

Schwingungsspektroskopie

01.06.18

IR-Aktivität

$B_2: \psi_{v_1}^* \mu \psi_{v_1} \sim \underbrace{B_2 B_2 A_1}_{A_1} \rightarrow R \neq 0 \checkmark$
 y-Polarisation

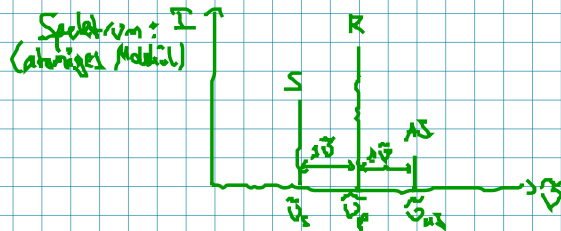
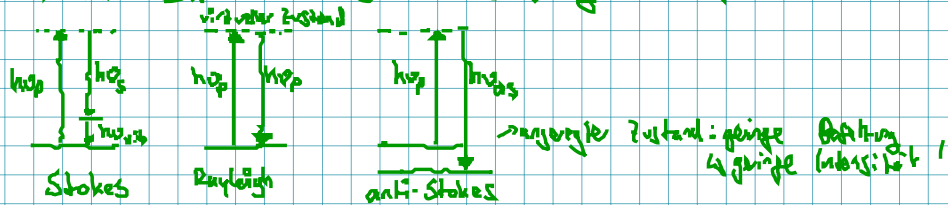
Oberton $B_2: \psi_{v_1}^* \mu \psi_{v_1} \sim \underbrace{A_1 B_2 A_1}_{A_1} \checkmark$
 z-Polarisation

Heiße Bande

$B_2: 1 \rightarrow 2 \psi_{v_1}^* \mu \psi_{v_1} \sim A_1 B_2 B_2 \checkmark$
 y-Polarisation

4.8 Raman-Spektroskopie

↳ Raman-Effekt: inelastische Streuung von Licht



$\tilde{\nu}_s = \tilde{\nu}_p - \Delta\tilde{\nu}$
 $\tilde{\nu}_{as} = \tilde{\nu}_p + \Delta\tilde{\nu}$

↳ Verschiebungen gegenüber Rayleigh werden gemessen (Raman-Shift)

Schwingungsspektroskopie

IR-Aktivität

$B_2: \psi_{v'}^* \vec{\mu} \psi_{v''} \sim \underbrace{B_2 B_2 A_1}_{A_1} \rightarrow R \neq 0 \checkmark$
 \uparrow
~~y-polarisation~~
 y-polarisation

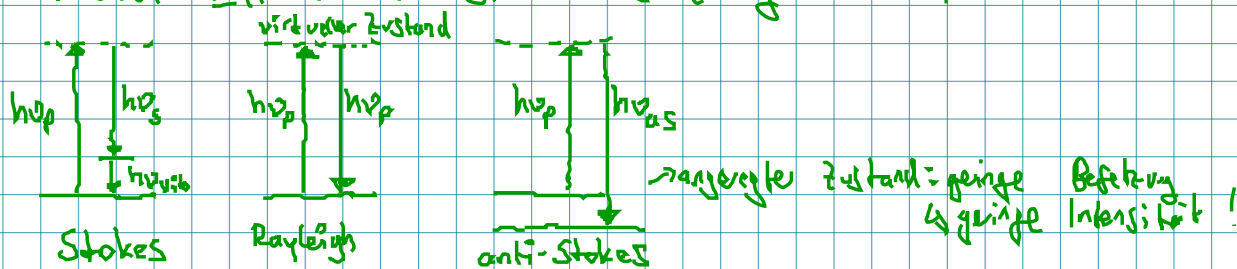
Obererton $B_2: \psi_{v'}^* \vec{\mu} \psi_{v''} \sim \underbrace{A_1 B_2 A_1}_{A_1} \checkmark$
 \uparrow
 z-polarisation

Heiße Bande

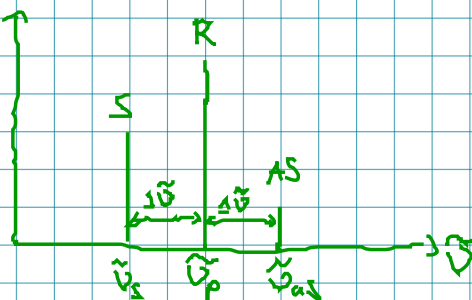
$B_2: 1 \rightarrow 2 \psi_{v'}^* \vec{\mu} \psi_{v''} \sim A_1 B_2 B_2 \checkmark$
 \uparrow
 y-polarisation

4.8 Raman Spektroskopie

↳ Raman-Effekt: inelastische Streuung von Licht



Spektrum: I
(abhängig Molekül)



$$\tilde{\nu}_s = \tilde{\nu}_p - \Delta\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu}_{as} = \tilde{\nu}_p + \Delta\tilde{\nu}$$

↳ Verschiebungen gegenüber Rayleigh werden gemessen ("Raman-Shift")

Eigenschaften:

Inelastische Streustrahlung. $\frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{1000}$
 Streustrahlung inelastisch

Intensität: $I \propto \nu^4$ (\rightarrow VIS, UV)

$$I_{\text{Ray}}/I_s = \left(\frac{\nu + \Delta\nu}{\nu - \Delta\nu}\right)^4 \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{vis}}}{k_B T}\right)$$

Polarisierbarkeit

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

Polarisierbarkeit
 (anisotrop, also richtungshängig)

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

(Diagonalisierung)

$$\alpha' = \begin{pmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{z'z'} \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{x'x'} = \alpha_x$$

$$\alpha_{y'y'} = \alpha_y$$

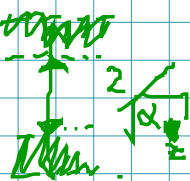
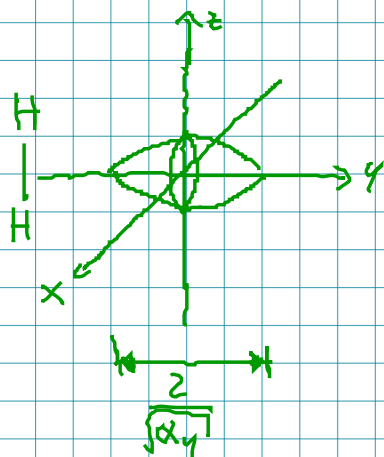
$$\alpha_{z'z'} = \alpha_z$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$$

\rightarrow Darstellung: Polarisationsellipsoid (PE)

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

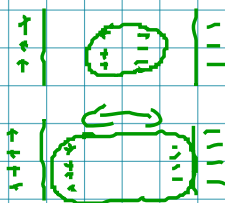
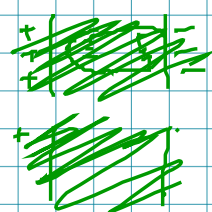
z.B. H_2



\rightarrow Änderung α ? : Veränderung Größe

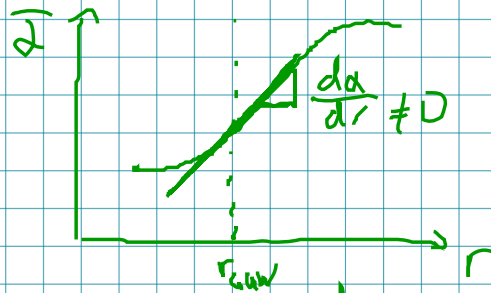
(Schwingung)

$$W_{\alpha_i} = W_{\nu_{\text{vis}}}$$



Auswahlregel: $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$?

Auswahlregel?



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

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

$$I \propto |\vec{R}|^2 \quad R = \int \Psi_{v'} \mu \Psi_{v''} dq$$

$$\hookrightarrow \alpha_{\text{min}} \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dq + \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r_{\text{min}}} \int \Psi_{v'} q \Psi_{v''} dq$$

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

$\neq 0$ für $\Delta v = \pm 1$
(siehe IR)

$\Delta v = \pm 1$ harmonischer Oszillator
 $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ anharmonischer Oszillator

Raman-Aktivität? \rightarrow Charaktertafel

Bsp: CO_2 ν_1 (sym. Streckschwingung)

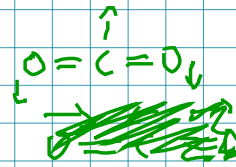


$$\Psi_{v'} \cdot \alpha \cdot \Psi_{v''} \sim \sum_g^+ \sum_g^+ \sum_g^+ \quad \checkmark$$

↓
 $\alpha_{xx} \rightarrow x^2$
 $\alpha_{xy} \rightarrow xy$
 (übrig \neq)

↓
 total-symmetrisch

ν_2 ~~(Streckschwingung)~~ (Deformationsschwingung)



$$\sim \Pi_g^- ? \sum_g^- \quad \times$$

Oberton ν_2

$$\sim \sum_g^+ \sum_g^+ \sum_g^+ \quad \checkmark$$

~~...~~ \rightarrow Ningo

Schwingungs- Rotations- Kumenspektrum N_2

↳ warum Intensitätsschwankung gerade: ungerade ?
2: ↑



Kernspin-Quantenzahl: $I = 1$ (Boson)

↳ Ψ symmetrisch bzgl. Kernvertauschung

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \underbrace{\Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{NS}}}_{\text{Kernspin}} \quad \text{NS: Kernspin}$$

$$\Psi_{\text{rot}}: (-1)^J \quad \begin{array}{l} 0, 2, 4 \rightarrow \text{symm} \\ 1, 3, 5 \rightarrow \text{antisymm.} \end{array}$$

$$\Psi_{\text{NS}}: \begin{array}{ll} \uparrow \uparrow & \text{ortho} \rightarrow \text{symm.} \\ \downarrow \uparrow & \text{para} \rightarrow \text{antisymm.} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array}$$

↳ Ψ_{total} ?