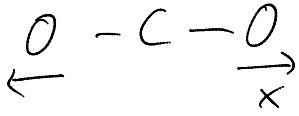


IR-aktive Schwingungsmoden

Symmetrische Streckbewegung nicht IR aktiv, da $\frac{\partial \vec{\mu}_e}{\partial x} = 0$

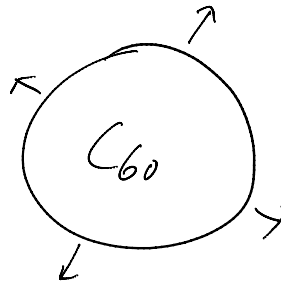
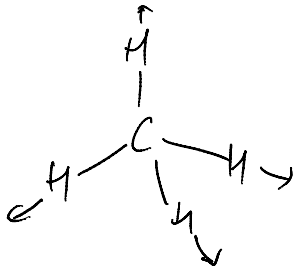


{ elektrisches Dipolmoment muss sich bei Schwingung ändern, damit Mode IR aktiv ist }

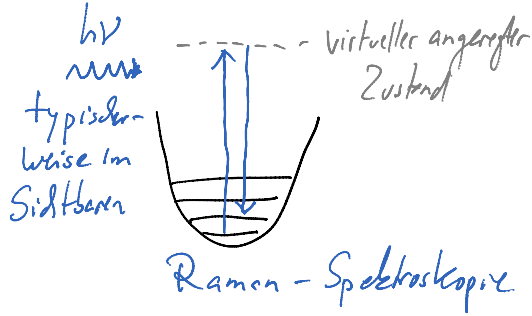
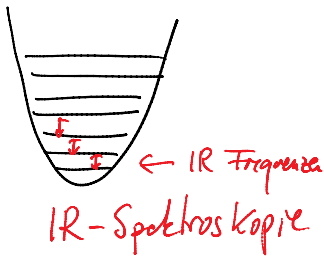
⇒ alle 2-atomigen homonuklearen Moleküle (N_2 , O_2 , H_2) nicht IR-aktiv

genauso Schwingungsmoden mit Kugelsymmetrischer Symmetrie

Symm. Streckbewegungen von



Raman-Spektroskopie { Schwingungsspektroskopie mit Anregung im Sichtbaren }

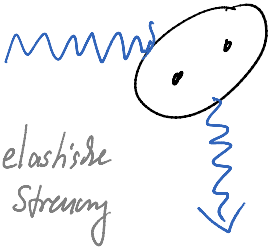


Nach Laseranregung mit $h\nu$, 3 Prozesse möglich:

a) Rayleigh-Streuung

Emission eines Photons mit derselben Frequenz

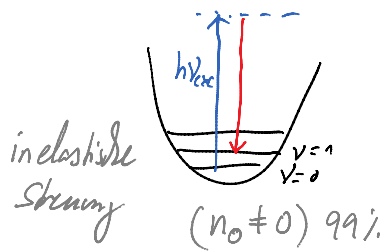
$$\nu_{em} = \nu_{excit}$$



b) Stokes-Streuung

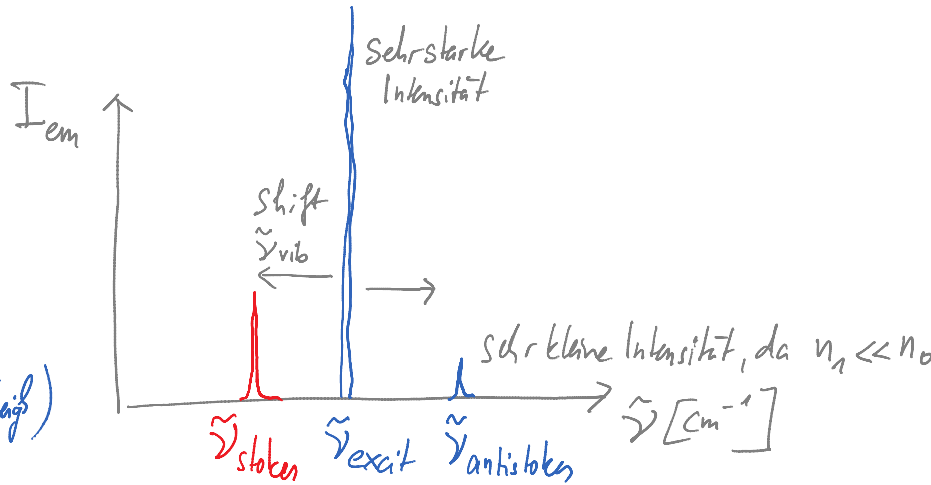
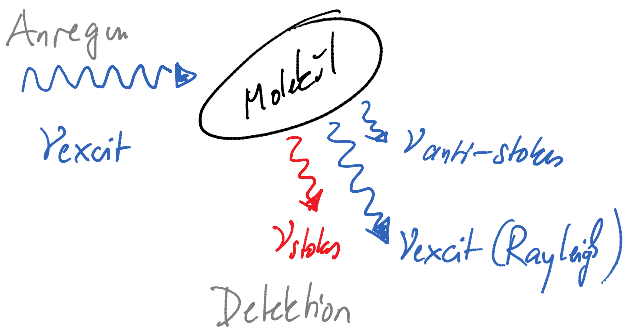
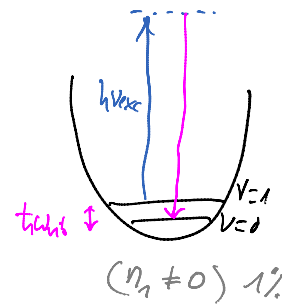
Emission eines Photons mit der Frequenz

$$\nu_{em} = \nu_{excit} - \nu_{vib}$$



c) Anti-Stokes-Streuung

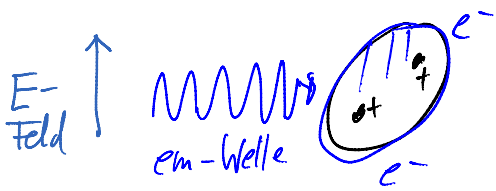
$$\nu_{em} = \nu_{excit} + \nu_{vib}$$



Ursache für Streuprozesse

Betrachte homoatomare 2-atomige Moleküle

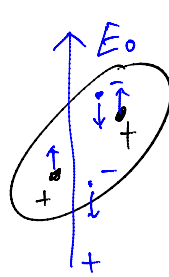
Betrachte homoatomare 2-atomige Moleküle



besitzt kein permanentes elektrisches Dipolmoment
 $\vec{\mu}_e = 0$

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

induziert elektr. Dipol
im Molekül



$$\vec{\mu}_{ind}(t) = \alpha \vec{E}(t)$$

Polarisierbarkeit des Moleküls

Polarisierbarkeit α hängt vom Bindungsabstand ab

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cdot (R - R_0)$$

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

Einsetzen in die Gleichung für $\vec{\mu}_{ind}(t)$:

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

$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \{ \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta) \} \rightarrow$$

$$\vec{\mu}_{ind}(t) = \underbrace{\alpha(R_0) \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_{ex} \cdot t)}_{\text{Resonanz}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cdot \Delta R \cdot \vec{E}_0 \left\{ \underbrace{\cos(\omega_{ex} + \omega_{vib})t}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos(\omega_{ex} - \omega_{vib})t}_{\text{Stokes}} \right\}$$

Notwendige Bedingung für Raman-Streuung: $\frac{\partial \alpha}{\partial R} \neq 0$

Polarisierbarkeit muß sich mit Bindungsabstand ändern

Raman & IR Spektroskopie sind für kleine Moleküle komplementär.

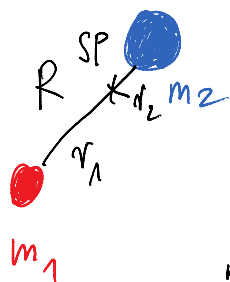
Bei größeren Molekülen sind Schwingungsmoden mit beiden Methoden sichtbar (aber mit unterschiedl. Intensitäten)

Raman kann auch mit kurzen Laserpulsen betrieben werden

→ Verfolgung von chem. Reaktionen möglich

Rotation von Molekülen

Klassische
Betrachtung



$$r_1 + r_2 = R, \quad M = m_1 + m_2$$

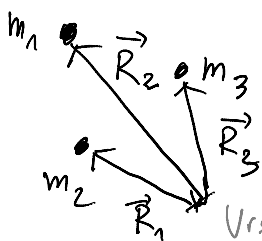
Bestimmung des Schwerpunkts (SP): $r_1 m_1 = r_2 m_2$

$$\hookrightarrow r_1 = \frac{m_2}{M} R, \quad r_2 = \frac{m_1}{M} R$$

mit reduzierter Masse $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{M}$

$$\hookrightarrow r_1 = \frac{\mu}{m_1} \cdot R, \quad r_2 = \frac{\mu}{m_2} \cdot R$$

Bestimmung des SP bei mehreren Atomen:



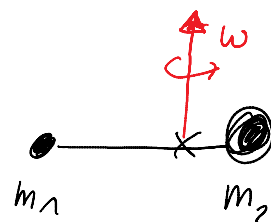
$$\vec{SP} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i$$

Neues SP KS:

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{SP}$$

Versprung vom willkürlichen KS

Rotation von 2-atomigem Molekül um SP:



Rotationsachse $\vec{\omega}$

Rotationswinkelgeschwindigkeit $|\vec{\omega}|$

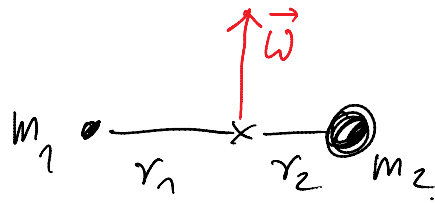
$$\text{Rotations-Energie } E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_{\omega} \cdot \omega^2$$

I_{ω} : Trägheitsmoment des Moleküls bei Rotation um Drehachse $\vec{\omega}$

$$\text{Berechnung des Trägheitsmoments: } I_{\omega} = \sum_{i=1}^N m_i \underbrace{r_{iL}^2}$$

Bsp. 2-atomiges Molekül $\vec{\omega} \perp \vec{R}$

Abstand der Masse von Drehachse



$$I_{\omega} = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \cdot \frac{\mu^2}{m_1^2} R^2 + m_2 \cdot \frac{\mu^2}{m_2^2} R^2$$

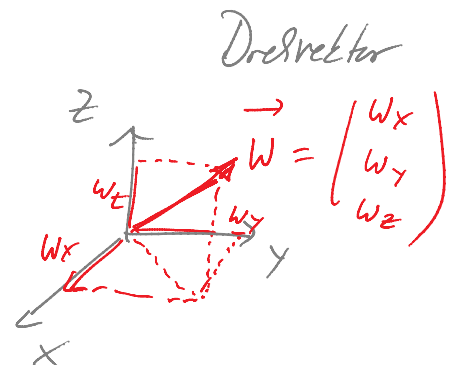
$$= \underbrace{\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 M} + \frac{m_1 m_2}{m_2 M} \right)}_1 \mu R^2 \rightarrow E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \mu R^2 \cdot \omega^2$$

Allgemeine Berechnung von Trägheitsmoment \bar{I}_ω

$$\bar{I}_\omega = \frac{\vec{\omega}}{\omega} \cdot \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\vec{\omega}}{\omega}$$

$$= \frac{1}{\omega^2} (\omega_x, \omega_y, \omega_z) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{I}} \\ \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Trägheitstensor $\tilde{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$



(Beachte Rechenregeln für Multiplikation von Vektoren und Matrizen)

Elemente des Trägheitstensors:

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$$

$$I_{yy} = \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{zz} = \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_{i=1}^N m_i x_i y_i$$

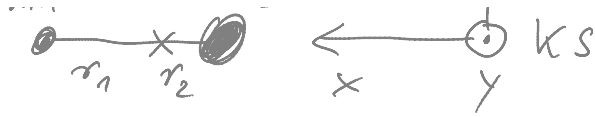
$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_{i=1}^N m_i x_i z_i$$

$$I_{yz} = I_{zy} = - \sum_{i=1}^N m_i y_i z_i$$

Beispiel



Beispiel



$$I_{xx} = 0, \quad I_{xy} = I_{yx} = 0, \quad I_{xz} = \bar{I}_{zx} = 0, \quad \bar{I}_{xz} = \bar{I}_{zx} = 0$$

$$I_{yy} = \bar{I}_{zz} = \mu R^2$$

$$\bar{I} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu R^2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu R^2 \end{pmatrix}$$