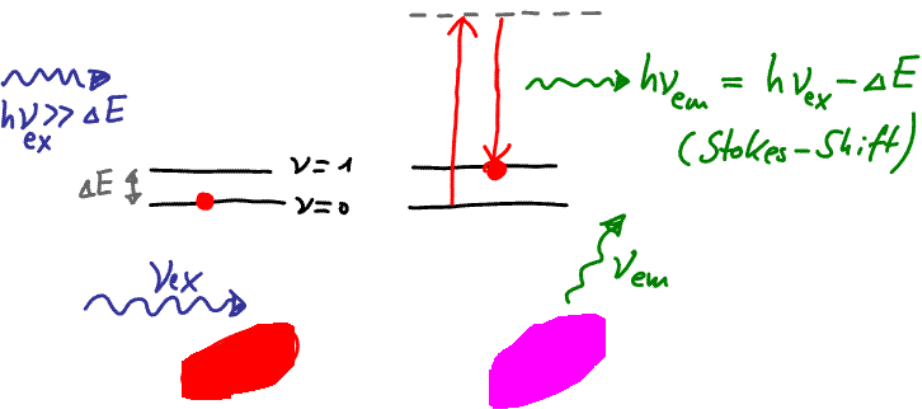


Raman-Spektroskopie:

Schwingungsmoden für die $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 = 0$ sind

IR inaktiv (d.h. durch direkten Absorptionsprozess nicht beobachtbar)

Sie können jedoch durch inelastische Streuung von em-Strahlung beobachtet werden.



Durch das elektrische Feld $\vec{E}(t)$ der em-Strahlung wird ein Dipolmoment im Molekül induziert.

$$\vec{\mu}_{ind}(t) = \underbrace{\alpha}_{\text{Polarisierbarkeit des Moleküls}} \cdot \vec{E}(t)$$

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_{ex} \cdot t)$$

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_{R=R_0} \cdot (R-R_0) + \dots$$

Vibration des Moleküls: $R = R_0 + \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} \cdot t)$

$$\Rightarrow \vec{\mu}_{ind}(t) = \left\{ \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right) \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} t) \right\} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_{ex} t)$$

$$= \alpha(R_0) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_{ex} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right) \cdot \Delta R \cdot \vec{E}_0 \left[\underbrace{\cos(\omega_{vib} t) \cos(\omega_{ex} t)}_{\begin{aligned} &\frac{1}{2} \cos((\omega_{ex} - \omega_{vib}) t) \\ &+ \frac{1}{2} \cos((\omega_{ex} + \omega_{vib}) t) \end{aligned}} \right]$$

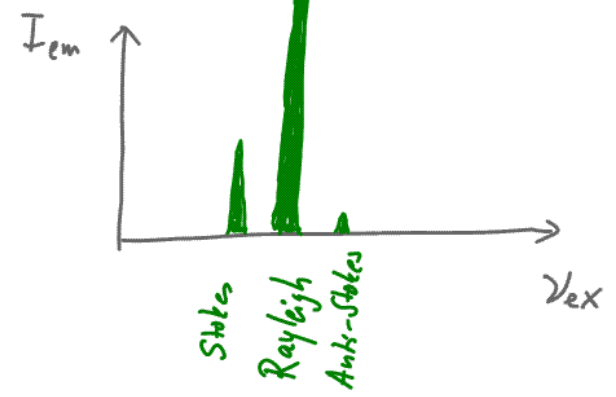
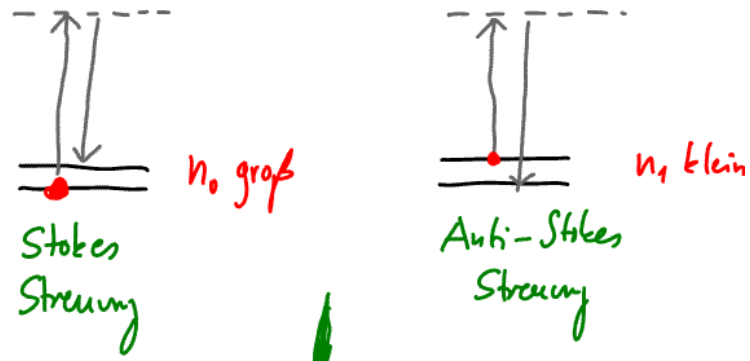
$$= \alpha(R_0) \vec{E}_0 \cos(\omega_{ex} t) \quad \text{Rayleigh-Strahlung}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right) \Delta R \vec{E}_0 \cos((\omega_{ex} - \omega_{vib}) t) \quad \text{Stokes-Strahlung}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right) \Delta R \vec{E}_0 \cos((\omega_{ex} + \omega_{vib}) t) \quad \text{Anti-Stokes-Strahlung}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_{R=R_0} \neq 0 \quad \text{Notwendige Bedingung für Raman}$$

Polarisationstensor des Moleküls $\sim \frac{1}{\sqrt{\text{Verschiebung des } e^-}}$

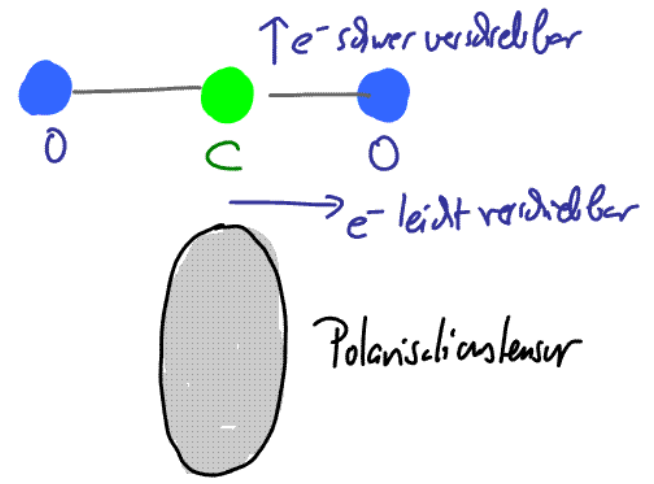
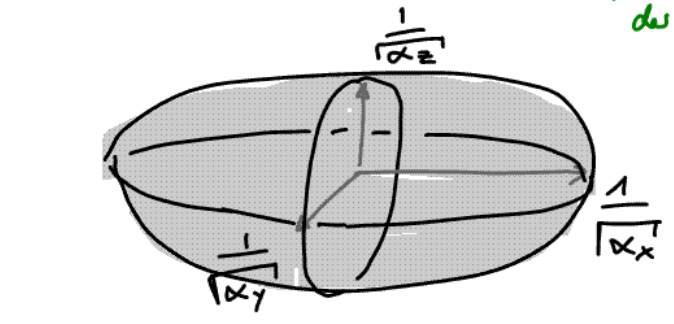
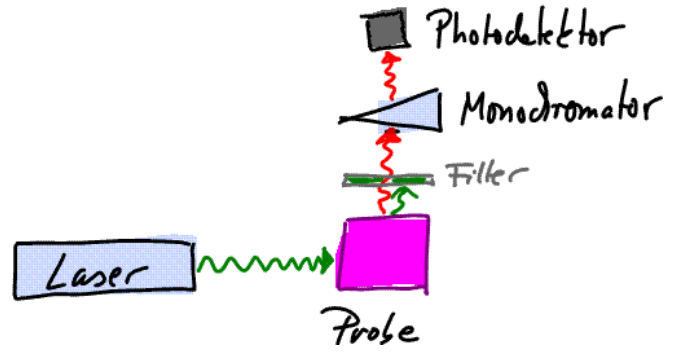


Üblicherweise : $I(\text{Rayleigh}) \gg I(\text{Stokes})$

\hookrightarrow Detektion \perp zu Anregung

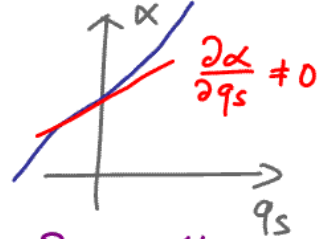
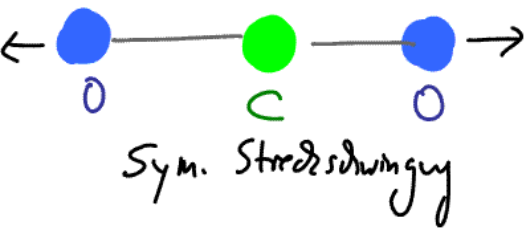
\hookrightarrow Filter ν_{ex} heraus

$I(\text{Stokes}) \gg I(\text{Anti-Stokes})$

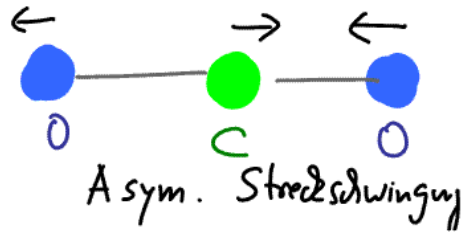


Um $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)$ zu bestimmen, muß Polarisationstensor für unterschiedliche Molekülgeometrien berechnet werden

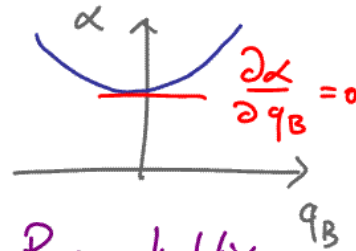
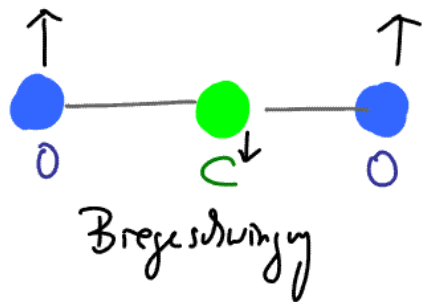
Oft reicht jedoch wieder Symmetriebetrachtung!



Raman Aktiv
IR Inaktiv



Raman Inaktiv
IR Aktiv



Raman Inaktiv
IR Aktiv

Zusatzinfo:

$\tilde{\alpha}$ ist Tensor, nicht skalar

im Hauptachsensystem (Symmetrie des Moleküls) angepaßt

$$\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & & 0 \\ & \alpha_2 & \\ 0 & & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \vec{\mu}_{ind} = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E}_{ex}$$

Bsp. Weise \vec{E} lin. pol. in \vec{y} -Richtung



$$\vec{\mu}_{ind} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \\ 0 & & \alpha_3 \end{pmatrix} \cdot E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \cos(\omega_{ext}t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \vec{\mu}_{ind} \parallel \vec{y} \text{ richtig} \sim \alpha_2$$

$$\vec{E} \parallel \vec{z} \sim \vec{\mu}_{ind} \parallel \vec{z} \sim \alpha_3$$

Polarisiertes Licht gibt Zusatzinformationen

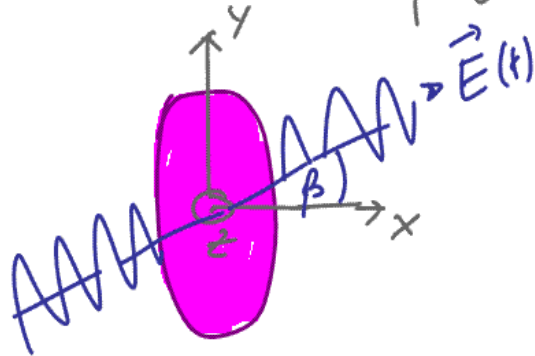
Generell: Moleküle mit Inversionszentrum

(CH4, CO2)

Schwingungsmoden entweder IR oder Raman aktiv

Falls Anregung nicht im HAS:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t) \begin{pmatrix} \sin \beta \\ \cos \beta \\ 0 \end{pmatrix}$$



$$\vec{\mu}_{\text{ind}}(t) = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} E_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t) \cdot \begin{pmatrix} \sin \beta \\ \cos \beta \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= E_0 \cdot \cos(\omega_{\text{ext}} t) \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \sin \beta \\ \alpha_2 \cos \beta \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\vec{\mu}_{\text{ind}} \neq \vec{E}_{\text{ex}}$ falls $\alpha_1 \neq \alpha_2$!

Lösung von Eigenwertproblem:

$$\tilde{A} \cdot \vec{u} = \lambda \cdot \vec{u}$$

$$(\tilde{A} - \lambda \cdot \tilde{1}) \vec{u} = 0$$

Notwendige Bedingung für Lösbarkeit

$$\det(\tilde{A} - \lambda \cdot \tilde{1}) \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow \text{Eigenwerte } \lambda$$

$$\rightarrow \text{Eigenvektoren } \vec{u}$$

Bsp: $\tilde{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$

$$\lambda \cdot \tilde{1} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$$

$$\det \begin{pmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{pmatrix} = (2-\lambda)^2 - 1 = 0$$

$$(2-\lambda)^2 = 1$$

$$(2-\lambda) = \pm 1$$

$$\lambda = 2 \mp 1$$

$$\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 3$$

$$\vec{u}_1: \begin{pmatrix} (2-1) & 1 \\ 1 & (2-1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$x + y = 0 \rightarrow x = -y$$

$$x + y = 0 \rightarrow x = -y$$

$$\vec{x}_1 = c \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_2: \begin{pmatrix} (2-3) & 1 \\ 1 & (2-3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

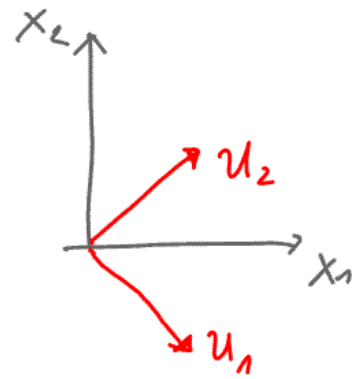
$$-x + y = 0 \rightarrow x = y$$

$$x - y = 0 \rightarrow x = y$$

$$\vec{u}_2 = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 = c^2 (1 \ -1) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = c^2 (1-1) = 0$$

$\vec{u}_1 \perp \vec{u}_2$



in neuem KS (u_1, u_2)
ist \tilde{A} diagonal

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \\ & A_{22} \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_1 \text{ normiert} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \tilde{U} = \begin{pmatrix} \vec{u}_1 & \vec{u}_2 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_2 \text{ normiert} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{A}_d = \tilde{U}^{-1} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{U}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$