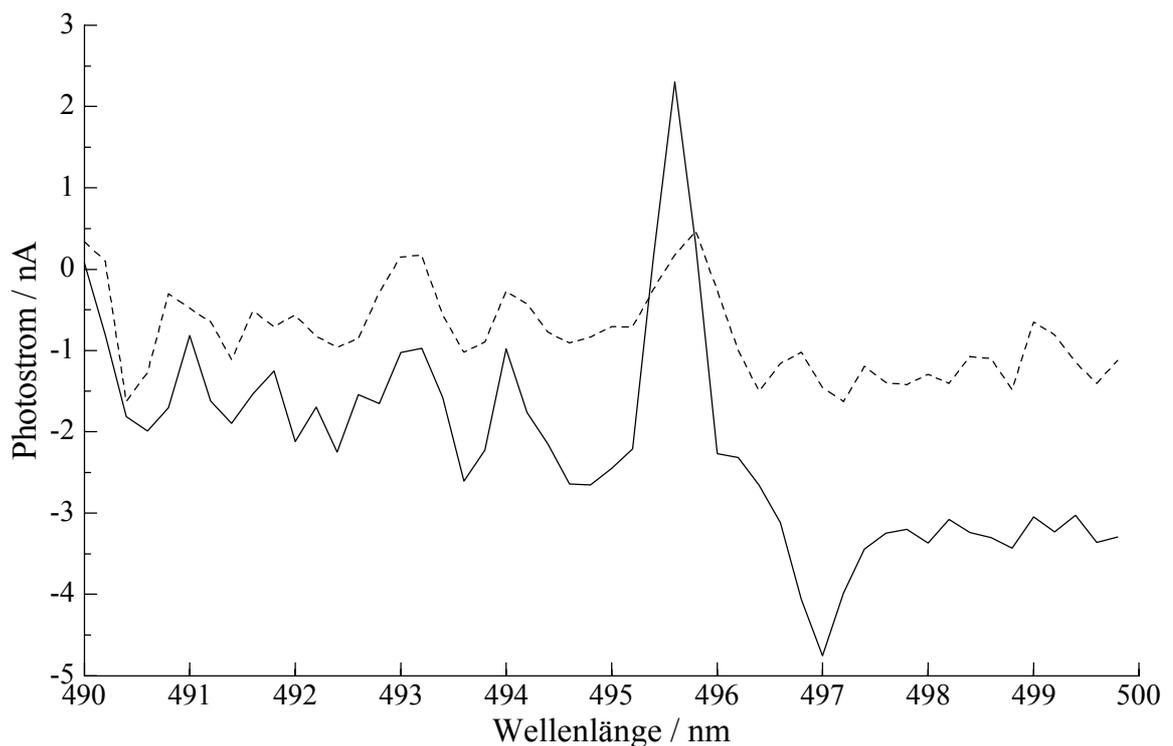


Abb. 7. 21: *Messung des Resonanz-Ramanspektrums des angeregten Singulettzustandes von DR 25 mit der Zwei-Frequenz-Modulationstechnik. Messparameter siehe Text.
Durchgezogene Kurve: Anregungslaser an.
Gestrichelte Kurve: Anregungslaser aus.*

Bei der Messung des Ramanspektrums zeigt sich vor allem die intensive Bande bei 495,6 nm. Aber auch die Ramanbande des Grundzustandes bei 497 nm, die durch die Entvölkerung des Zustandes reduziert wird, ist klar zu erkennen. Weitere Charakteristika des Spektrum gehen in dem starken Rauschen unter. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen dürfte für diese Messung in der Größenordnung von Eins liegen. Zum Vergleich der Signalqualität wurde in Abbildung 7.22 das Ramansignal mit den Daten verglichen, die von der CCD-Kamera erhalten wurden. Hierfür musste die Differenz zwischen zwei Messungen (mit und ohne langwelligem Anregungslaser) gebildet werden.

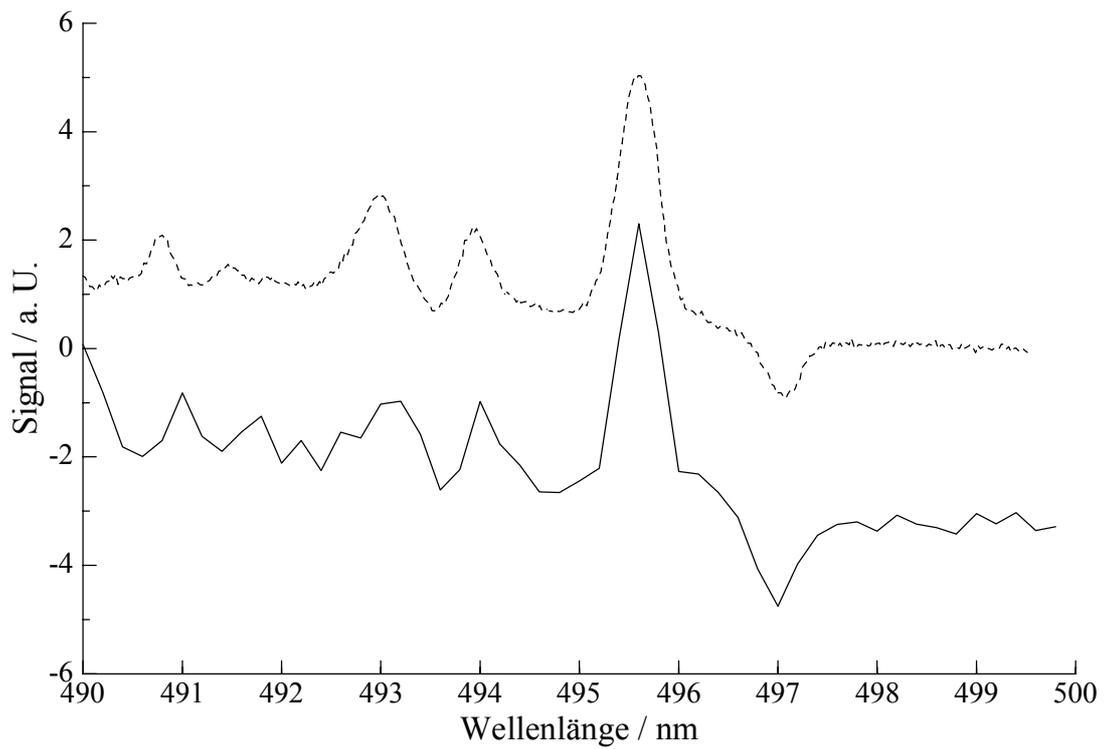


Abb. 7. 22: *Mit verschiedenen Messverfahren aufgenommenes Resonanz-Ramanspektrum des S_1 -Zustands von DR 25. Messparameter siehe Text.
Durchgezogene Kurve: Zwei-Frequenz-Modulationstechnik.
Gestrichelte Kurve: Messung mit CCD-Kamera.*

Der Vergleich macht deutlich, dass die CCD-Kamera ein wesentlich größeres Signal-zu-Rausch Verhältnis bei wesentlich kürzerer Messzeit liefert.

7.5 Zusammenfassung

Die umfangreichen Ergebnisse dieses Kapitels verdienen es, einer abschließenden Betrachtung unterzogen zu werden. Zunächst kann festgestellt werden, dass nun ein optimiertes Ramanmikroskop zur Verfügung steht, mit dem Raman- und Resonanz-Ramanspektren mit einer Ortsauflösung von ca. 5 μm aufgenommen werden können. Die spektrale Auflösung der Ramanspektren beträgt etwa 0,1 nm. Durch Verwendung einer hochempfindlichen CCD-Kamera können simultan Datenpunkte in einem Wellenlängenbereich von etwa 25 nm mit voller Auflösung aufgenommen werden. Dies führt einerseits zu vergleichbar kurzen Messzeiten und ermöglicht andererseits ein ausgezeichnetes Signal-zu-Rausch Verhältnis. Die Überprüfung der Funktionalität erfolgte an verschiedenen Reinstoffen und Gemischen in fester und flüssiger Phase. Das Verhältnis von Signal zu Untergrund war so groß, dass Mengenanteile von weniger als 0,5% recht problemlos identifiziert werden konnten. Hierbei war keine Verstärkung der Signale durch den Resonanz-Ramaneffekt gegeben.

Mit diesem Ramanspektrometer konnten Resonanz-Ramanspektren von verschiedenen Vertretern der Rhodaminfarbstoffe gemessen werden. Die gefundenen Spektren stimmen sehr gut mit publizierten Daten überein. Durch Vergleich der Ramanspektren verschiedener Rhodamine konnten sowohl übereinstimmende Schwingungsfrequenzen, als auch strukturabhängige Signale identifiziert werden. Aus den Messungen der transienten Absorptionsspektren stellte sich der Farbstoff DR25 als geeignetster Kandidat für die Messung des Ramanspektrums des ersten angeregten Singulettzustandes heraus. Diese Eignung resultiert jedoch einzig und allein aus der Verfügbarkeit entsprechender Laserlinien. Erwartungsgemäß konnte die Messung für diesen Farbstoff erfolgreich durchgeführt werden.

Es ist zu erwarten, dass mit der Hilfe geeigneter Laser vergleichbare Messungen auch mit anderen Farbstoffen gelingen. Für einen flexibleren Einsatz des entwickelten Spektrometers wäre es möglicherweise sinnvoll, einen Doppelmonochromator mit hoher Streulichtunterdrückung einzusetzen. Wenn die Unterdrückung des Gerätes genügend hoch ist, könnte der dichroitische Spiegel durch einen breitbandigen Strahlteiler ersetzt werden. Auch das Bandpassfilter und das Notchfilter, die in der beschriebenen Version sehr speziell auf die verwendeten Laserlinien abgestimmt sind, könnten durch weniger leistungsfähige und allgemeiner verwendbare Bauteile ersetzt werden. Somit könnte ein abstimmbarer Farbstofflaser als Quelle für das Messlicht eingesetzt werden, welches die Ramanstreuung induziert. Sind diese Voraussetzungen gegeben, steht einer systematischen Untersuchung weiterer Farbstoffe nichts im Wege.

8 ACHTES KAPITEL

in dem einige Ansätze zur Interpretation der Schwingungseigenschaften von Rhodaminfarbstoffen vorgestellt werden. Hierzu werden Vergleiche von den gemessenen Ramanspektren und quantenmechanischen Rechnungen herangezogen.

8.1 Zur Molekülstruktur der Rhodaminfarbstoffe

8.1.1 Allgemeines

Bei den Molekülen aus der Klasse der Rhodaminfarbstoffe handelt es sich um Ionenpaare, deren kationischer Teil von einem einfach geladenem organischen Molekül gebildet wird. Das in der Regel anorganische Gegenion spielt für die optischen Eigenschaften in Lösung praktisch keine Rolle, es beeinflusst jedoch die Löslichkeit des Farbstoffs. Trotz der positiven Ladung des organischen Chromophors ist dessen Löslichkeit im wesentlichen auf nichtwässrige Lösungsmittel beschränkt, was bereits andeutet, dass die Ladung über große Bereiche des Moleküls verteilt ist, wie es für sogenannte aromatische Strukturen typisch ist.

Der strukturelle Grundtyp der Klasse der Rhodamine besteht aus dem 3,6-Diamino-dibenzo- γ -pyran (=Xanthen) Kation, das an der 9-Position mit einer 2-Carboxyphenylgruppe substituiert ist. Dieser Farbstoff ist allgemein unter der Bezeichnung Rhodamin 110 bekannt.

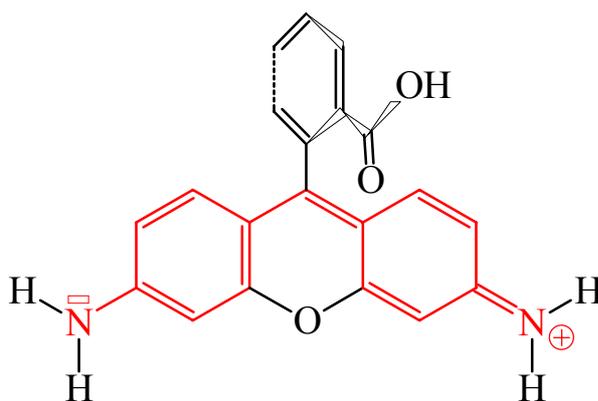


Abb. 8.1.: 3,6-Diamino-9-(2-carboxyphenyl)-xanthen (Rhodamin 110): Grundtyp der Rhodaminfarbstoffe.

Zahlreiche Experimente belegen, dass der Carboxyphenyl-Substituent, zumindest im elektronischen Grundzustand, senkrecht zum Xanthengerüst steht und de facto nur über seine induktiven Eigenschaften Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Gesamtmoleküls nimmt. Diese werden also durch das Xanthengerüst definiert und seine Substituenten, insbesondere der beiden 3- und 6-ständigen Aminogruppen und weiteren Gruppen in der 2- und 7-Position modifiziert.

Wie aus Abbildung 8.1 zu entnehmen ist besteht bereits der Grundtyp dieser Farbstoffklasse aus 40 Atomen. Für die Praxis relevante Vertreter wie die vorgestellten Moleküle von Rhodamin 6G oder DR25 bestehen gar aus 64, bzw. 72 Atomen. Diese recht große Zahl von Atomen, verbunden mit der recht niedrigen Symmetrie (C_S im Falle exakt orthogonaler Stellung der Carboxyphenylgruppe, ansonsten C_1) bedingen, dass eine gruppentheoretische Schwingungsanalyse per se nur wenig hilfreich ist. Immerhin lässt sich zunächst feststellen, dass sich etwa für Rhodamin 6G eine Zahl von 186 Normalschwingungen ergibt.

Eine solche Zahl von Schwingungsbanden wird man auch mit der Kombination verschiedener schwingungsspektroskopischer Methoden nicht beobachten können. Zudem ist auch die Zahl sogenannter charakteristischer Gruppen in dem Molekül eher klein (Carboxy-Gruppe, Amin-Funktion). Es ist also ersichtlich, dass eine Zuordnung beobachteter Schwingungsbanden sehr viel Erfahrung und zahlreiche gute Argumente seitens des Experimentators erfordert. Bevor an späterer Stelle eigene ergänzende Untersuchungen folgen werden, sollen zunächst die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Interpretationen der Schwingungsspektren in kurzer Form vorgestellt werden.

8.1.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen in Lösung

Eine der ersten Untersuchungen von Rhodaminen in verdünnter Lösung ist von Andreev et al. beschrieben [69]. In dieser Arbeit werden die (nach Angaben der Autoren) ersten Resonanz-Ramanspektren von Rhodaminen vorgestellt und weiterhin sogenannte resonanz-induzierte Ramanspektren (RIRS), die bei sehr intensiver Anregung der Moleküle in eingefrorener ethanolischer Matrix erhalten wurden. An dieser Stelle soll jedoch lediglich auf die Resonanz-Ramanspektren eingegangen werden. Die Autoren beobachten für Rhodamin 6G sieben Banden, die mit den in Kapitel Sieben vorgestellten Ergebnissen gut übereinstimmen. Zusätzlich konnten sie noch eine weitere Bande bei 614 cm^{-1} beobachten.

Besonders auffällig erschien den Autoren das Ramansignal in der Region um 1650 cm^{-1} , die sich auch bei anderen Rhodaminen (Rhodamin B, Rhodamin 3B und Rhodamin G) finden konnten. Die Tatsache, dass diese Bande auch im Resonanz-Ramanspektrum von Pyronin G (Struktur siehe Abb. 8.2) auftritt, kann als deutlicher Hinweis gelten, dass sie ein charakteristisches Merkmal für das Xanthen-Gerüst ist. Andererseits sind die weiteren Signale, die im Ramanspektrum von Pyronin G beobachtet werden können, kaum mit denen der Rhodamine zu vergleichen.

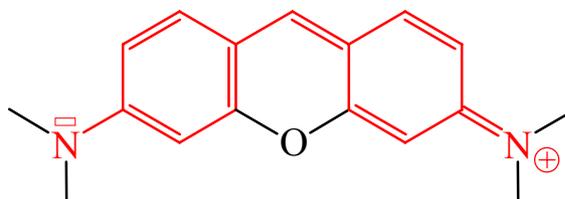


Abb. 8.2: Struktur von Pyronin G

Zusammenfassend ergeben sich aus dieser Publikation keine wirklich hilfreichen Hinweise zur Zuordnung der Banden des Ramanspektrums. Dies stellen auch Neoprent und Mitarbeiter [70] fest, die einige Jahre später die bis dahin vorliegenden Ergebnisse zusammenfassend vergleichen und dabei den Bedarf weitergehender Untersuchungen feststellen.

Der Bericht über oberflächenverstärkte („*giant*“) Resonanz-Ramanstreuung von Rhodaminen an Silbersolen von Baranov und Bobovich [71] schließlich stimulierte Hildebrandt und Stockburger zu einer umfassenden Untersuchung der Resonanz- und der oberflächenverstärkten Ramanspektren (SER) von Rhodamin 6G [68]. Im Bereich unterhalb einer Wellenzahl von 1700 cm^{-1} fanden die Autoren 27 Schwingungsfrequenzen im Resonanz-Ramanspektrum und noch zehn weitere im SER-Spektrum.

Aufgrund theoretischer Überlegungen (siehe Anhang) ergeben sich die größten Streuquerschnitte für Resonanz-Ramanstreuung für Schwingungsmoden, deren Potentialkurve im angeregten Zustand stark von der im Grundzustand abweicht. Dies ist normalerweise für die C=C Bindungen der Ringe aromatischer Verbindungen gegeben. Aus diesem Grund ordnen die Autoren die Banden bei 1652 , 1575 , 1509 und 1365 cm^{-1} den Formen aromatischer Streckschwingungen zu. Die Frequenz der C-O-C Streckschwingung ist ebenfalls recht stark von den Bindungsverhältnissen in den beiden aromatischen Ringen abhängig [72]. Dies gestattet den Autoren, diese Streckschwingung als Ursache für das beobachtete Ramansignal bei etwa 1270 cm^{-1} anzunehmen.

Einige weitere Banden wurden von den Autoren wie folgt zugeordnet:

- 1130 cm^{-1} : C-H Biegeschwingung (bend) in der Ebene des Xanthen-Gerüsts.
- 776 cm^{-1} : C-H bending aus der Ebene des Xanthen-Gerüsts heraus.
- 635 cm^{-1} : C-C bending in der Ebene des Xanthen-Gerüsts.
- 614 cm^{-1} : C-C-C Ringschwingung in der Ebene des Xanthen-Gerüsts.

Die Publikation von Hildebrandt und Stockburger blieb für einige Jahre die letzte Bemühung, die Schwingungsspektren der Rhodamine einer detaillierten Zuordnung zu unterziehen. Eine weitere vergleichende Untersuchung verschiedener spektroskopischer Methoden veröffentlichten Majoube und Henry im Jahre 1991 [73]. Hier verglichen die Autoren die verschiedenen Frequenzen, die einerseits mit Hilfe der Fourier-transform Infrarot (FTIR) und Ramanspektroskopie (FTR) in fester und flüssiger Phase gewonnen wurden, mit Ergebnissen der oberflächenverstärkten Raman- (SER) und Resonanz-Ramanstreuung (SERR).

Die Intensitäten der Infrarot-Spektren sind, wie man es für eine auf Absorption basierende Methode erwartet, proportional zur Größe des Übergangdipolmomentes. Daher können mit dieser Methode in der Regel andere Schwingungsbanden beobachtet werden, als es mit Hilfe der Ramanspektroskopie möglich ist.

Majoube und Henry finden im Spektralbereich unterhalb 1800 cm^{-1} insgesamt 44 IR-aktive Schwingungen und zusätzlich 12 weitere im FT-Ramanspektrum sowie weitere zwei Schwingungen, die in den oberflächenverstärkten Spektren erkennbar sind. Im Bereich zwischen 1800 und 2900 cm^{-1} sind keine Schwingungsfrequenzen des Moleküls zu beobachten, lediglich im Ramanspektrum sind Kombinations- und Obertonbanden messbar. Im Anschluss an diesen Bereich treten dann die typischen überlagerten Banden der C-H und N-H Streckschwingungen auf, die nicht einzeln aufgelöst werden können. Aus plausiblen Gründen ordneten die Autoren die intensiven Banden im IR-Spektrum den Schwingungen zu, bei denen sich im wesentlichen die Atome der Substituenten des Xanthen-Gerüsts bewegen. Insbesondere konnten sie aufgrund der typischen Frequenz die Schwingung der Carbonylgruppe im Carboxyphenyl-Substituenten mit einer Frequenz von 1718 cm^{-1} recht sicher zuordnen.

8.1.3 Zusammenfassung der vorgestellten Befunde

Die in der bis dato veröffentlichten Literatur identifizierten Schwingungen des Rhodamin 6G Kations sind nur zum geringen Teil verstanden. Als ein großer Nachteil erweist sich, dass die überwiegende Zahl der Schwingungen im sogenannten ‚Fingerprint‘-Bereich, also unterhalb von etwa 1400 cm^{-1} angesiedelt ist. In diesem Bereich werden die Schwingungsmoden durch die gekoppelte Bewegung der Atome größerer Teile des Moleküls definiert. Dieses Verhalten ändert sich im Bereich höherer Wellenzahlen, d. h. in diesen Schwingungen sind nur verhältnismäßig wenige Atome in Bewegung, so dass sich charakteristische Frequenzen für spezielle Gruppen finden lassen. Im Bereich unterhalb 1800 cm^{-1} sind knapp 60 Schwingungsfrequenzen bekannt, von denen die meisten sowohl ramanaktiv, als auch IR-aktiv sind. Mit verhältnismäßig großer Sicherheit sind drei Schwingungen entsprechenden Bewegungsmoden zugeordnet:

- 1720 cm^{-1} : C=O Streckschwingung der Carbonylgruppe.
- 1270 cm^{-1} : C-O-C Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts.
- 1240 cm^{-1} : C-O-C Streckschwingung der Esterbindung.

Weiterhin scheint es sicher zu sein, dass alle Frequenzen mit höherer Frequenz als die C=O Streckschwingung den C-H und N-H Streckschwingungen zuzurechnen sind und somit keine Schwingungen im Bereich zwischen 1720 und 2900 cm^{-1} auftreten.

8.2 Rechnungen zur Schwingungsstruktur der Rhodamine

8.2.1 *Allgemeines*

Aus der heute gegebenen allgemeinen Verfügbarkeit vergleichbar leistungsfähiger Rechnersysteme auf PC-Basis und auf diese Hardware optimierter quantenchemischer Programmpakete ergibt sich die Möglichkeit zu einfachen theoretischen Untersuchungen. Im Hinblick auf die Größe des Rhodamin 6G Kations mit seinen 64 Atomen und insgesamt 236 Elektronen ginge allerdings der Rechenaufwand für halbwegs verlässliche Rechnungen weit über den Stand normaler allgemein verfügbarer Systeme hinaus. Dennoch sollte ein Versuch zur Durchführung von Rechnungen auf einfachem Niveau unternommen werden. Die hieraus gewonnenen Resultate können möglicherweise anhand der Daten aus den experimentellen Untersuchungen abgeglichen werden. Auf diese Weise könnte es gelingen weitere Argumente für die Interpretation der Schwingungsspektren der Rhodamine zu gewinnen.

8.2.2 *Geplante Strategie*

Mit der Programmversion PC-GAMESS [74] des quantenchemischen Programmpaketes GAMESS (US) [75] wurde zunächst eine optimierte Geometrie des Moleküls berechnet. Diese Anordnung der Atome zeichnet sich dadurch aus, dass sich hierfür die niedrigste Gesamtenergie errechnet. Die Wellenfunktion wurde hierbei in einer 43-1G split valence Basis nach Pople [76] dargestellt. Die Berechnung von Energie und Wellenfunktion erfolgte nach der Methode des selbst konsistenten Feldes (SCF) mit Hilfe des (restricted) Hartree-Fock Verfahrens [77].

Trotz der vielen Freiheitsgrade wurde darauf verzichtet, bestimmte Teile des Moleküls während der Suche in ihrer Geometrie zu fixieren. Dieses hätte zwar den Rechenaufwand verringert, aber hätte möglicherweise nicht zum absoluten Minimum auf der Potentialhyperfläche geführt. Desgleichen wurde die Symmetrie des Moleküls nicht auf C_s festgelegt, sondern mit C_1 (d.h. kein Symmetrieelement) angegeben. Auf diese Weise konnten sich die Ethyl-Gruppen an den Aminogruppen und die veresterte Carboxylgruppe während der Optimierung ‚frei bewegen‘, ohne durch Symmetriezwänge beschränkt zu sein.

Für die gefundene Anordnung der Atome wurde dann im nächsten Schritt eine Schwingungsanalyse durchgeführt. Hierzu berechnet das Programm im ersten Schritt die Normalkoordinaten der berechneten Molekülstruktur. Anschließend werden die Atome entlang jeder Koordinate einmal in positiver und einmal in negativer Richtung verschoben. Aus den Energiewerten der drei Atomlagen wird eine harmonische Potentialkurve berechnet und die Energie der Schwingungsquanten des so definierten harmonischen Oszillators berechnet. Erfahrungsgemäß zeigen die Resultate solcher einfachen Hartree-Fock Rechnungen im Vergleich mit dem Experiment deutlich zu hohe Schwingungsfrequenzen.

8.2.3 *Ergebnis der Strukturoptimierung*

Diese Strukturoptimierung wurde zunächst für das Rhodamin 110 als Grundtyp der Rhodamine durchgeführt. Nachdem das Resultat der Rechnung feststand, wurde das optimierte Modell entsprechend „substituiert“ und die Optimierung der Struktur für Rhodamin 6G und schließlich für DR 25 durchgeführt. Mit Hilfe des Programms MOLEKEL [78] können die berechneten Daten visualisiert werden. In Abbildung 8.3 sind die Molekülmodelle der gefundenen Strukturen für Rhodamin 6G und DR 25 dargestellt.

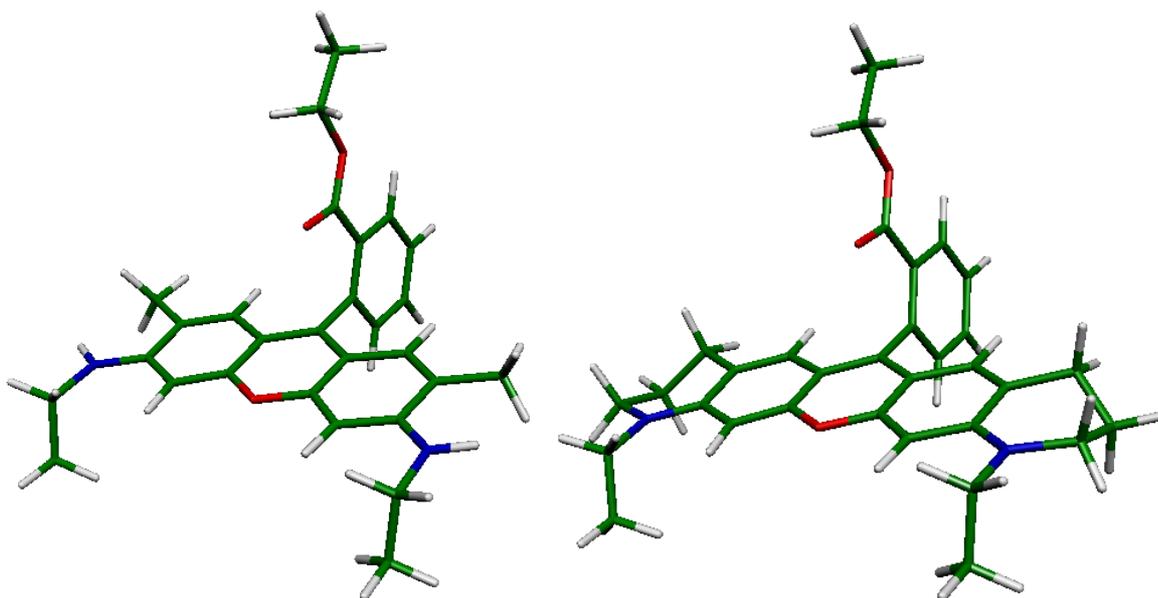


Abb. 8. 3: *Darstellung der berechneten Strukturen von Rhodamin 6G (links) und DR 25.*

Die Strukturen zeigen zunächst ein planares Xanthengerüst mit ebenfalls planar koordinierten Aminosubstituenten. Für den zu einem Sechsring geschlossenen Alkylsubstituenten des DR 25 erzwingt dies eine „envelope“ artige Konfiguration. Die Carboxyphenyl-Substituenten in der 9 Position des Xanthens steht in nahezu senkrechter Anordnung. Die Ethyl-Gruppe, die mit der Karbonsäurefunktion verestert ist, steht abgewandt vom Rest des Moleküls. Dies dürfte eine Folge der in der Berechnung nicht vorhandenen Umgebung des Moleküls sein. In einer Lösungsumgebung könnte die Stellung der Carboxylgruppe leicht um 180° um die C- C-Bindung mit dem Phenylring gedreht sein. Die Bindungslängen und -winkel liegen sämtlich im normalen Bereich für organische Moleküle. Aus diesen Befunden kann abgeleitet werden, dass die durch Rechnung gefundenen Strukturen der Moleküle in den wichtigsten Merkmalen mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Auch wenn Bindungslängen und -winkel nicht exakt mit den Daten aus Röntgenstrukturen der Festkörper [79, 80] übereinstimmen, so sind die Abweichungen nicht gravierender Natur. Dieses Ergebnis erlaubt es, mit den so gefundenen Strukturen eine Schwingungsanalyse durchzuführen.

8.2.4 *Berechnete Schwingungsspektren*

Anhand der berechneten Molekülstrukturen wurde, wie geplant, eine Berechnung der Schwingungsspektren durchgeführt. Da bei der Berechnung der Energie der deformierten Moleküle automatisch auch das Dipolmoment erhalten wird, kann gleichzeitig eine Abschätzung der Stärke der IR-Absorption erhalten werden. Als Resultat der Berechnung erhält man also eine Bestimmung der Normalkoordinaten, die zugehörige Schwingungsfrequenz und das Übergangsdipolmoment. Leider ist es mit dem eingesetzten Programm nicht möglich, die Stärke der korrespondierenden Ramanbanden abzuschätzen. Bei Rechnungen mit einer derart eingeschränkten Darstellung der Wellenfunktion sind im Vergleich zum Experiment sicherlich deutliche Abweichungen in Frequenz und Übergangsdipolmoment zu erwarten. Weiterhin sind Kopplungen zwischen Schwingungsmoden und Resonanzeffekte, wie sie häufig in realen Schwingungsspektren beobachtet werden, von dem Programm auf diesem einfachen Niveau nicht zu berechnen. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass das berechnete Schwingungsspektrum direkt mit den experimentellen Resultaten vergleichbar ist. Da die Analyse der Normalkoordinaten jedoch auf rein geometrischen Daten beruht, können diese Resultate recht hilfreich sein.

Wie bereit erwähnt, besitzt Rhodamin 6G 186 Normalkoordinaten und DR 25 gar 210. Die hochfrequenten C-H und N-H Streckschwingungen sind für die hier betrachteten Zusammenhänge nicht relevant und können somit außer Acht gelassen werden. Somit verringert sich die Zahl der Schwingungsmoden auf 155 im Falle des Rhodamin 6G und für DR 25 auf 175.

8.2.4.1 Analyse der berechneten Schwingungen

Eine Schwingungsanalyse solcher komplex aufgebauten Moleküle wie die Rhodaminfarbstoffe erfordert eine Systematik, die es erlaubt, die wichtigsten Eigenschaften der Schwingung zu beschreiben. Durch die nahezu senkrechte Stellung des Carboxyphenylrings ergibt sich eine Symmetrieebene, die in der Ebene des Rings liegt und das Xanthengerüst durch die Atome 9 und das verbrückende Sauerstoffatom schneidet. Bezüglich dieser Ebene können die Bewegungen der Atome symmetrisch oder antisymmetrisch verlaufen. Da das Molekül über zwei ebene Ringsysteme verfügt, können die Bewegungen zusätzlich danach klassifiziert werden, ob Bewegung in der Ebene des Rings erfolgt (in plane), oder senkrecht dazu (out of plane). Je nachdem, ob eine Änderung der Bindungslänge oder des Bindungswinkels erfolgt, unterscheidet man Streckschwingungen ν von Biege- oder Deformationsschwingungen δ .

Doch auch eine solche Einteilung der Schwingungen ist aufgrund der Vielzahl von Schwingungsmoden nicht geeignet ein übersichtliches Bild der Gegebenheiten zu zeichnen. Da tiefgehendere Untersuchungen dieser Thematik den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden, soll die weitere Betrachtung anhand der experimentell erhaltenen Daten erfolgen.

8.2.4.2 Berechnetes Schwingungsspektrum von Rhodamin 6G

Glücklicherweise existieren im Falle des Rhodamin 6G zahlreiche experimentelle Daten, mit denen die berechneten Schwingungsfrequenzen verglichen werden können. Um eine sinnvolle Auswahl aus der Vielzahl der berechneten Schwingungen treffen zu können, erscheint es zunächst am einfachsten, diejenigen Schwingungen mit den höchsten berechneten Übergangsdipolmomenten mit dem gemessenen IR-Absorptionsspektrum von Majoube und Henry [73] zu vergleichen. In den berechneten Daten lassen sich 25 Schwingungen identifizieren, die ein relativ großes Übergangsdipolmoment aufweisen. Diese lassen sich recht gut mit dem gemessenen Schwingungsspektrum korrelieren. Es ergibt sich eine Regressionsgerade, die der folgenden Gleichung gehorcht:

$$\begin{aligned} \nu_{exp} &\approx 0,92 \nu_{calc} - 35 \\ r &> 0,99 \end{aligned} \quad (8-1)$$

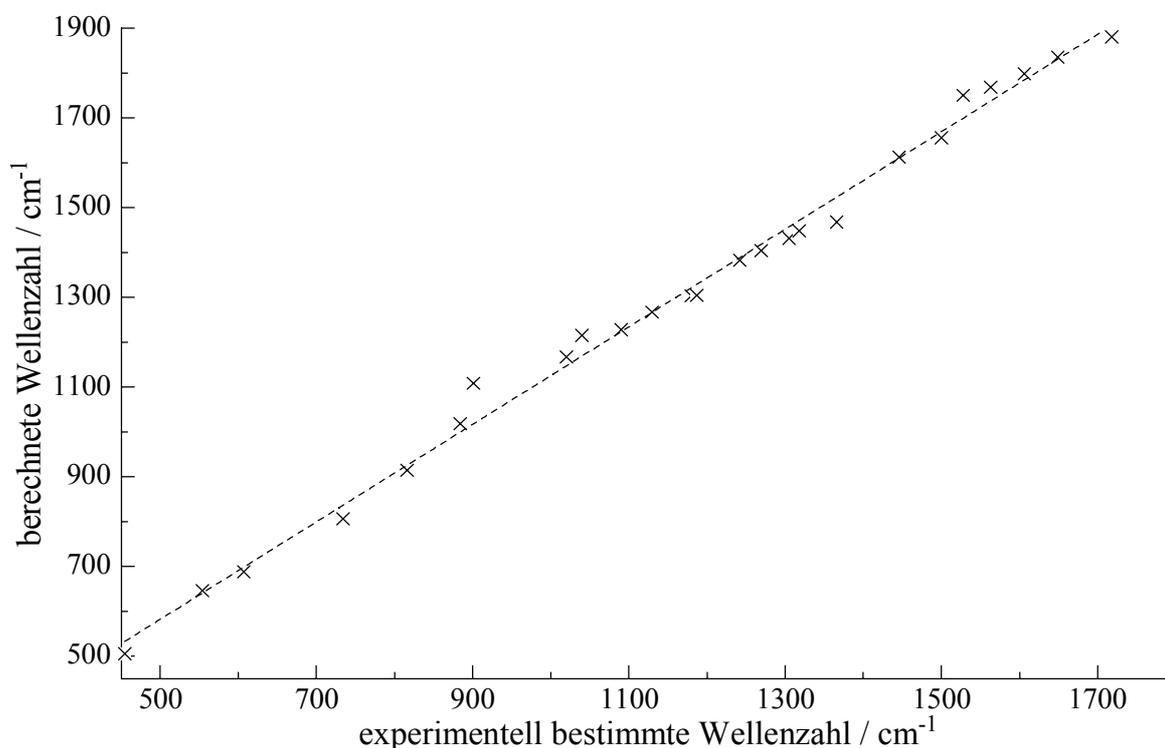


Abb. 8. 4: Korrelation zwischen den experimentell [73] und berechneten Schwingungsfrequenzen der starken IR-Absorption von Rhodamin 6G. Die eingetragene Gerade ergibt sich durch lineare Regression.

In Abbildung 8.4 sind die ausgewählten Schwingungsfrequenzen dargestellt. Zusätzlich ist die ermittelte Regressionsgerade eingetragen.

Mit der gefundenen Skalierung lassen sich auch die restlichen Schwingungsfrequenzen aus den berechneten Daten ermitteln. Um die Daten zu veranschaulichen, lässt sich eine Abbildung des Spektrums berechnen, wie es in Abbildung 8.5 dargestellt ist. Hierbei wurde eine einheitliche Linienbreite von 4 cm^{-1} angenommen. Das berechnete Spektrum zeigt in einigen Aspekten eine deutlich Ähnlichkeit zu der in [73] veröffentlichten Darstellung.

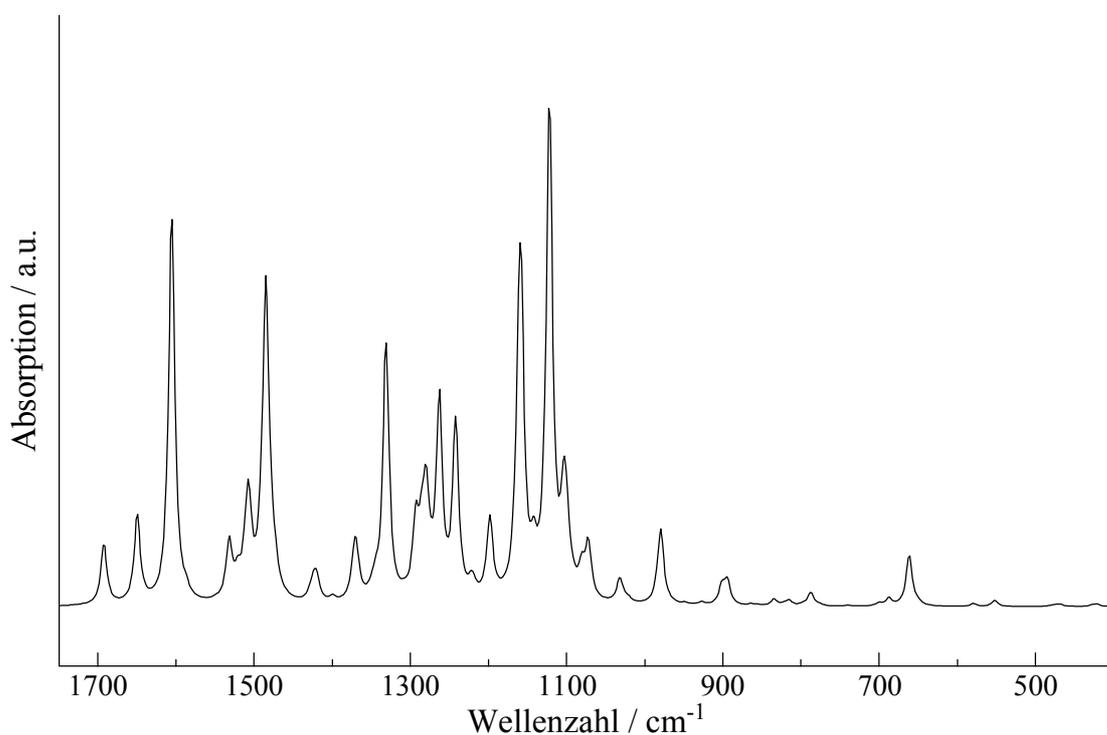


Abb. 8. 5: *Darstellung des berechneten Verlaufs der Absorption von Rhodamin 6G.*

Die für diese einfache Berechnung recht beachtliche Korrelation zum Experiment lässt es gerechtfertigt erscheinen, den Versuch einer Interpretation der gefundenen ramanaktiven Schwingungen zu machen. Dies gelingt zunächst am einfachsten bei den Schwingungen, die ebenfalls IR-aktiv sind. Dies ist der Fall für die Schwingungsbanden bei $1655, 1605, 1364, 1314, 1270, 1187, 1132$ und 1090 cm^{-1} . Anhand der gefundenen Korrelationsbeziehung lassen sich diesen Frequenzen die in der Tabelle 8.1 aufgelisteten Schwingungsmoden zuordnen.

Für die weiteren Ramanbanden lassen sich dagegen keine eindeutigen Zuordnungen angeben. Hier müsste eine Berechnung der theoretisch zu erwartenden Streuquerschnitte für die Ramanstreuung erfolgen, um weitere Indizien zu erhalten.

Tabelle 8. 1: *Zuordnung einiger experimentell gefundener Ramansignale zu den berechneten Schwingungsmoden.*

Frequenz / cm⁻¹	v_{Calc} / cm⁻¹	Schwingungs mode	Beschreibung
1655	1653	154	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome.
1605	1619	153	Asymmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome.
1364	1406	122	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome.
1314	1297	113 / 114	Symmetrische in-plane Biegeschwingung der Wasserstoffatome im Carboxyphenyl-substituenten. Zusätzlich Streckschwingung der Carboxyl-Gruppe.
1270	1256	108	Asymmetrische in-plane Biegeschwingung der Wasserstoffe in 4- und 5-Position.
1187	1164	102 / 103	Deformation des Ethoxy-Substituenten.
1132	1130	97	Asymmetrische Streckschwingung des Xanthenrings.
1090	1094	94	Asymmetrische Deformationsschwingung der Wasserstoffatome an den Ethylgruppen.

Zur besseren Veranschaulichung der Bewegungen der Atome sind in den folgenden Abbildungen 8.6 bis 8.13 die zugeordneten Schwingungsmoden grafisch dargestellt. Die Pfeile geben dabei die Bewegungsrichtung der Atome während der ersten Phase der Schwingung an. In der zweiten Phase werden die Atome in die Gegenrichtung ausgelenkt, bevor sie in die Ausgangsposition zurückkehren.

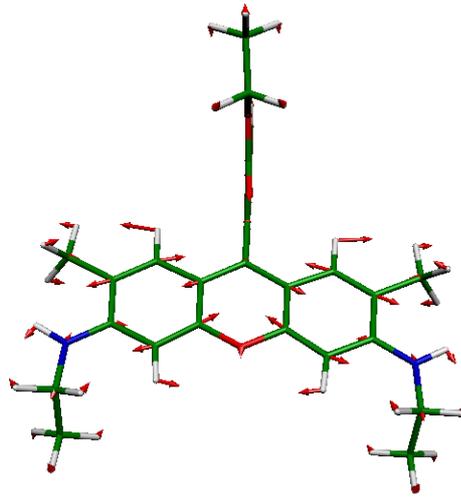


Abb. 8. 6: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1653 cm^{-1} .

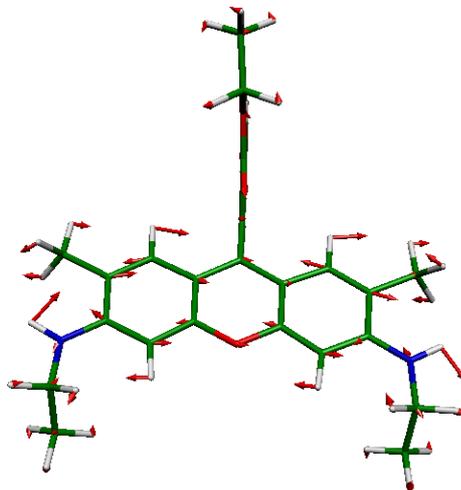


Abb. 8. 7: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1619 cm^{-1} .

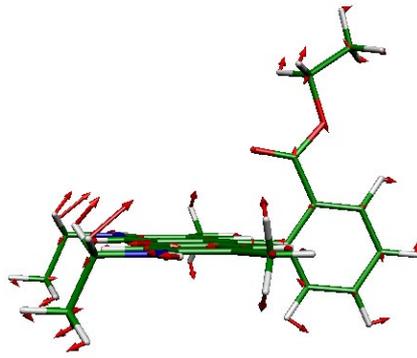


Abb. 8. 8: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1406 cm^{-1} .

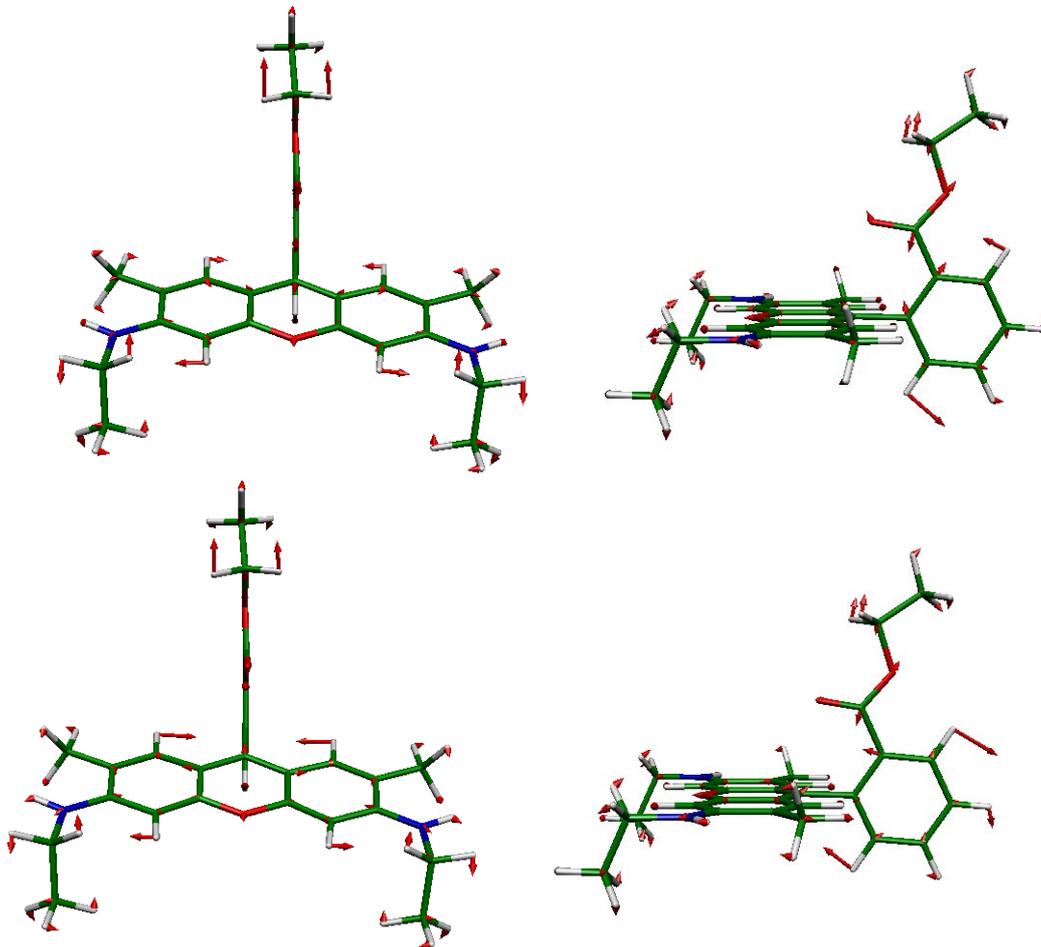


Abb. 8. 9: Schwingungsmoden von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1297 cm^{-1} .

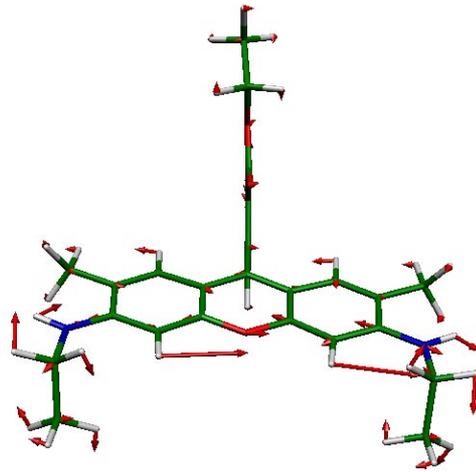


Abb. 8. 10: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1256 cm^{-1} .

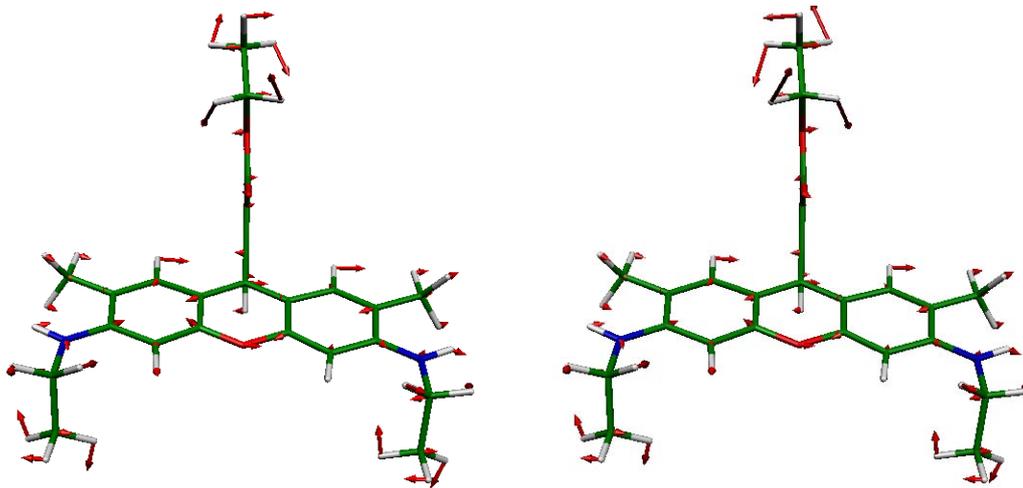


Abb. 8. 11: Schwingungsmoden von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1164 cm^{-1} .

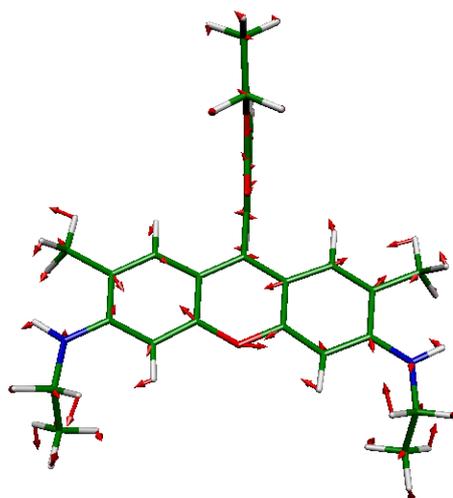


Abb. 8. 12: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1130 cm^{-1} .

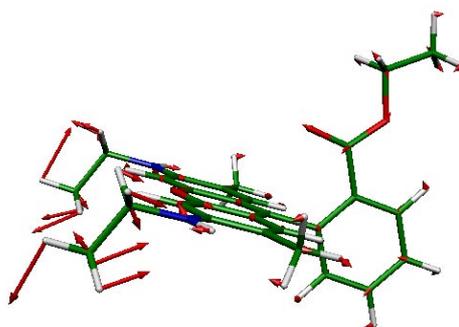


Abb. 8. 13: Schwingungsmode von Rhodamin 6G mit der berechneten Frequenz von 1094 cm^{-1} .

8.2.4.3 Extrapolation der Ergebnisse auf DR 25

Für den Farbstoff DR 25 liegen keine experimentellen IR-Spektren vor. Aus diesem Grund können die berechneten Schwingungsfrequenzen hier nicht mit experimentellen Daten korreliert werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu Rhodamin 6G ist nicht zu erwarten, dass die Qualität der berechneten Ergebnisse sich deutlich voneinander unterscheidet. Aufgrund dieser Annahme wurden die berechneten Schwingungsfrequenzen von DR 25 mit der Skalierung aus Gleichung 8-1 an die experimentellen Daten angepasst. Zunächst ergibt sich das in der folgenden Abbildung 8.14 dargestellte Absorptionsspektrum. Zum direkten Vergleich ist in der Abbildung ebenfalls das Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G eingetragen.

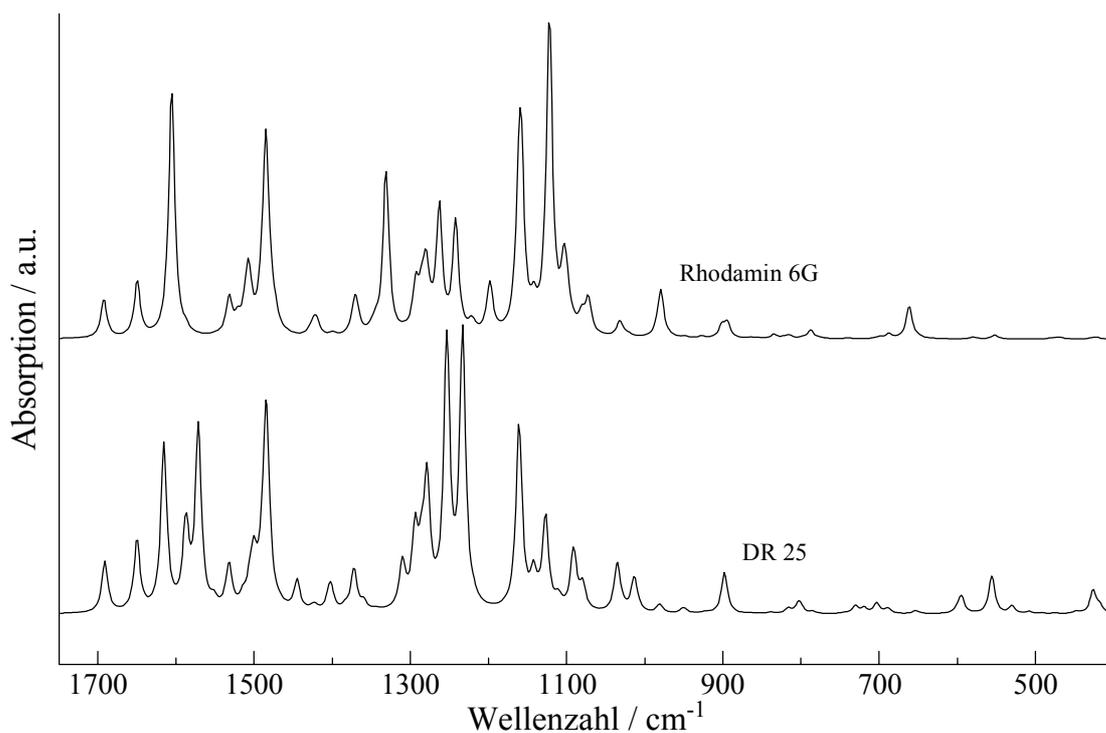


Abb. 8. 14: Berechnete IR-Absorptionsspektren von DR 25 und Rhodamin 6G.

Man erkennt sowohl deutliche Übereinstimmungen zwischen den beiden Spektren, als auch einige charakteristische Abweichungen. Dies zeigt, wie empfindlich der Fingerprint-Bereich des IR-Spektrums auf kleine Änderungen der Struktur reagiert. Dies ist der Grund, warum die Interpretation der Schwingungsbanden in diesem Frequenzbereich so problematisch ist. Indes, es sei betont, dass diese Spektren erst anhand experimenteller Messungen validiert werden müssen, bevor weitergehende Aussagen getroffen werden können.

Auch für die Interpretation der Daten von DR 25 werden die Ramanbanden genutzt, die gleichfalls IR-aktiv sind. Zusätzlich wurden nur solche Schwingungen ausgewählt, die auch im Spektrum von Rhodamin 6G auftreten. Diese zusätzliche Übereinstimmung gewährleistet eine etwas größere Sicherheit der getroffenen Zuordnung. Aus dem Vergleich der Datensätze ergeben sich die in Tabelle 8. 2 aufgeführten Übereinstimmungen.

In den folgenden Abbildungen 8.15 bis 8.20 werden jeweils die zugeordneten Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 gegenübergestellt. Man erkennt dabei, dass zahlreiche Bewegungen der Atome im Verlauf der betrachteten Schwingungsmoden in beiden Molekülen sehr ähnlich sind. Diese Tatsache unterstreicht, dass die Ramanbanden, die in beiden Systemen bei sehr ähnlichen Frequenzen beobachtet wurden, diesen berechneten Schwingungsmoden zugeordnet werden können.

Tabelle 8. 2: Zuordnung einiger Ramanbanden von DR 25.

Frequenz / cm⁻¹	Schwingungs mode	Beschreibung
1651	174	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome. Vergleichbar mit ν_{154} in Rhodamin 6G.
1615	172	Asymmetrische Streckschwingung des Xanthen-gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome. Vergleichbar mit ν_{153} in Rhodamin 6G.
1368	137	Symmetrische Streckschwingung des Xanthen-Gerüsts und in-plane Biegeschwingung fast aller Wasserstoffatome. Vergleichbar mit ν_{122} in Rhodamin 6G.
1282	122	Asymmetrische in-plane Biegeschwingung der Wasserstoffe in 4- und 5-Position. Vergleichbar mit ν_{108} in Rhodamin 6G.
1140	106	Asymmetrische Streckschwingung des Xanthengerüsts. Vergleichbar mit ν_{97} in Rhodamin 6G.
1101	102	Asymmetrische Deformationsschwingung der Wasserstoffatome an den Ethylgruppen. Vergleichbar mit ν_{94} in Rhodamin 6G.

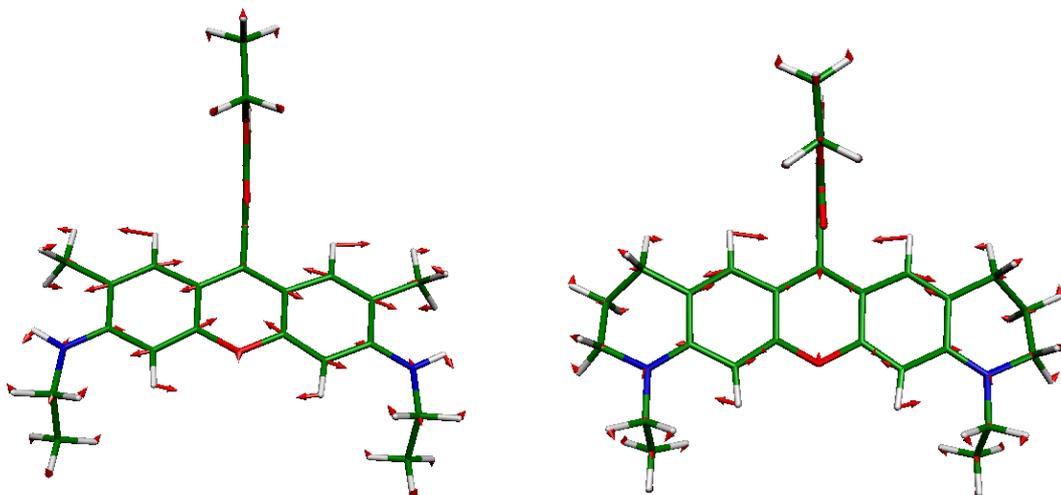


Abb. 8. 15: Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1655, bzw. 1651 cm^{-1} . Pfeile sind bei DR 25 invertiert.

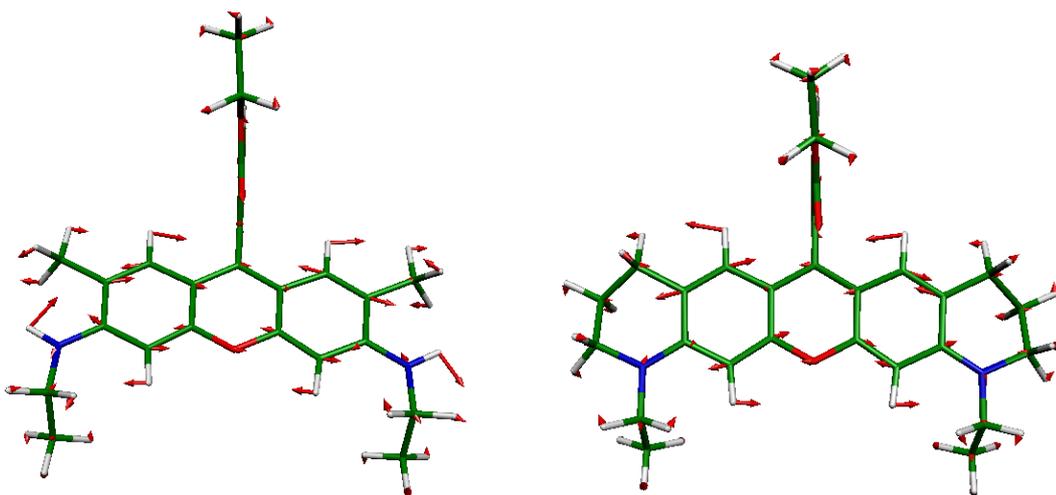


Abb. 8. 16: Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1605, bzw. 1615 cm^{-1} . Pfeile sind bei DR 25 invertiert.

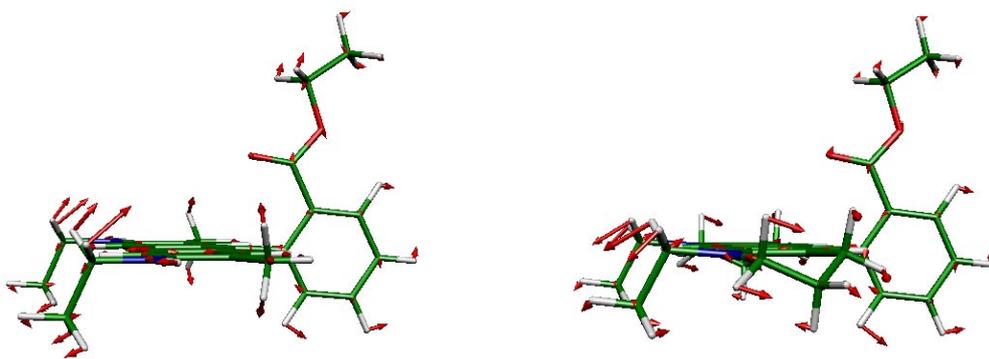


Abb. 8. 17: Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1364, bzw. 1368 cm^{-1} . Pfeile sind bei DR 25 im Bereich des Xanthen-Systems invertiert.

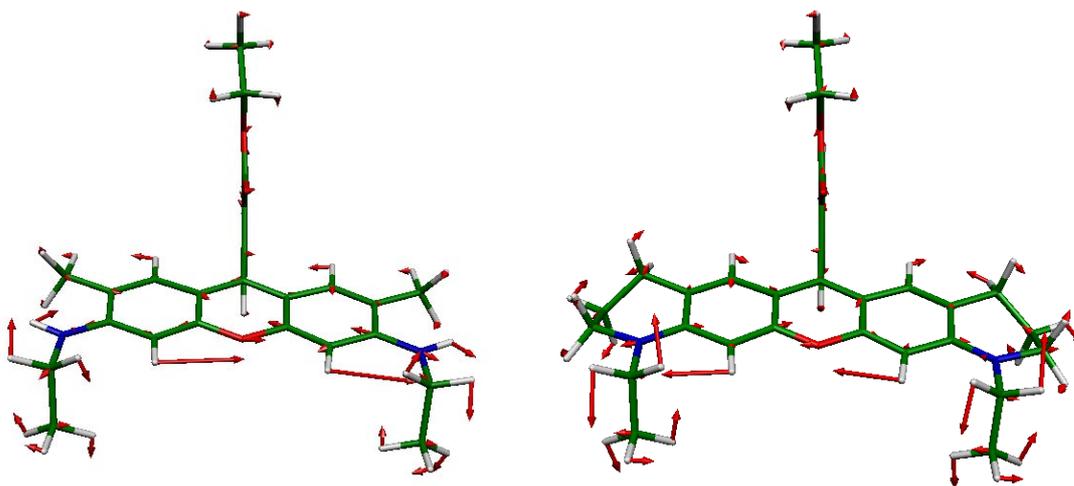


Abb. 8. 18: Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1270, bzw. 1282 cm^{-1} . Pfeile sind bei DR 25 invertiert.

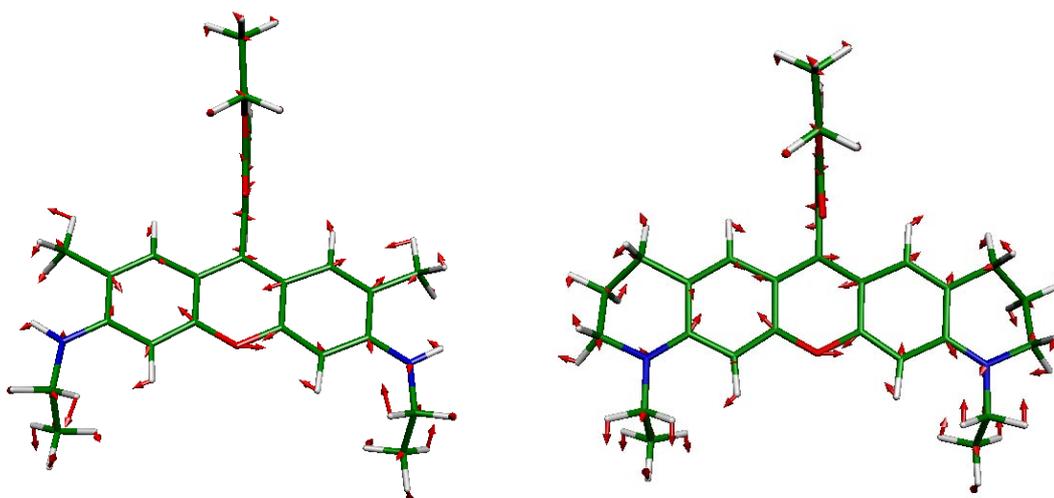


Abb. 8. 19: *Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1132 bzw. 1140 cm^{-1} .*

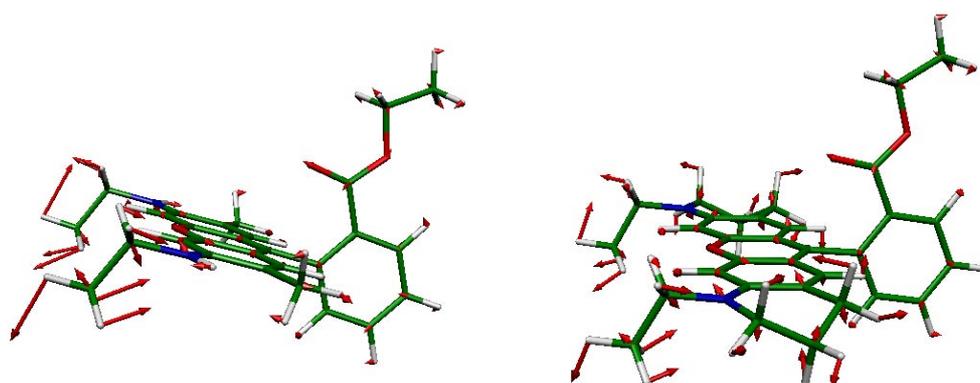


Abb. 8. 20: *Vergleich der Schwingungsmoden von Rhodamin 6G und DR 25 mit der gemessenen Frequenz von 1090, bzw. 1101 cm^{-1} .*

8.3 Zusammenfassung

Die gezeigten Betrachtungen für Rhodamin 6G zeigen ein recht erfreuliches Resultat. Es konnten neun der zwölf experimentell gefundenen Ramansignale zugeordnet werden. Die zugeordneten Schwingungsmoden stimmen recht zwanglos mit den etwas vereinfachenden Beschreibungen von Majoube und Henry überein. Um die restlichen Ramansignale zuordnen zu können, müssen gegebenenfalls weitere Rechnungen mit anderen Programmen erfolgen, die eine Abschätzung der Raman-Streuquerschnitte erlauben. Aufgrund der Übereinstimmungen einiger Ramanbanden von DR 25 und Rhodamin 6G konnten auch für dieses Molekül einige Frequenzen den entsprechenden Schwingungsmoden zugeordnet werden.

Trotz der recht erfolgreichen Resultate, die aus den durchgeführten Rechnungen gewonnen werden konnten, erlaubt es die Qualität der Rechnungen nicht, weitergehende Schlüsse zu ziehen. So konnten die Zuordnungen leider keine gesicherten Hinweise auf die strukturellen Änderung des DR 25 Moleküls im angeregten Singulettzustand liefern. Hierfür müssten weitaus mehr der gefundenen Frequenzen mit hoher Sicherheit zugeordnet werden. Es wird eine lohnende Aufgabe für Experimentatoren und quantenchemischen Rechnungen sein, die Ergebnisse auf weitere Vertreter der Rhodamine zu erweitern und anhand von genaueren Rechnungen ein besseres Verständnis der molekularen Struktur zu erhalten.

9 ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Zusammenfassung der wichtigsten in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gegeben. Die hieraus erhaltenen Resultate werden in Bezug auf die Aufgabenstellung diskutiert. Es zeigt sich, dass sich aus dem entwickelten Messverfahren die Möglichkeit zur Untersuchung vielfältiger und reizvoller Fragestellungen erschließt.

Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete die Erkenntnis, dass ein besseres Verständnis der inner- und intermolekularen Dynamik von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen von großer Wichtigkeit für die zielgerichtete Entwicklung neuer molekularer Systeme für moderne Anwendung in der Optik ist. Dies wurde insbesondere unter dem Aspekt der Eigenschaften fluoreszierender Farbstoffe diskutiert. Eine verbesserte Kenntnis der Mechanismen, die zur strahlungslosen Deaktivierung des ersten angeregten Zustandes beitragen, könnte der Schlüssel zu wichtigen Zukunftstechnologien sein. So könnte nicht nur die Entwicklung verbesserter Farbstoffe für moderne Hightech-Anwendungen optimiert werden, sondern auch neue fotovoltaische Elemente entwickelt werden, in denen ein vergleichbar effektiver Energietransport wie im pflanzlichen Chlorophyll realisiert werden kann.

Trotz zahlreicher experimenteller Fortschritte in der zeitaufgelösten Spektroskopie sind viele Fragen nach wie vor ungeklärt und so besteht weiterhin ein dringender Bedarf an neuen Untersuchungsmethoden, die in der Lage sind, die fehlenden Informationen zu liefern. Die Idee, die dieser Arbeit zugrunde liegt, bestand darin, einen Beitrag zur Strukturaufklärung der angeregten Zustände zu liefern. Ein besonderes Augenmerk sollte auf den Nachweis struktureller Änderungen gelegt werden, denen ein Molekül beim Übergang zwischen elektronischen Zuständen möglicherweise unterliegt.

Die Anwendung der Ramanspektroskopie auf transiente Molekülzustände hat sich als sehr nützliches Hilfsmittel erwiesen, das bereits vielfach zum Nachweis von Geometrieänderungen angewendet werden konnte, denen Moleküle beim Wechsel in elektronisch angeregte Zustände unterliegen. Mit dieser Arbeit wurde diese Methode erstmals auf stark fluoreszierende Moleküle angewendet. Ein weiterer Aspekt, dessen Bedeutung nicht unterschätzt werden sollte ist, dass die Moleküle unter Bedingungen untersucht werden, die möglichst identisch zu einer möglichen technischen Anwendung sind. Dies dürfte einerseits die Nützlichkeit der gewonnenen Daten nachhaltig verbessern, zum anderen aber garantiert diese Bedingung, dass die Methode für möglichst viele Systeme anwendbar ist. Somit sind Reihenuntersuchungen von ähnlichen Molekülen ebenso wie vergleichende Studien unterschiedlicher Systeme möglich.

Aus den genannten Gründen wurde nicht das klassische pump-and-probe Prinzip mit gepulster Anregung und Detektion genutzt. Vielmehr wurde ein auf kontinuierlicher Anregung basierendes Verfahren entwickelt. Dieses bietet zwar zahlreiche Vorteile, ist messtechnisch jedoch anspruchsvoller.

In den ersten Kapiteln dieser Arbeit wurden zunächst die theoretischen Grundlagen der konzipierten Untersuchungen dargestellt. Hierbei wurden zum einen die photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle berücksichtigt, zum anderen wurden die wesentlichen Kenngrößen für das geplante Messverfahren abgeschätzt. Anhand der so gewonnenen theoretischen Eckwerte wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die bis zu einem gewissen Grad die Erwartungen ausgezeichnet erfüllten. Technische Beschränkungen haben jedoch dazu geführt, dass unter den geforderten Bedingungen eine quantenlimitierte Messung nicht realisiert werden konnte. Somit gelang es letztlich nicht, das aus der Theorie geforderte Auflösungsvermögen mit Hilfe der vorhandenen Ausrüstung zu erreichen.

Aufgrund der ausführlich beschriebenen Eigenschaften der CCD-Detektoren ergab sich ein weiterer Ansatz zur erfolgreichen Durchführung der geplanten Messungen. Mit diesen Detektoren ist eine Messung schon außerordentlich geringer Lichtleistungen praktisch ausschließlich durch das Quantenrauschen beeinflusst. So war es durch eine hinreichend kurzwellige Anregung möglich, den Spektralbereich des gestreuten Lichtes deutlich blauverschoben zur Fluoreszenz zu wählen. Unter diesen Anregungsbedingungen konnten die Resonanz-Ramanspektren der Rhodaminfarbstoffe Rhodamin 6G, Rhodamin B und DR25 gemessen werden. Hier ergab sich, dass die Verstärkung durch den Resonanz-Ramaneffekt wie erwartet mit steigendem Abstand der Anregungswellenlänge von der Absorptionsbande des Farbstoffs abnimmt. Dennoch konnten auch von DR25 Resonanz-Ramanspektren erhalten werden, dessen Absorptionsmaximum bei fast 570 nm und damit über 100 nm langwelliger als die Anregung liegt.

Experimente mit dem Transientenspektrometer hatten ergeben, dass die Absorption des ersten angeregten Singulettzustandes von DR25 ein Maximum bei etwa 460 nm zeigt. Für die gegebene experimentelle Ausstattung ergab dies eine sehr günstige Ausgangslage, um an diesem Farbstoff die Messung des Resonanz-Ramanspektrums dieses angeregten Zustandes zu demonstrieren.

Bedauerlicherweise sind die Schwingungsspektren dieser ansonsten spektroskopisch außerordentlich gut charakterisierten und verwendeten Farbstoffe aus der Klasse der Rhodaminfarbstoffe recht schlecht verstanden. Daher konnten aufgrund der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse keine neuen Strukturvorschläge abgeleitet werden. Im letzten Kapitel wurden die aus der Literatur bekannten Daten vorgestellt. Aus der letztlich unbefriedigenden Sachlage wurde der Versuch unternommen, weitere Hinweise zur Interpretation der gewonnenen Spektren aus quantenchemischen Rechnungen zu erhalten. Die hieraus erhaltenen Daten ließen die Zuordnung einiger Ramanbanden des Spektrums des Grundzustandes von Rhodamin 6G und DR25 gerechtfertigt erscheinen. Obgleich diese Resultate recht optimistisch stimmen, sei dennoch die dringende Notwendigkeit einer detaillierten Aufklärung der Schwingungsstruktur dieser Molekülklasse betont.

9.1 Ausblick

Nachdem in dieser Arbeit eine neue spektroskopische Methode entworfen, im Experiment realisiert und erste Ergebnisse demonstriert werden konnten, möchte der Autor nicht schließen, ohne auf seiner Meinung nach lohnende Experimente hinzuweisen, für die er selbst keine Zeit und Mittel zur Durchführung finden konnte.

Zum ersten sind hier Studien von Farbstoffen in festen Matrices zu erwähnen. Da der CCD-Detektor über längere Zeiträume nahezu verlustfrei integrieren kann, ist die Bewegung der Probe, wie sie in der beschriebenen Jet-Form beschrieben worden ist nicht zwingend erforderlich. Eine unbewegte Probe könnte vielfach von sehr kurzen Lichtpulsen angeregt werden. Diese Technik ist in der klassischen Ramanspektroskopie als schonendes Anregungsverfahren fester Proben lange etabliert. Durch vergleichende Studien in unterschiedlichen Medien könnten eventuell Rückschlüsse über die molekularen Wechselwirkungen gewonnen werden.

Messungen von Fluoreszenzfarbstoffen, deren Quantenausbeute für Fluoreszenz stark von der Temperatur abhängt, könnten darüber Aufschluss geben, welche molekularen Prozesse für diesen Effekt verantwortlich sind.

Der Einfluss von sogenannten Quenchern, also Molekülen, welche die Besetzung angeregter Zustände durch Energie- oder Elektronenübertragung beeinflussen, auf die Ramanspektren der betroffenen Zustände könnte dazu beitragen, die zugrundeliegenden Mechanismen dieser Prozesse aufzuklären.

Bei Systemen, deren Schwingungsspektren in genügender Weise aufgeklärt sind, könnten Untersuchungen Aufschluss über die Struktur von Exciplexen oder den experimentellen Nachweis von TICT-Zuständen (twisted intramolecular charge-transfer) liefern, wie sie von manchen zur Erklärung bestimmter spektroskopischer Befunde postuliert werden.

Die Methode könnte gleichfalls eingesetzt werden, photochemisch induzierte Reaktionen, die auf einer Mikrosekunden Zeitskala ablaufen, in-situ spektroskopisch zu verfolgen.

Analysen der Bandenform und Bandbreite der einzelnen Ramansignale in unterschiedlichen elektronischen Zuständen könnten unter geeigneten Umständen wichtige Kanäle für die thermische Umverteilung und Deaktivierung dieser Zustände liefern.

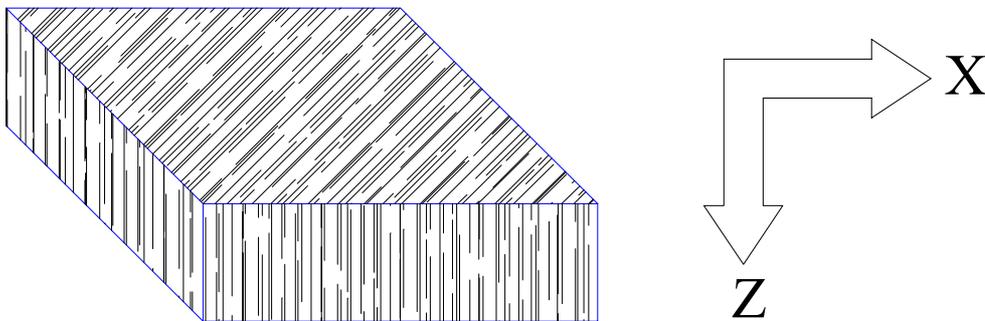
Diese Liste von Experimenten kann natürlich nur ein kleiner Anfang sein, der jedoch einen Einblick in das Potential der Methode gestattet. Es wird der Kreativität künftiger Experimentatoren überlassen sein, eigene Fragestellungen zu entwerfen und zu bearbeiten. Wenn die vom Autoren hiermit vorgestellte Arbeit dabei eine Hilfestellung geben kann, so wird sie damit ihrem ursprünglichen Zweck gerecht geworden sein.

10 ANHANG

10.1 Besetzung angeregter Zustände

Man betrachte eine Probe wie sie in Abbildung 10.1 dargestellt ist. Sie wird von einer ebenen Oberfläche begrenzt, welche die x-y-Ebene bildet. Die Ausdehnung der Probe in x und y Richtung sei jeweils hinreichend groß.

Probe



Die Probe werde von einem Laserstrahl bestrahlt, der sich entlang der z-Achse ausbreitet. Der Punkt, wo der Strahl auf die Oberfläche der Probe trifft, wird als Ursprung des Koordinatensystems gewählt. Entsprechend den üblichen Gesetzen der Gaußschen Strahlen entspreche das Intensitätsprofil des Laserstrahls einer Gaußverteilung, die rotationssymmetrisch um die Ausbreitungsrichtung, also der z-Achse ist. Die mathematische Formulierung der Intensitätsverteilung lautet demnach wie folgt:

$$I(x, y, z) = I_0(z) \frac{1}{\pi a(z)^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a(z)^2}\right) \quad (10-1)$$
$$a(z)^2 = a_0^2 + \Theta^2 (z - z_0)^2$$

Da die Probe Photonen des Laserstrahls absorbiert, nimmt die Intensität in Ausbreitungsrichtung z stetig ab. Der Anteil der Intensität I_0 , der bis zum Punkt z' auf der z -Achse noch nicht absorbiert worden ist, wird durch die Transmission $T(z')$ beschrieben. Es gilt somit:

$$I_0(z) = I_0 T(z) \quad (10-2)$$

Die absorbierten Photonen bewirken selbstverständlich nichts anderes, als die Farbstoffmoleküle in angeregte Zustände zu überführen. Es ist nun interessant zu wissen, welche Konzentration die angeregten Zustände in der Probe erreichen. Um dies zu berechnen, müssen die Ratengleichungen aus dem vorgestellten Modell gelöst werden:

Für den S_1 -Zustand gilt:

$$\frac{d n_1}{dt} = (I_0 - I) - \frac{n_1}{\tau_1} \quad (10-3)$$

Entsprechend folgt für den Triplett-Zustand:

$$\frac{d n_T}{dt} = n_1 k_{ST} - \frac{n_T}{\tau_T} \quad (10-4)$$

Für den Grundzustand muss natürlich gelten:

$$\frac{d n_0}{dt} = - \frac{d n_1}{dt} - \frac{d n_T}{dt} \quad (10-5)$$

Unter konstanten Anregungsbedingungen stellt sich ein stationärer Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustand ändert sich die Besetzung der Zustände nicht mehr, es gilt die Beziehung:

$$\frac{d n_0}{dt} = \frac{d n_1}{dt} = \frac{d n_T}{dt} = 0 \quad (10-6)$$

Setzt man diese Bedingung in die Gleichungen 10-3 und 10-4 ein so erhält man unmittelbar:

$$n_1 = \tau_1 (I_0 - I)$$

$$n_T = n_1 k_{ST} \tau_T \quad (10-7)$$

Für kleine Intensitäten könnte man die Gültigkeit des Lambert - Beerschen Gesetzes voraussetzen und erhielte

$$n_1 = \tau_1 I_0 10^{-\epsilon_0 c_0 d} \quad (10-8)$$

Dieser Ansatz vernachlässigt aber gerade, dass der Grundzustand durch die Besetzung der angeregten Zustände entleert wird. Daher ist die hier zugrundegelegte Absorption zu hoch. Man kann Gleichung 10-8 jedoch verwenden, um eine erste Abschätzung zu erhalten.

Eine exakte analytische Lösung dieses Problems ist leider nicht gefunden. Das Problem lässt sich aber numerisch beliebig genau berechnen. Hierzu wird das gesamte Volumen in hinreichend kleine Teilstücke dV zerlegt, beispielsweise in Würfel mit der Kantenlänge $dx = dy = dz = 10 \text{ nm}$. In diesem Volumen ($= 10^{-21} \text{ l}$) befinden sich nur sehr wenige Moleküle, so dass Gleichung 10-8 wie folgt formuliert werden darf:

$$n_1(x, y, z) = \frac{\ln(10)}{N_A} \tau_1 \epsilon_0 n_0 I(x, y, z) \quad (10-10)$$

Für die numerische Approximation der gesamten Probe beginnt man an einer Stelle $(x', y', 0)$ wo die Intensität hinreichend klein ist. Man berechnet für dieses Volumenelement die Werte $n_1(x', y', 0)$ und $n_T(x', y', 0)$. Die Summe beider Werte wird vom Wert n_0 abgezogen. Auf diese Weise erhält man den Wert $n_0(x'', y'', 0)$ mit dem man die entsprechenden Werte für das angrenzende Volumenelement $(x'', y'', 0)$ berechnet. Auf diese Weise kann man alle Werte für die erste Schicht der Probe berechnen. Für die nächste Schicht geht man ebenso vor, nur muss man hier die abgeschwächte Intensität durch die Absorption in der ersten Schicht berücksichtigen. Man erhält schließlich die gesamte Verteilung aller Zustände in der Probe.

Um die praktische Bedeutung der Besetzung transienter Zustände zu demonstrieren, seien die Verhältnisse für eine typische moderne Anwendung der Fluoreszenz betrachtet. Als Probe wird eine wässrige Lösung von Rhodamin 6G (Konzentration $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$) verwendet, deren Fluoreszenz mit einem konfokalen Mikroskop beobachtet wird. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser der Wellenlänge $\lambda = 543 \text{ nm}$ mit einer Leistung von $P = 5 \text{ mW}$. Das Mikroskopobjektiv sei 63fach vergrößernd mit einer numerischen Apertur von $N.A. = 0,85$.

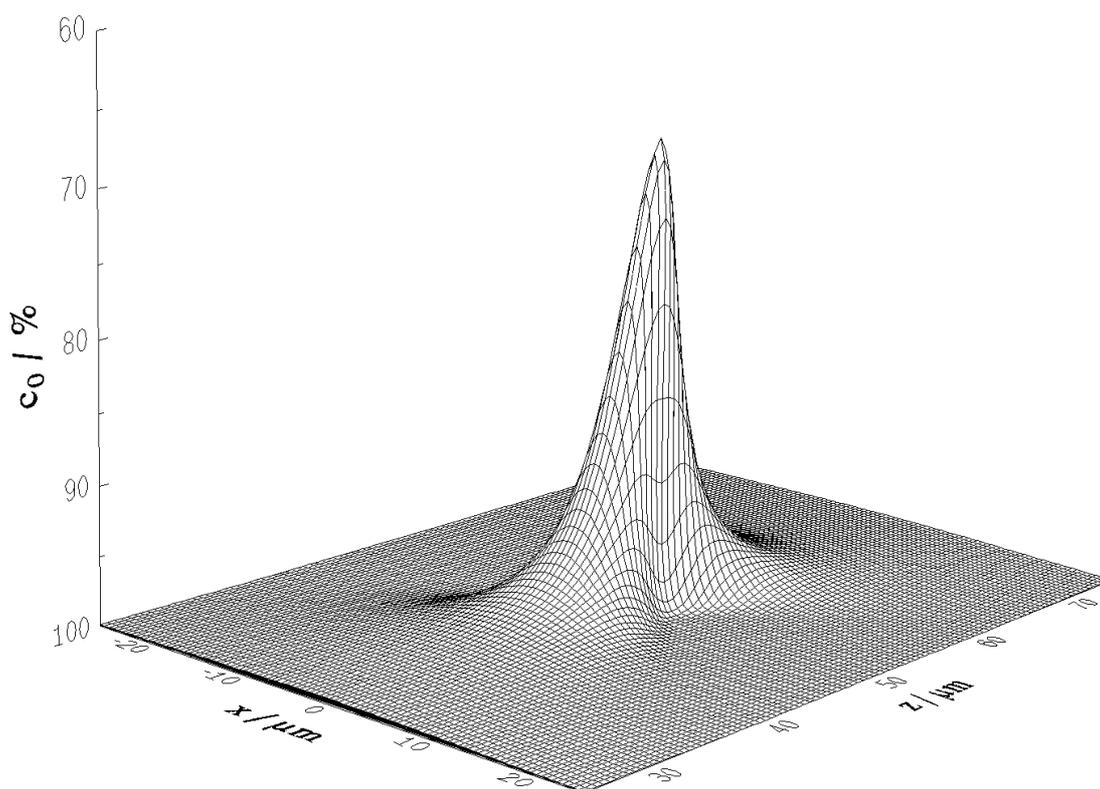


Abb. 10. 2: Besetzung des Grundzustandes in der Fokusregion einer bestrahlten Farbstofflösung. Laserleistung 5 mW , Wellenlänge 543 nm , Fokusradius $(1/e)$ $2 \mu\text{m}$, Konzentration 10^{-5} M , Extinktionskoeffizient $5 \cdot 10^4 \text{ l / (mol cm)}$.

Die Abbildung 10.2 zeigt sehr anschaulich, dass die Besetzung des Grundzustandes im Fokusbereich des Lasers bis auf deutlich weniger als 70% abnimmt. Nach Gleichung 10-8 gilt, dass die Besetzung des Triplettzustandes direkt proportional zur Population des Singulettzustandes ist. Für Rhodamin 6G ergibt sich ein Verhältnis von ca. $n_T = 5 n_1$, was bedeutet, dass von den 30% der Moleküle, die im Grundzustand fehlen, 25% auf den Triplett- und nur 5% auf den Singulettzustand entfallen.

10.2 Quantentheorie der Ramanstreuung

Der Ramanprozess entspricht einer Folge aus zwei molekularen Übergängen. Vom Ausgangszustand $|i\rangle$ erfolgt der Übergang in den Zwischenzustand $|r\rangle$, dem wiederum der Übergang in den Endzustand $|f\rangle$ angeschlossen ist.

Aus der Theorie der Lichtstreuung folgt, dass der Streuquerschnitt σ_{Ra} für Ramanstreuung proportional dem Betragsquadrat der Übergangspolarisierbarkeit $[\alpha]_{fi}$ ist:

$$\sigma_{Ra} \propto (\mathbf{v}_0 \pm \mathbf{v}_{fi})^2 |[\alpha]_{fi}|^2 \quad (10-11)$$

Hierbei bezeichnet ν_0 die Frequenz der Anregungslinie, ν_{fi} die Frequenz des Ramanübergangs $i \rightarrow f$. Die Berechnung der Übergangspolarisierbarkeit erfolgt nach

$$|[\alpha]_{fi}|^2 = \sum_{\rho, \sigma} [\alpha_{\rho, \sigma}]_{fi} [\alpha_{\rho, \sigma}]_{fi}^* \quad (10-12)$$

aus den einzelnen Komponenten des Tensors mit den Indices ρ und $\sigma = \{x, y, z\}$. Die Komponenten des Tensors lassen sich aus den Komponenten der Übergangsmomente $[\mu_\rho]_{fr}$ nach folgender Gleichung bestimmen:

$$[\alpha_{\rho, \sigma}]_{fi} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{[\mu_\rho]_{fr} [\mu_\sigma]_{ri}}{\nu_{ri} - \nu_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_\sigma]_{fr} [\mu_\rho]_{ri}}{\nu_{rf} + \nu_0 + i\Gamma_r} \right) \quad (10-13)$$

Die Summation wird über alle Zustände $|r\rangle$ des Moleküls ausgeführt, die als Zwischenzustand für den Ramanprozess dienen können. Der Dämpfungsfaktor $i\Gamma_r$ bezieht sich auf die Lebensdauer des Zustandes $|r\rangle$. Der Übergang in den Zwischenzustand ist umso wahrscheinlicher, je größer das Übergangsdipolmoment $[\mu]_{ri}$ ist. Die Berechnung der Terme ist mit quantenmechanischen Rechenverfahren prinzipiell möglich, jedoch kann man daraus kaum allgemeine Schlussfolgerungen ziehen. Eine Diskussion dieses Ausdrucks erfordert zunächst eine Analyse, welche Beiträge zu vernachlässigen sind.

Hierzu wird der Ausdruck 10-13 zunächst nach dem Born - Oppenheimer - Ansatz in Beiträge der elektronischen Wellenfunktionen und der Schwingungswellenfunktion zerlegt:

$$\begin{aligned}
 |i\rangle &= |g\ m\rangle = |g\rangle|m\rangle \\
 |r\rangle &= |e\ v\rangle = |e\rangle|v\rangle \\
 |f\rangle &= |g\ n\rangle = |g\rangle|n\rangle
 \end{aligned}
 \tag{10-14}$$

In diesem Ansatz wird angenommen, dass das Molekül in Anfangs- und Endzustand jeweils im elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ ist, während der Zwischenzustand ein Schwingungszustand eines elektronisch angeregten Zustandes $|e\rangle$ ist. Mit diesem Ansatz folgt:

$$\begin{aligned}
 [\mu_{\rho}]_{fr} &= \langle n | \langle g | q_e \rho | e \rangle | v \rangle = \langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \\
 &= [\mu_{\rho}]_{ge} \langle n || v \rangle
 \end{aligned}
 \tag{10-15}$$

Hierbei ist $[\mu_{\rho}]_{ge}$ das Übergangsmoment für den elektronischen Übergang $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$. Das Überlappintegral über die Schwingungswellenfunktionen entspricht dem Franck - Condon Faktoren. In Analogie zur klassischen Betrachtung der Ramanstreuung wird die Abhängigkeit der Übergangsmomente von den Kernkoordinaten als Taylor-Reihe ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 \langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle &= [\mu_{\rho}]_{ge}^0 \langle n || v \rangle + \sum_k \langle n | q_k | v \rangle \frac{\partial}{\partial q_k} [\mu_{\rho}]_{ge} + \dots \\
 &\approx [\mu_{\rho}]_{ge}^0 \langle n || v \rangle + \sum_k [\mu_{\rho}]_{ge}' \langle n | q_k | v \rangle
 \end{aligned}
 \tag{10-16}$$

10.2.1 Normale Ramanstreuung

Als normale Ramanstreuung wird der Streuprozess bezeichnet, wenn die Frequenz des Anregungslichtes ν_0 stark unterschiedlich von der Frequenz des elektronischen Übergangs $\nu_{ri} \approx \nu_{fr} \approx \nu_{eg}$ ist. Somit ist $|\nu_{eg} + \nu_0| > |\nu_{eg} - \nu_0| \gg i\Gamma$, weshalb der Dämpfungsterm vernachlässigt werden kann.

Somit folgt zunächst:

$$\begin{aligned}
 [\alpha_{\rho,\sigma}]_{gn, gm} &= \frac{1}{h} \sum_{ev} \left(\frac{[\mu_{\rho}]_{ge} \langle n \| v \rangle [\mu_{\sigma}]_{eg} \langle v \| m \rangle}{\nu_{eg} - \nu_0} + \frac{[\mu_{\sigma}]_{ge} \langle n \| v \rangle [\mu_{\rho}]_{eg} \langle v \| m \rangle}{\nu_{eg} + \nu_0} \right) \\
 &= \frac{1}{h} \sum_{ev} \left([\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{ge} \langle n \| v \rangle \langle v \| m \rangle \left(\frac{1}{\nu_{eg} - \nu_0} + \frac{1}{\nu_{eg} + \nu_0} \right) \right) \quad (10-17) \\
 &= \frac{1}{h} \sum_{ev} \frac{2\nu_{eg}}{\nu_{eg}^2 - \nu_0^2} [\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{ge} \langle n \| v \rangle \langle v \| m \rangle
 \end{aligned}$$

Da die Schwingungswellenfunktionen jedes elektronischen Zustandes orthonormal sind, kann man weiter schreiben:

$$\begin{aligned}
 [\alpha_{\rho,\sigma}]_{gn, gm} &= \frac{1}{h} \sum_e \left(\frac{2\nu_{eg}}{\nu_{eg}^2 - \nu_0^2} [\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{ge} \langle n \| m \rangle \sum_v |v\rangle \langle v| \right) \\
 &= \frac{1}{h} \sum_e \frac{2\nu_{eg}}{\nu_{eg}^2 - \nu_0^2} [\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{ge} \langle n \| m \rangle \quad (10-18)
 \end{aligned}$$

Setzt man die Schwingungsabhängigkeit des Übergangsdipolmoments ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 [\alpha_{\rho, \sigma}]_{gn, gm} &= \frac{1}{h} \sum_e \frac{2\mathbf{v}_{eg}}{\mathbf{v}_{eg}^2 - \mathbf{v}_0^2} [\mu_{\rho}]_{ge}^0 [\mu_{\sigma}]_{ge}^0 \langle n || m \rangle \\
 &+ \frac{1}{h} \sum_e \frac{2\mathbf{v}_{eg}}{\mathbf{v}_{eg}^2 - \mathbf{v}_0^2} \sum_k \left([\mu_{\rho}]_{ge}^0 [\mu_{\sigma}]_{ge}' + [\mu_{\rho}]_{ge}' [\mu_{\sigma}]_{ge}^0 \right) \langle n | q_k | m \rangle \quad (10-19) \\
 &+ \frac{1}{h} \sum_e \frac{2\mathbf{v}_{eg}}{\mathbf{v}_{eg}^2 - \mathbf{v}_0^2} \sum_{k,l} [\mu_{\sigma}]_{ge}' [\mu_{\rho}]_{ge}' \langle n | q_k q_l | m \rangle
 \end{aligned}$$

Der erste Summand hängt nicht von den Kernkoordinaten ab. Da $\langle n |$ und $\langle m |$ Schwingungswellenfunktionen des Grundzustandes sind, sind sie orthonormal und für das Integral $\langle n || m \rangle$ muss daher gelten $\langle n || m \rangle = \delta_{nm}$. Der Term ist daher eine Konstante und trägt nur zur Rayleigh – Streuung bei.

In harmonischer Näherung (d.h. Schwingungswellenfunktionen sind Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators) ist das Integral $\langle n | q_k | m \rangle$ nur dann ungleich Null, wenn $n = m \pm 1$ ist. Die Integrale nehmen dann folgende Werte an:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{m+1} | q_k | \phi_m \rangle &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mathbf{v}_k}} (m + 1) \\
 \langle \phi_{m-1} | q_k | \phi_m \rangle &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mathbf{v}_k}} m
 \end{aligned} \quad (10-20)$$

Die Frequenz \mathbf{v}_k ist die Eigenfrequenz der Normalschwingung k . Dieser Term trägt daher sowohl zur Stokes – Ramanstreuung ($m \rightarrow m + 1$) als auch zur Anti – Stokes – Ramanstreuung ($n \rightarrow m - 1$) bei.

Der dritte Summand entspricht den ersten Oberschwingungen ($k = 1$) und Kombinationsschwingungen ($k \neq 1$). Sie skalieren mit dem Produkt der Änderungen der Übergangsdipolmomente und sind dementsprechend noch deutlich kleiner als die Beiträge der zweiten Summanden. Derartige Obertöne und Kombinationsschwingungen werden in normalen Ramanspektren nicht beobachtet, was die Interpretation von Ramanspektren im Vergleich zu Infrarotspektren erheblich vereinfacht.

Sämtliche Komponenten des Tensors $[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm}$ sind symmetrisch bezüglich der Vertauschung von ρ und σ . Der Tensor der Übergangspolarisierbarkeit ist im Falle normaler Ramanstreuung symmetrisch zur Spur und enthält sechs unabhängige Komponenten.

10.2.2 Resonanz - Ramanstreuung

Im Falle der Resonanz - Ramanstreuung ist die Frequenz des Anregungslichtes ν_0 vergleichbar mit der Frequenz eines elektronischen Übergangs ν_{eg} . Gleichzeitig steigt die Größe des Dämpfungsfaktors und somit gilt $|\nu_{eg} - \nu_0| \approx i\Gamma$. Der Dämpfungsterm darf in diesem Fall nicht vernachlässigt werden. Es ist jedoch leicht ersichtlich, dass der zweite Summand nicht durch die Anregung in Resonanz beeinflusst wird. Dieser Term trägt daher nicht zur Resonanz-Ramanstreuung bei und kann somit für die folgende Betrachtung außer Acht gelassen werden.

Somit folgt zunächst:

$$[\alpha_{\rho, \sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{h} \sum_{ev} \frac{[\mu_{\rho}]_{ge} [\mu_{\sigma}]_{eg} \langle n \| v \rangle \langle v \| m \rangle}{\nu_{ev, gm} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-21)$$

Der Nenner hängt in diesem Falle stark von der Schwingungsquantenzahl v des angeregten Zustandes ab. Daher muss die Betrachtung der Abhängigkeit des Übergangsmomentes von den Kernkoordinaten explizit die Abhängigkeit von v berücksichtigen. Je nach Symmetrie des angeregten Zustandes können vergleichbare Normalkoordinaten angeregter Zustände $|s\rangle$ mit denen des Grundzustandes koppeln. Im Falle schwacher Kopplungen ($\nu_{es} \gg \nu_k$) kann diese Kopplung mit der Störungstheorie nach Herzberg und Teller [81] behandelt werden. Für das Übergangsdipolmoment folgt:

$$\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle = \langle n \| v \rangle \left([\mu_{\rho}]_{ge}^{\rho} + \sum_s \sum_k [\mu_{\rho}]_{gs}^{\rho} \frac{h_{es}^k}{\nu_{es}} q_k + \dots \right) \quad (10-22)$$

$$h_{es}^k = \langle e | \frac{\partial}{\partial q_k} \hat{H} | s \rangle_{q^0}$$

Der Ausdruck h_{es}^k/\mathbf{v}_{es} ist ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen den Zuständen $|s\rangle$ und $|e\rangle$ über die Normalkoordinate q_k . Die Auswirkungen dieser Kopplung werden später diskutiert werden.

In Falle resonanter Anregung dominieren in der Summe die Terme desjenigen elektronischen Zustands, der in Resonanz steht. Alle anderen Beiträge entsprechen dem Fall der normalen Ramanstreuung. Die Summe braucht daher nur über die Schwingungszustände des resonanten elektronischen Zustandes ausgeführt zu werden.

$$[\alpha_{\rho,\sigma}]_{gn,gm} = \frac{1}{h} \sum_v \frac{\langle n | [\mu_\rho]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_\sigma]_{eg} | m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-23)$$

Das Einsetzen von Gleichung 10-23 führt zu vier Termen, die zur Resonanz-Ramanstreuung beitragen können:

$$[\alpha_{\rho,\sigma}]_{gn,gm} = A + B + C + D \quad (10-24)$$

Die Summanden berechnen sich wie folgt:

$$A = \frac{1}{h} [\mu_\rho]_{ge}^p [\mu_\sigma]_{eg}^p \sum_v \frac{\langle n \| v \rangle \langle v \| m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-25)$$

$$B = \frac{1}{h^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{gs}^p [\mu_\sigma]_{eg}^p \frac{h_{se}^k}{\mathbf{v}_{se}} \sum_v \frac{\langle n | q_k | v \rangle \langle v \| m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \\ + \frac{1}{h^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{ge}^p [\mu_\sigma]_{eg}^p \frac{h_{es}^k}{\mathbf{v}_{es}} \sum_v \frac{\langle n \| v \rangle \langle v | q_k | m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-26)$$

$$C = \frac{1}{h^2} \sum_{s \neq g} [\mu_\rho]_{se}^p [\mu_\sigma]_{eg}^p \frac{h_{gs}^k}{\mathbf{v}_{gs}} \sum_v \frac{\langle n | q_k | v \rangle \langle v \| m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \\ + \frac{1}{h^2} \sum_{s \neq g} [\mu_\rho]_{ge}^p [\mu_\sigma]_{es}^p \frac{h_{sg}^k}{\mathbf{v}_{sg}} \sum_v \frac{\langle n \| v \rangle \langle v | q_k | m \rangle}{\mathbf{v}_{ev,gm} - \mathbf{v}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-27)$$

$$D = \frac{1}{h^3} \sum_{s,s' \neq g} [\mu_p]_{gs}^p [\mu_\sigma]_{s'g}^p \frac{h_{es}^k}{\nu_{es}} \frac{h_{es'}^k}{\nu_{es'}} \sum_v \frac{\langle n | q_k | v \rangle \langle v | q_{k'} | m \rangle}{\nu_{ev, gm} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (10-28)$$

Die Schwingungsquantenzahlen n und m beziehen sich stets auf den Grundzustand $|g\rangle$, während sich die Quantenzahl v stets auf den Resonanz – Zustand $|e\rangle$ bezieht.

Der wichtigste Beitrag zur Übergangspolarisierbarkeit ist durch den Term A gegeben. Voraussetzung ist zunächst, dass die elektronischen Übergangsmomente nicht verschwinden, d.h. die Anregung muss im Bereich einer intensiven Absorptionsbande (π - π^* oder CT-Übergang) erfolgen. Die zweite Bedingung für das Auftreten sogenannter A-Term Resonanz ist, dass sich die Molekülgeometrie im angeregten Zustand $|e\rangle$ hinreichend von der Geometrie des Grundzustandes unterscheidet, wodurch die Orthogonalität der Schwingungswellenfunktionen ϕ_n und ϕ_v aufgehoben wird. Die Änderungen der Molekülgeometrie können einerseits die Frequenzen der Schwingungen betreffen und andererseits auch mit einem verändertem Gleichgewichtsabstand einhergehen. Aus der Erhaltung des Schwerpunktes folgt, dass sich Änderungen der Gleichgewichtabstände nur entlang vollsymmetrischer Koordinaten der gemeinsamen Punktgruppe von Grund- und angeregtem Zustand ergeben können. Eine ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Beiträge zum Resonanz-Ramansignal findet sich in dem Übersichtsartikel von Clark und Dines [22].

10.3 Lebenslauf

Personalien

Name: Ingo Gregor
Geboren am: 24. Juni 1969
in: Bad Hersfeld
Eltern: Dieter und Barbara Gregor
Familienstand: Verheiratet
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

Aug. 1975 - Juni 1979 Grundschulen in Weinbach und Lohra
Aug. 1979 - Juli 1985 Gymnasialzweig der Gesamtschule Niederwalgern
Aug. 1985 - Juni 1988 Herderschule in Giessen, Abschluss: Abitur

Zivildienst

Okt. 1988 - Mai 1990 Abteilung für Klinische Chemie und Zentrallaboratorium,
Universitätsklinikum der Philipps-Universität Marburg

Studium

Okt. 1990 - Juni 1997 Chemiestudium an der Universität Siegen
Diplom: 25. Juni 1997

Beruf

Okt. 1994 - Juni 1997 Studentische Hilfskraft
Fachbereich Chemie, Universität Siegen.
Aug. 1997 - Juli 1998 Wissenschaftliche Hilfskraft
Fachbereich Chemie, Universität Siegen.
Aug. 1998 - Aug. 2000 Stipendiat des Graduiertenkollegs, Universität Siegen.
Okt. 2000 - Aug. 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter.
Zentrum für Sensorsysteme, Universität Siegen.
seit Okt. 2001 Mitarbeiter Fa. ATTO-TEC GmbH, Siegen.

10.4 Veröffentlichungen

S. Becker, I. Gregor und E. Thiel, *Photoreactions of Rhodamine Dyes in Basic Solvents*, Chem. Phys. Lett. **283** (1998) 350.

I. Gregor und E. Thiel, *Laser-Raster Spectrometer for Time-Resolved Recording of Transient States*, Appl. Optics **38** (1999) 7468.

M. Heupel, I. Gregor, S. Becker und E. Thiel, *Photophysical and Photochemical Properties of Electronically Excited Fluorescent Dyes*, Int. J. Photoenergy. **1** (1999) 165.

I. Gregor, M. Heupel und E. Thiel, *Precise Fluorescence Measurement for Determination of Photophysical Properties of Dyes*, Chem. Phys. **272/2** (2001) 185.

10.5 Tagungsbeiträge

A new and highly sensitive photolysis technique,
Fast reactions in solution, Brønsted conference, Kopenhagen (1997)

On photophysics and photochemistry of rhodamine dyes,
5th international conference on methods and applications of fluorescence, Berlin (1997)

Zeitaufgelöste UV-VIS-Spektroskopie transienter Zustände,
Bunsentagung, Münster (1998)

*Photophysical and Photochemical Properties of Electronically excited Fluorescent Dyes:
A New Type of Time-resolved Laser-scanning Spectroscopy*,
Photoprocesses in molecular assemblies, Durdan, Frankreich (1999)

Photoreactions of Rhodamine Dyes in Basic Solvents,
Tagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie, (1999)

Resonanz-Ramanspektren stark fluoreszierender Lösungen,
Bunsentagung, Würzburg (2000)

10.6 Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Maxwell, *Royal Society Transactions*, **155** (1865) 459.
- [2] M. Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Bd. 1, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1958).
- [3] A. Einstein, *Annalen der Physik und Chemie IV*, **17** (1905) 891.
- [4] V. Brückner, K.-H. Feller und U.-W. Grummt, *Applications of Time-Resolved Optical Spectroscopy*, Elsevier Amsterdam (1990).
- [5] P. Sathy, R. Phillip, V. P. N. Vallabhan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994) 2019.
- [6] V. M. Baev, Habilitationsschrift, Universität Hamburg (1993).
- [7] J. Pfab in: *Applied Laser Spectroscopy* (Hersg.: D. L. Andrews) VCH New York (1992).
- [8] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy (2. Aufl.)* Springer Berlin (1996).
- [9] I. Carmichael und G. L. Hug, *J. Phys. Ref. Data* **15** (1986) 1.
- [10] I. Carmichael und G. L. Hug, *Appl. Spectroscopy* **41** (1987) 1033.
- [11] E. Thiel, K.-H. Drexhage, *Chem. Phys. Letters* **199** (1992) 329.
- [12] J. Wiedengreen, Ü. Mets and R. Riegler, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 13368.
- [13] W. Falkenstein, A. Penzkofer, W. Kaiser, *Opt. Commun.* **27** (1978) 151.
- [14] V. E. Korobov, V. V. Shubin, A. K. Chibisov, *Chem. Phys. Letters* **45** (1977) 498.
- [15] V. E. Korobov, A. K. Chibisov, *J. Photochem.* **9** (1978) 411.
- [16] D. Madge, S. T. Gaffney, B. F. Campbell, *IEEE J. Quant. Electr.* **17** (1981) 489.

- [17] A. Dunne, M. F. Quinn, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans. I* **73** (1977) 1104.
- [18] R. Menzel, *Absorptionsmessungen an angeregten Zuständen von Rhodaminfarbstoffen*, Diplomarbeit, Universität Siegen (1994).
- [19] M. W. Ferguson, P. C. Beaumont, S. E. Jones, S. Navaratnam and B. J. Parsons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 261.
- [20] G. Balakrishnan und S. Umapathy, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.* **93** (1997) 4125.
- [21] Y. Sasaki and H. Hamaguchi, *Spektrochim. Acta* **50A** (1994) 1465.
- [22] R. J. H. Clark und T. J. Dines, *Angew. Chem.* **98** (1986) 131.
- [23] P. R. Carey, *Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies* Academic Press - New York (1982).
- [24] I. V. Alexandrov, Y. S. Bobovich, A. T. Vartanyan and A. N. Sidorov, *Opt. Spektrosk.* **42** (1977) 64.
- [25] K. Machida, H. Lee and T. Uno, *J. Raman Spectr.* **8** (1979) 172.
- [26] D. Zeisel, V. Deckert, R. Zenobi, T. Vo-Dinh, *Chem. Phys. Letters* **283** (1998) 381.
- [27] G. H. Atkinson, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* **9** (1982) 1.
- [28] J. D. Leonard, Jr., T. L. Gustafson, *J. Mol. Struct.* **379** (1996) 109.
- [29] M. Sakai, H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **379** (1996) 9.
- [30] S. Gerscher, M. Mylrajan, P. Hildebrandt, M.-H. Baron, R. Müller and M. Engelhard, *Biochemistry* **36** (1997) 11012.
- [31] A. Remberg, I. Lindner, T. Lamparter, J. Hughes, C. Kneip, P. Hildebrandt, S. E. Braslavsky, W. Gärtner and K. Schaffner, *Biochemistry* **36** (1997) 13389.

- [32] C. Kneip, D. Mozley, P. Hildebrandt, W. Gärtner, S. E. Braslavsky and K. Schaffner, *FEBS Lett.* **414** (1997) 23.
- [33] Y. Yuzawa, A. Shimojima, H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **352/353** (1995) 497.
- [34] I. Gregor und E. Thiel, *Appl. Optics* **38** (1999) 7468.
- [35] Ma. Heupel und E. Thiel, *J. Fluoresc.* **7** (1997) 371.
- [36] R. Menzel und E. Thiel, *Chem. Phys. Letters* **291** (1998) 237.
- [37] R. Menzel und E. Thiel, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 10917.
- [38] E. Thiel, *Eigenschaften angeregter Rhodamin-Farbstoffe und deren Wirkung im Farbstofflaser*, Shaker Aachen (1996).
- [39] St. Becker, I. Gregor and E. Thiel, *Chem. Phys. Letters* **283** (1997) 350.
- [40] A. Jablonski, *Z. Physik* **94** (1935) 38
- [41] IUPAC Commission on Photochemistry, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 2223
- [42] G. Jones in: F.J. Duarte, L. W. Hillman (Hrsg.) *Dye Laser Principles*, 1. Aufl. Academic Press, San Diego (1990).
- [43] K. H. Drexhage in: F. P. Schäfer (Hrsg.) *Dye Lasers*, 3. Aufl., Springer Verlag, Heidelberg (1990)
- [44] V. E. Korobov, A. K. Chibisov, *Russ. Chem. Rev.* **52(1)** (1983) 27.
- [45] A. Smekal, *Naturwiss.* **11** (1923) 873.
- [46] H. A. Kramers, W. Heisenberg, *Z. Physik*, **31** (1925) 681.
- [47] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 507.

- [48] G. R. Landsberg, L. Mandelstam, *Rus. J. Phys. Chem.* **60** (1928) 335
- [49] K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspekten*, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1943)
- [50] J. D. Gaskill *Linear Systems, Fourier Transformations and Optics*, Wiley-Interscience, New York (1978).
- [51] A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, McGraw-Hill, Auckland (1981).
- [52] B. Schiek und H.-J. Siweris, *Rauschen in Hochfrequenzschaltungen*, Hüthig Buch Verlag Heidelberg (1990)
- [53] E. L. Dereniak and D. G. Crowe, *Optical Radiation Detectors*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [54] A. Bluhm, *Elektronisches Rauschen*, B. G. Teubner, Stuttgart (1996)
- [55] W.S. Boyle and G.E. Smith, *Bell Syst. Tech. J.* 49 (1970) 587.
- [56] G.F. Amelio, M.F. Tompsett and G.E. Smith, *Bell Syst. Tech. J.* 49 (1971) 593. (???)
- [57] A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000), 2586-2631
- [58] I. Gregor, *Aufbau eines Transientenspektrometers für den UV, VIS und NIR-Bereich*, Diplomarbeit, Universität Siegen (1997)
- [59] C. Zander, Dissertation, Universität – GH Siegen (1991)
- [60] R. Menzel, *Einfluss der chemischen Struktur auf die Eigenschaften elektronisch angeregter Xanthenfarbstoffe*, Shaker Verlag (1998)
- [61] C. Zander, Privatmitteilung
- [62] J. D. Leonard, Jr., T. L. Gustafson, *J. Mol. Struct.* **379** (1996) 109.

- [63] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 3. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1991)
- [64] M. Heupel, *Fluoreszenzspektroskopie als neue Meßmethode zur höchstempfindlichen Untersuchung transienter Zustände*, Dissertation Universität Siegen (2000).
- [65] I. Gregor, M. Heupel und E. Thiel, *Chem Phys.* **272** (2001) 185.
- [66] H. Naumann und G. Schröder, *Bauelemente der Optik*, 4. Auflage (1983) Carl Hanser Verlag München, Wien.
- [67] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*, McGraw Hill, San Francisco (1908).
- [68] P. Hildebrandt und M. Stockburger, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5935.
- [69] R. B. Andreev, Ya. S. Bobovich, A. V. Bortkevich, V. D. Volosov and M. Ya. Tsenter, *Opt. Spektrosk.* **41** (1976) 782.
- [70] B. S. Neoprent, A. G. Spiro, V. B. Shilov and B. D. Fainberg, *Opt. Spektrosk.* **49** (1980) 606.
- [71] A. V. Baranov and Ya. S. Bobovich, *Opt. Spektrosk.* **52** (1982) 231.
- [72] F. M. Abdel-Kerim and H. A. Shoeb, *Z. phys. Chemie, Leipzig* **251** (1972) 3/4 209
- [73] M. Majoube and M. Henry, *Spectrochimica Acta* **47A** (1991) 1459.
- [74] A. A. Granovsky, [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).
- [75] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, M. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupius and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.
- [76] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724.

- [77] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.
- [78] MOLEKEL 4.1, P. Flückiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Swiss Center for Scientific Computing*, Manno (Switzerland), 2000-2001.
- [79] D. N. Adhikesavalu, D. Mastropaolo, A. Camerman and N. Camerman, *Acta Cryst. C* **57** (2001) 657.
- [80] Q. Zhang, Q. Lin, L. F. Wang, L. J. Mu and X. Y. Huang, *Polish J. Chem.* **74** (2000) 639.
- [81] G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem.* **21** (1933) 410