

VI. 2. C Raman - Spektren

auch für unpolare Moleküle Rotation und Schwingung spektroskopierbar! → Raman - Streuprozess

C. V. Raman, (N) 1930



a) Klassisches Bild

$\vec{p}_{el} = 0$

$\vec{p}_{ind} = \epsilon_0 \alpha(t) \vec{E}(t) \neq 0 \quad (E = E_x \sin \omega_{ex} t)$

↳ Polarisierbarkeit muß sich zeitlich ändern bei Schwingung / Rotation!

i) Schwingungs - Raman - Effekt

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0) + \dots$$

$$= \alpha_0 + \underbrace{\left[\left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0)_{max} \right]}_{\alpha_1} \sin \omega_{vibr} t$$

muß ≠ 0 sein!

$P/\epsilon_0 = \alpha_0 E_x \sin \omega_{ex} t + \alpha_1 E_x \sin \omega_{ex} t \sin \omega_{vibr} t$

$P/\epsilon_0 = \alpha_0 E_x \sin \omega_{ex} t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_x \{ \cos(\omega_{ex} - \omega_{vibr})t - \cos(\omega_{ex} + \omega_{vibr})t \}$

Hauptlinie
Rayleigh-Streuung

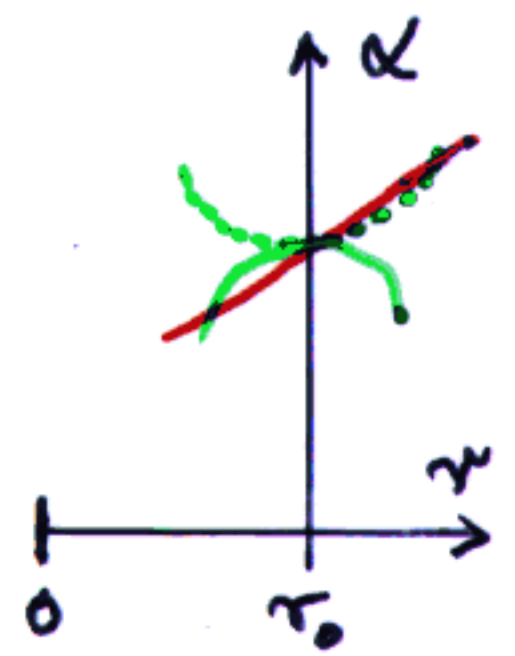
Raman - Linien

$\omega_{ex} \pm \omega_{vibr}$

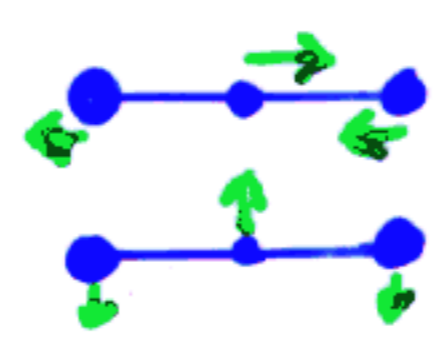
Moleküle mit Inversionszentrum: zB CO₂, N₂

IR / Raman - Ausschließungsprinzip

(entweder IR- oder Raman-aktive Schwingung)



←→ Raman aktiv
IR inaktiv

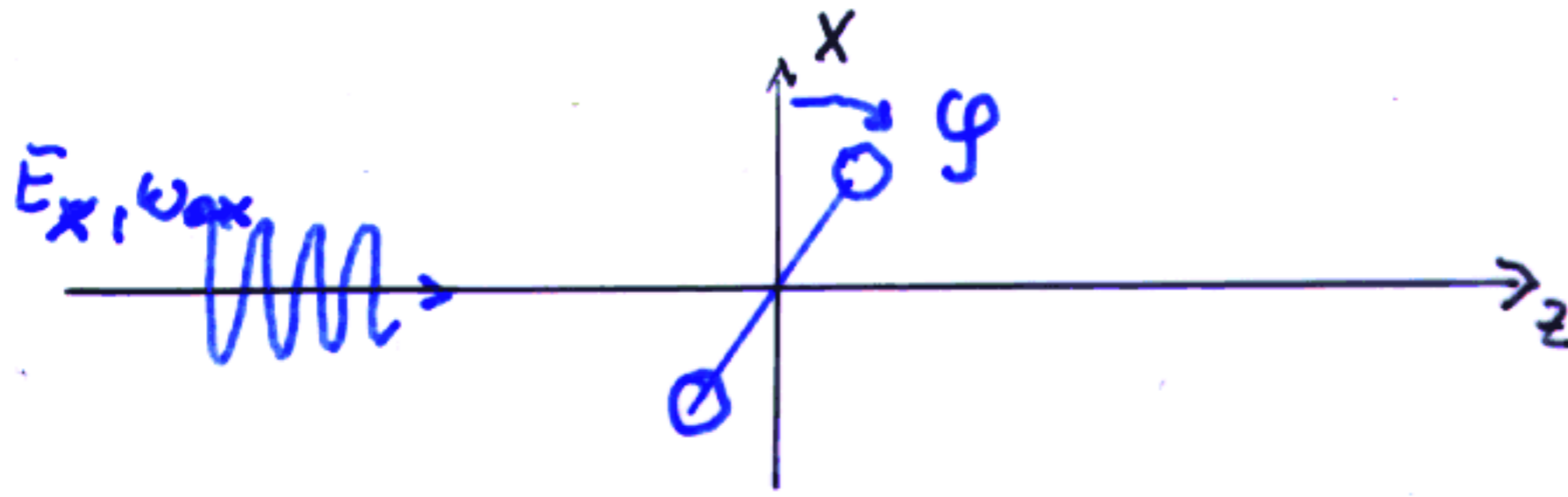


IR aktiv
Raman-inaktiv

ii) Rotations - Raman - Effekt

V1/27

nur bei anisotroper Polarizierbarkeit



z.B. 2-atomiges Molekül rotiert in x-z-Ebene (\perp zu Mol.achse)

$$E_{\parallel} = E_x \cos \varphi \quad E_{\perp} = E_x \sin \varphi$$

$$P_{\parallel}/\epsilon_0 = \alpha_{\parallel} E_{\parallel} = \alpha_{\parallel} E_x \cos \varphi$$

$$P_{\perp}/\epsilon_0 = \alpha_{\perp} E_{\perp} = \alpha_{\perp} E_x \sin \varphi$$

$$P_x = P_{\parallel} \cos \varphi + P_{\perp} \sin \varphi$$

$$= \epsilon_0 E_x (\alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi + \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi)$$

$$= \epsilon_0 \frac{1}{2} E_x \left\{ (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}) + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) (1 - 2 \sin^2 \varphi) \right\}$$

mit $\varphi = \omega_{\text{rot}} \cdot t$; $E_x = E_x^0 \cos \omega_x t$

$$P_x/\epsilon_0 = (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}) \frac{E_x^0}{2} \cos \omega_x t \rightarrow \text{Rayleigh-Str.}$$

$$+ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{E_x^0}{4} \left\{ \cos(\omega_x + 2\omega_{\text{rot}})t + \cos(\omega_x - 2\omega_{\text{rot}})t \right\}$$

Anti-Stokes -

Stokes -
verschoben

doppelter Frequenzabstand

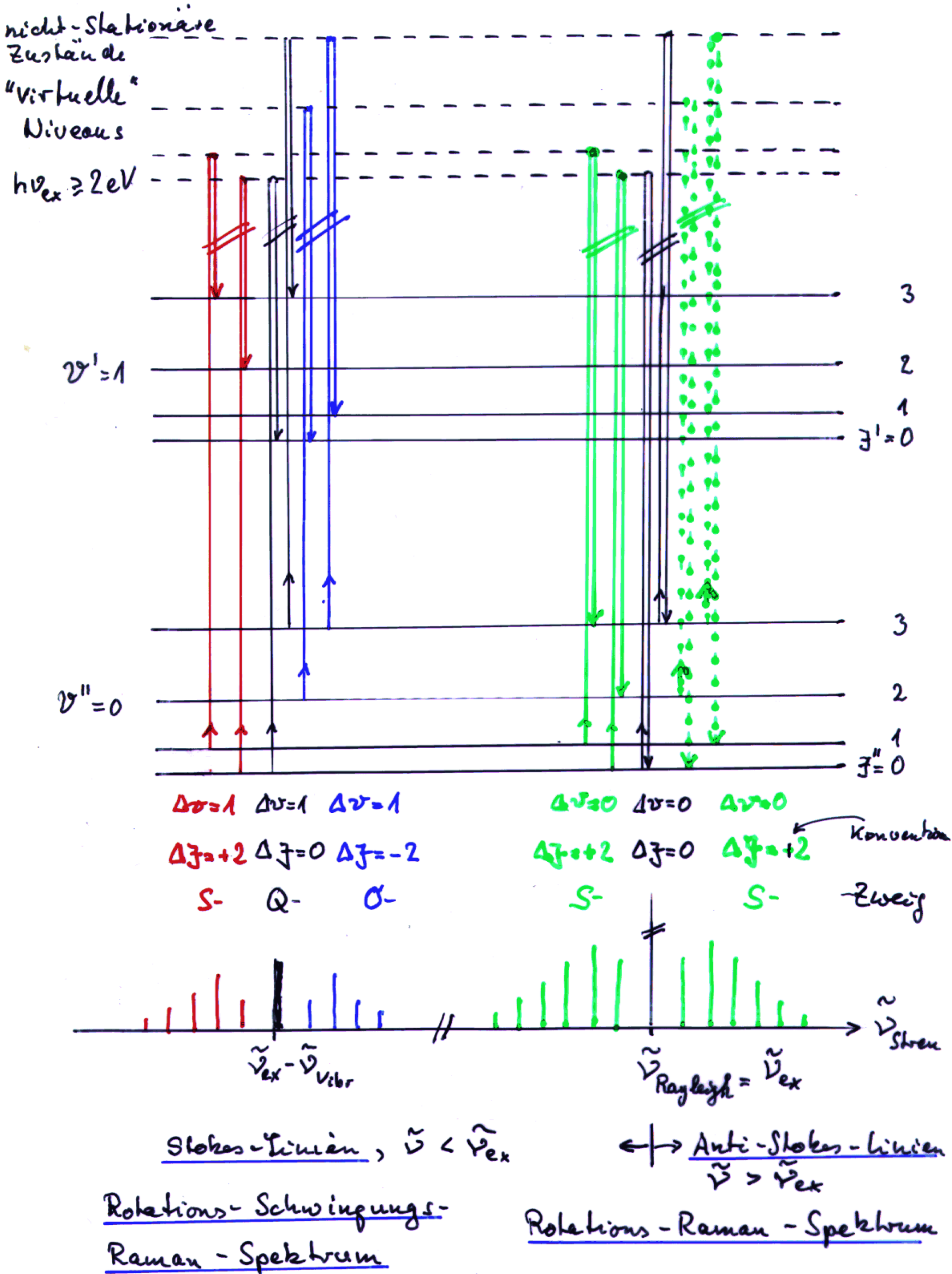
(da $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ nach $\Delta \varphi = 180^\circ$ gleich)

$$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \neq 0$$

bei allen zweiatomigen Molekülen!

= 0 bei Kugelsymmetrie (z.B. CH4)

VI. 2. C. b) Quantenmechanisches Bild (Prinzip)



Auswahl-Regeln

i) Polarisierbarkeiten \rightarrow siehe klassisches Bild

ii) Parität bleibt erhalten

iii) Rayleigh - Streuung $\tilde{\nu}_{\text{StR}} = \tilde{\nu}_{\text{ex}}$

$$\Delta v = 0, \Delta J = 0$$

iv) Rotations - Raman - Spektrum (lineares Molek.) $\Delta v = 0$

$$\tilde{\nu}_{\text{StR}} = \tilde{\nu}_{\text{ex}} \pm 2 B_v (2J + 3)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{StR}} < \tilde{\nu}_{\text{ex}}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{StR}} > \tilde{\nu}_{\text{ex}}$$

Stokes - Linien

$$\Delta J = +2$$

"S - Zweig"

Anti-Stokes - Linien

$$\Delta J = (-) 2 (= J' - J'')$$

"S - Zweig"

v) Rotations - Schwingungs - Raman - Spektrum

$$\Delta v = (+) 1, (+) 2, +3$$

(): ganz überwiegend
Stokes - Linien, da $v > 0$
thermisch kaum besetzt!

$$\Delta J = -2, 0, +2$$

"O-", "Q-", "S-" "Zweig"

\uparrow Schwingungs - Raman - Effekt

vi) symmetrischer Kreisel, Rotations - Raman - Sp.

$$\Delta K = 0; \quad k=0: \Delta J = (+) 2 \quad \text{S-Zweig}$$

$$k \neq 0: \Delta J = 0, (+) 1, (+) 2 \quad \text{w auch R-Zweig}$$