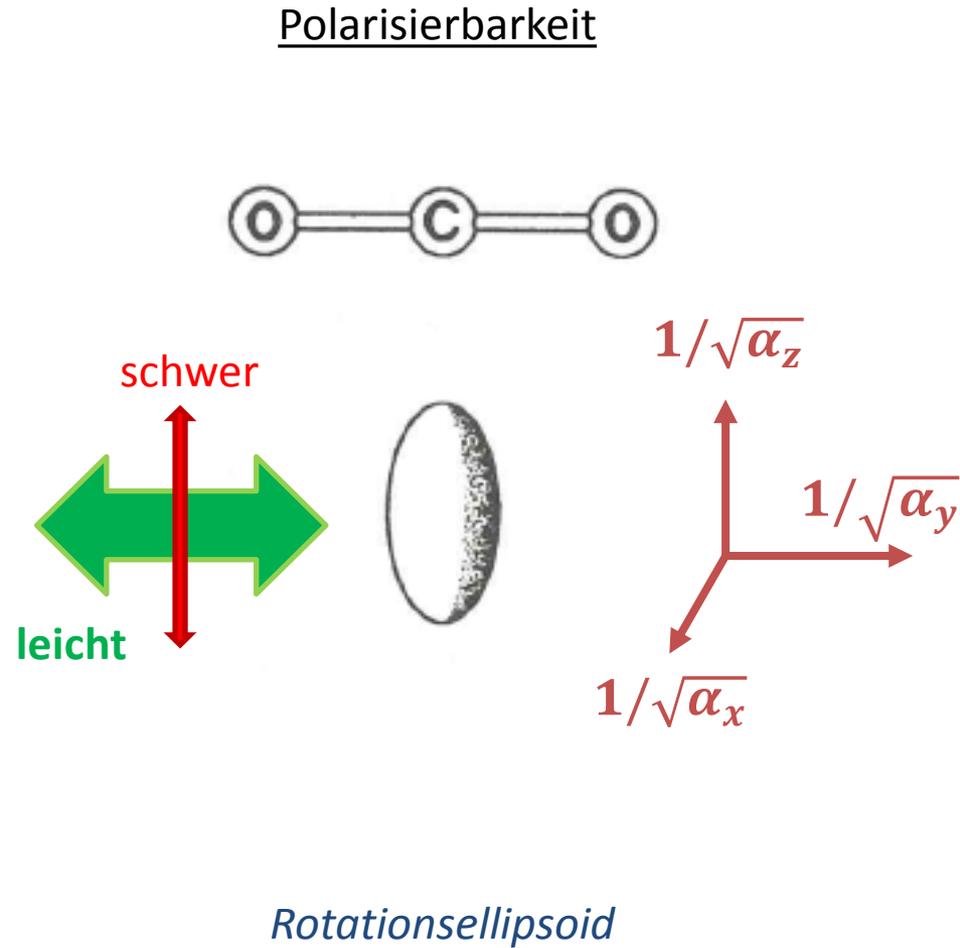
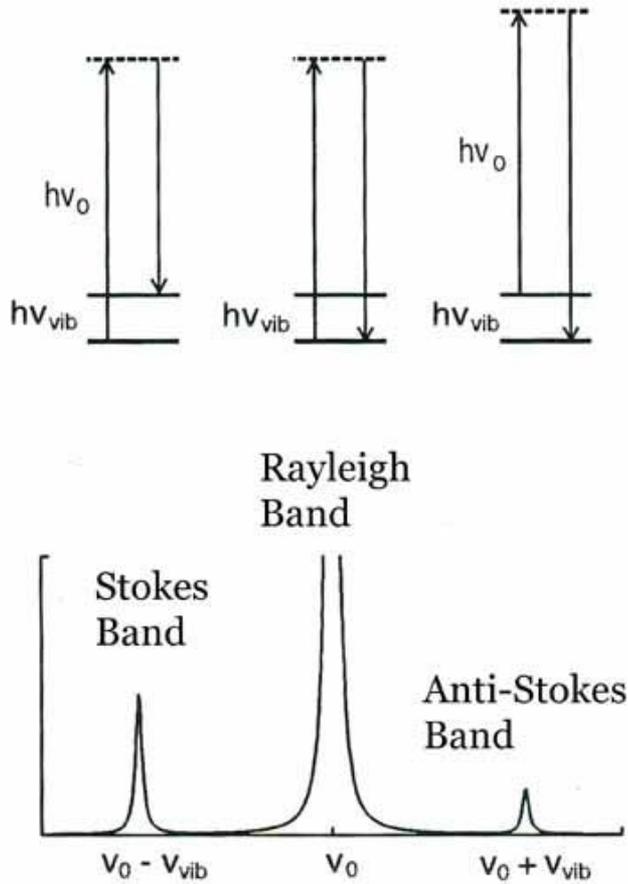
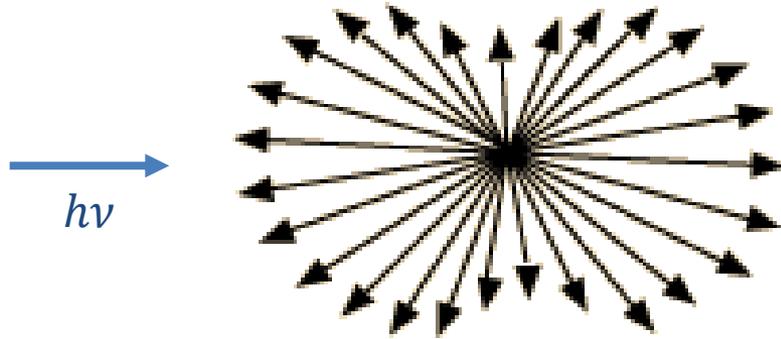


Ramanspektroskopie



Rayleigh-Streuung



$$I \sim I_0 \frac{1}{\lambda^4}$$

Der Polarisationsellipsoid im H₂-Molekül

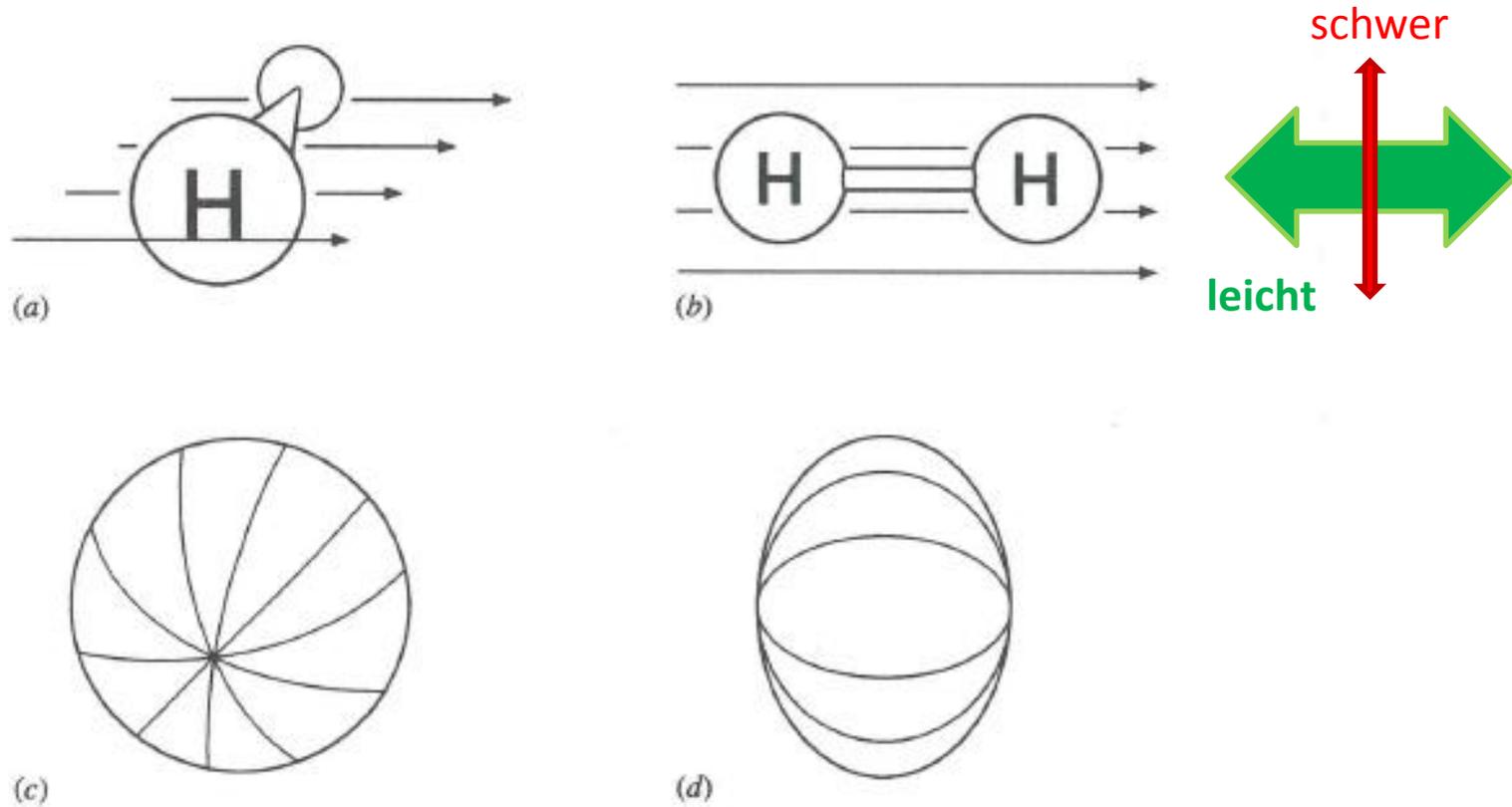


Bild 4.1: Das Wasserstoffmolekül im elektrischen Feld mit seinem Polarisierbarkeitsellipsoid in Richtung der Bindungsachse sowie quer dazu.

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (xz, yz)$

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	
T_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

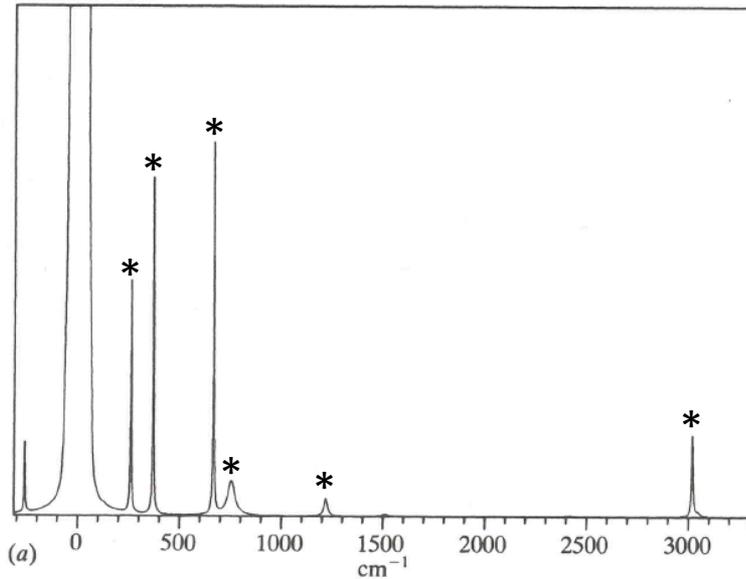
$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	$\infty C'_2$	i	$2iC_\infty$	iC'_2	$h=\infty$
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	z
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1	R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	1	1	
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz) (R_x, R_y)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0	
\vdots							

IR und Ramanspektrum von CHCl_3

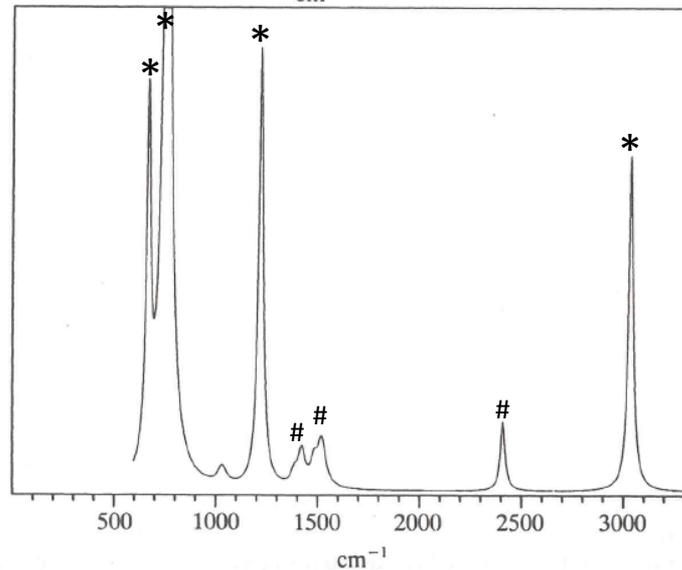
6 Normalschwingungen
(davon sind 3 jeweils 2-fach
entartet)

Im Ramanspektrum sind nur
die
Grundschiwungsbanden
sichtbar (*); im IR-Spektrum
sind auch
Obertöne/Kombinationen
(#) sichtbar

CHCl_3 : alle Schwingungen
sind sowohl Raman- als
auch IR-aktiv (kein
Inversionszentrum)



Raman



IR

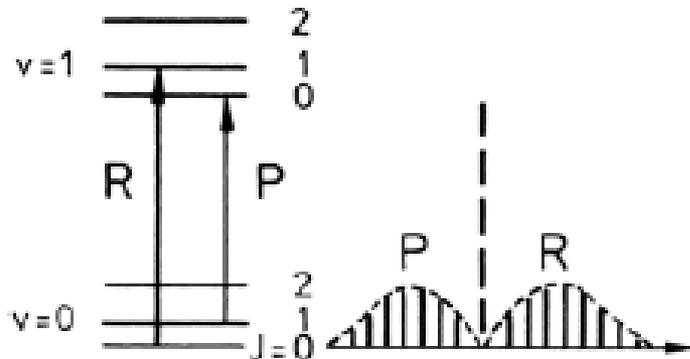
1.8: Vergleich zwischen (a) dem Raman- und (b) dem Infrarotspektrum von Chloroform, CHCl_3 ,

Ramanspektroskopie

Schwingungsspektrum

$$\Delta J = +1 \text{ (R-Zweig)} \quad \bar{\nu}_{\text{vib}} + \bar{\nu}_{\text{rot}}$$

$$\Delta J = -1 \text{ (P-Zweig)} \quad \bar{\nu}_{\text{vib}} - \bar{\nu}_{\text{rot}}$$

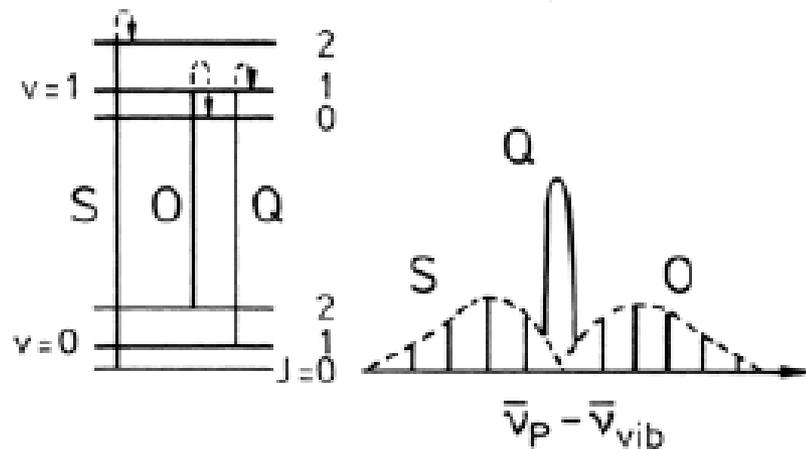


Schwingungs-Raman-Spektrum

$$\Delta J = 2 \text{ (S-Zweig)} \quad \bar{\nu}_P - (\bar{\nu}_{\text{vib}} + \bar{\nu}_{\text{rot}})$$

$$\Delta J = 0 \text{ (Q-Zweig)} \quad \bar{\nu}_P - \bar{\nu}_{\text{vib}}$$

$$\Delta J = -2 \text{ (O-Zweig)} \quad \bar{\nu}_P - (\bar{\nu}_{\text{vib}} - \bar{\nu}_{\text{rot}})$$



Ramanspektroskopie

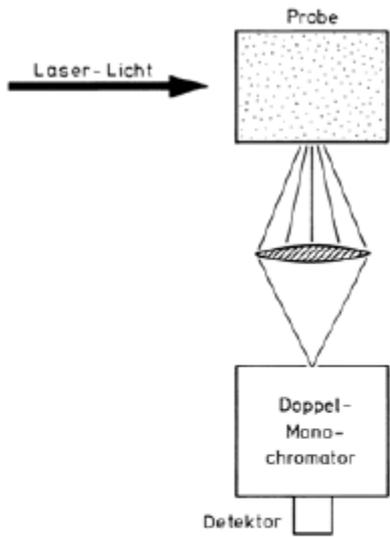
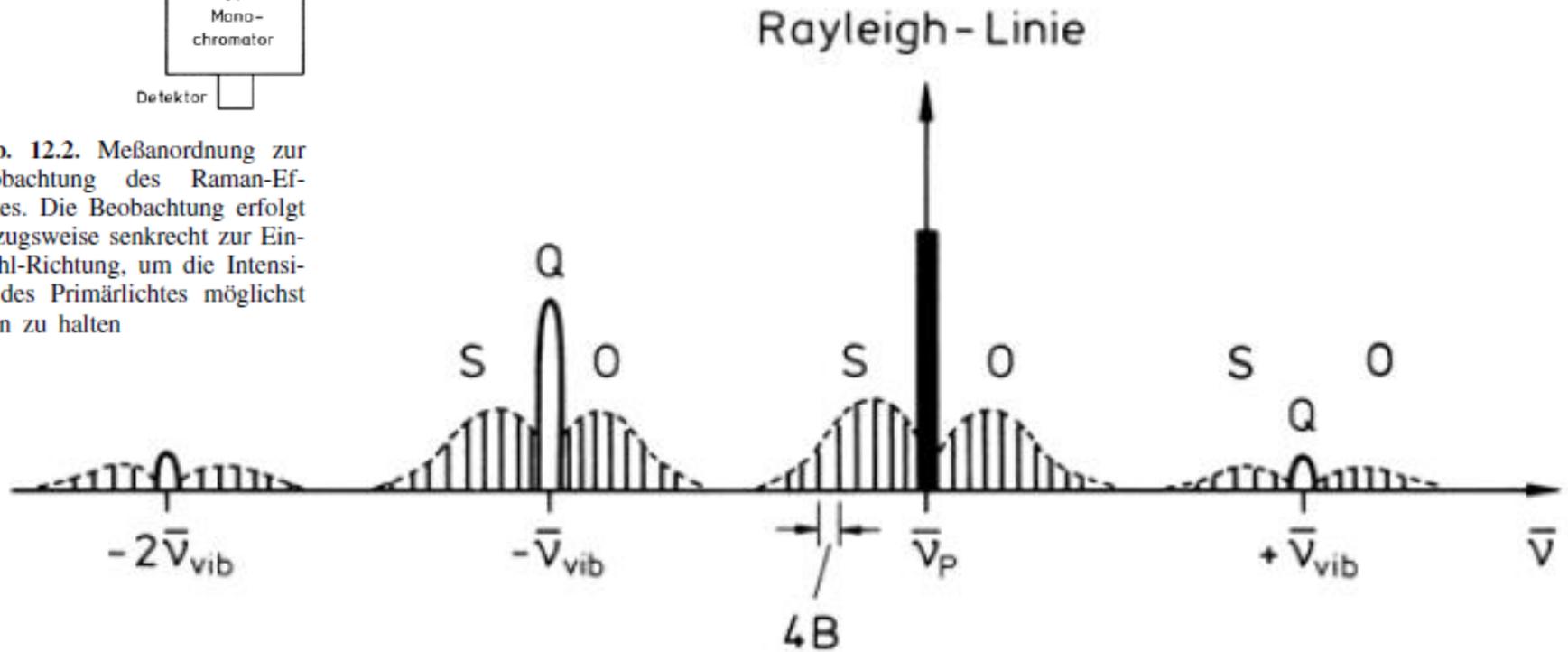


Abb. 12.2. Meßanordnung zur Beobachtung des Raman-Effektes. Die Beobachtung erfolgt vorzugsweise senkrecht zur Einstrahl-Richtung, um die Intensität des Primärlichtes möglichst klein zu halten



Rotationsramanspektrum von N₂

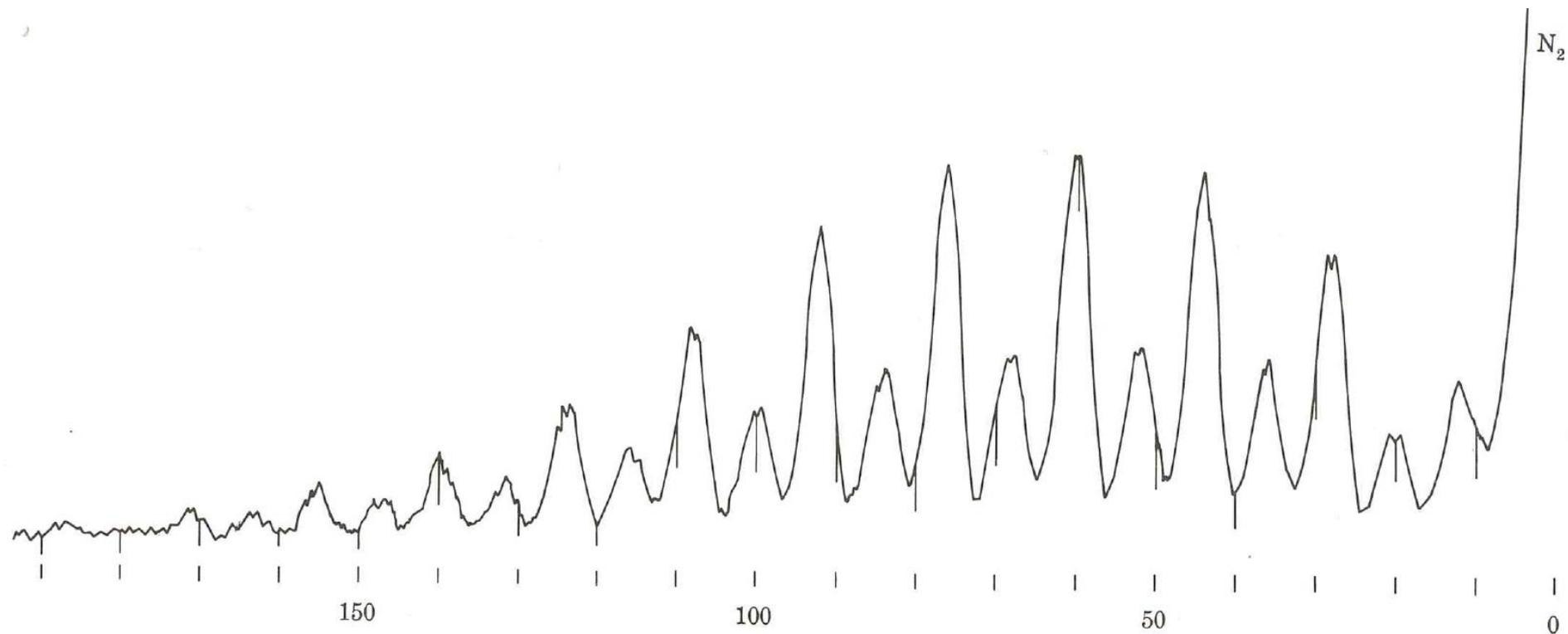
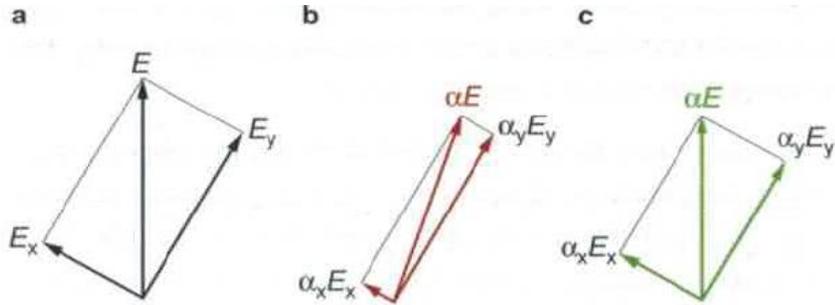


Figure 8-13 Laser-excited pure rotational spectrum of N₂ (only the Stokes lines are shown). The scale is 10 cm⁻¹ per division. (By permission of Jarrell-Ash, Division of Fisher Scientific Co.)

Polarisation von Ramanlinien



Schema 4 Depolarisation am zweidimensionalen Beispiel.

- Die Komponenten der Erregerwelle E in Richtung der Molekülachsen x und y (Einstrahlung in Richtung der Molekülachse z).
- $\alpha_x < \alpha_y$: Die Komponente $\alpha_y E_y$ geht im Vergleich zu $\alpha_x E_x$ überproportional in die Streustrahlung αE ein, so dass αE in y -Richtung geneigt ist.
- $\alpha_x = \alpha_y$: Die Komponenten $\alpha_x E_x$ und $\alpha_y E_y$ gehen proportional in die Streustrahlung αE ein, so dass αE in der Richtung von E oszilliert.

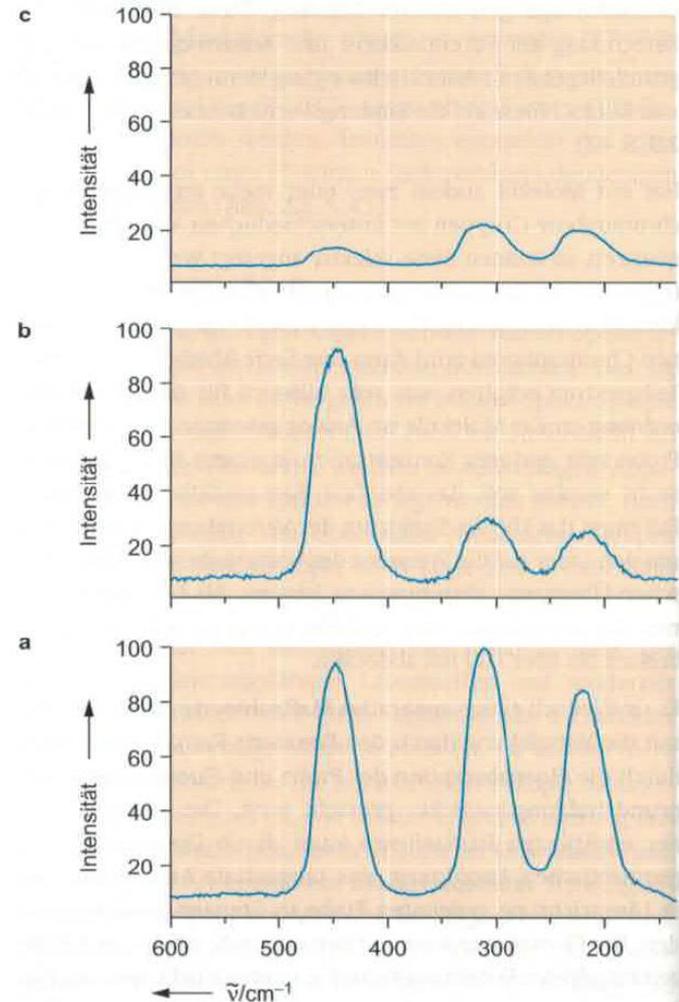


Abb. 2.37 drei Ramanspektren von CCl_4 (Erregerfrequenz 514 nm, grüner Laser).

- ohne Polarisationsfilter
- mit Polarisationsfilter; Durchlassrichtung parallel zum Laser
- mit Polarisationsfilter; Durchlassrichtung quer zum Laser