

Fortgeschrittenenpraktikum

Tom Heinrich Daniela Rolf Guido Falk von Rudorff
Jan Behrends (Tutor)

05. Dezember 2011 (Auswertung), 30. November (Versuch)

1 Optische Messungen an einem Isolatorkristall

Physikalische Grundlagen

Absorptionsspektrometer In diesem Versuch wird ein Zweistrahl-Absorptionsspektrometer verwendet, bei dem das Licht der Xenon-Hochdrucklampe mittels eines Strahlteilers in den Messstrahlengang und den Referenzstrahlengang geteilt wird. Im Referenzstrahlengang befindet sich ein Chopper, der regelmäßig den Strahlengang unterbricht; im Messstrahlengang befindet sich der zu untersuchende Rubin. Durch einen weiteren Strahlteiler werden beide Strahlengänge wieder zusammengeführt und treffen auf einen – hier elektronisch gesteuerten – Monochromator. Die verbleibenden Photonen gelangen auf einen Photomultiplier, dessen Ausgabe mittels eines Oszilloskops visualisiert wird. Dank des Choppers sind die beiden Intensitäten um π phasenverschoben. Von einem nachgeschalteten Filter wird die Spannung aus dem Messaufbau mit einer Rechteckspannung multipliziert, wobei der Chopper synchronisiert wird. Als Ergebnis erhält man von dem Lock-In-Verstärker ein Signal, bei dem eine der beiden Komponenten negativ und die andere positiv ist. Durch einen Tiefpass mittelt sich das analog zur Pulsweitenmodulation aus, sodass nur die Differenz der beiden Intensitäten gemessen wird. Es ist allerdings auch grundsätzlich möglich, nur einen der beiden Strahlengänge zu vermessen. In diesem Fall ist aber – theoretisch – eine Nulllinie mit aufzunehmen und von den Messdaten abzuziehen.

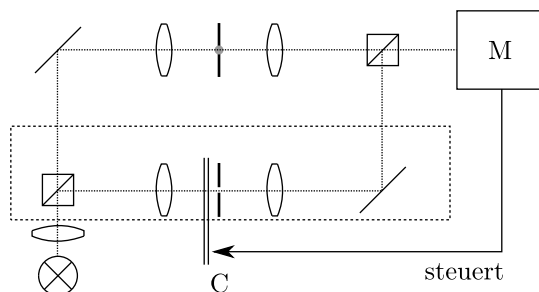


Abb. 1.1: Schema des Versuchsaufbaus mit Messgerät M, Chopper C und zwei Strahlengängen – der Referenzstrahlengang ist gestrichelt eingerahmt

Absorption Auf ein Material einfallende Photonen können absorbiert werden. Dabei nehmen Elektronen die Energie auf und gelangen auf ein höheres Energieniveau um kurz darauf wieder unter Emission mindestens eines Photons mit größerer Wellenlänge als der des einfallenden Photons zurückzufallen. Wieviel der einfallenden Strahlung absorbiert wird hängt von der Materialdicke und vom Absorptionskoeffizienten α ab, der seinerseits wellenlängenabhängig ist. Für die Intensität I nach dem Rubin gilt

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.1)$$

mit der Intensität I_0 vor dem Filter der Dicke d . Das zu erwartende Absorptionsspektrum des Rubins ist in Abb.

(1.2) schematisch wiedergegeben. Es ist erkennbar, dass zwar die Position der Absorptionsmaxima nur gering von der Einfallssache der Strahlung abhängt, jedoch die Intensität davon stark beeinflusst wird. Der Grund dafür liegt in der Anisotropie der hcp-Kristallstruktur des Materials. Die c -Achse steht senkrecht zu den hexagonalen Ebenen im Kristall.

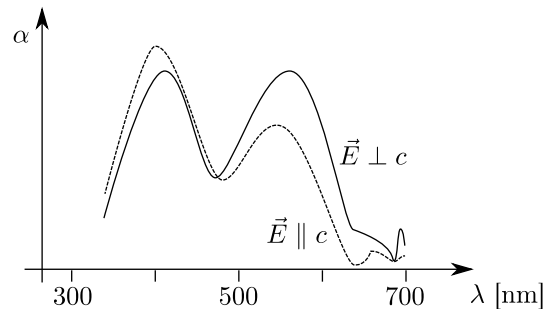


Abb. 1.2: schematisches Absorptionsspektrum von Rubin für unterschiedliche Einfallssachsen; der Absorptionskoeffizient α ist in beliebigen Einheiten logarithmisch aufgetragen; nach [3]

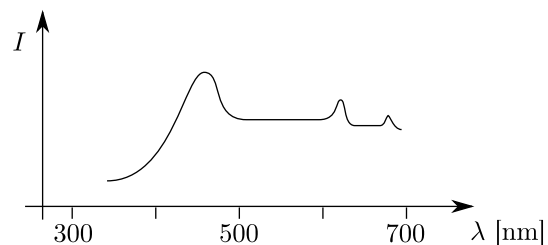


Abb. 1.3: schematisches Emissionsspektrum von Xenon; die Intensität I ist in beliebigen Einheiten aufgetragen; nach [9]

Die in diesem Versuch verwendete Lichtquelle, eine Xenon-Hochdrucklampe erzeugt ein dem Sonnenspektrum ähnliches Licht, dessen hier relevantes Spektrum in Abb. (1.3) schematisch aufgeführt ist. Aufgrund der geringen Schwankungen der relativen Intensitäten über den untersuchten Bereich von 350 bis 700 nm ist diese Lichtquelle besonders geeignet, das Absorptionsspektrum des Rubins zu vermessen. Zur Vergleichsmessung der Wellenlängen eignet sich ein Spektrum, das im Gegensatz zu dem von Xenon schmale Linien aufweist. In diesem Versuch wird dazu eine Quecksilberdampfampe verwendet, deren schematisiertes Spektrum in Abb. (1.4) eingetragen ist. Ist die Wellenlänge der Hauptlinien von Quecksilber aus Tab. (1.1) bekannt, kann bei der späteren Auswertung der Messdaten die Eichung des Monochromators geprüft werden.

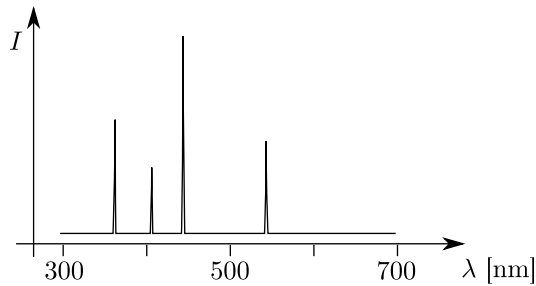


Abb. 1.4: schematisches Emissionsspektrum von Quecksilber; die Intensität I ist in beliebigen Einheiten aufgetragen; nach [4]

| relative Intensität | Wellenlänge [nm] |
|---------------------|------------------|
| 60 | 365,0 |
| 40 | 404,7 |
| 100 | 435,8 |
| 50 | 546,1 |

Tab. 1.1: die wichtigsten Emissionslinien von Quecksilber im relevanten Wellenlängenbereich; die intensivste Linie wurde auf die relative Intensität 100 gesetzt; nach [4]

Auswahlregeln Nicht alle Übergänge zwischen beliebigen Zuständen sind erlaubt. Der Begriff „erlaubt“ ist nicht zu eng zu sehen – verbotene Übergänge können zwar auftreten, sind dann aber deutlich schwächer als die erlaubten. Verbotene Übergänge können v.a. dann beobachtet werden, wenn – wie hier durch das Ligandenfeld – eine äußere Störung erfolgt. Generell gelten die Regeln

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_l = \Delta M_L = 0, \pm 1 \quad (1.2)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta s = \Delta S = 0 \quad (1.3)$$

$$\Delta L = 0 \quad (1.4)$$

Einzige Ausnahme: $\Delta j = 0$ ist nur für $j \neq 0$ erlaubt.

Hundsche Regeln Um den Grundzustand leichter Elemente zu bestimmen, können die HUNDSchen Regeln benutzt werden. Dafür ist zunächst die Elektronenkonfiguration relevant – bei Rubin interessieren die Chromionen, deren Konfiguration $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^3$ lautet. Nach der zweiten HUNDSchen Regel wird der Zustand angenommen, für den der Gesamtspin S maximal wird. Allerdings tragen nach der ersten HUNDSchen Regel nur die drei Elektronen in der $3d$ -Unterschale zum Gesamtspin bei, weil alle anderen Unterschalen gefüllt sind. Damit der Gesamtspin maximal wird, müssen also die Vorzeichen der Quantenzahl m_s für alle drei Elektronen gleich sein. Da nach dem PAULI-Prinzip sich zwei Elektronen in mindestens einer der Quantenzahlen n , l , m_l und m_s unterscheiden müssen, müssen alle Elektronen auch unterschiedliche m_l annehmen, wofür es $\binom{5}{3} = 10$ Möglichkeiten gibt. Nach der dritten HUNDSchen Regel wird gefordert, dass bei mehreren möglichen Konfigurationen diejenige eingenommen wird, bei denen der Gesamtbahndrehimpuls L maximal wird. Das ist für $m_l^{(i)} = -2, -1, 0$

oder $m_l^{(i)} = 0, 1, 2$ der Fall. Damit ist $L = 3$ und $S = \frac{3}{2}$. Die vierte HUNDSche Regel legt nun die Quantenzahl J fest, die theoretisch Werte zwischen $|L - S|$ und $|L + S|$ annehmen kann: ist die Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann nimmt der Grundzustand das minimale J an, andernfalls das maximale. Hier gilt also $J = \frac{3}{2}$. Dieser Wert ist jedoch im Ligandenfeld vorsichtig zu betrachten, da die LS-Kopplung durch das Feld aufgehoben wird. Damit ist der Grundzustand ${}^4F_{3/2}$ gefunden.

Ligandenfeldtheorie Um u.a. die optischen Eigenschaften des Rubins erklären zu können, wird die Ligandenfeldtheorie herangezogen, die den Einfluss des Ligandenfeldes auf die Elektronen des zentralen Ions beschreibt. Liganden sind dabei die in einem Festkörper benachbarten Atome. Bei Rubin handelt es sich um Korund Al_2O_3 mit einer geringen Verunreinigung von einigen Prozent durch Cr^{3+} -Ionen, die die Gitterplätze der Aluminiumionen einnehmen.

Eine d -Unterschale besteht zunächst aus fünf Orbitalen für $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Läge ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld an, so würden die Energieniveaus wie in Abb. (1.6) gemeinsam um etwa 20 bis 40 Elektronenvolt angehoben[8] werden. Erst durch das im Rubin auftretende oktaederförmige Feld, das durch die Oktaederlücke der Kristallstruktur entsteht, werden die Niveaus aufgespalten. Für den bei Rubin vorliegenden d^3 -Fall ergeben sich die Zustände in Tab. (1.2). Dabei gibt Dq die \rightarrow Kristallfeldstärke an. Die Abstände der Energieniveaus ergeben sich nach dem \rightarrow Schwerpunktsatz. Dabei wird durch Verbreiterung wegen des äußeren Drucks aus dem ${}^4T_{2g}$ -Zustand das U-Band und aus dem ${}^4T_{1g}$ -Zustand das Y-Band.

| Zustand | Verschiebung | Elektronenkonfiguration |
|--------------|--------------|-------------------------|
| ${}^4A_{2g}$ | $-12Dq$ | t_{2g}^3 |
| ${}^4T_{2g}$ | $-2Dq$ | $t_{2g}^2 e_g^1$ |
| ${}^4T_{1g}$ | $6Dq$ | $t_{2g}^2 e_g^1$ |

Tab. 1.2: mögliche Zustände für drei Elektronen in der d -Schale; nach [8]

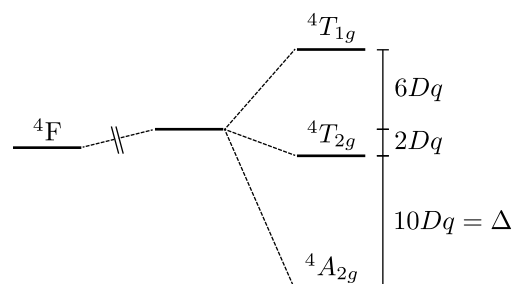


Abb. 1.5: Termschema der d^3 -Konfiguration bei einem isolierten Ion (links), einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld (Mitte) und der Aufspaltung im oktaederförmigen Ligandenfeld (rechts)

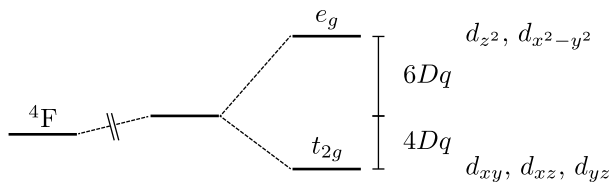


Abb. 1.6: Energieniveaus der d -Orbitale bei einem isolierten Ion (links), einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld (Mitte) und der Aufspaltung im oktaederförmigen Ligandenfeld (rechts)

Dass die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ wie in Abb. (1.6) ein höheres Energieniveau annehmen als die verbleibenden drei ist anschaulich nachvollziehbar, wenn man sich die Nähe der Orbitale zu den Liganden ansieht. Die ersten beiden Orbitale weisen direkt auf die Liganden, während die anderen genau in die Zwischenräume zeigen.

Schwerpunktsatz Nach dieser Regel ändert sich der energetische Schwerpunkt der Orbitale aus der d -Schale beim Übergang vom kugelsymmetrischen zum oktaederförmigen Ligandenfeld nicht. Nach Abb. (1.6) gibt es drei Orbitale mit je maximal zwei Elektronen auf dem niedrigeren Niveau und zwei Orbitale mit insgesamt höchstens vier Elektronen im höheren Energieniveau. Daher muss das Verhältnis der Abstände 6:4 sein – wie eingezeichnet. Analog ergeben sich die Abstände in Abb. (1.5). Ist also jeder der n möglichen Zustände für ein Elektron um Δ_i verschoben, so gilt

$$0 = \sum_{i=0}^n \Delta_i \quad (1.5)$$

Analog wird auch der Schwerpunkt λ' der U- und Y-Banden ausgehend von den gemessenen n Stützdaten α_i an der Stelle λ_i bestimmt

$$\lambda' = \frac{\sum_{i=0}^n \alpha_i \lambda_i}{\sum_{i=0}^n \alpha_i} \quad (1.6)$$

Kristallfeldstärke Die im \rightarrow TANABE-SUGANO-Diagramm aufgetragene Aufspaltung hängt von der Kristallfeldstärke $\Delta = 10Dq$ ab, die den Einfluss der Ligandenfelds auf die Elektronen beschreibt. Δ hat typischerweise einen Wert von einem bis vier Elektronenvolt[8], sodass die Übergänge zwischen den Energieniveaus mit 310 bis 1240 nm teilweise im optischen Bereich liegen.

Spin-Bahn-Kopplung Bei der „Methode des starken Feldes“ wird angenommen, dass das Ligandenfeld so stark ist, dass die LS-Kopplung der Elektronen aufgehoben wird. Analog arbeitet die „Methode des schwachen Feldes“, bei der das Feld zu schwach ist. Letztere ergibt die Aufspaltung der Energieniveaus aus Tab. (1.2).

Tanabe-Sugano-Diagramm Den Einfluss des Ligandenfelds auf die Energieniveaus und die damit verbundene Aufspaltung derselben wird im TANABE-SUGANO-Diagramm dargestellt. Üblicherweise wird die Energie

der Niveaus über der \rightarrow Kristallfeldstärke aufgetragen – beides in Einheiten des \rightarrow RACAH-Parameters B . Das Diagramm für die hier relevante Besetzung – drei Elektronen in der d -Unterschale – ist in Abb. (1.7) wiedergegeben, wobei als Nullpunkt die Energie des Grundzustandes 4A_2 verwendet wird. Aus diesem Grund ist das auch der einzige Zustand, dessen Energieniveau im Diagramm sich nicht in Abhängigkeit von Dq ändert – in der Realität ist der Wert nach Abb. (1.5) sehr wohl von Dq abhängig.

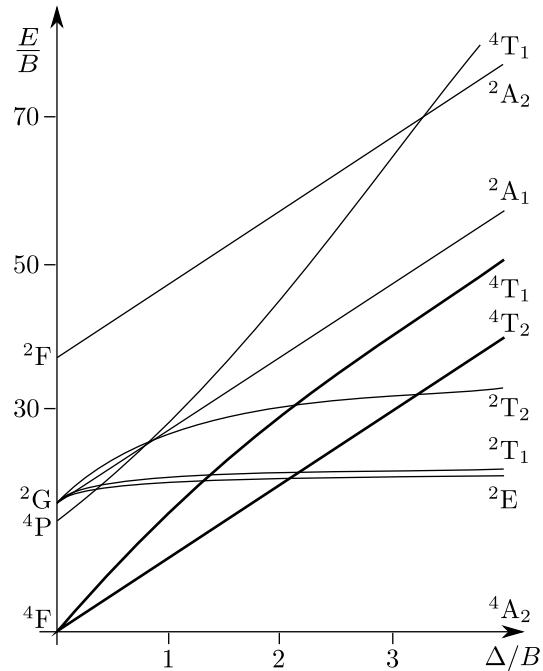


Abb. 1.7: TANABE-SUGANO-Diagramm für eine mit drei Elektronen besetzte d -Unterschale; die in dieser Auswertung relevanten Kurven sind hervorgehoben; nach [6]

Mulliken-Symbole Die im Rahmen der Gruppentheorie von MULLIKEN eingeführten Symbole werden auch verwendet, um die Entartung eines Zustandes zu beschreiben. Dabei werden von einer ein-, zwei-, dreifachen Entartung ausgehend die Buchstaben A, E und T verwendet. Großbuchstaben sind bei Mehrelektronensystemen üblich, Kleinbuchstaben bezeichnen Eielektronensysteme. Eine Zahl als Index wird verwendet, um unterschiedliche Zustände gleicher Entartung auseinanderzuhalten, ein g oder u als Index steht für eine gerade oder ungerade Wellenfunktion. Eine vorangestellter Index oben bezeichnet die Multiplizität $2S + 1$.

Racah-Parameter Nach RACAH kann die Wechselwirkung durch Abstoßen innerhalb von Mehrelektronensystemen durch drei Parameter beschrieben werden. Der hier verwendete Parameter B hat den Wert von etwa 0,1 Elektronenvolt.

Durchführung

Zunächst wurde das Absorptionsspektrometer nach Abb. (1.1) aufgebaut und die beiden Irisblenden abgeglichen. Da die Intensität des Messstrahlengangs deutlich geringer als die des Referenzstrahlengangs war, wurde die Irisblende im Messstrahlengang weitestgehend geschlossen, während die Blende im Referenzstrahlengang weit geöffnet war. Der Abgleich der beiden Intensitäten erfolgte über das Oszilloskop. Da der Chopper die beiden Strahlengänge mit einer Frequenz von etwa 90 Hz genau abwechselnd unterbrach, ergab sich nach der Kalibrierung das in Abb. (1.8) mit E bezeichnete Muster. Die Spitzen darin sind dadurch zu erklären, dass die Flanken der Spannungskurven für die beiden Strahlengänge anders als in Abb. (1.8) nicht gleich steil sind, was auf den unterschiedlichen Strahldurchmesser der beiden Strahlengänge beim Chopper zurückzuführen ist. Da die Spitzen jedoch verhältnismäßig klein im Vergleich zur Kurve eines Strahlengangs – R' in o.a. Abbildung – ausfallen und die Formen dazu näherungsweise symmetrisch einen Fehler mit unterschiedlichen Vorzeichen einbringen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Unregelmäßigkeiten bei der Messung hinter dem Tiefpass einen vernachlässigbaren Einfluss haben.

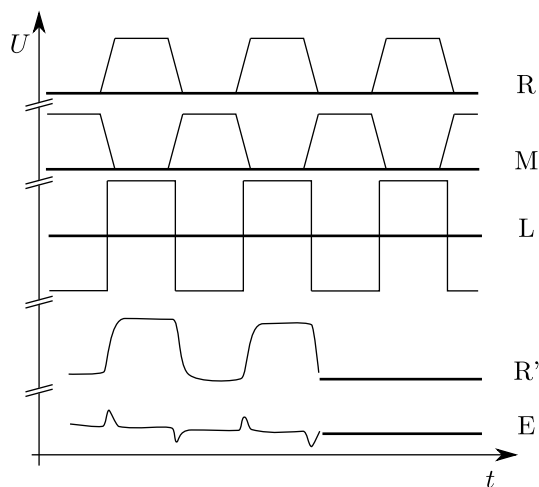


Abb. 1.8: theoretische Kurvenverläufe des Referenzstrahlengangs R, des Messstrahlengangs M, der Rechteckspannung des Lock-In-Verstärkers L und vektorisierte Messkurven des Referenzstrahlengangs R' und der Eingangsspannungen mit der Rechteckspannung multipliziert E; die dicke Linie markiert jeweils das Null-Niveau

Bei den Aufnahmen im Oszilloskop ist aufgefallen, dass die Kurven in den Intervallen, in denen der Chopper den Strahlengang unterbrochen hat, deutlich unruhiger waren, als die Linien, die bei einfallender Strahlung entstanden sind. Daher ist zu vermuten, dass der Sensor ohne einfallende Strahlung recht rauschanfällig ist, sodass die leicht unruhigen Linien nach der Kalibrierung der beiden Intensitäten normal erscheinen. Bei der Vektorisierung der Fotos vom Oszilloskop ist diese Struktur nicht berücksichtigt worden. Während der Kalibrierung

der beiden Intensitäten war der Monochromator auf 700 nm eingestellt.

Um die Phase des Lock-In-Verstärkers korrekt zu justieren, wurde dieser zunächst so eingestellt, dass er bei zwei geöffneten Strahlengängen eine möglichst geringe durchschnittliche Spannung misst. Das erfolgte bei einer Empfindlichkeit von 5 mV. Eine empfindlichere Einstellung war nicht nutzbar, weil die Spannung dann zu stark variierte, als dass zuverlässig das Optimum gefunden werden könnte. Vermutlich sind auch diese Schwankungen auf das o.a. Rauschen zurückzuführen. Auf diese Art wurde eine – auf einen willkürlich gesetzten Nullpunkt bezogene – Phase von $112,3^\circ$ eingestellt. Um diesen Wert weiter zu verbessern, wurde der Referenzstrahlengang abgedeckt und die Spannung wiederum minimiert. Danach wurde der Referenzstrahlengang wieder geöffnet und die Phase um 90° verschoben, um sie korrekt auszurichten. Auf diese Weise wurde die Einstellung auf eine Phase von $108,2^\circ$ geändert und bis auf nachstehend noch erwähnte Phasensprünge von 180° für den Rest des Versuchs beibehalten.

Vorversuch I

Um einen Fehler für die Messdaten angeben zu können, wurde die Einstellung des Monochromators bei 700 nm während einer kurzen Messreihe nicht geändert. Da die Bedingungen konstant waren, müsste auch der Messwert konstant bleiben.

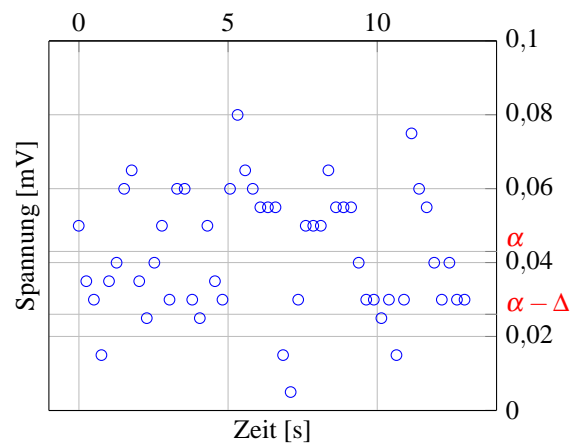


Abb. 1.9: Messergebnisse Vorversuch I mit Mittelwert α und Standardabweichung Δ

Der Mittelwert α und die Standardabweichung Δ errechnen sich zu

$$\alpha = 0,043 \text{ mV} \quad \Delta = 0,017 \text{ mV}$$

In der weiteren Auswertung ist die Standardabweichung dieser Messdaten als Fehler der weiteren aufgenommenen Daten angenommen worden. Diese Annahme scheint plausibel, da Δ etwa viermal so groß ist wie die in Abb. (1.9) deutlich erkennbaren Diskretisierungsschritte des AD-Wandlers.

Vorversuch II

Hier wurde die größtmögliche Empfindlichkeit gesucht, bei der noch keine Sättigung auftritt. Mit einer Empfindlichkeit von 20 mV wurde ein Messdurchlauf durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abb. (1.10) aufgeführt sind. Wie klar zu erkennen ist, musste die Empfindlichkeit reduziert werden – die Messdaten in der weiteren Auswertung sind mit einer Einstellung von 50 mV aufgenommen worden. Der Sprung im Diagramm bei der Markierung S entstand dadurch, dass am Lock-In-Verstärker während der laufenden Messung die Einstellung für die Messempfindlichkeit geändert wurde.

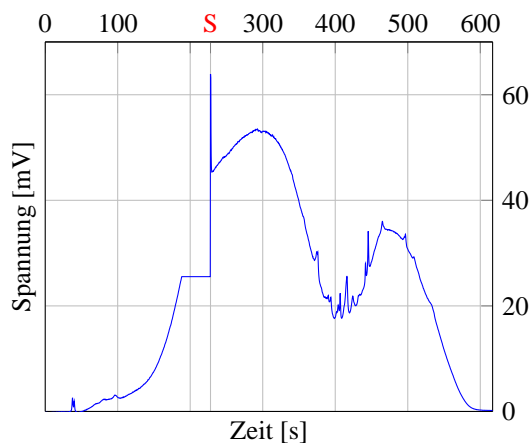


Abb. 1.10: Messergebnisse Vorversuch II

Die Fehlerrechnung erfolgt – falls nicht anders angegeben – nach der GAUSSSchen Fehlerfortpflanzung. Ausnahmen davon sind besonders gekennzeichnet. Wegen der hohen Anzahl an Messpunkten ist in dieser wie auch in den folgenden Abbildungen darauf verzichtet worden, einzelne Punkte einzuzichnen, sondern die Messpunkte wurden miteinander verbunden. Das ist nicht als Interpolation sondern nur als Maßnahme zur besseren Übersicht anzusehen. Die Fehlerbalken wurden bei der Wiedergabe der Messwerte ebenfalls nicht dargestellt, zumal der relative Fehler δU_m für eine mittlere Spannung von $U_m = 30$ mV nur

$$\delta U_m = \frac{\Delta}{U_m} \simeq 5,7 \cdot 10^{-4}$$

beträgt und somit nicht erkennbar wäre.

Umrechnung Zeit in Wellenlänge

Zur weiteren Auswertung muss die gemessene Zeit nach Beginn der Datenaufnahme der jeweiligen Messreihe noch in eine Wellenlänge umgerechnet werden. Dabei wird angenommen, dass der Motor des Monochromators den Wellenlängenbereich mit konstanter Geschwindigkeit abfährt. Laut Monochromatoreinstellung sollte das mit 0,6 nm/s erfolgen. Die Wellenlänge zu Beginn und Ende der Datenaufnahme wurde bei den Versuchen von einer Analoganzeige am Monochromator abgelesen, wohingegen die Zeit von einem an den Lock-In-Verstärker angeschlossenen Computer aufgenommen wurde. Der Ab-

lesefehler der Wellenlänge wird auf einen halben Nanometer geschätzt. Im Rahmen der Versuchsdurchführung musste das Einschalten des Monochromatormotors mit der Messdatenaufnahme des Computers manuell synchronisiert werden, was einen systematischen Fehler einführt. Da der Messfehler eines Computers in Bezug auf kurze Zeitspannen deutlich kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit der beteiligten Personen ist, wurde der Fehler der Zeitangaben zu $\Delta t = 0,3$ Sekunden geschätzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich dabei nur um eine Variation des Anfangs- und Endpunktes handelt, die Zeitangaben dazwischen aber nur von Rundungsfehlern bei der Verarbeitung im Computer beeinflusst werden. Später hat sich jedoch gezeigt, dass die Zeiterfassung durch den Rechner noch verbesserungsfähig ist – siehe Abb. (1.20).

| Bereich [nm] | Zeit [s] | v' [pm/s] |
|--------------|----------|---------------|
| 350 → 728 | 631,39 | (598,7 ± 1,2) |
| 720 → 350 | 616,42 | (600,2 ± 1,2) |
| 350 → 720 | 616,97 | (599,7 ± 1,2) |
| 720 → 350 | 616,81 | (599,9 ± 1,2) |
| 350 → 720 | 618,85 | (597,9 ± 1,2) |
| 720 → 350 | 617,63 | (599,1 ± 1,2) |
| 650 → 720 | 116,87 | (599,0 ± 6,4) |
| 720 → 650 | 116,64 | (600,1 ± 6,4) |

Tab. 1.3: Wellenlängenbereiche der einzelnen Messreihen und die Geschwindigkeit v' des Monochromators; der Zeitfehler beträgt konstant 0,42 s

Alle so bestimmten Werte für die Geschwindigkeit sind statistisch gleich und entsprechen darüber hinaus den Geräteangaben. Da alle Werte über die gleiche Methode bestimmt wurden, ist eine gewichtete Mittelwertbildung zulässig. Damit bestimmt sich die Geschwindigkeit zu

$$v = (0,5992 \pm 0,0096) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$$

Damit gilt die Umrechnungsformel von der Zeit seit Messbeginn t und dem Anfangswert λ'

$$\lambda = vt + \lambda' \quad (1.7)$$

Mit dem o.a. Fehler ergibt sich

$$\Delta\lambda = \sqrt{(vt)^2(\delta t^2 + \delta v^2) + (\Delta\lambda')^2} \quad (1.8)$$

Differenzspektrum

Hier sollte wie o.a. mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers das Differenzspektrum aufgenommen werden – also der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Strahlengängen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Theoretisch hat das den Vorteil, dass nicht die Daten aus zwei separaten Messungen nachträglich zusammengeführt werden müssen, allerdings lässt sich das Ergebnis nur mit einer Näherung auswerten. Dabei wird die Exponentialfunktion aus Glg. (1.1) durch die TAYLOR-Reihe

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (1.9)$$

bis zum Term erster Ordnung für kleine αd genähert. Damit folgt

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \simeq I_0(1 - \alpha d) \Leftrightarrow \alpha = \frac{I - I_0}{d I_0} \quad (1.10)$$

Die wesentliche Aussage dabei ist

$$\alpha \propto I - I_0 \quad (1.11)$$

da α hier sowieso in beliebigen Einheiten gemessen wird.

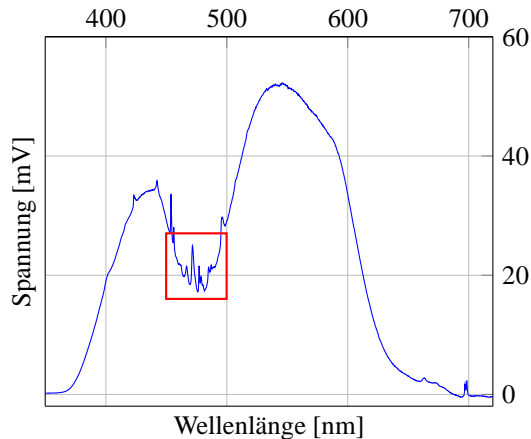


Abb. 1.11: Messergebnisse Differenzspektrum; der Kasten markiert den in Abb. (1.12) vergrößerten Ausschnitt

Um die Präzision der Messwerte einschätzen zu können, wurde der Messbereich zweimal – in unterschiedliche Richtungen – durchfahren. Ein Ausschnitt aus Abb. (1.11) mit den Daten aus beiden Messreihen ist in Abb. (1.12) eingetragen.

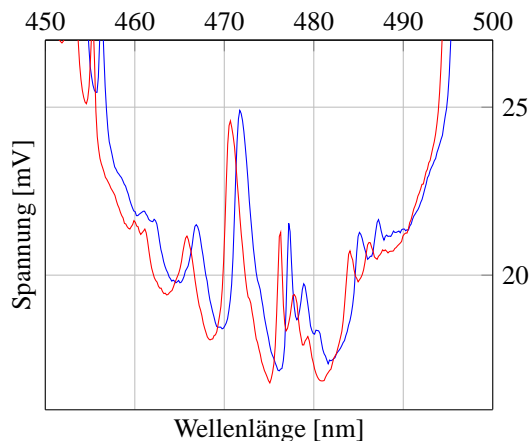


Abb. 1.12: Qualität der Messergebnisse beim Differenzspektrum: erste Messreihe (blau) und zweite (rot)

Der Fehler für die Wellenlänge in der Mitte des Wertebereichs bei 475 nm aus Abb. (1.12) berechnet sich nach Glg. (1.8) zu

$$\Delta\lambda_{475} \simeq 2,2 \text{ nm}$$

Für den äußersten Rand des Messbereichs bei 720 nm lautet der Wert

$$\Delta\lambda_{720} \simeq 6,0 \text{ nm}$$

Da die meisten Messergebnisse recht nah an 450 nm liegen, wird im weiteren $\Delta\lambda = \Delta\lambda_{450}$ angenommen. Dieser Fehler ist etwas größer als die Verschiebung der beiden Graphen in den Diagrammen, sodass die Messungen als hinreichend präzise bezeichnet werden können – zumindest in Bezug auf die Wellenlängensteuerung. Anders sieht das bei der Spannung aus – der Abstand von etwa 0,5 mV ist deutlich größer als die zuvor bestimmte Standardabweichung Δ , allerdings über den Kurvenverlauf in etwa konstant und mit einem relativen Fehler von etwa 2,5% auch nicht vernachlässigbar. Es ist zu vermuten, dass die Xenon-Hochdrucklampe noch nicht völlig stabil gearbeitet hat und zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung noch kleinere Intensitätsschwankungen aufwies. Allerdings ist es die zweite Messung, die niedrigere Werte ergeben hat, sodass die Zeitspanne vor der Datenaufnahme wohl ausgereicht hat, um die Lampe die Betriebsbedingungen weitgehend erreichen zu lassen.

Xenon-Spektrum

Auf die gleiche Art und Weise wurde das Xenon-Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. (1.13) eingezeichnet.

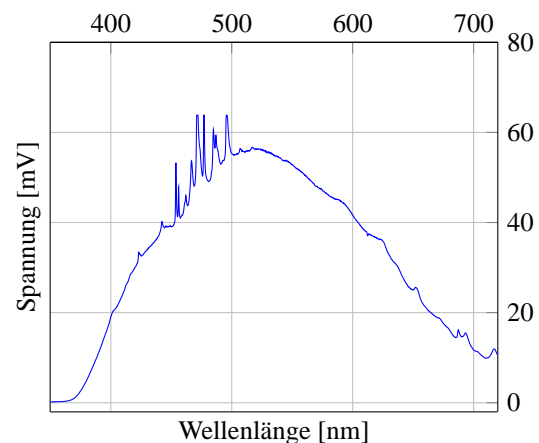


Abb. 1.13: Messergebnisse Xenon-Spektrum

Da die Vergleichsdaten aus dem zweiten Messdurchlauf sogar noch etwas präziser mit den ersten Messdaten übereinstimmen, als dies noch bei dem Differenzspektrum der Fall war, wird hier auf eine Wiedergabe verzichtet. Die leichte Verschiebung der Messdaten um eine geringe Wellenlängendifferenz tritt hier jedoch auch auf – allerdings weiterhin im Rahmen des oben errechneten Messfehlers. Die hohe Übereinstimmung der Messdaten lässt darauf schließen, dass die Xenon-Lampe hier – im Gegensatz zu der Messung des Differenzspektrums – stabil arbeitete.

Rubin-Spektrum

Bevor das Spektrum des hier verwendeten Rubins aufgenommen werden konnte, musste die Lock-In-Phaseneinstellung um 180° verschoben werden. Wie aus

Abb. (1.8) hervorgeht, wären die Messwerte sonst mit invertiertem Vorzeichen aufgenommen worden. Das hat auf die Qualität der Ergebnisse keinen Einfluss, erhöht aber die Vergleichbarkeit der Daten, da dann nicht ein möglicherweise verschobenes Nullniveau berücksichtigt werden muss.

Im ersten Durchlauf, dessen Ergebnisse in Abb. 1.14 aufgetragen sind, ist die Empfindlichkeit der vorherigen Messungen beibehalten worden.

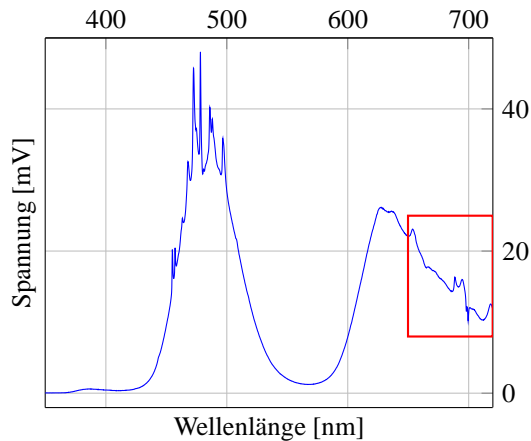


Abb. 1.14: Messergebnisse Rubin-Spektrum mit einer Empfindlichkeit von 50 mV; der Kasten markiert den nachgemessenen und in Abb. (1.15) berücksichtigten Ausschnitt

Im zweiten Durchlauf wurde die Empfindlichkeit erhöht und der Messbereich eingeschränkt. Die Daten sind in Abb. (1.15) visualisiert. Deutlich zu erkennen ist der Laserübergang bei 694 nm. Auch wird hier deutlich, dass die vom Tutor vorgeschlagene Kalibrierung der beiden Strahlengänge bei 700 nm günstiger ist als die im Skript vorgesehene bei 670 nm.

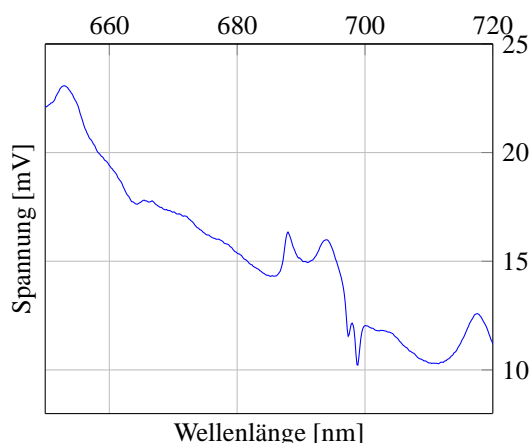


Abb. 1.15: Messergebnisse Rubin-Spektrum mit einer Empfindlichkeit von 20 mV

Basislinie

Für die Aufnahme der Basislinie, also der Linie, die beschreibt, wie sehr die beiden Strahlengänge sich bei ver-

schiedenen Wellenlängen in der Intensität unterscheiden, wurde der Rubin durch eine Lochblende ersetzt, die den gleichen Durchmesser wie die Lochblende im Referenzstrahlengang hatte. Die Empfindlichkeit wurde wieder auf den alten Wert von 50 mV zurückgestellt. Weil zwischen der Öffnung der Irisblende im Referenzstrahlengang verändert wurde, muss beachtet werden, dass diese Basislinie geringfügig von der abweicht, die den obigen Messungen zugrundeliegt. Allerdings konnte aufgrund einer Markierung die Irisblende wieder auf die vorher verwendete Öffnungsgröße eingestellt werden. Die Messdaten sind in Abb. (1.16) eingezeichnet. Es ist gut zu erkennen, dass für die Kalibrierung der beiden Intensitäten der Monochromator wieder auf 700 nm eingestellt war.

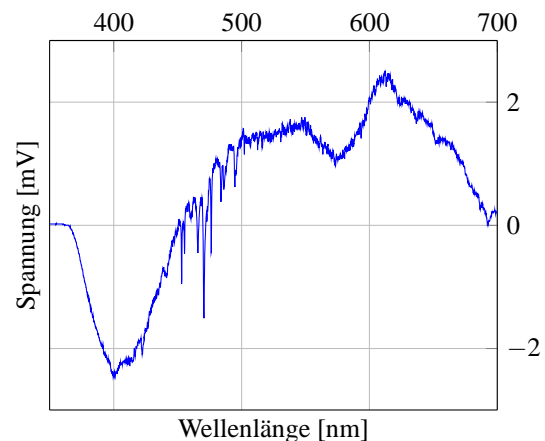


Abb. 1.16: Messergebnisse Basislinie mit einer Empfindlichkeit von 50 mV; der Durchschnittswert ist zu nahe bei Null, als dass er eingezeichnet erkennbar wäre

Zur Interpretation der Daten muss berücksichtigt werden, dass ein negativer Ausschlag der Basislinie bedeutet, dass der Messstrahlengang stärker war und dass ein positiver Ausschlag anzeigt, dass der Referenzstrahlengang bevorzugt wurde. Da die Lichtquelle bei dieser Messung die gleiche war und zeitliche Schwankungen aufgrund der gleichzeitigen Messung beider Strahlengänge keinen Einfluss haben können, handelt es sich um einen systematischen Fehler, der vermutlich auf den optischen Aufbau zurückzuführen ist. Der Mittelwert über das gesamte Spektrum beträgt

$$\bar{\varnothing} = (0,0005 \pm 0,0013) \text{ mV}$$

damit scheint die Kalibrierung der beiden Strahlengänge gut funktioniert zu haben, da dieser Wert statistisch mit dem Idealwert Null identisch ist. Wenn jedoch einer der beiden Strahlengänge wellenlängenabhängig bevorzugt wird, ist das Differenzspektrum nur unter Vorbehalt nutzbar. Dieser Effekt kann auch aufgrund des Messaufbaus nicht quantitativ berücksichtigt werden, sondern nur qualitative Aussagen liefern. Die gemessene Spannung ist proportional zur Intensität, also lässt sich wegen des Choppers eine Verschiebung der Basislinie von der Nulllinie um ΔU nur als absoluter Fehler ansehen, aber zur Korrektur der gemessenen Intensitäten wäre der relative

Fehler nötig. Da keine der beiden Spannungen betragsmäßig erfasst wurde, kann nur geschlossen werden, dass der linke Peak des Differenzspektrums höher und der rechte niedriger ausfallen müsste, was sich auch mit den theoretischen Vorgaben aus Abb. (1.2) und dem errechneten Differenzspektrum in Abb. (1.21) deckt.

Quecksilber-Spektrum

Die letzten Messdaten wurden mit einem stark veränderten Versuchsaufbau aufgenommen. Die Teilung des Strahlengangs wurde ignoriert und die Quecksilberdampfampe direkt vor dem Monochromator platziert. Auch der AD-Wandler, der die Messdaten an den Computer übermittelte, wurde ausgetauscht, sodass der Messbereich bis hin zu 10 V ausgedehnt werden konnte. Zunächst wurde eine Kalibrierungsmessung mit der Wandlereinstellung „einfach skaliert“ erfasst, die in Abb. (1.17) aufgezeichnet ist. Da dabei die Geschwindigkeit des Monochromators erhöht wurde, ist hier wieder die Zeit statt der Wellenlänge aufgetragen.

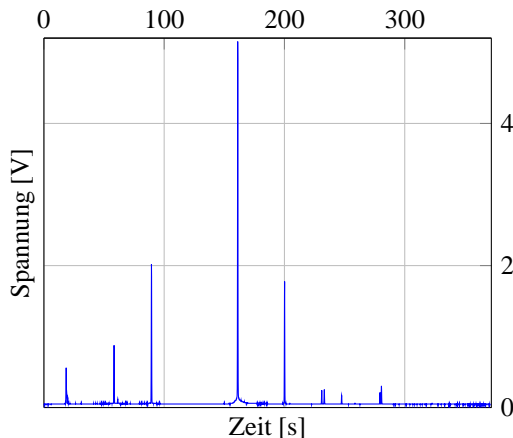


Abb. 1.17: Messergebnisse Kalibrierungsmessung Quecksilber

| Zeit [s] | λ_e [nm] | λ_l [nm] | $\lambda_e - \lambda_l$ [nm] |
|----------|------------------|------------------|------------------------------|
| 467,18 | 630 | – | – |
| 465,20 | 629 | – | – |
| 411,95 | 597 | – | – |
| 387,87 | 582 | 579 | 3 |
| 384,32 | 580 | 577 | 3 |
| 332,94 | 550 | 546 | 4 |
| 268,45 | 511 | – | – |
| 148,32 | 439 | 436 | 3 |
| 101,64 | 411 | – | – |
| 96,37 | 408 | 405 | 3 |
| 30,50 | 368 | 365 | 3 |

Tab. 1.4: Peaks des Quecksilber-Spektrums mit der gemessenen Zeit, der errechneten Wellenlänge λ_e , der theoretischen Wellenlänge λ_l und deren Differenz; der Zeitfehler beträgt konstant 0,42 s; der Wellenlängenfehler etwa 2 nm

Das Referenzspektrum von Quecksilber, das zur Überprüfung der Monochromatoreinstellung genutzt werden kann und mit der Wandlereinstellung „zweifach skaliert“ aufgenommen wurde, ist in Abb. (1.18) eingezeichnet. Die darin ablesbaren Peaks sind in Tab. (1.4) aufgelistet.

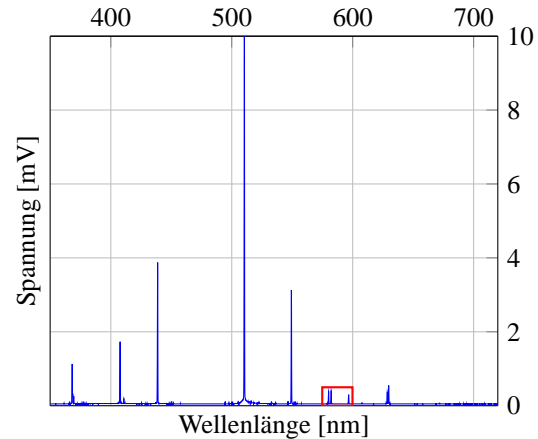


Abb. 1.18: Messergebnisse Quecksilber; der Kasten markiert den in Abb. (1.18) vergrößerten Ausschnitt

Aus diesen Daten sind drei wichtige Punkte erkennbar: dass die Verschiebung nach obiger Abschätzung in etwa im Rahmen des Fehlers von 2,2 nm liegt, dass die Verschiebung der Messdaten über weite Teile des Messbereichs fast konstant ist und somit der Monochromator den Messbereich linear zu durchfahren scheint und dass auch Linien zu beobachten waren, die nach Literaturangaben [10] gar nicht auftreten sollten. Das gilt insbesondere für den größten Peak bei etwa 511 nm. Korrigiert man diesen Wert um die Verschiebung des Spektrums, so ergibt sich mit 508 nm die doppelte Wellenlänge der stärksten Quecksilberlinie, die im UV-Bereich liegt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass diese Linie genauso wie die anderen aus dem aufgenommenen Spektrum vom durch Leuchtstoffröhren erzeugten Umgebungslicht stammen – ein Effekt der nur bei dieser Messreihe, bei der kein Chopper verwendet wurde, auftreten kann. Die Leuchtstoffröhren verwenden zwar ebenfalls Quecksilber, nutzen jedoch eine Beschichtung, die durch Fluoreszenz die Quecksilberstrahlung in langwelligere, dafür aber sichtbare Strahlung umwandelt. Bei der weiteren Auswertung wurden alle *errechneten* Werte um die bei dieser Messung bestimmten 3 nm verschoben; die zuvor aufgelisteten Daten der anderen Messungen sind jedoch ohne diese Korrektur dargestellt.

Um auch hier die Qualität der Messdaten beurteilen zu können, wurde eine zweite Messreihe aufgenommen. Ein Ausschnitt der Daten an einer markanten Stelle ist in Abb. (1.19) visualisiert. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Abweichungen deutlich kleiner als der Umrechnungsfehler von Zeit zu Wellenlänge ist und sich die Spannungsfehler in der Größenordnung der Digitalisierungsschritte des AD-Wandlers bewegen.

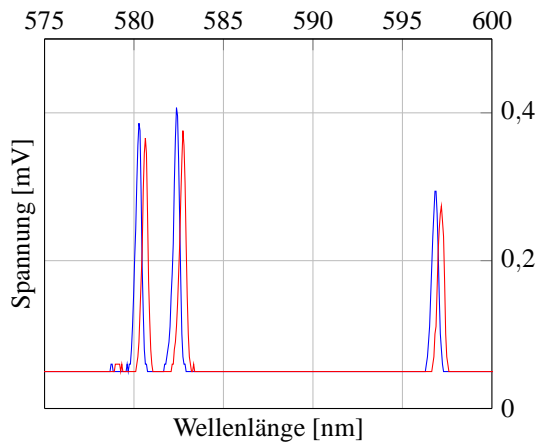


Abb. 1.19: Qualität der Messergebnisse beim Quecksilber-Spektrum

Auswertung

Absorptionsspektrum

Generell gibt es zwei Möglichkeiten, das Absorptionsspektrum zu bestimmen. Zum Einen kann die Differenz $I - I_0$ aus dem Differenzspektrum und Glg. (1.10) genutzt werden. Der Vorteil dabei ist, dass die beiden Messwerte I und I_0 – genau genommen sind es Spannungen statt Intensitäten – gleichzeitig bestimmt werden und somit kein weiterer systematischer Fehler aus der Zusammenführung zweier Messreihen entsteht. Der Nachteil ist jedoch, dass I_0 bekannt sein muss, um α zu bestimmen. Bei der Herleitung von Glg. (1.10) wurde nämlich angenommen, dass αd klein ist – eine Annahme, die erst noch von Daten unterstützt werden muss. Andernfalls könnte es zu besseren Ergebnissen führen, die systematischen Fehler aus der Kombination zweier Messreihen zu akzeptieren. Um die beiden Methoden gegeneinander abwägen zu können, werden beide Wege beschritten.

Um den Absorptionskoeffizienten α zu bestimmen, müssen die beiden Spektren für Xenon, aus dem der Wert I_0 bestimmt wird, und das für Rubin, das I ergibt, zusammengeführt werden. Dabei ergibt sich das Problem, dass die vom Computer aufgenommenen Zeitspannen zwischen den Messwerten nicht gleich sind, sondern sich stark verändern. Um ohne aufwändige Interpolation auszukommen, wurde je ein Messwert aus beiden Messreihen kombiniert – und zwar derart, dass sich der Fehler durch den zeitlichen Abstand der beiden Messpunkte zu Null mittelt. Dazu musste ein Messwert aus der Xenon-Messreihe weggelassen werden. Die Stelle ist in Abb. (1.20) markiert. Die kumulierte Zeitfehler beträgt somit nur 0,116 s statt 405,081 s.

Glg. (1.10) kann nun umgestellt werden zu

$$\alpha = -\frac{\ln(I) - \ln(I_0)}{d} \quad (1.12)$$

Die Dicke d des Rubins beträgt laut Versuchsskript

$$d \simeq 2 \text{ mm}$$

Da keine Fehlerangabe für d vorliegt, wird bei der Auswertung α zunächst in beliebigen Einheiten ermittelt, und nur zur Abschätzung des Fehlers durch die Näherung der Wert für d tatsächlich genutzt. Das auf diese Weise erhaltene errechnete Differenzspektrum ist in Abb. (1.21) eingetragen. Dabei ist die Wellenlänge als Mittelwert der beiden Wellenlängen der Messwerte ermittelt worden. Im Vergleich mit Abb. (1.2) wird deutlich, dass der Rubin eher parallel zur Kristallachse c ausgerichtet verwendet wurde.

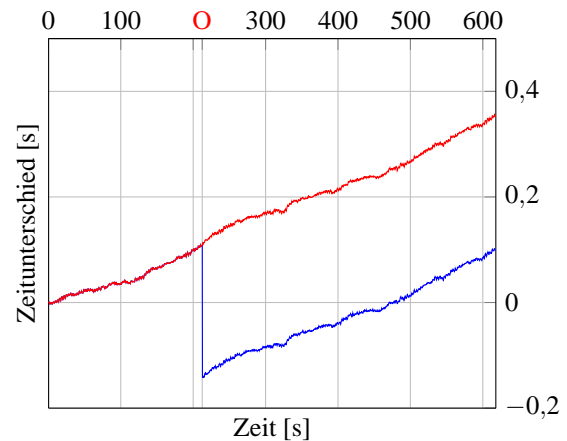


Abb. 1.20: Zeitunterschied zwischen zwei kombinierten Messpunkten während des Messverlaufs mit (blau) und ohne (rot) Korrektur; bei O wurde ein Messwert der Xenon-Reihe ausgelassen

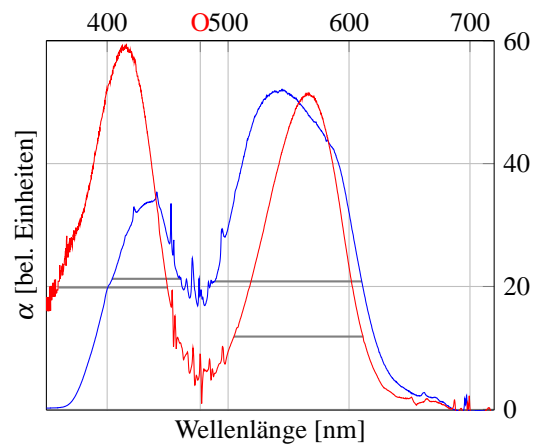


Abb. 1.21: Vergleich der beiden Differenzspektren (rot ist das skalierte berechnete Spektrum); die grauen Balken geben den Bereich an, der für die Ermittlung der Absorptionsbanden berücksichtigt wurde

Für das Differenzspektrum gilt

$$\alpha \propto I - I_0 \quad (1.13)$$

wobei $I - I_0$ gerade durch die Spannungen im Differenzspektrum Abb. (1.11) bestimmt wurde. Diese Kurve ist zur besseren Vergleichbarkeit auch in Abb. (1.21) eingezeichnet. Eine Korrektur der errechneten Kurve um die

Basislinie ist allerdings nicht möglich: zwar liegen die absoluten Intensitäten vor, aber die Daten für die Basislinie wurden mit anderen Blendeneinstellungen aufgenommen, sodass auch diese Datensätze nicht verknüpft werden können. In der weiteren Auswertung werden noch beide Datensätze berücksichtigt – obige Vorbehalte gegen das gemessene Differenzspektrum bestehen noch weiter.

Absorptionsbanden

Zur Berechnung der Übergangswellenlänge muss der Schwerpunktsatz nach Glg. (1.6) verwendet werden. Für dessen Anwendung ist aber die Definition eines Bereichs nötig, über den jeweils summiert wird. Die in Abb. (1.21) eingezeichneten Bereiche sind in Tab. (1.5) numerisch dargestellt.

| Übergang | Y-Band | U-Band |
|---------------|-----------|-----------|
| gem. Spektrum | 401 - 458 | 486 - 608 |
| ber. Spektrum | 357 - 447 | 502 - 609 |

Tab. 1.5: Bereiche der Absorptionsbanden für das gemessene und das berechnete Differenzspektrum; alle Angaben in nm

Da eine Verschiebung der Messreihen auch den Schwerpunkt gleichmäßig verschiebt, kann der Fehler des Schwerpunkts durch den Fehler der Wellenlängenpositionierung geschätzt werden. Auf diese Weise ergeben sich die Daten in Tab. (1.6)

| Übergang | Y-Band | U-Band |
|-------------------|---------------|---------------|
| gem. Spektrum | (430 ± 2) | (547 ± 2) |
| ber. Spektrum | (405 ± 2) | (558 ± 2) |
| Literaturwert [2] | 400 | 550 |

Tab. 1.6: Schwerpunkte der Absorptionsbanden für das gemessene und das berechnete Differenzspektrum; alle Angaben in nm

Natürlich ist es noch von Interesse, zu evaluieren, wie sehr sich die Daten aus Tab. (1.6) ändern, wenn man die zugrundeliegenden Bereiche variiert. In Abb. (1.22) ist diese Veränderung aufgetragen. Dabei sind die Niveaus aus Abb. (1.21) um $\Delta\alpha$ angehoben worden, sodass sich die Schwerpunkte um $\Delta\lambda$ relativ zum Wert aus der obigen Tabelle verschieben. Die dort erkennbaren Abweichungen für $\Delta\alpha = 0$ resultieren aus Rundungsfehlern. Die rote Linie gilt für das U-Band des gemessenen Spektrums, die blaue für das Y-Band desselben. Die braune und die schwarze entsprechen den Daten des direkt gemessenen Differenzspektrums.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass sich die Messergebnisse noch für eine weite Variation der Niveaus im Rahmen des Fehlers von 2 nm bewegen. Allerdings reicht dieser Fehler nicht aus, um an den in Tab. (1.6) ebenfalls aufgeführten Literaturwert heranzukommen. Insgesamt ist das berechnete Differenzspektrum den

Werten näher als das gemessene, aber nur einer der beiden Schwerpunkte ist mit den Literaturangaben verträglich. Wegen der besseren Ergebnisse des gemessenen Differenzspektrums wird auch nur dieses weiter ausgewertet.

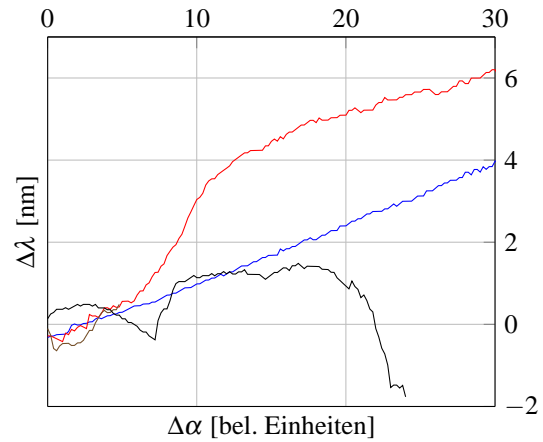


Abb. 1.22: Qualität der Schwerpunktsbestimmungen: Veränderung des Schwerpunkts in Abhängigkeit von einer Anhebung der in Abb. (1.21) grau eingezeichneten Niveaus

Kristallfeldparameter

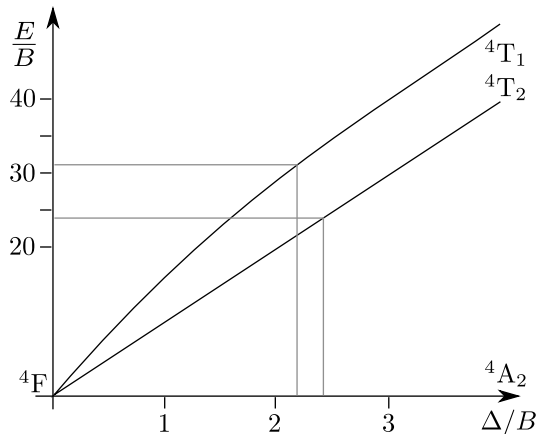


Abb. 1.23: TANABE-SUGANO-Diagramm (Ausschnitt) mit Messwerten; nach [6]

Mit dem gegebenen RACAH-Parameter

$$B = 765 \text{ cm}^{-1}$$

lässt sich der Kristallfeldparameter Dq aus dem TANABE-SUGANO-Diagramm ermitteln. Die Energien der Schwerpunkte der Übergänge betragen in Wellenzahlen ausgedrückt

$$E_Y = (24690 \pm 110) \text{ cm}^{-1}$$

$$E_U = (18282 \pm 67) \text{ cm}^{-1}$$

Die Quotienten

$$\Gamma = \frac{E}{B} \quad (1.14)$$

betragen dann

$$\Gamma_Y = (31,1 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Gamma_U = (23,90 \pm 0,09) \text{ cm}^{-1}$$

wobei B als nicht fehlerbehaftet angenommen wurde. Damit ergeben sich die Werte für $\phi = Dq/B$

$$\phi_Y = (2,19 \pm 0,01)$$

$$\phi_U = (2,42 \pm 0,01)$$

Die Literaturangaben sind nicht unbedingt eindeutig. Die Quellen [1, 5] gehen von $\phi = 2,4$ aus, [7] von $\phi = 2,8$.

Diskussion

Die Ergebnisse stimmen gut mit den Literaturangaben überein, nur die Schwerpunkte der Banden sollten von beiden Differenzspektren bestätigt werden, was hier nicht der Fall war. Die wahrscheinlichste Ursache ist eine zu früh benutzte Xenon-Hochdrucklampe – dafür spricht die im Vergleichsdurchlauf ziemlich exakt reproduzierte Messung des Xenon-Spektrums, die deutlich geringere Abweichungen als die Differenzmessung aufweist. Generell dürfte es sinnvoller sein, für Rubin und Xenon den gleichen Strahlgang zu verwenden und mehr Zeit als die schätzungsweise 20 Minuten zwischen Anschalten und Benutzen der Lampe verstreichen zu lassen. Bei nacheinander durchgeführter Messung mit einem Strahlengang würde auch die Basislinie als Vergleich zweier Strahlengänge unnötig und das Messergebnis präziser.

Der Vergleich der nacheinander aufgenommenen Messreihen offenbart auch, dass die zur Steuerung des Monochromators verwendeten Schrittmotoren eine Anfahrtskurve haben, sodass die Wellenlängen zu Beginn der Messung geringfügig langsamer durchfahren werden. Das wäre bei der Versuchsdurchführung dadurch zu umgehen,

Einig sind sich die Quellen darin, dass sie keinen Fehler angeben, sodass hier der Fehler mit einer Dezimale der Angaben geschätzt wird. Damit wäre der im U-Band gemessene Wert identisch mit zweien der Literaturwerte, der andere immerhin noch verträglich. Die Zuordnung, die leider nur grafisch erfolgen konnte, wird den Fehler der Messungen deutlich vergrößern, eine Abschätzung ist jedoch nicht nötig, weil die Messwerte nahe genug an den Literaturangaben liegen. Mit Abb. (1.23) kann das Ablesen nachvollzogen werden. Der Messfehler entspricht der Strichbreite.

dass man den Monochromator statt bei 350 nm z.B. bei 345 nm anfahren lässt und erst bei 350 nm den Computer die Daten aufzeichnen lässt.

Da das berechnete Differenzspektrum einen direkten Wert für αd liefert, der nicht in beliebigen Einheiten angegeben ist, kann abschließend geprüft werden, ob die Näherung, die zur Auswertung des gemessenen Differenzspektrums herangezogen wurde, gerechtfertigt ist. Da für die Näherung αd klein sein muss, muss die Dicke des Rubins d nichteinmal korrigierend herausgerechnet werden. Der größte bei den Messungen aufgetretene Wert von $\beta = \alpha d$ ist

$$\beta \simeq 4,23$$

Mit der linearen Näherung

$$e^{-\beta} \simeq 1 - \beta \quad (1.15)$$

ist der Fehler deutlich zu groß, sodass die Näherung nicht anwendbar scheint. Damit ließe sich die deutliche Abweichung der direkten Messwerte von den indirekten Messwerten und den Literaturangaben erklären.

Literatur

- [1] J. Burgess A. Bartecki. *The colour of metal compounds*. Taylor & Francis, 2000.
- [2] B. Saleh M. Teich. *Grundlagen der Photonik*. Wiley-VCH, 2008.
- [3] M. Sigrist F. Kneubühl. *Laser*. Vieweg+Teubner, 2008.
- [4] W. Wiese J. Fuhr. *CRC Handbook of Chemistry & Physics: NIST Atomic Transition Probability Tables*. CRC Press Inc., 1996.
- [5] N. Kulagin J. Krupa. *Physics of laser crystals*. Springer, 2003.
- [6] R. Lancashire. Tanabe-sugano diagrams via spreadsheets. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TsSpread.htm>, 2006.
- [7] C. Decusatis M. Bass. *Handbook of Optics, Volume V*. McGraw-Hill Professional, 2009.
- [8] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 1999.
- [9] R. Simpson. *Lighting control-technology and applications*. Focal Press, 2003.
- [10] J. Reader Y. Ralchenko, A. Kramida. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0)*. 2011.