

Raman-Spektroskopie



1928 C.V. Raman

1930 Nobelpreis

- Analogie zum Compton-Effekt
- unabhängig von der Erregerfrequenz
- abhängig von der streuenden Substanz
- $\Delta\nu_i$ Infrarotabsorption
- sichtbarer Spektralbereich

Raman-Spektroskopie



1931-1934 K.W.F. Kohlrausch

- Strukturaufklärung
- analytische Chemie



Raman-Spektroskopie



Giovanni Gentile, **George Placzek**, Rudolf Peierls, Gian Carlo Wick, Felix Bloch, Werner Heisenberg, Victor Weisskopf, Fritz Sauter.
(Picture credit: AIP Emilio Segrè Visual Archives, Rudolf Peierls Collection)

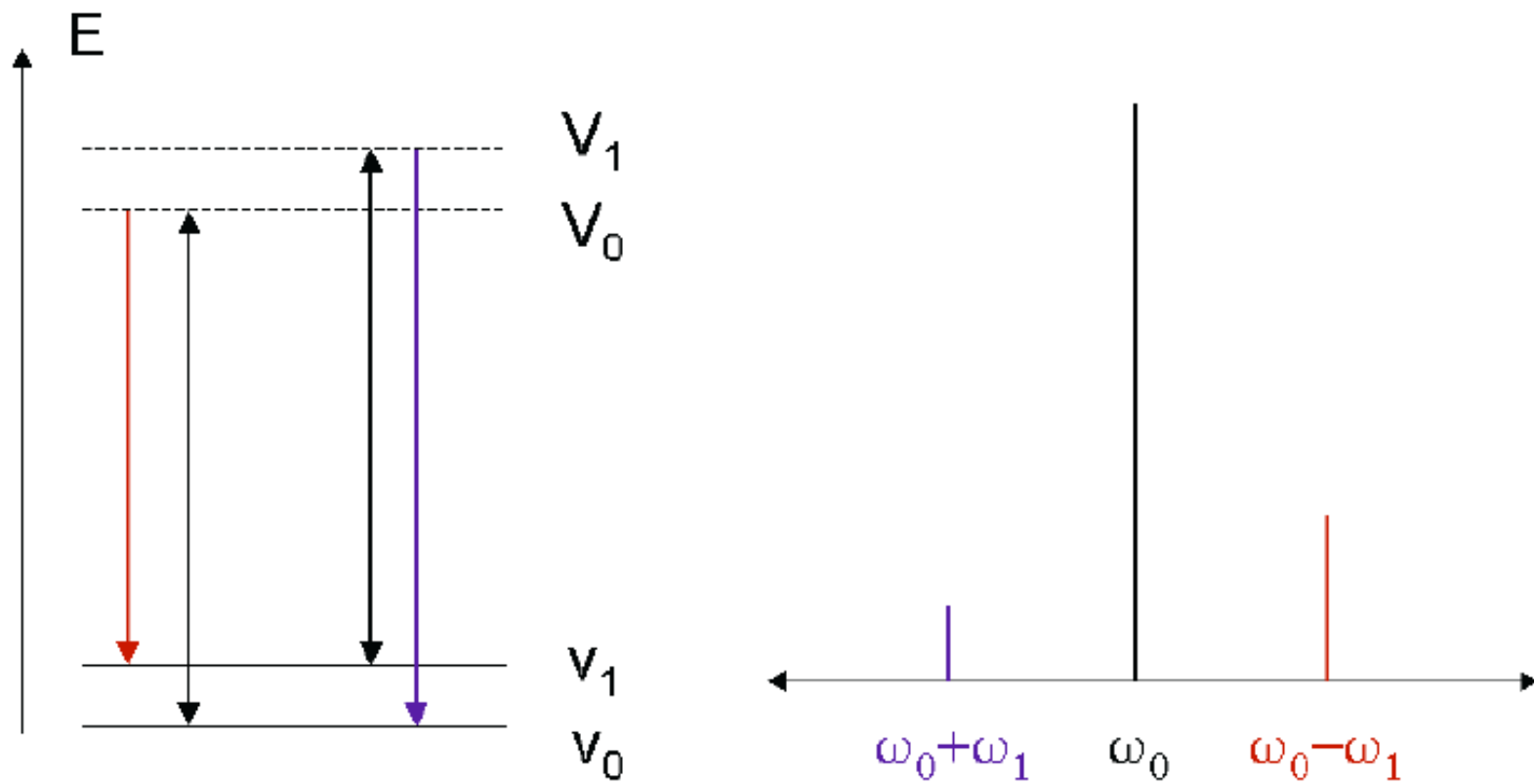
1923 A. Smekal

- Effekt vorhergesagt

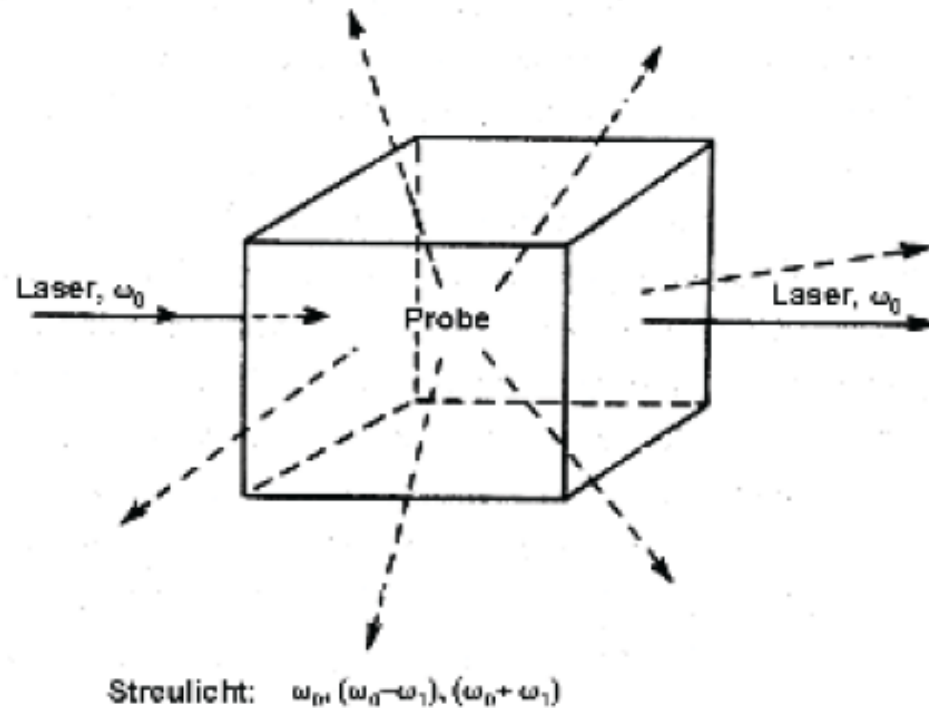
1934 G. Placzek

- Polarisierbarkeit, Theorie

Raman-Spektroskopie



Raman-Spektroskopie



$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$$

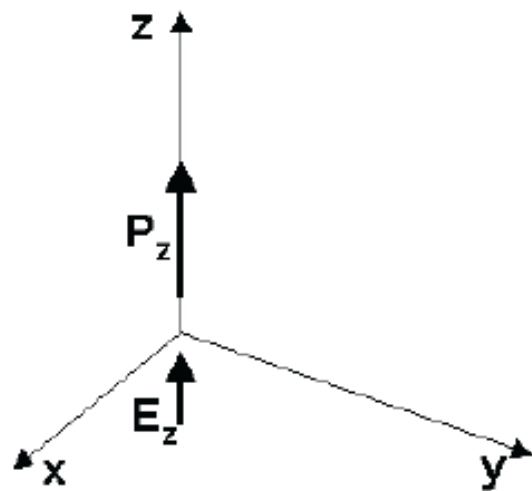
$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

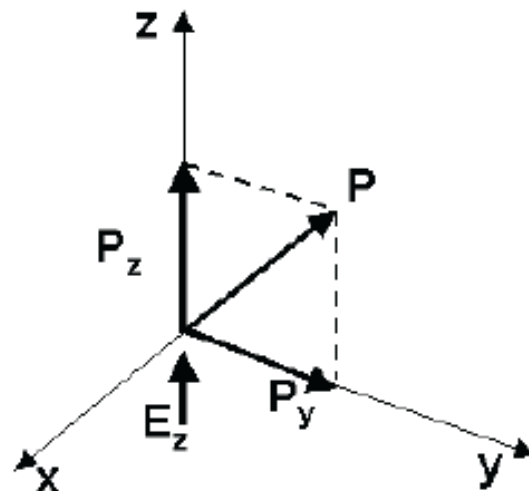
$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

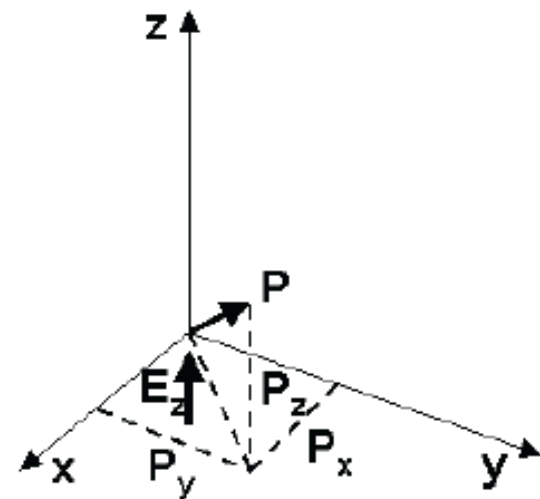
Raman-Spektroskopie



a)
$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & & \\ & \alpha_{yy} & \\ & & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$



b)
$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & & \\ & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$



c)
$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

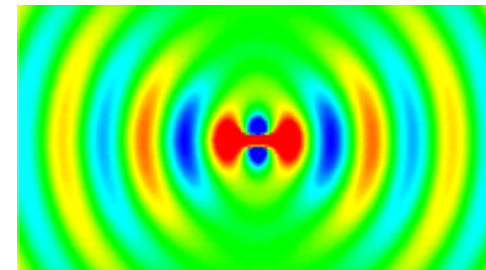
Klassische Deutung

Elektrischer Feldvektor $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$

Induziertes Dipolmoment $\mu = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \mu_0 \cos 2\pi\nu_0 t$

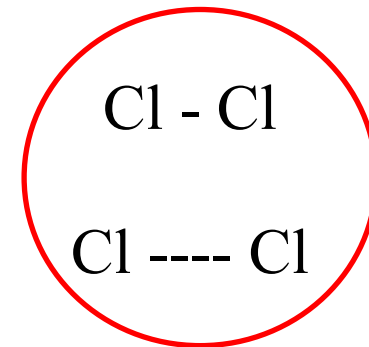
Rayleigh-Streuung $I \sim \nu_0^4 |\mu|^2$

$\uparrow \quad \uparrow$
 $\nu \quad \alpha$



Klassische Deutung

Atome führen Schwingungen aus,
Bindungen werden gedehnt und gestaucht!



Polarisierbarkeit α ändert sich ständig mit den Schwingungsbewegungen!

Normalkoordinaten

$$q_i = Q_i \cos 2\pi\nu_i t$$

Polarisierbarkeit

$$\alpha_i = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} q_i \dots$$

Klassische Deutung

$$\mu = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{E_0 Q_i}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_i)t]$$

Rayleigh-Streuung

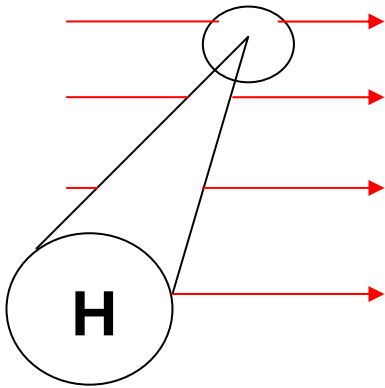
„Stokes“

„Anti-Stokes“

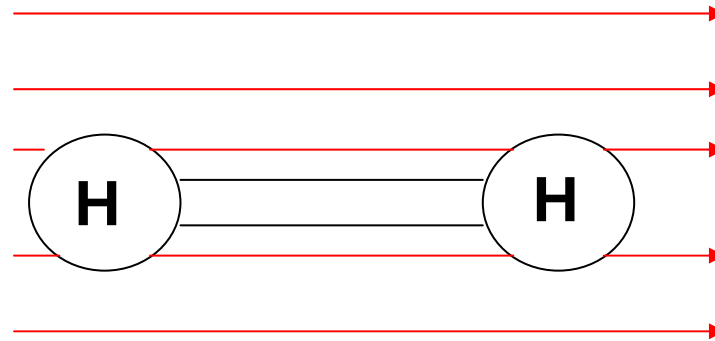
$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)]$$

- Raman-Streuung mit $(\nu_0 \pm \nu_i)$, wenn $(\partial\alpha/\partial q_i) \neq 0$
- Raman-Streuung etwa 1000 mal schwächer als Rayleigh-Streuung
- $(\nu_0 \pm \nu_i)^4$ hohes E_0 verwenden!

Klassische Deutung



Wenn H_2 rotiert, ist
Polarisierbarkeit in jeder
Richtung quer zur Achse
dieselbe



Polarisierbarkeit ist größer

Quantenmechanische Deutung

Durch Berechnung der Intensitäten von Stokes- und anti-Stokes-Linie ergeben sich gleiche Intensitäten

Experiment zeigt: Stokes-Linien viel höhere Intensität

Wenn $T \rightarrow 0$, so müssten sich Schwingungen/Rotation zurückbilden und schließlich nicht mehr sichtbar sein.

Aber auch bei tiefen T werden Stokes-Linien aufgenommen

Quantenmechanische Deutung

$$N_i = N_0 \cdot e^{\left(-\frac{nh\nu}{k \cdot T}\right)}$$

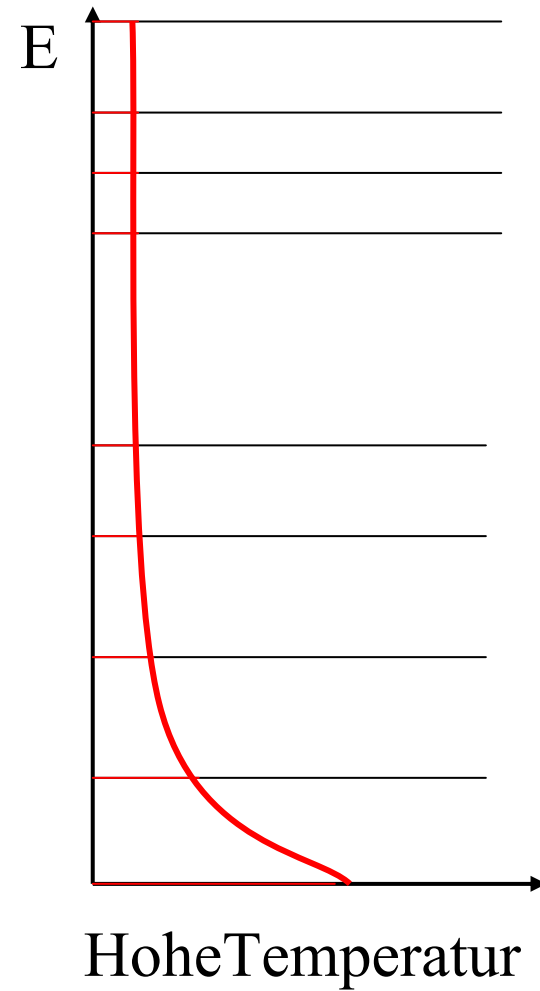
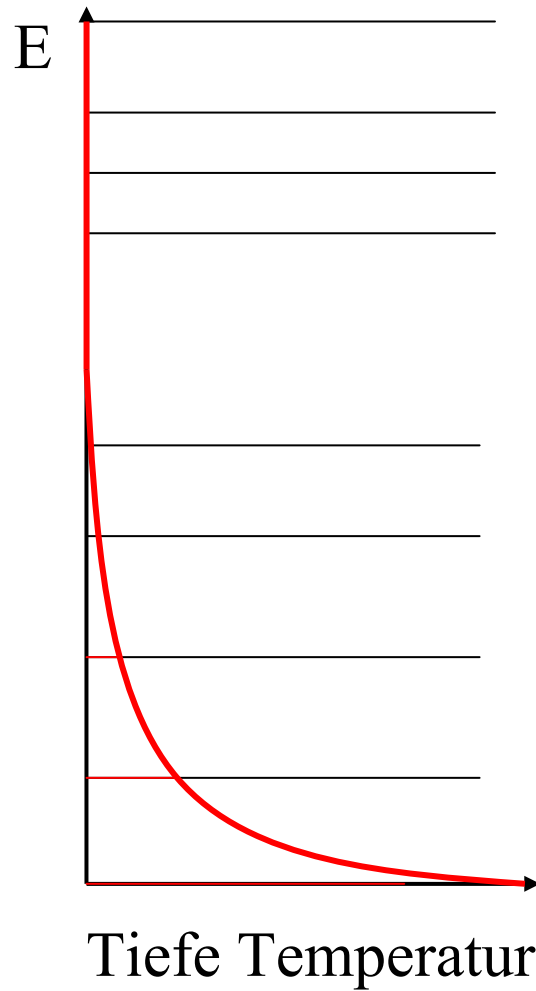
k: Boltzmannkonstante, n: natürliche Zahl, T: abs.Temp.,
 N_0 = Anzahl Moleküle im Grundzustand

Aus Testwerten ergibt sich, dass sich die meisten Moleküle im Grundzustand befinden.

Bei $i \geq 2$ sind es so wenige, dass diese zu vernachlässigen sind !

Beschränkung auf die beiden untersten Zustände

Quantenmechanische Deutung



Quantenmechanische Deutung

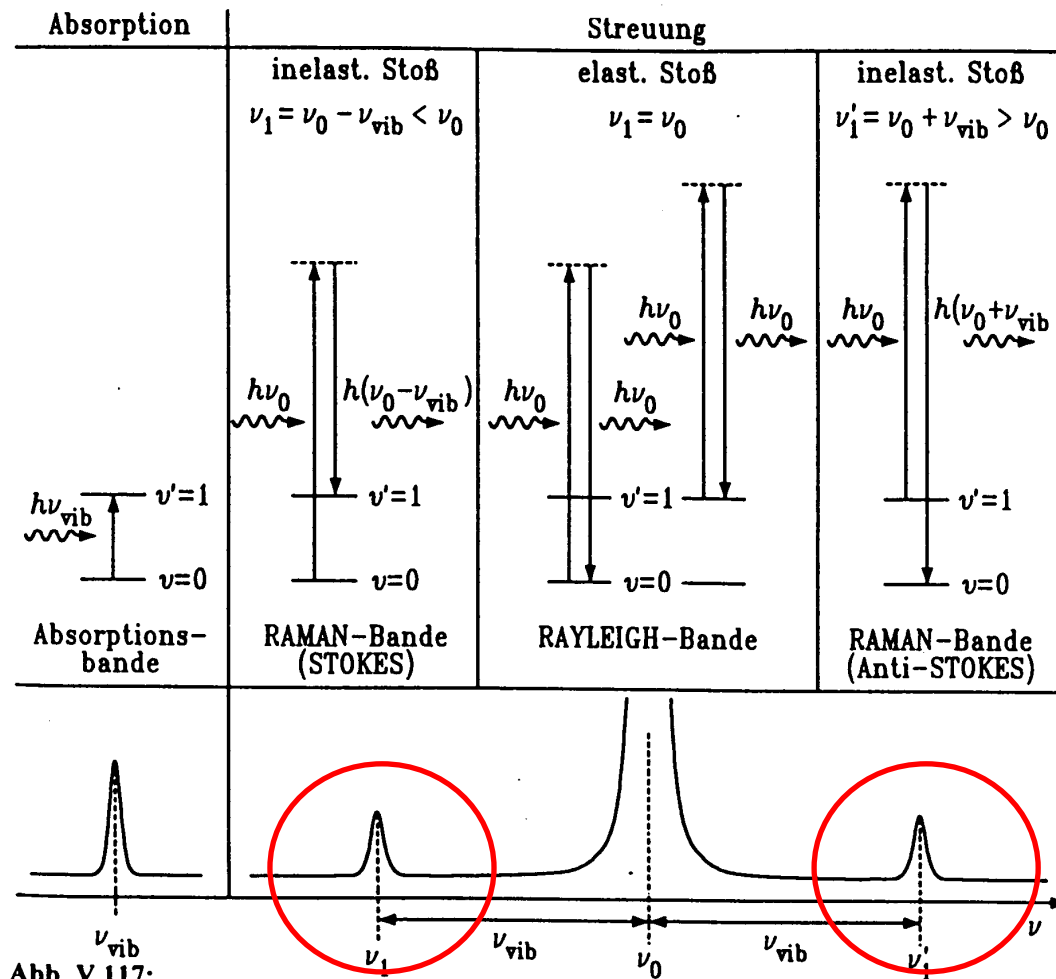


Abb. V.117:

Erläuterung des RAMAN-Effekts im Vergleich zum Absorptionsprozeß (--- virtuelles Energieniveau).

Quantenmechanische Deutung

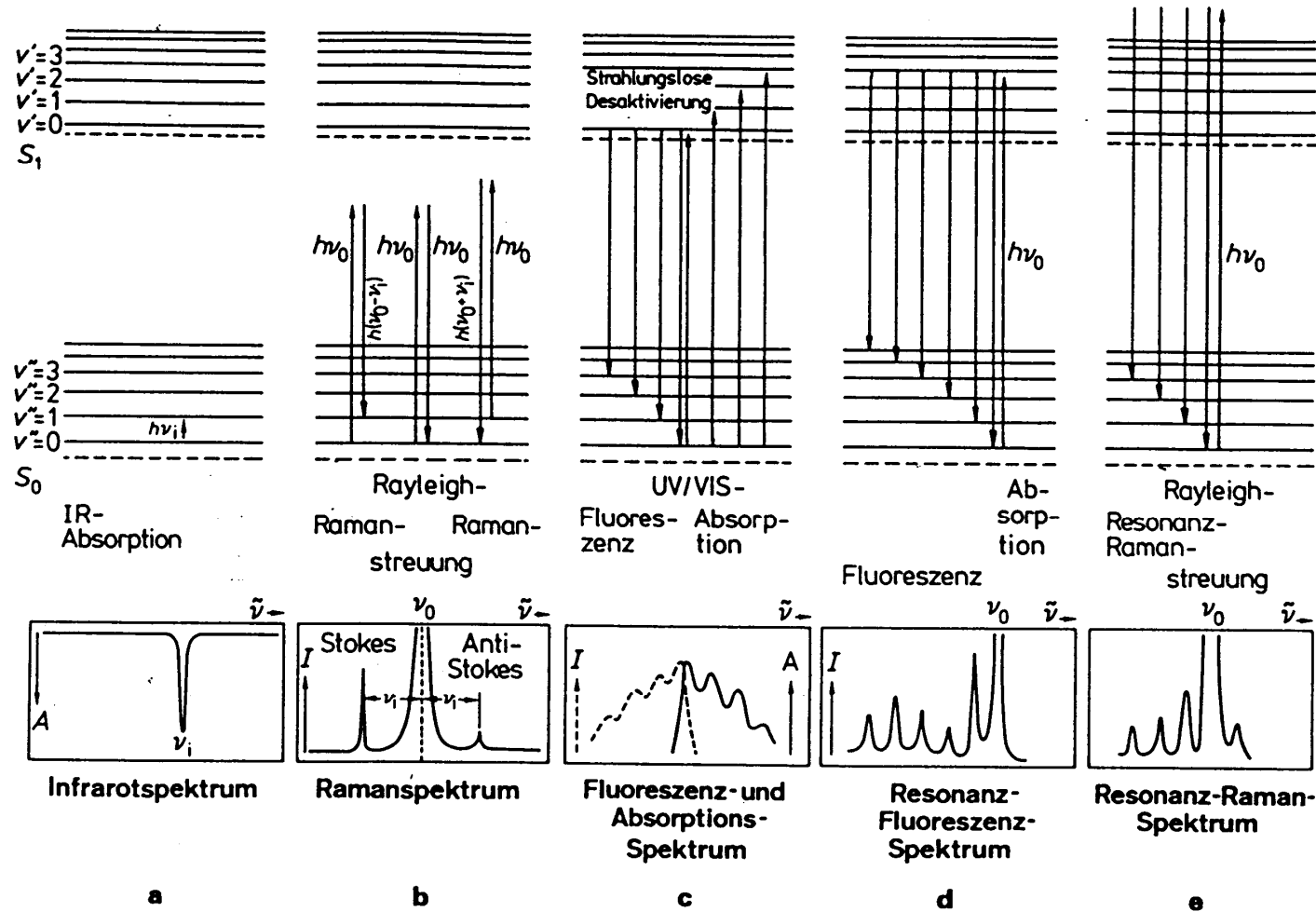


Abb. 14.3 a – e Schematische Darstellung zum Vergleich der Ramanstreuung mit anderen spektroskopischen Übergängen; die Anharmonizität der Schwingungsniveaus ist übertrieben gezeichnet, der Abstand $S_1 - S_0$ stark gestaucht; A Absorption, I Intensität

Raman-Spektroskopie

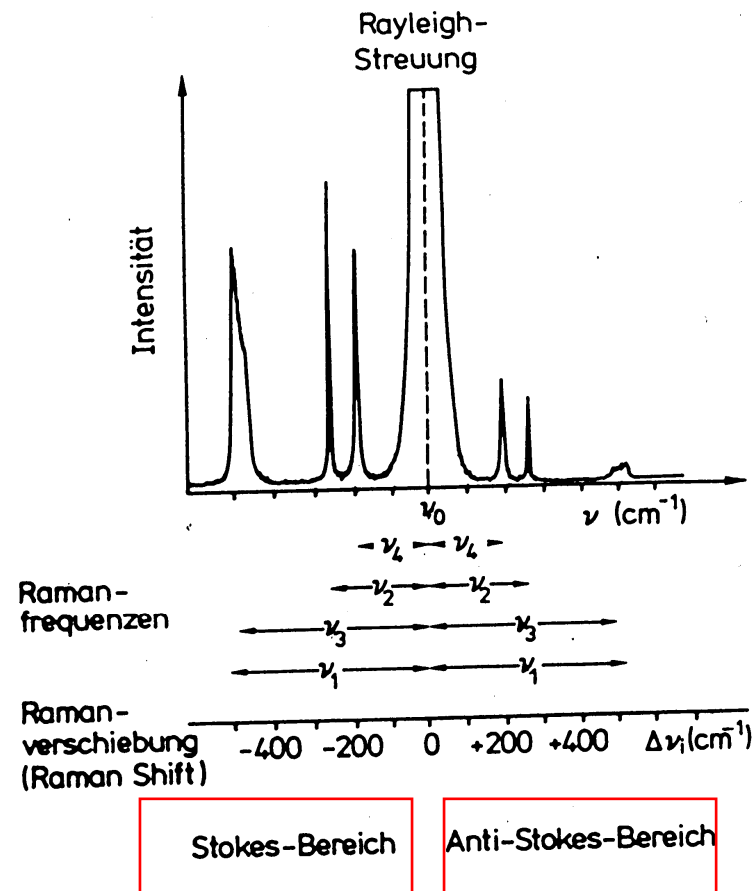
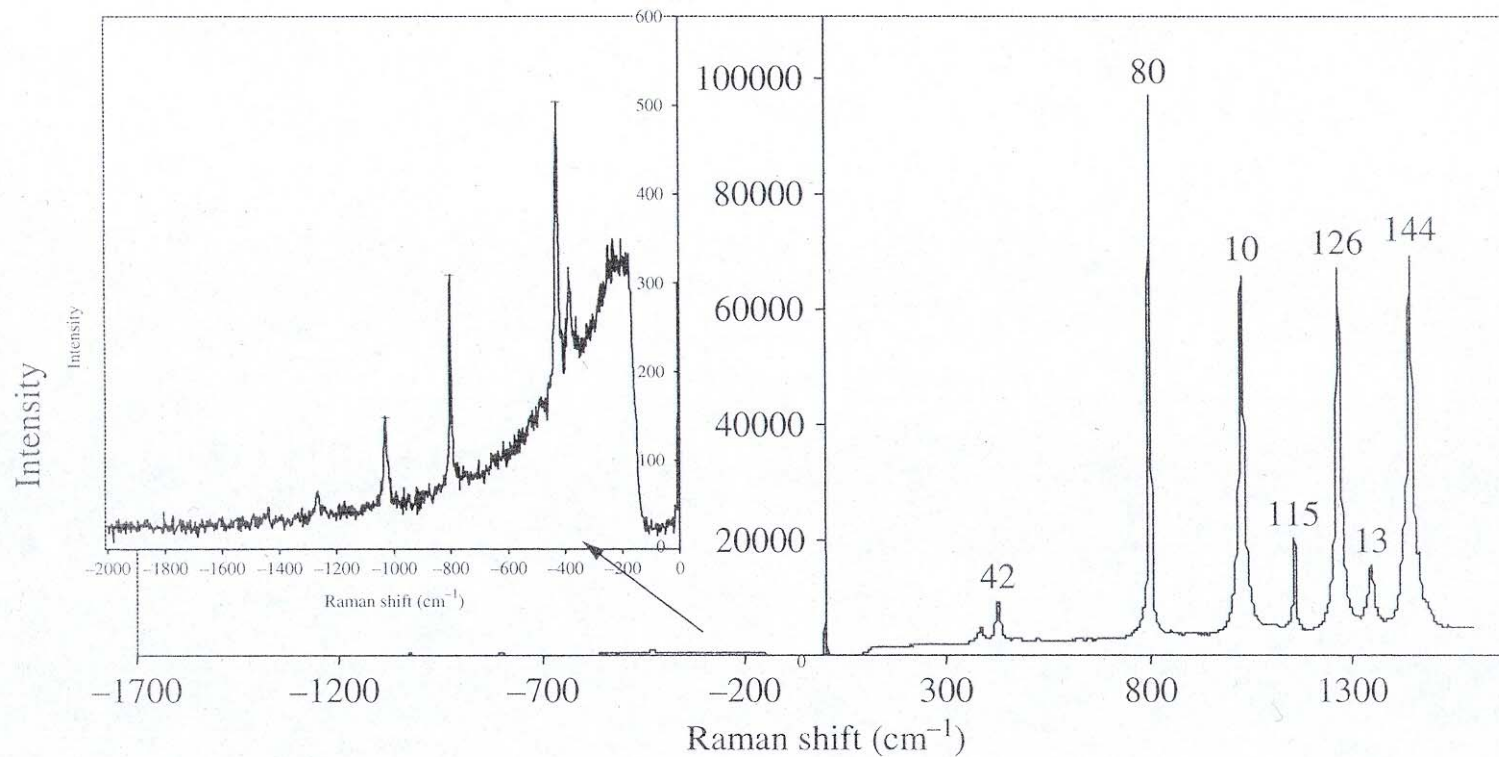


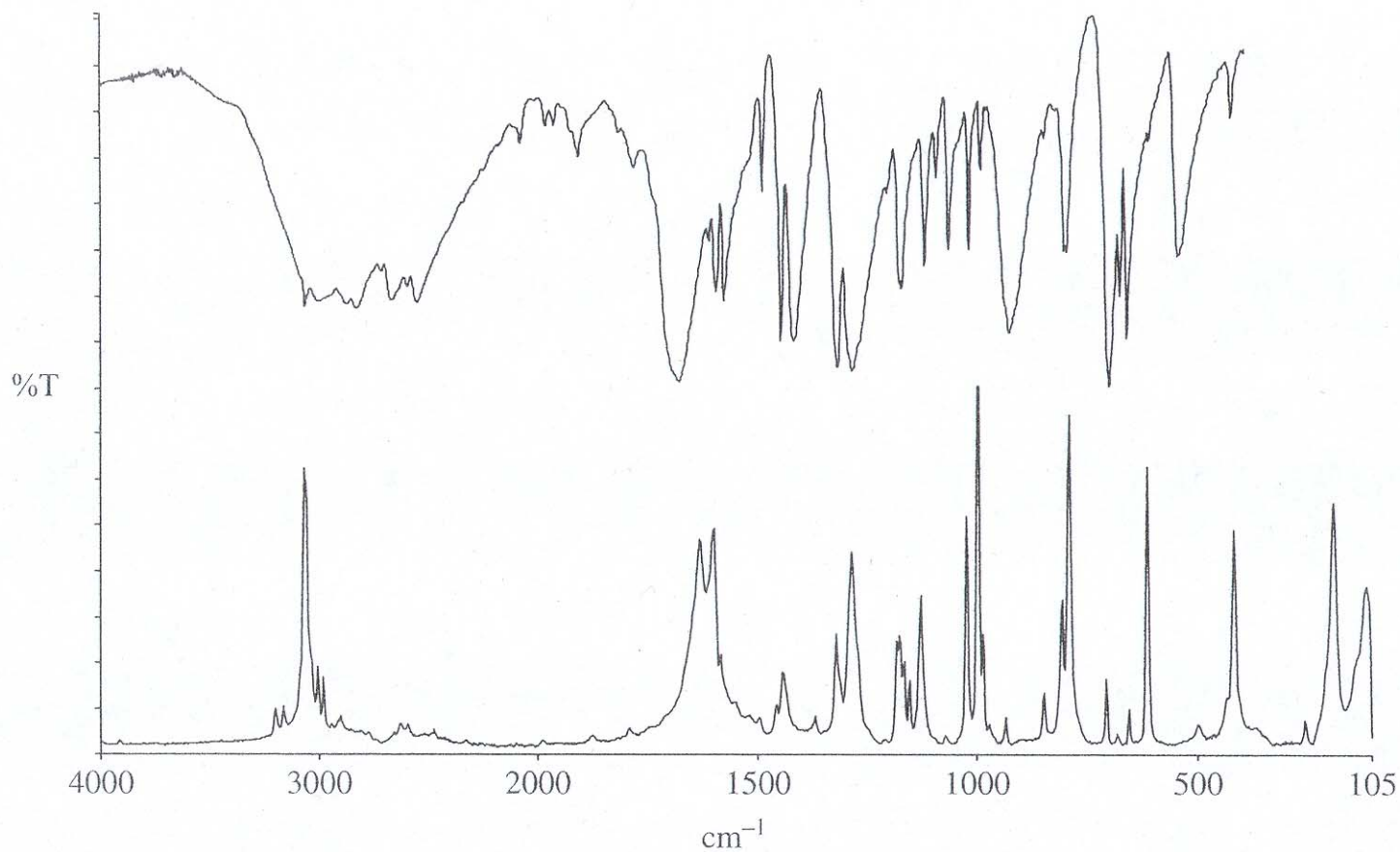
Abb. 14.2 Ramanspektrum von Phosphortrichlorid (flüssig) in Stokes- und Anti-Stokes-Bereich; Erregerlinie 514,5 nm $\hat{=}$ 19436 cm⁻¹ (Ar⁺-Laser)

Raman-Spektroskopie



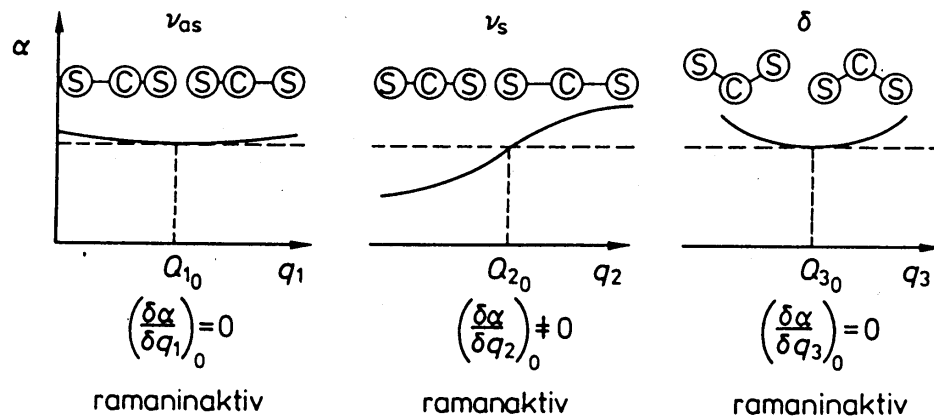
Stokes- und Anti-Stokes-Streuung für Cyclohexan.

Raman-Spektroskopie



Infrarot- und Raman-Spektren von Benzoesäure.

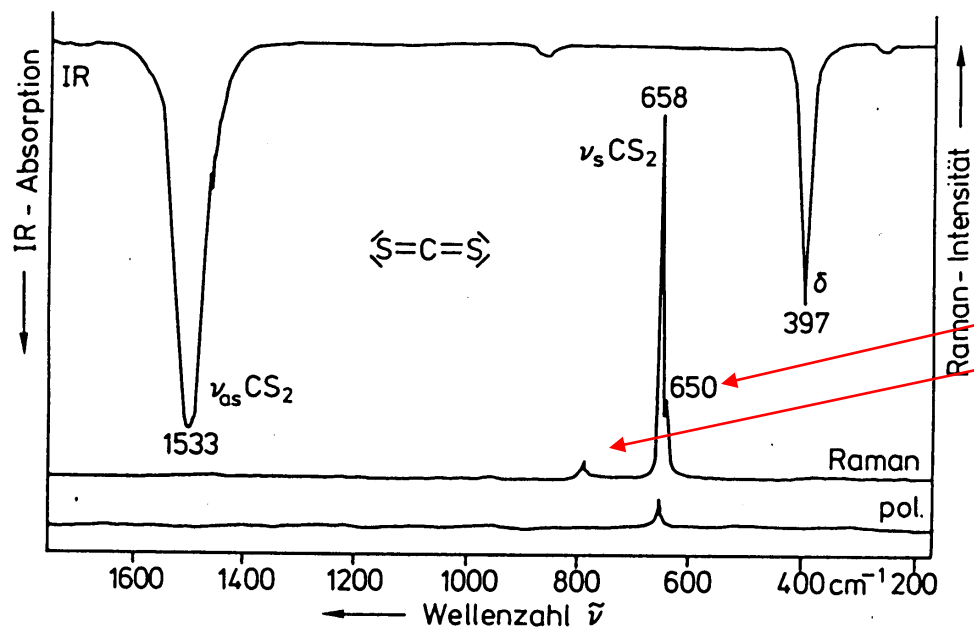
Erwartungsspektren: CS₂



3N-5=4 Grundschiebungen

„Alternativgebot“

=> Symmetriezentrum



ν_s C³²S³⁴S
2 δ

Polarisation des Streulichts

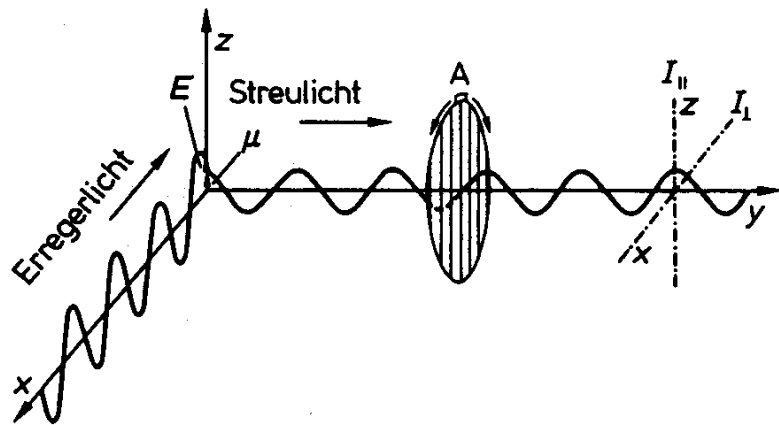
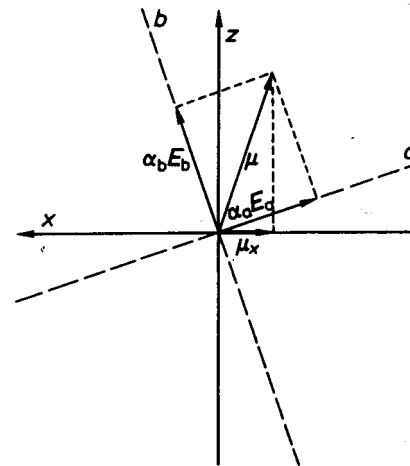
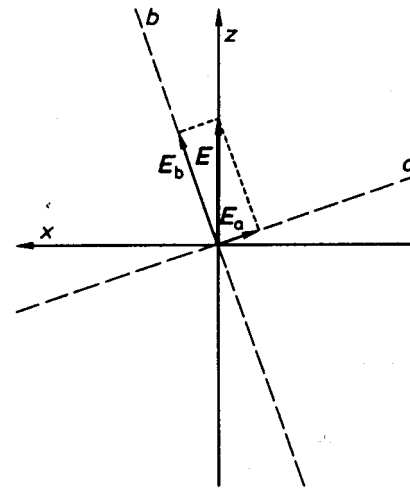


Abb. 14.4 Polarisation des Streulichts; der elektrische Vektor E der Welle des Streulichts schwingt in der z -Richtung. Der Analysator A dient zum Nachweis der Polarisationsrichtung und zur Messung des Depolarisationsgrads

Depolarisationsgrad $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$



Polarisation des Streulichts

- Totalsymmetrische Schwingungen
optisch isotroper Moleküle $\rho = 0$ (tp)
- Totalsymmetrische Schwingungen
optisch anisotroper Moleküle $0 \leq \rho \leq 3/4$ (p)
- Antisymmetrische Schwingungen $\rho = 3/4$ (dp)

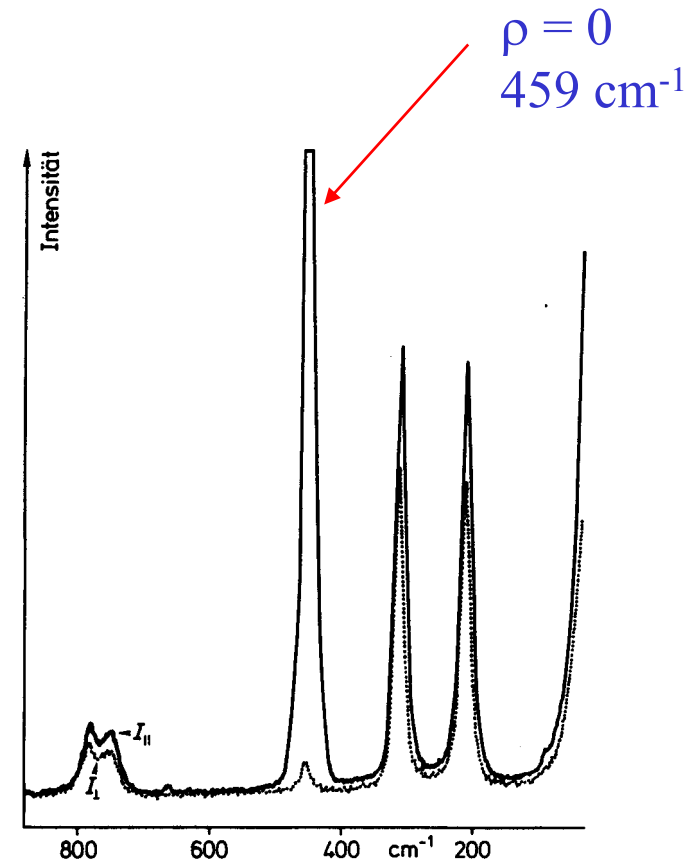
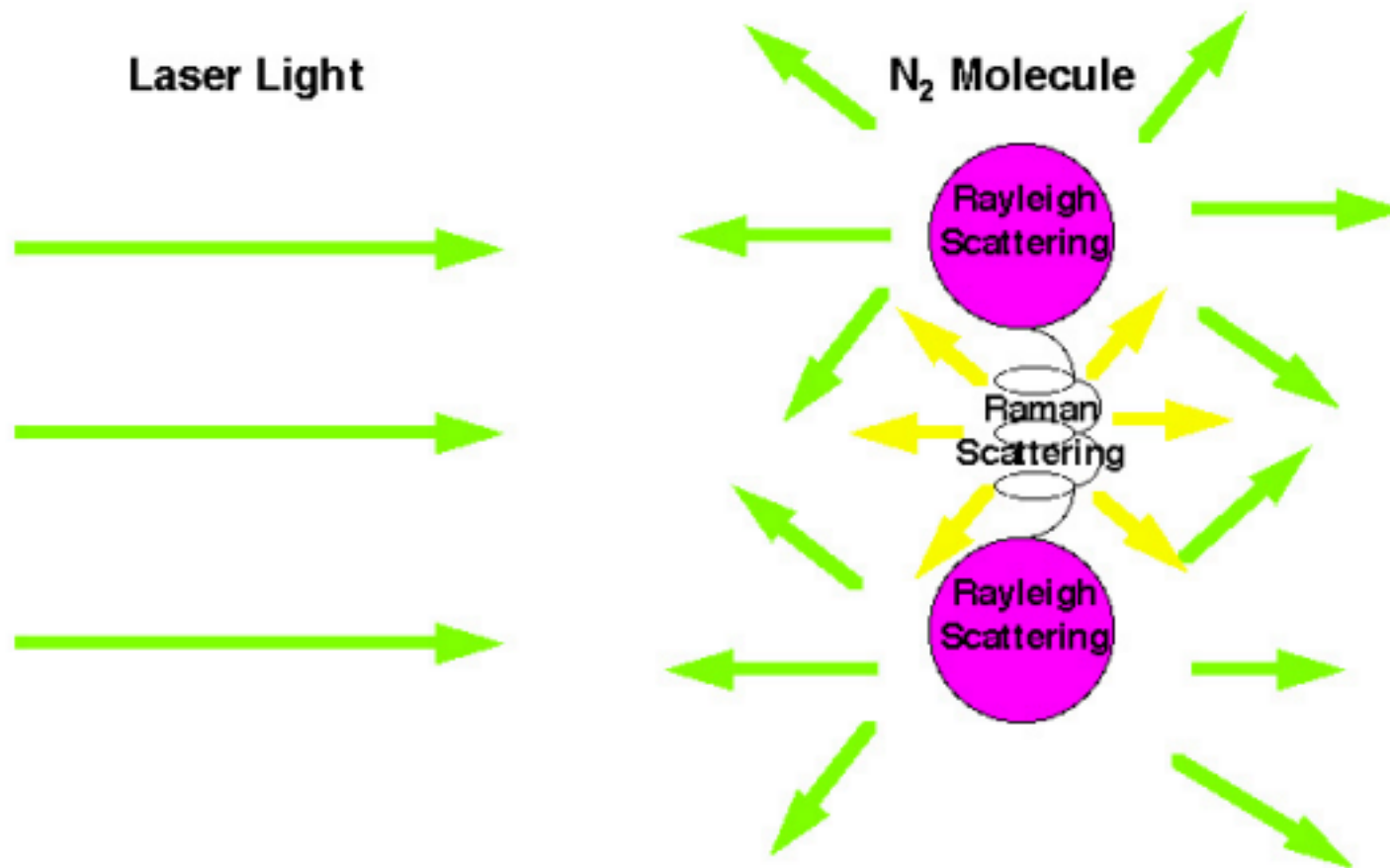
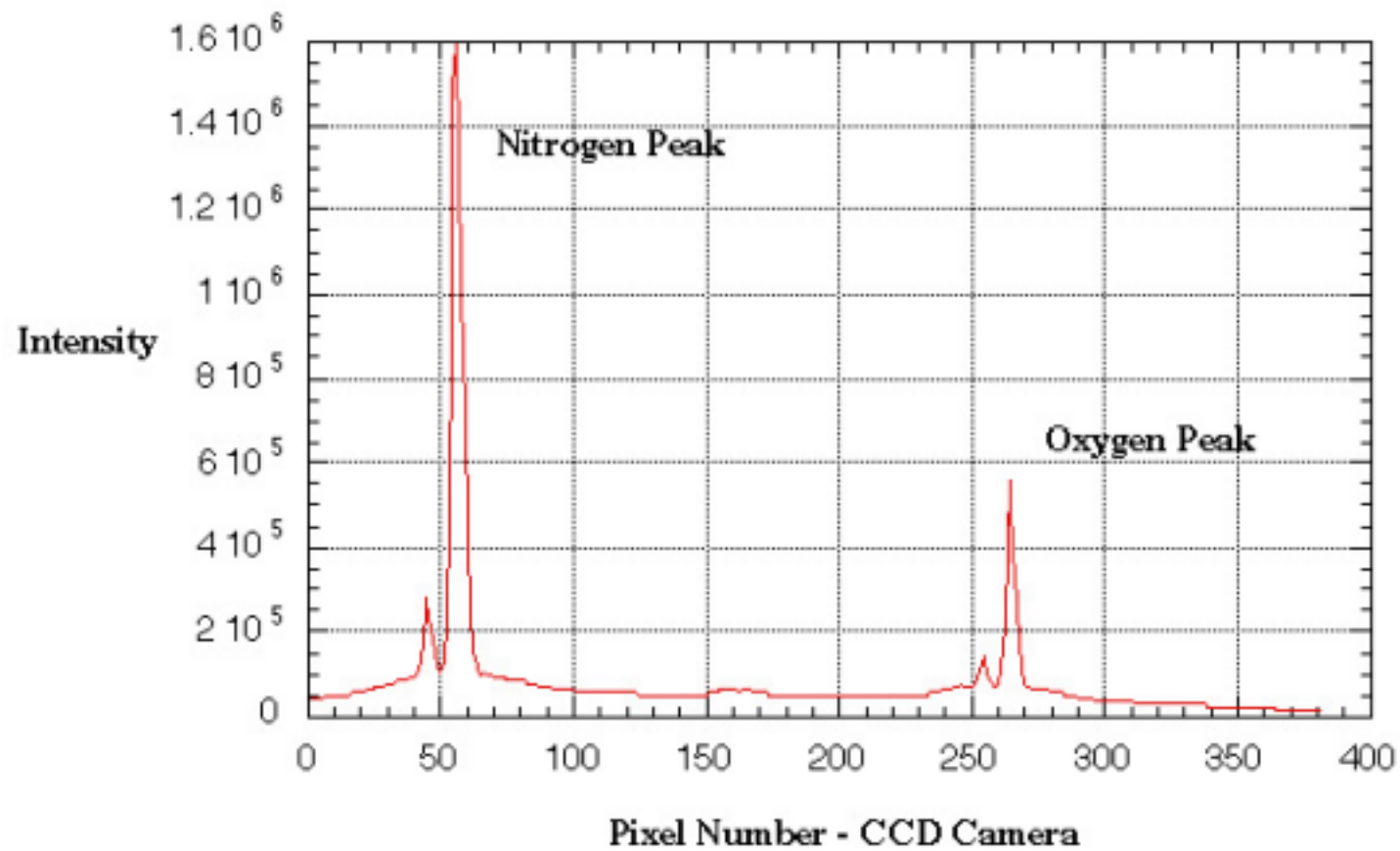


Abb. 14.6 Ramanspektrum von flüssigem CCl_4 ;
Polarisationsmessung

Zweiatomige Moleküle



Zweiatomige Moleküle



IR- und Raman-Spektrometer

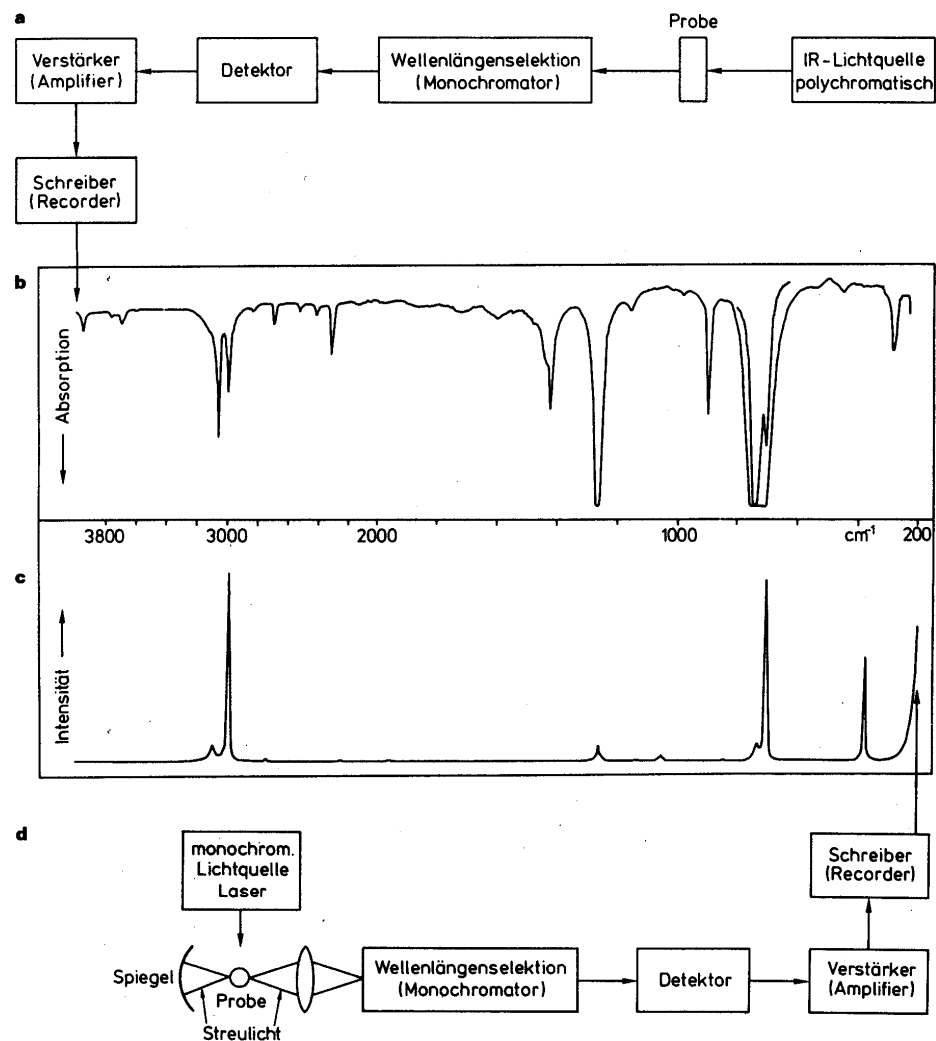


Abb. 14.8 Blockdiagramm zur Aufnahme von **a** IR-Spektren und **d** Ramanspektren sowie deren Darstellung:
b IR-Spektrum von $\text{CH}_2\text{Cl}_{2(l)}$, **c** Ramanspektrum von $\text{CH}_2\text{Cl}_{2(l)}$

Raman-Spektrometer: Strahlengang

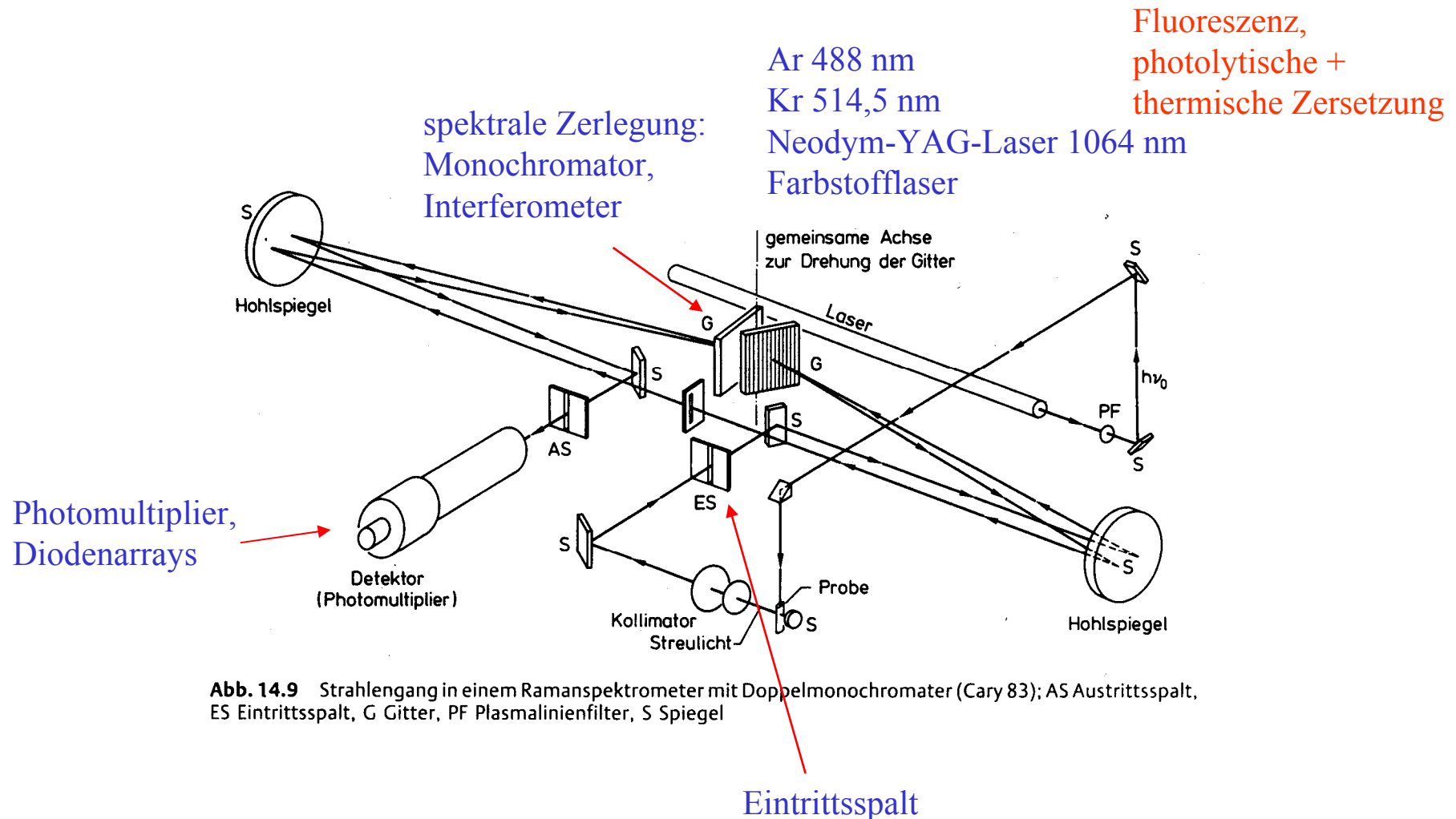
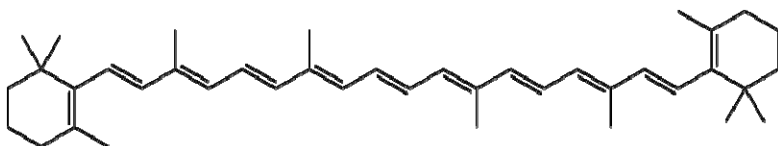
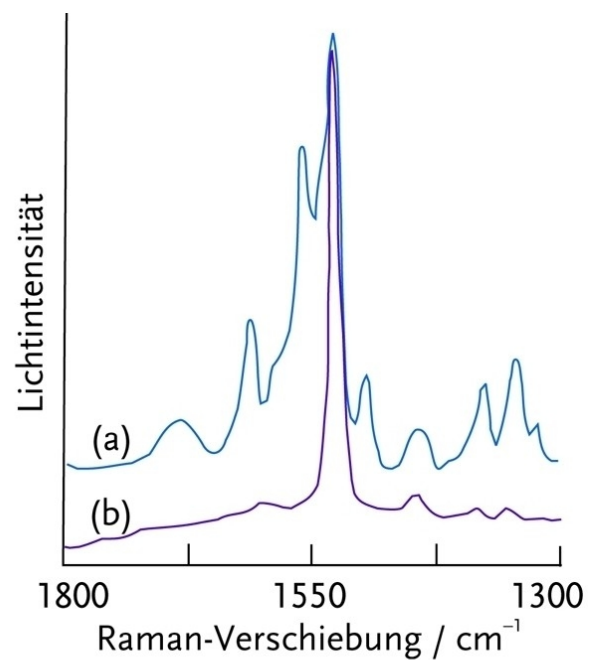
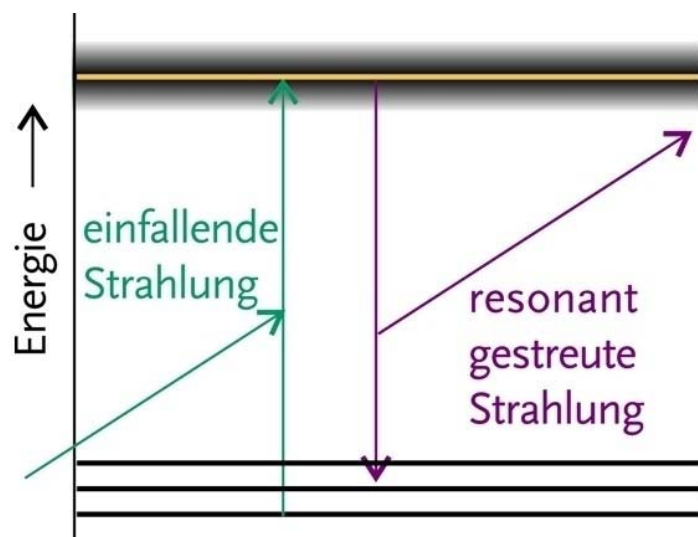


Abb. 14.9 Strahlengang in einem Ramanspektrometer mit Doppelmonochromator (Cary 83); AS Austrittsspalt, ES Eintrittsspalt, G Gitter, PF Plasmalinienfilter, S Spiegel

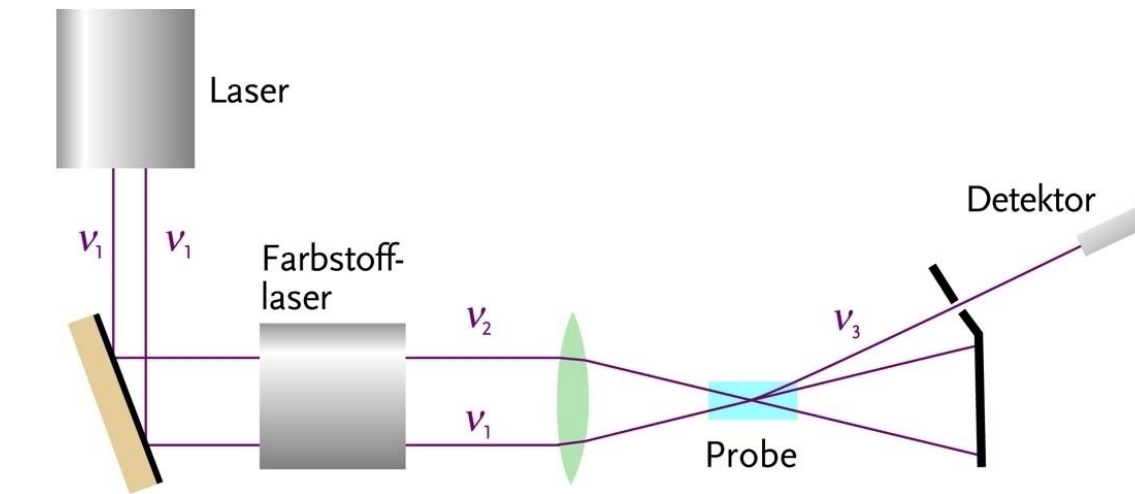
Resonanz-Raman-Spektroskopie



442 nm Chlorophyll a und β -Carotin
488 nm β -Carotin

CARS-Spektroskopie

Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie



$$\nu' = 2\nu_1 - \nu_2 \quad \text{mit} \quad \nu_2 = \nu_1 - \Delta\nu$$

$$\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \Delta\nu) = \nu_1 + \Delta\nu$$

CARS-Spektroskopie

Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie

$$\nu' = 2\nu_1 - \nu_2 \quad \text{mit} \quad \nu_2 = \nu_1 - \Delta\nu$$

$$\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \Delta\nu) = \nu_1 + \Delta\nu$$

CARS-Spektrum einer Methan-Luft-Flamme bei 2104 K.
Die Peaks entsprechen dem Q-Zweig des
Rotationsschwingungsspektrum von gasförmigen N_2 .

