

Spektroskopie

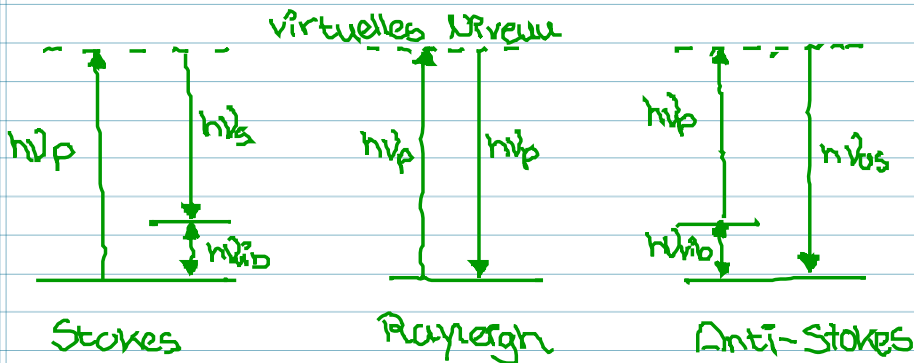
15.12.2016

Raman-Spektroskopie Folien

5. Raman-Spektroskopie

5.1 Grundlagen

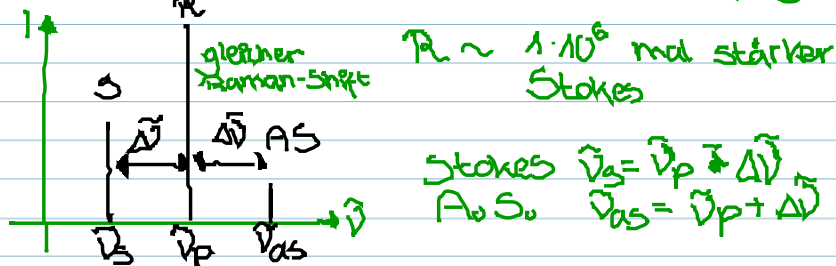
Raman-Effekt: inelastische Streuung am Molekül



beachte Primärphoton wird nicht absorbiert, sondern gestreut (inelastisch!)

→ keine messbare Zeitverzögerung

Raman-Spektrum 2 atom. Mole., Schwingung



# Spektroskopie

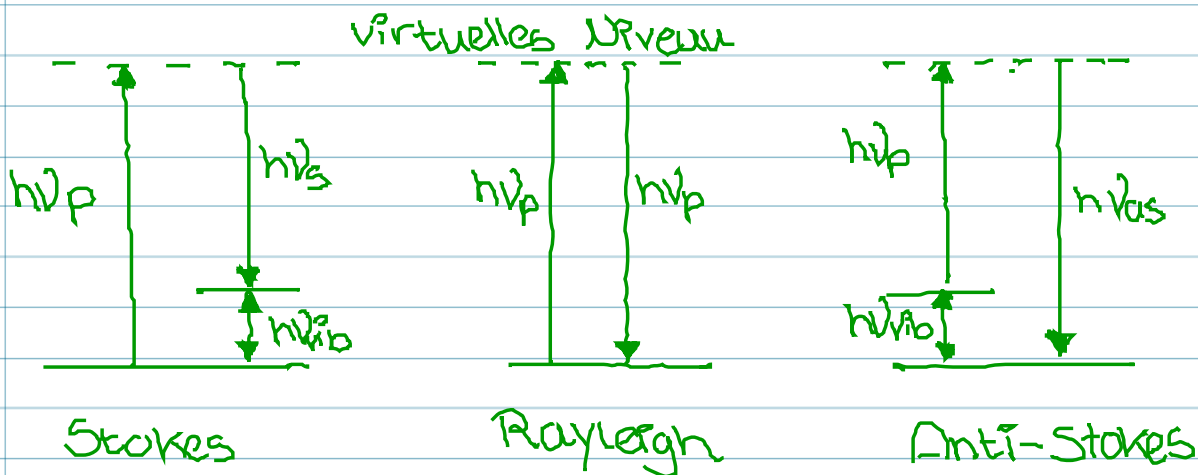
15.12.2016

## Raman-Spektroskopie Folien

### 5. Raman-Spektroskopie

#### 5.1 Grundlagen

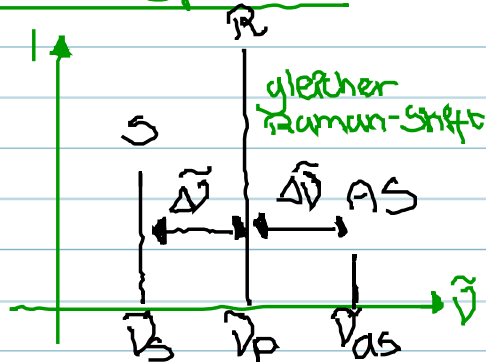
Raman-Effekt: inelastische Streuung am Molekül



beachte Primärphoton wird nicht absorbiert, sondern gestreut (inelastisch!)

→ keine messbare Zeitverzögerung

#### Raman-Spektrum 2-atom. Molek., Schwingung



$R \sim 1 \cdot 10^6$  mal stärker Stokes

$$\begin{aligned} \text{Stokes } \tilde{\nu}_s &= \tilde{\nu}_p - \Delta\tilde{\nu} \\ \text{AS } \tilde{\nu}_{as} &= \tilde{\nu}_p + \Delta\tilde{\nu} \end{aligned}$$



→ Messung der Frequenzverschiebung gegen Rayleigh-Peak („Raman-Shift“)

### Eigenschaften:

Effektivität: 1 Raman-Photon pro  $10^6 - 10^7$  Primärphotonen → hohe Lichtintensität → Laser

Intensität: starke  $\lambda$ -abhängigkeit  $I \sim \lambda^{-4}$   
 $\sim \nu^4$

NIR    VIS    UV  
532 nm  
632 nm

Konkurrenz:  
Fluoreszenz

Besetzung: Boltzmann

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \left( \frac{\nu_p + \Delta\nu}{\nu_p - \Delta\nu} \right)^4 \frac{g_0}{g_1} \exp(-\Delta E / k_B T)$$

### 5.2 Polarisierbarkeit

$$\vec{M}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

$\alpha$  = Polarisierbarkeit (anisotrop)

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

→ 6 verschiedene Komponenten  
→ Diagonalisierung  
(Matrix: reell, symmetrisch)

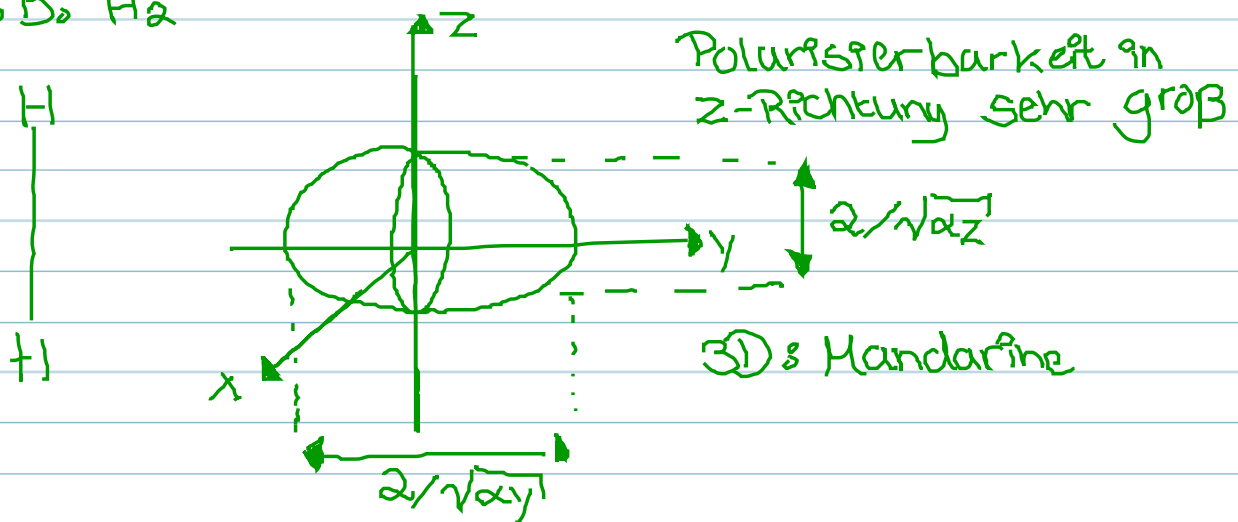
$$\alpha' = \begin{pmatrix} \alpha_x x' & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y y' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z z' \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_x x' = \alpha_x \\ \alpha_y y' = \alpha_y \\ \alpha_z z' = \alpha_z \end{array} \right\} \bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$$

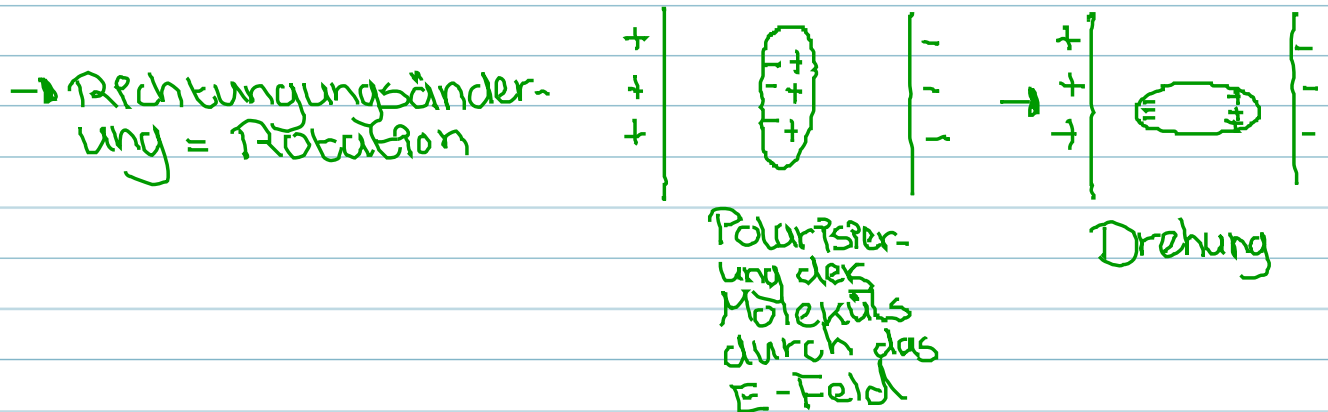
### Polarisierbarkeitsellipsoid

$$\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2 = 1$$

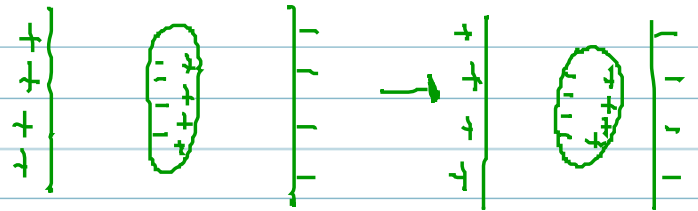
z.B.  $H_2$



### Änderung Polarisierbarkeit?



→ Größenänderung  
= Vibration



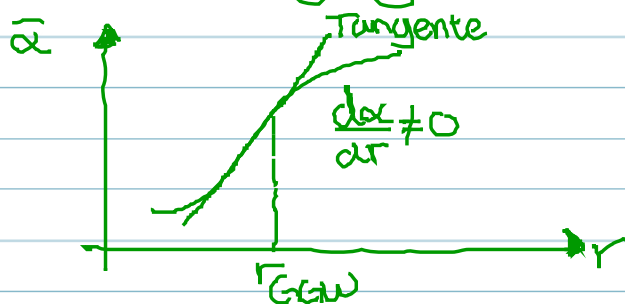
Deformation der Elektronenhülle

Raman-Aktivität → Charaktertafel - Letzte Spalte  $\alpha$

Ausschlussprinzip von IR- & Raman-Aktivität mit gewissen Einschränkungen aus Symmetrieüberlegungen gültig

### 5.3 Theorie

z.B. Schwingung



$$\alpha(r) = \alpha(r_{\text{GGW}}) + \left. \left( \frac{d\alpha}{dr} \right)_{r_{\text{GGW}}} \right|_{r_{\text{GGW}}} (r - r_{\text{GGW}}) + \dots$$

$$q = q_0 \cos(\omega_p t)$$

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}$$

$$= \alpha \cdot E_0 \cos(\omega_p t) \quad \omega_p \text{ Primärfrequenz des E-Felds}$$

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \left[ \alpha(r_{\text{GGW}}) + \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{r_{\text{GGW}}} q_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t) \right] \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{p}} t)$$

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \cos(A-B) + \frac{1}{2} \cos(A+B)$$

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \cdot \alpha(r_{\text{GGW}}) \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{p}} t) \quad \text{Rayleigh}$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{r_{\text{GGW}}} \vec{E}_0 \cos((\omega_{\text{p}} - \omega_{\text{vib}}) t) q_0$$

Stokes

$$+ \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{r_{\text{GGW}}} \vec{E}_0 q_0 \cos((\omega_{\text{p}} + \omega_{\text{vib}}) t)$$

Anti-Stokes

$$\underline{Q_0 M_0} (\mu_z)_{vib} = \int \psi_{vib}^* \mu_z \psi_{vib} dq$$

$$= A \cdot \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{r_{\text{GGW}}} \underbrace{\int \psi_{vib}^* q \psi_{vib} dq}_{\neq 0}$$

$\neq 0$   
 $\Delta v = \pm 1$   
 siehe Kapitel 4

Auswahlregeln  $\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{r_{\text{GGW}}} \neq 0$

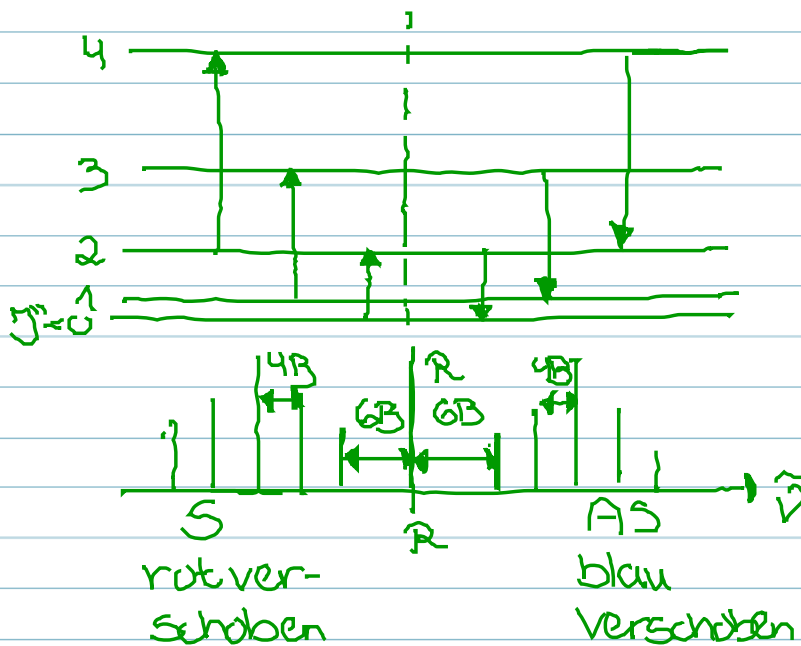
$$\Delta v = \pm 1 \quad (\text{harm. Oszillator})$$

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3 \quad (\text{anharm. Oszillator})$$

## 5.4 Raman - Spektren (Gasphase)

### Reine Rotations-Raman-Spektren:

Lineare Moleküle  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$   
(Starrer Rotation)



Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0$$

$$\Delta J = \pm 2$$

wegen Polarisiertbarkeit

### Ramanverschiebung:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = B(6 + 4J'')$$

$$J' = 2 + J''$$

$$\boxed{\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_p \pm B(6 + 4J'')}$$

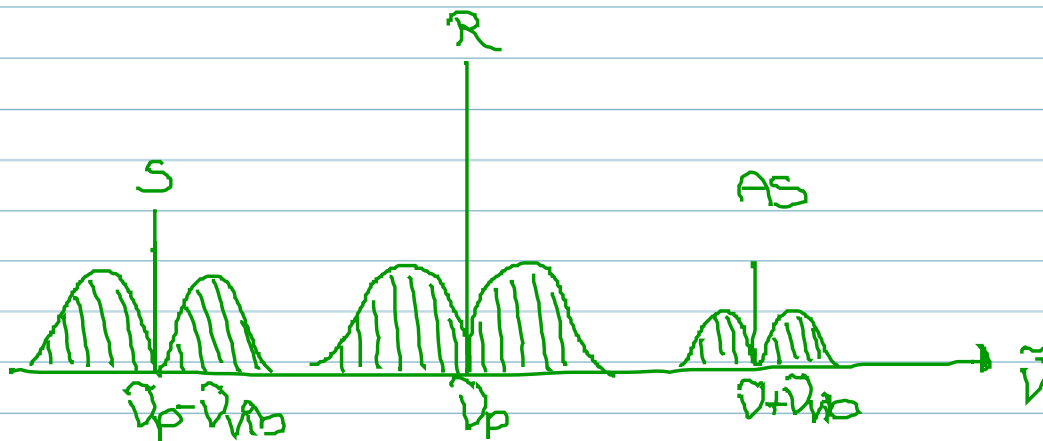
↑  
Herleitung ÜB9

# Schwingungs-Rotations-Raman-Spektroskopie

z.B. CO, O<sub>2</sub>

Starrer Rotator + Harmonischer Oszillator

Auswahlregeln:  $\Delta v = \pm 1$   
 $\Delta J = 0, \pm 2$

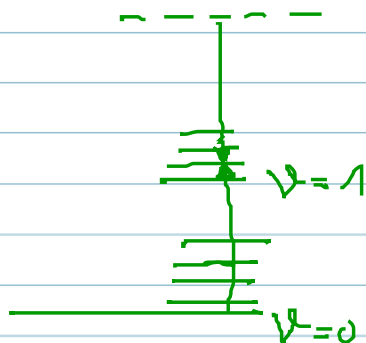


Stokes

$\nu_p - \nu_{rot} + \nu_{rot}$  S-Zweig  $\Delta J = +2$

$\nu_p - \nu_{rot}$  Q-Zweig  $\Delta J = 0$

$\nu_p - \nu_{rot} - \nu_{rot}$  O-Zweig  $\Delta J = -2$



deshalb S-Zweig bei  
 niedrigster Frequenz  
 → Absolutfrequenz

bei Auftragung des  
 Raman-Shifts  
 O-Zweig Q-Zweig S-Zweig