

Raman Spektroskopie

Schwingungs-Moden mit $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 = 0$ sind IR inaktiv

Sie können jedoch durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden

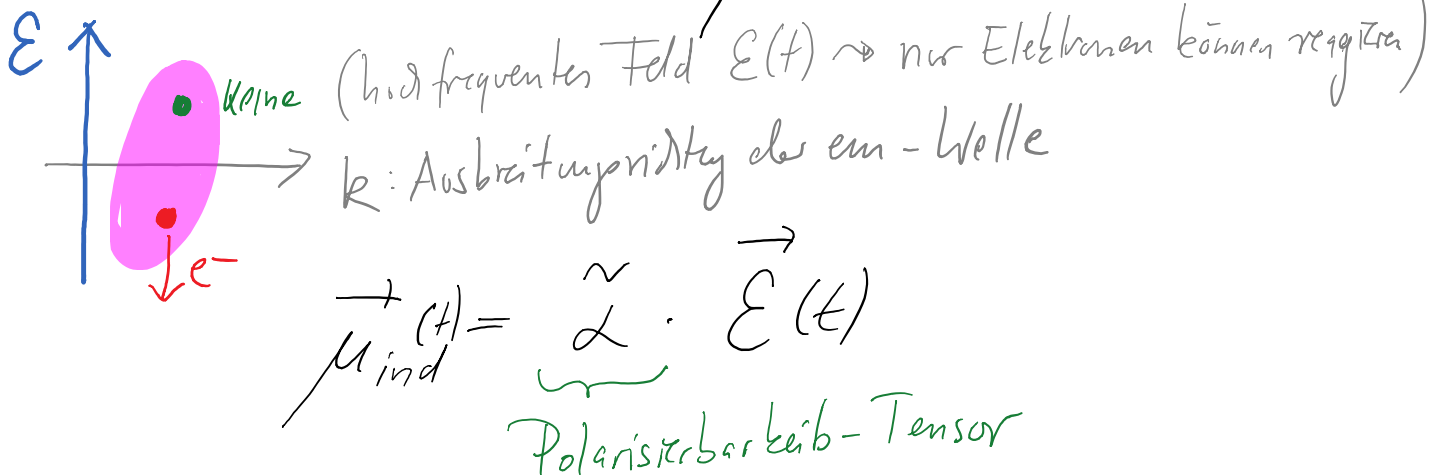


Sir Chandrasekhara Venkata Raman
(1888 - 1970) indischer Physiker
Nobelpreis Physik 1930

Unelastische Lichtstreuung an Molekülen
Effekt 1923 von Smekal vorhergesagt
von C.V. Raman und K.S. Krishnan
1928 an Flüssigkeiten experimentell
nachgewiesen
(Landsberg & Mandel'stam an Kristallen)



Durch das elektrische Feld $\vec{E}$ der em-Welle im sichtbaren Bereich wird ein Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ im Molekül induziert



Polarisierbarkeits-Tensor

$$\tilde{\chi} = 3 \times 3 \text{ Tensor} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix}$$

Symmetrisch: d.h. $\chi_{ij} = \chi_{ji}$

→ Diagonalisierbar: d.h. es $\exists$ ein KS, so daß gilt

$$\tilde{\chi}_D = \begin{pmatrix} \chi_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{z'z'} \end{pmatrix}$$

im HAS (x', y', z') : Sei $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix}$ z' -Richtung polarisiert

$$\Rightarrow \vec{\mu}_{\text{ind}} = \tilde{\chi}_D \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{zz} E_z \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\mu_{z\text{ind}} = \chi_{zz} \cdot E_z}$$

falls $\vec{E}$ nicht $\parallel$ zu einer HA (x', y', z')

$\vec{\mu}_{\text{ind}} \nparallel \vec{E}$ (im Allgemeinen)

Dimensionen $[\mu]: [C \cdot m]$, $[E]: [V]$

$$\hookrightarrow [\chi]: \left[\frac{C \cdot m}{V} \right] = \left[\frac{C^2 \cdot m^2}{J} \right] \quad (J = C \cdot V \cdot m)$$

Polarisierkubvolumen $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ $[\alpha'] = [m^3]$

$$\text{Vakuum-Permittivität } \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{m \cdot J}$$

QM Behandlung

$$\tilde{\mathcal{H}}_1 = -\vec{\mu}_{\text{ind}} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -\underbrace{\mu_z \cdot \mathcal{E}_z}_{\text{falls } z \text{ HA pol. Licht}}$$

$$\mu_z = \sum_i q_i z_i$$

es gilt: $\frac{dE}{d\mathcal{E}} = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{E}} \right\rangle$ (HFV-Theorem)

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{E}} = \underbrace{\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_0}{\partial \mathcal{E}}}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_1}{\partial \mathcal{E}}}_{=-\mu_z}$$

$\tilde{\mathcal{H}}_0$: Hamilton-Operator
von Molekül ohne
em-Welle

$\hat{\mathcal{H}}_1$: Interaktions- $\hat{\mathcal{H}}$

also: $\frac{dE}{d\mathcal{E}} = -\langle \hat{\mu}_z \rangle$

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{d\mathcal{E}} \right)_0 \mathcal{E} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{d\mathcal{E}^2} \right)_0 \mathcal{E}^2 + \dots$$

Taylor-Reihe

$$\mu_z = -\frac{dE}{d\mathcal{E}} = -\underbrace{\frac{dE(0)}{d\mathcal{E}}}_{\mu_{0z}} - \underbrace{\left(\frac{d^2 E}{d\mathcal{E}^2} \right)_0}_{\alpha_{zz}} \cdot \mathcal{E} - \dots$$

μ_{0z}
falls permanentes
Dipolmoment

α_{zz}
siehe Def.!

falls $\hat{\mathcal{H}}_1 \ll \hat{\mathcal{H}}_0$ (kleine Störung): Störungstheorie liefert die
Energie für E_v
(mit $\hat{\mathcal{H}}_1$ als Stör-Operator)

Störungstheorie 2. Ordnung

für Grundzustand $|0\rangle$:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \langle 0 | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle + \sum_n \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$E_0^{(0)}$: Energie Grundzustand für $\hat{\mathcal{H}}_0$ alleine

n : angeregte Zustände

$$E_0 = E_0^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \mathcal{E}_z + \sum_n \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \cdot \mathcal{E}^2$$

$$\mu_{0z} = - \left(\frac{dE_0}{d\mathcal{E}_z} \right)_0 = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle - \underbrace{2 \sum_n \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \cdot \mathcal{E}}_{=0 \text{ da um } \mathcal{E}=0 \text{ entwickelt}}$$

also $\mu_{0z} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle$ Dipolmoment

$$\alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2 E}{d\mathcal{E}^2} \right)_0 = -2 \sum_n \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

allgemein:

$$\alpha_{ij} = -2 \sum_n \frac{\langle 0 | \mu_i | n \rangle \langle n | \mu_j | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Stokes & Anti-Stokes

$$E(t) = E_z \cdot \cos(\omega_{em} t)$$

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 (R - R_0) + \dots$$

Durch Schwingen von Molekül gilt: $R(t) = R_0 + \Delta R \cos(\omega_{vib} t)$

$$\leadsto \alpha(R) = \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} t)$$

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E =$$

$$= \left\{ \alpha(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot \cos(\omega_{vib} t) \right\} \cdot E_z \cdot \cos(\omega_{em} t)$$

$$= \alpha(R_0) E_z \cdot \cos(\omega_{em} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cdot \Delta R \cdot E_z \left\{ \cos(\omega_{vib} t) \cdot \cos(\omega_{em} t) \right\}$$

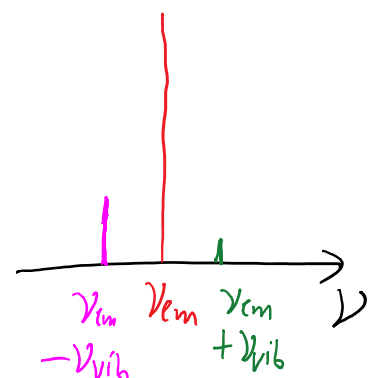
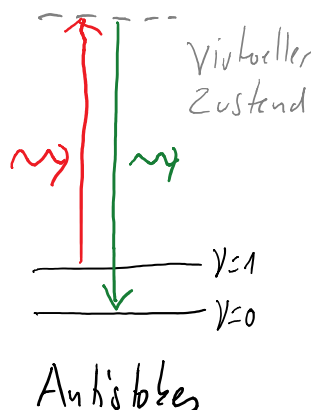
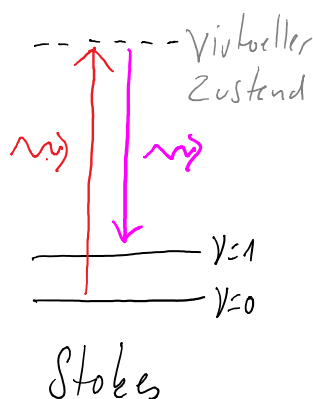
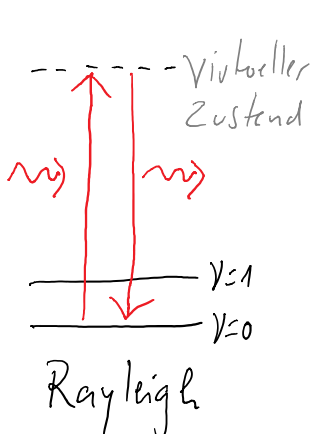
$$= \alpha(R_0) E_z \cdot \cos(\omega_{em} t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \frac{\Delta R \cdot E_z}{2} \left\{ \cos(\omega_{em} - \omega_{vib})t + \cos(\omega_{em} + \omega_{vib})t \right\}$$

Oszillierender Dipol $\mu_{ind}(t)$ strahlt em-Wellen aus

Rayleigh - Streuung
mit derselben Frequenz

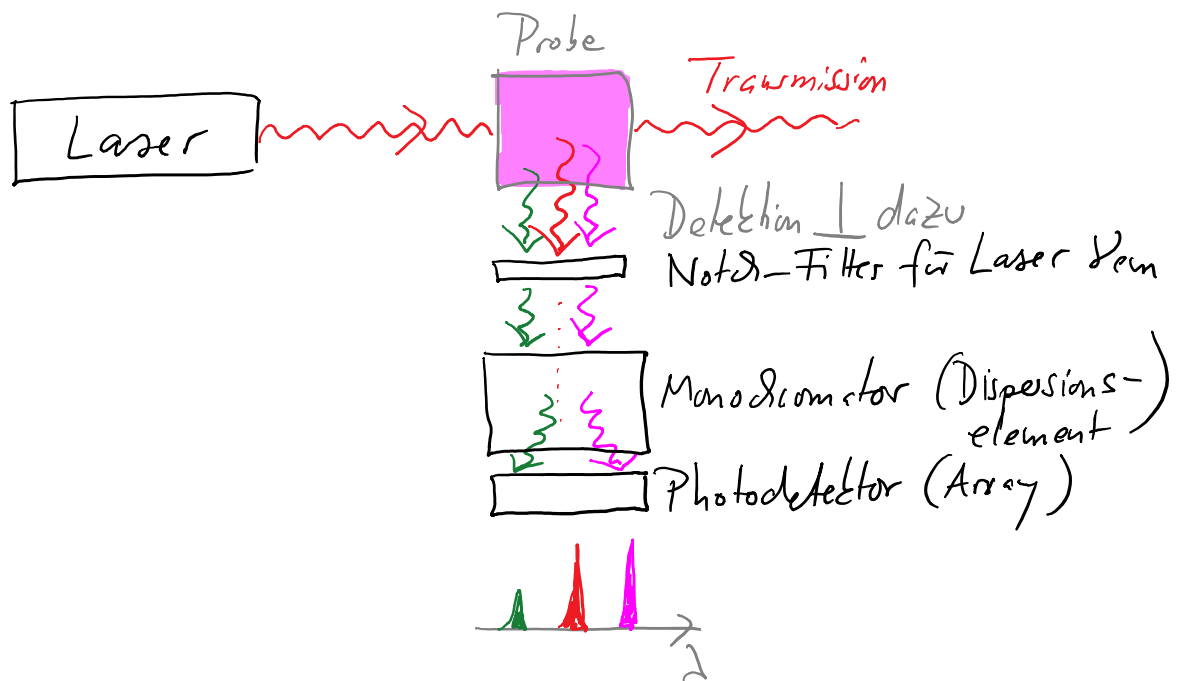
Stokes - Streuung
mit kleinerer
Frequenz

Anti-Stokes
Streuung mit
größerer Frequenz



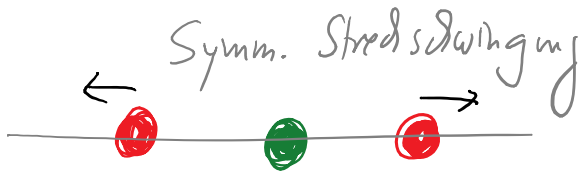
Experimentelles

- Die Intensität von Stokes-Linie ist viel kleiner als Rayleigh-Strahlung da $\alpha(R_0) \gg \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_0$ i. A.
 - Die Intensität von Anti-Stokes Linie ist viel kleiner als Stokes wegen kleiner Besetzung von $v=1$ Zustand.
- ⇒ Im Allgemeinen sind Stokes & Anti-Stokes schwer zu beobachten!
- Methode funktioniert mit monochr. Lasern sehr gut!



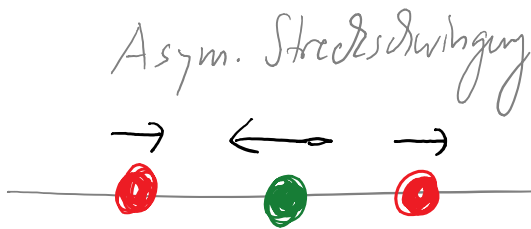
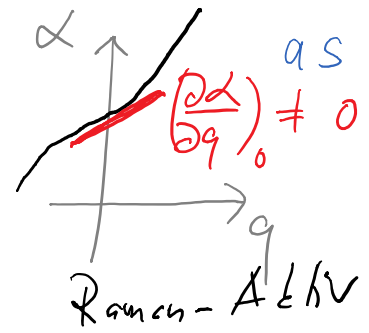
- Raman-Spektroskopie kann auch mit kurzen Laser-Pulsen durchgeführt werden (TR)
 - Verstärkte Signale wenn ν_{em} nahe Elektronische Anreg. (RR)
Resonance Raman
- (TRRR: Time-resolved resonance Raman)

Beispiel CO₂



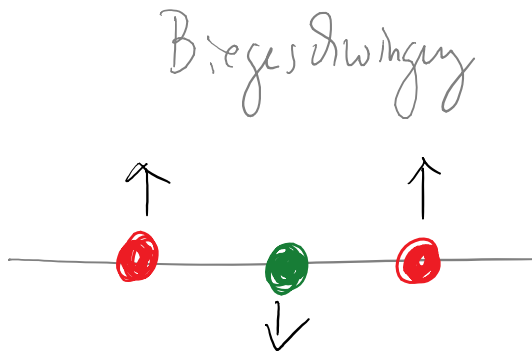
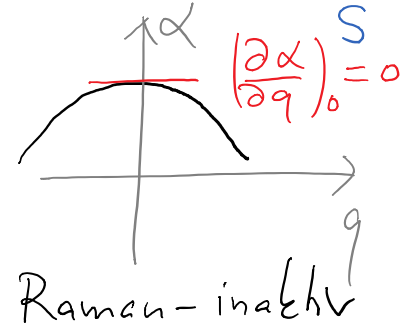
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 = 0$$

IR-inaktiv



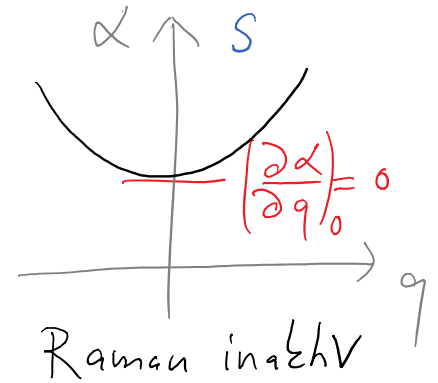
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

IR-aktiv



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

IR-aktiv



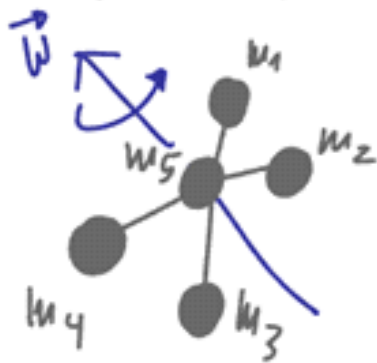
Aus Symmetrie-Gründen ableitbar!

Generell für alle Moleküle mit Inversionszentrum!

(CH₄, C₆₀, Mn(H₂O)₆ ...)

komplementäre
Information von
IR & Raman

Rotations-Spektroskopie von Molekülen



Rotation um den
Schwerpunkt

$$\vec{SP} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{M}$$

Rotationsenergie: $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_w \cdot \omega^2$

I_w : Trägheitsmoment um die Drehachse $\vec{w}$

Allgemein kann für Molekül ein Trägheitstensor $\tilde{I}$
berechnet werden (3×3 Matrix)

$$I_{xx} = \sum_i m_i (r_i^2 - x_i^2) = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

entsprechend I_{yy}, I_{zz}

$$I_{xy} = - \sum_i m_i x_i y_i = I_{yx}$$

entsprechend I_{xz} und I_{yz}

$$I_w = \vec{n}_w \cdot \tilde{I} \cdot \vec{n}_w$$

$\vec{n}_w$: Vektor der Länge 1 in Richtung von $\vec{w}$

Drehimpuls $\vec{L} = \tilde{I} \cdot \vec{\omega}$

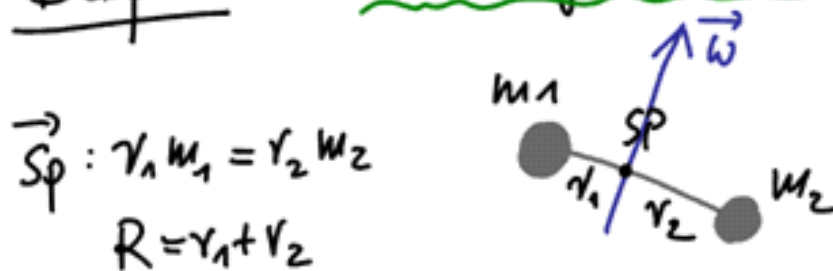
Trägheits-Tensor

Bemerkung: Es existiert ein orthonormiertes KS x', y', z' , so dass gilt

$$\tilde{I}' = \begin{pmatrix} I_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'z'} \end{pmatrix} \text{ diagonal}$$

In diesem KS sind x', y', z' Hauptachsen des Trägheitstensors. Rotation um diese Achsen ist stabil.

Beispiel: 2-atomiges Molekül



$$\vec{S}_P: r_1 m_1 = r_2 m_2 \\ R = r_1 + r_2$$

$$\hookrightarrow r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_1} R \quad \left(\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right) \\ r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R = \frac{\mu}{m_2} R$$

$$\text{KS: } \vec{x} \parallel \vec{R}; \vec{y} \text{ \& } \vec{z} \perp \vec{R}$$

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

$$I_{yy} = I_{zz} = m_1 \cdot x_1^2 + m_2 \cdot x_2^2 \\ = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 \\ = \mu R^2$$

Drehmoment

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

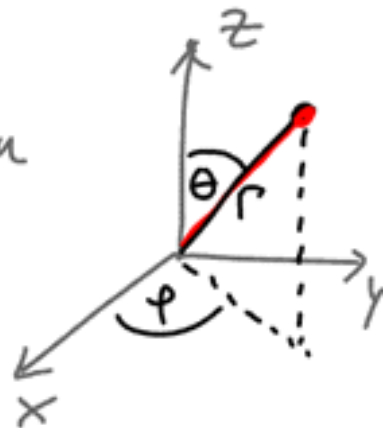
stabile Drehachse $\vec{\omega} \perp \vec{y}$ (oder $\vec{z}$)

$$\vec{L} = \mu R^2 \vec{\omega}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{\mu R^2}{2} \omega^2$$

Quantenmechanische Formulierung:

1) Wähle Kugelkoordinaten



$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \underbrace{\Delta_{r,\theta,\varphi}}_{\text{Laplace-Operator in Kugelkoordinaten}}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{r,\theta,\varphi} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &+ \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &+ \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned}$$

QM Rotation

Bei starrem Rotor ($R = \text{konst}$)

$$\rightarrow \text{erster Term } \frac{\partial}{\partial r} = 0$$

$$\hat{e}_r \psi_r(\theta, \varphi) = E_r \psi_r(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right\} = E_r \psi$$

Diese Gleichung entspricht vollständig dem Bahndrehimpuls des e^- im H-Atom

→ Gleiche mathematische Lösungen wie dort, aber jetzt Rotation von Molekül

Lösungen: $E_r = J(J+1) \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I}}_{B: \text{Rotationskonstante in J}}$

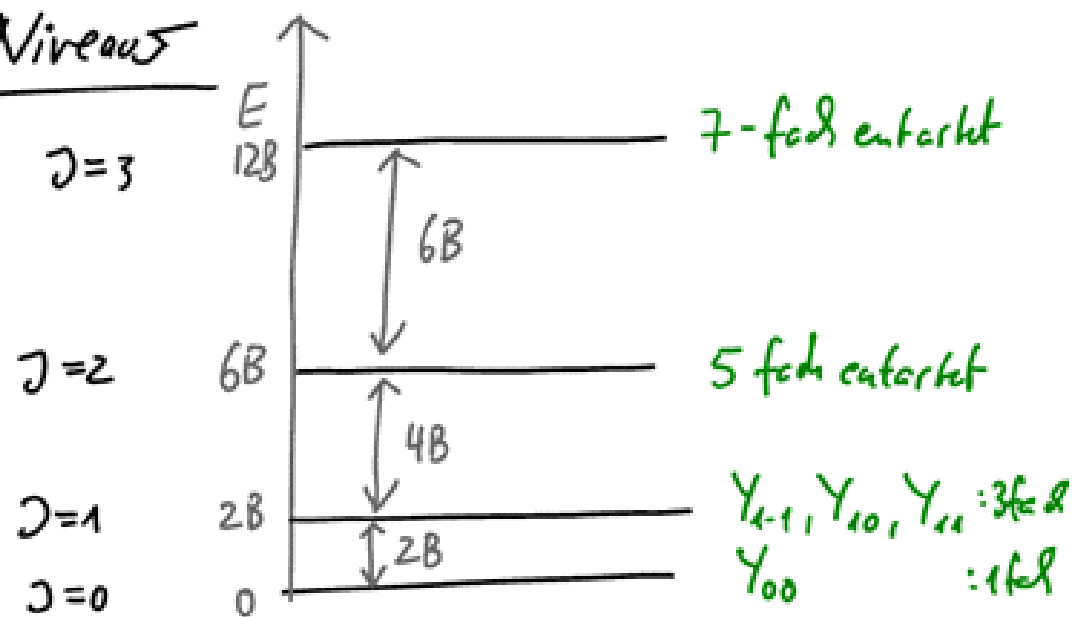
$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_r(\theta, \varphi) = Y_{J,K}$$

Kugelfunktionen

$$K = -J, \dots, +J$$

1) E - Niveaus



- E_{rot} ist ebenfalls diskret!
- E -Abstände steigen nach oben an
- E -Niveaus haben Entartungsgrad $(2J+1)$

2) Wellenfunktionen:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Normierungsbedingung

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{00}^* Y_{00} \underbrace{\sin \theta d\theta d\varphi}_{\text{in Kugelkoordin.}} = 1$$

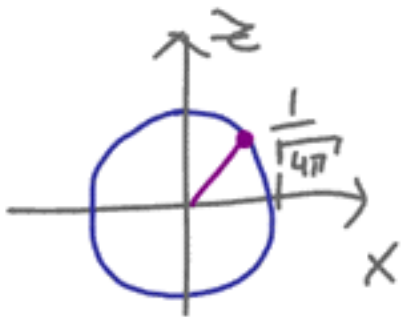
} komplex

Kugelwellenfunktionen

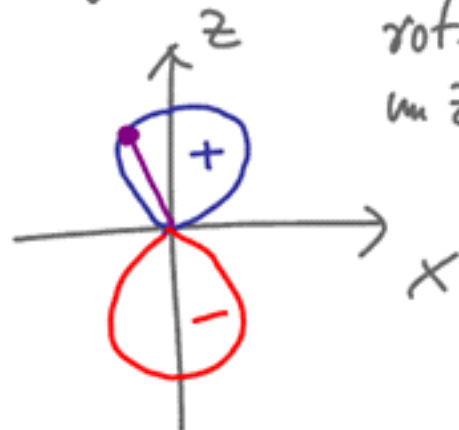
Darstellung von Y_{LK} :

Y_{L0} : reell, keine Abhängigkeit von φ

→ können in x, z Ebene dargestellt werden



Y_{00}



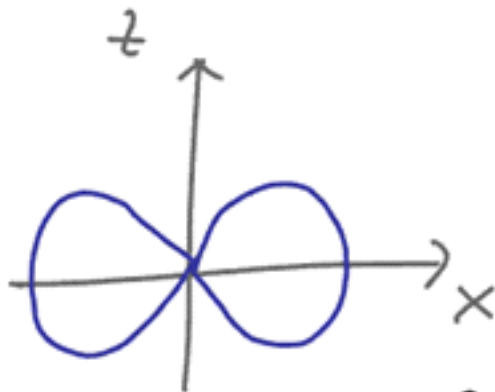
Y_{10}

rot. Symmetrisch
um z -Achse

Y_{LK} : komplex, aber $Y_{LK}^* Y_{LK}$: reell $\left(\frac{e^{i\varphi} \cdot e^{-i\varphi}}{1} \right)$

keine φ -Abhängigkeit

→ rot. Symm. um z -Achse



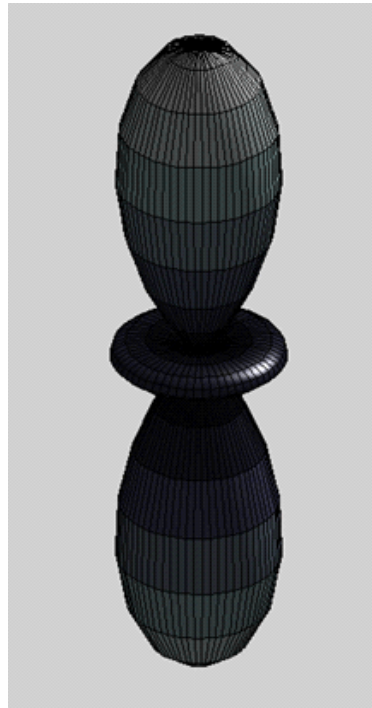
$|Y_{11}|^2, |Y_{1-1}|^2$

3D-Darstellung

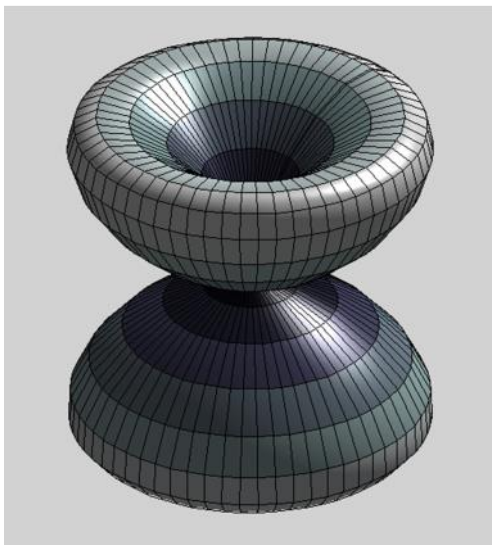
$$Y_{10}(\theta, \varphi)^2$$



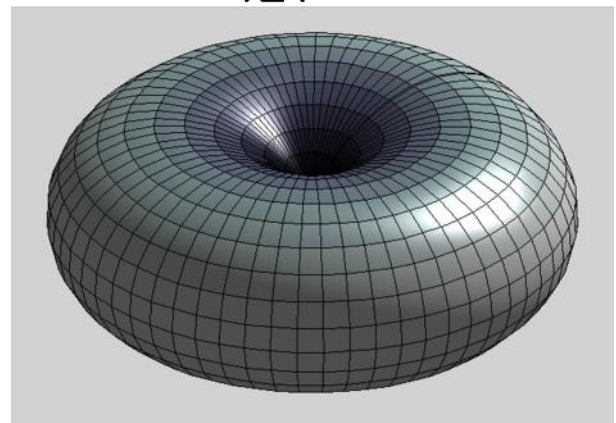
$$Y_{20}(\theta, \varphi)^2$$



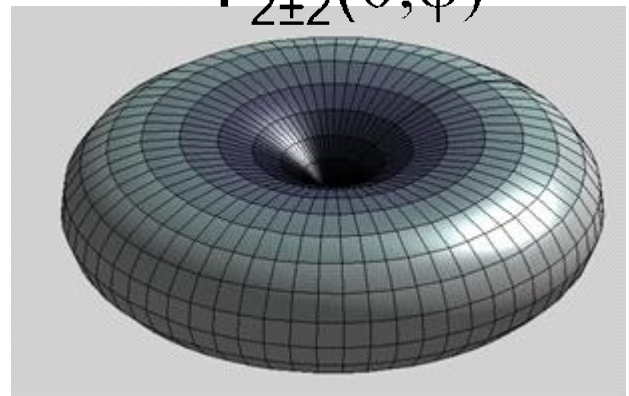
$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)^2$$



$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi)^2$$



Auswahlregeln

3) Auswahlregeln für em-Absorption

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \vec{\mu} \psi_i dV \neq 0$$

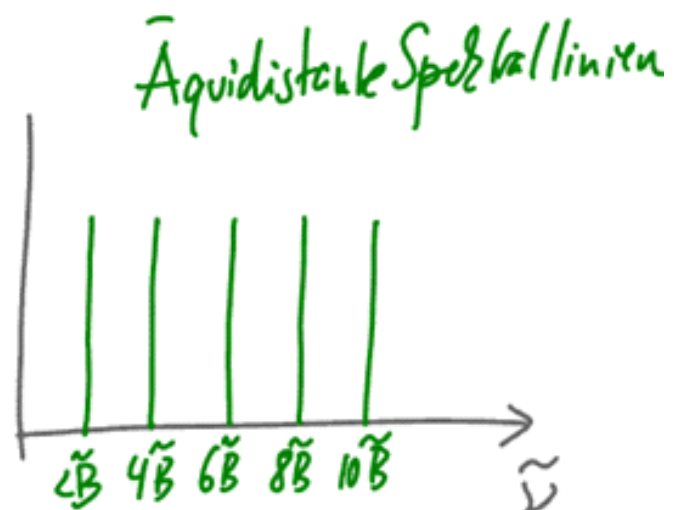
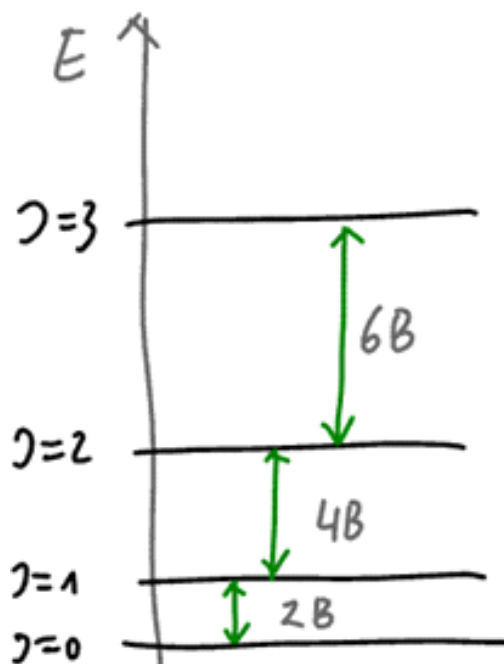
$$(\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}) \quad dV = \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\psi_f^* = Y_{L',K'}, \quad \psi_i = Y_{L,K}$$

Es folgt: $L' = L \pm 1$

also:

$$\tilde{B} = \frac{B}{h \cdot c}, \quad B = \frac{q^2}{2I}$$



Intensitäten

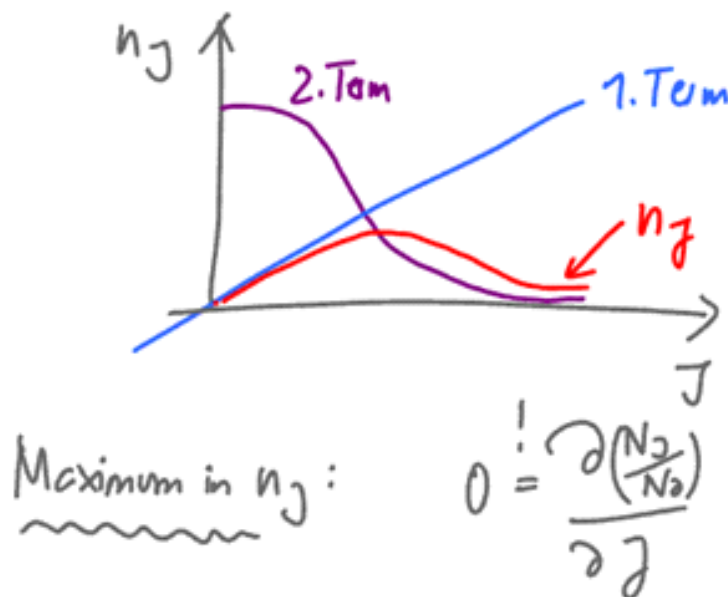
Die Intensitäten der Spektrallinien ergeben sich aus Besetzungszahl n_J der entsprechenden Niveaus

$$\frac{n_J}{n_0} = \left(\frac{g_J}{g_0} \right) \cdot e^{-\frac{(E_J - E_0)}{kT}}$$

g_0 : Entartungsgrad = $2J+1$

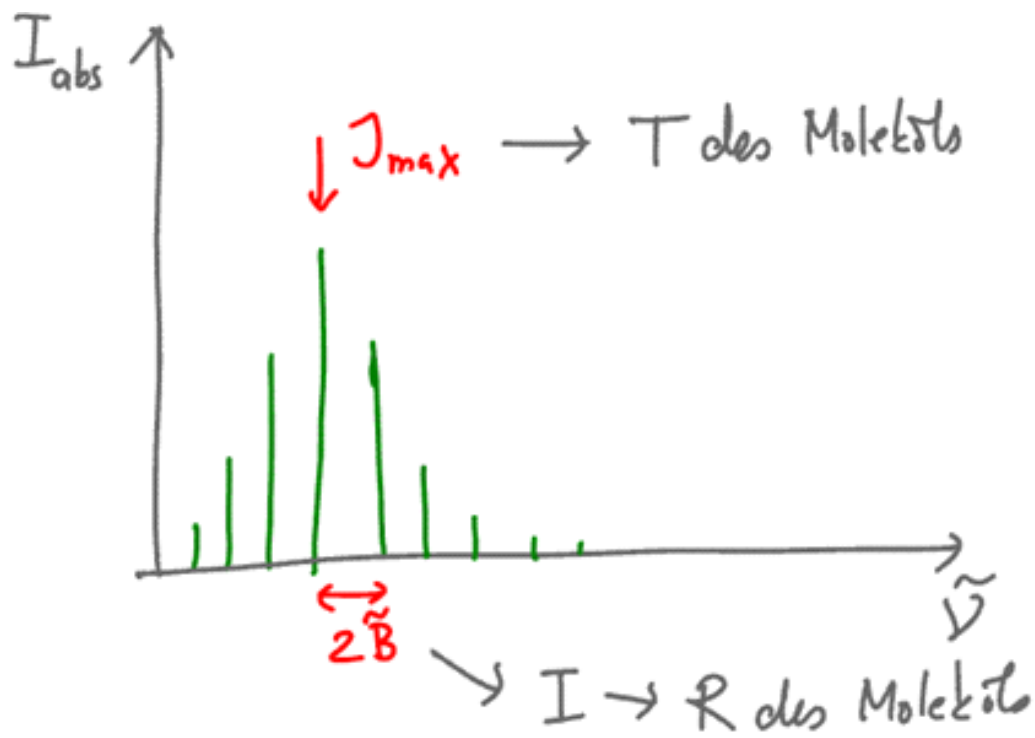
$$E_0 = J(J+1)B, \quad E_0 = 0$$

$$\hookrightarrow \frac{n_J}{n_0} = \underline{(2J+1)} \cdot e^{\underline{-\frac{J(J+1)B}{kT}}}$$



$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

T-Abhängigkeit



Typische Werte:

$$\tilde{B} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$

- (100 fad kleinere E_r als Vibration!)

bei Raumtemperatur: $\frac{B}{kT} \leq 1$

- (d.h. $J = 0 \dots 10$ sind gut besetzt!)