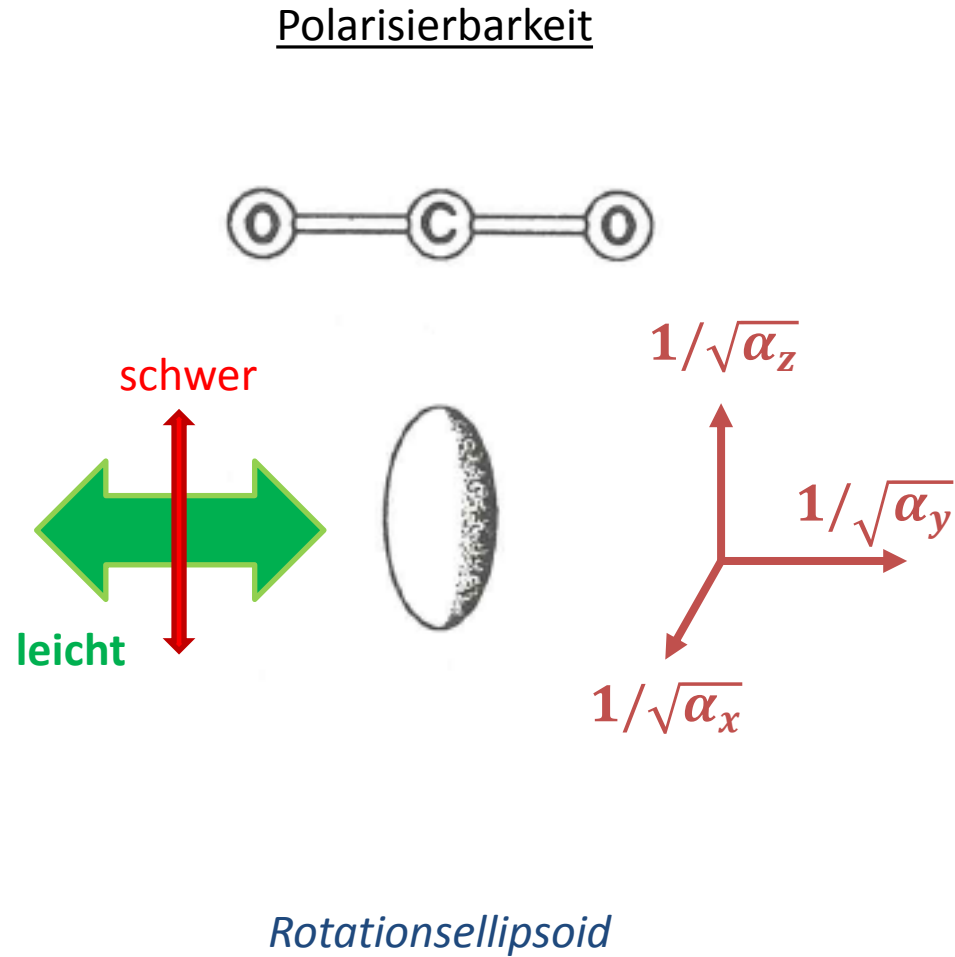
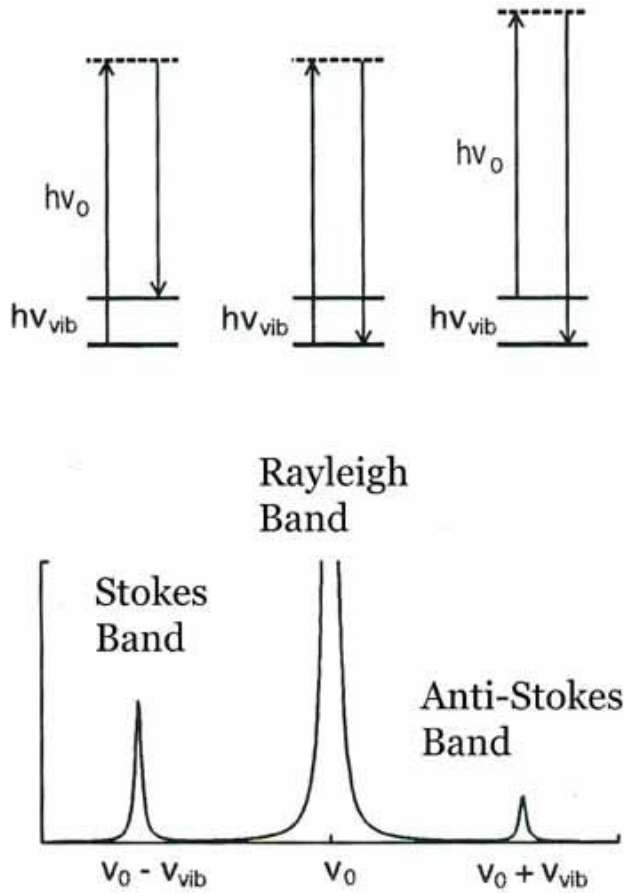
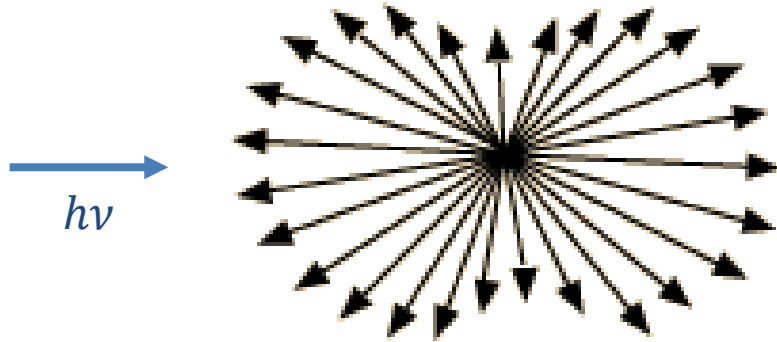


# Ramanspektroskopie

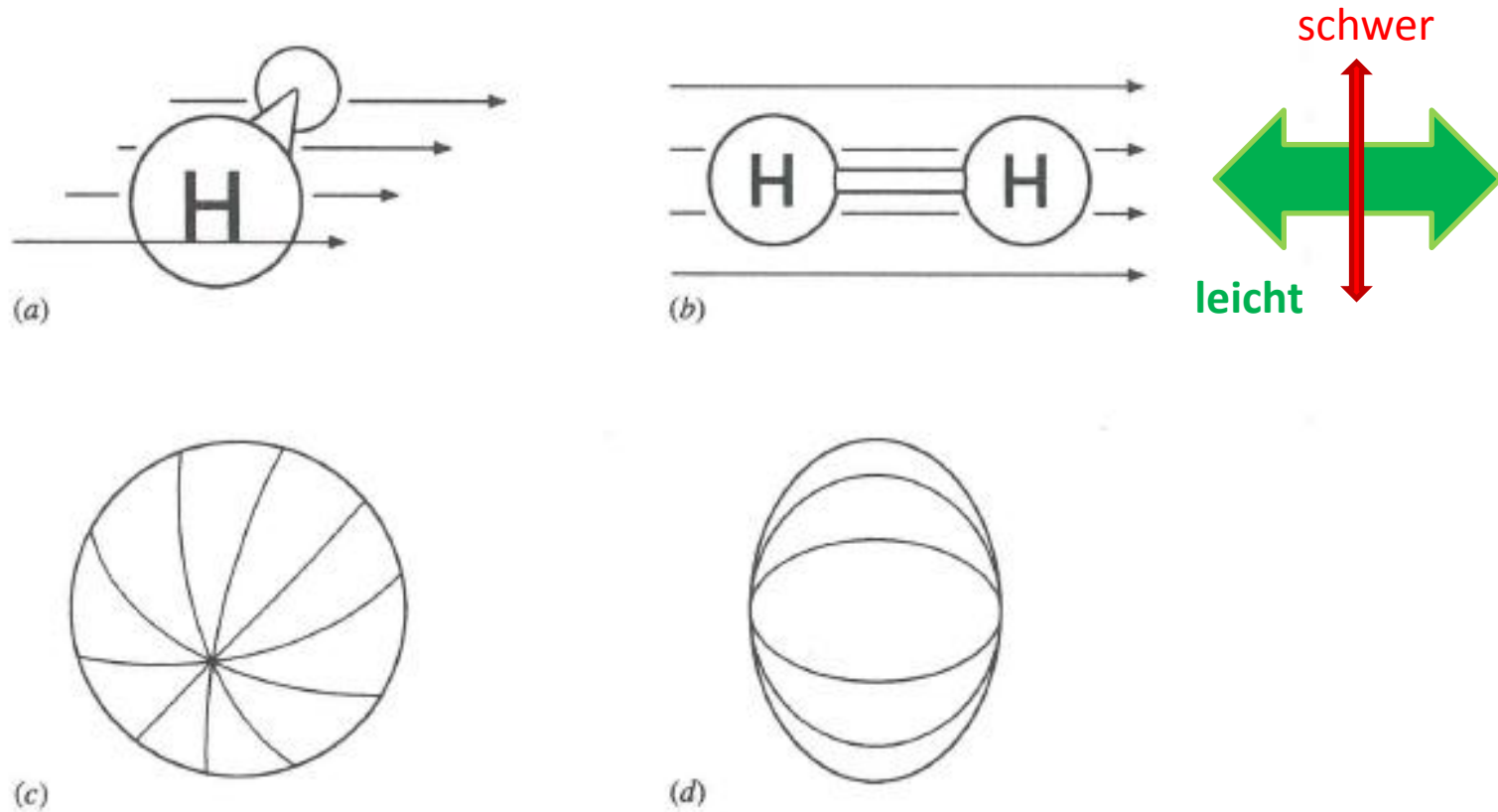


## Rayleigh-Streuung



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

# Der Polarisationsellipsoid im H<sub>2</sub>-Molekül



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

$C_{2v}, 2mm$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$h=4$
$A_1$	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	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

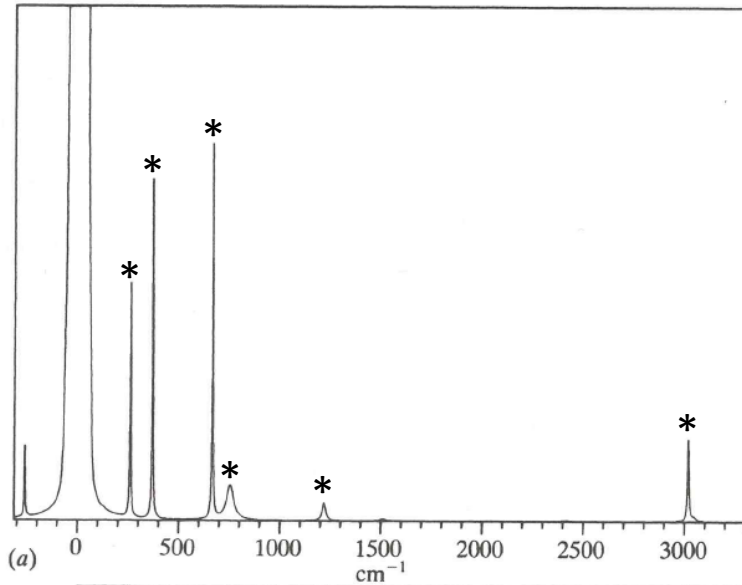
$D_{\infty h}$	$E$	$2C_\phi$	$\infty C'_2$	$i$	$2iC_\infty$	$iC'_2$	$h=\infty$
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	1	1	
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	$(xz, yz)$ $(R_x, R_y)$
$E_{1u}(\Pi_u)$	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 $\text{CHCl}_3$

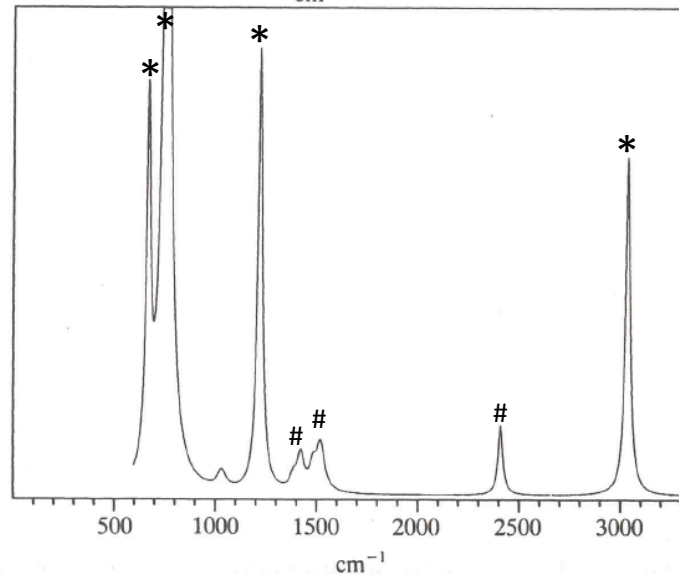
6 Normalschwingungen  
(davon sind 3 jeweils 2-fach  
entartet)

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

$\text{CHCl}_3$ : alle Schwingungen  
sind sowohl Raman- als  
auch IR-aktiv (kein  
Inversionszentrum)



Raman



IR

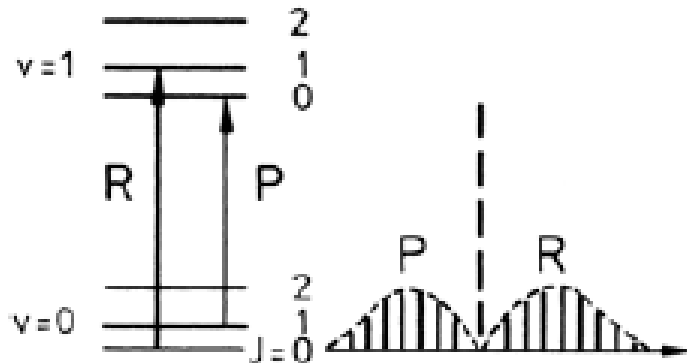
1.8: Vergleich zwischen (a) dem Raman- und (b) dem Infrarotspektrum von Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ ,

# Ramanspektroskopie

## Schwingungsspektrum

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

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

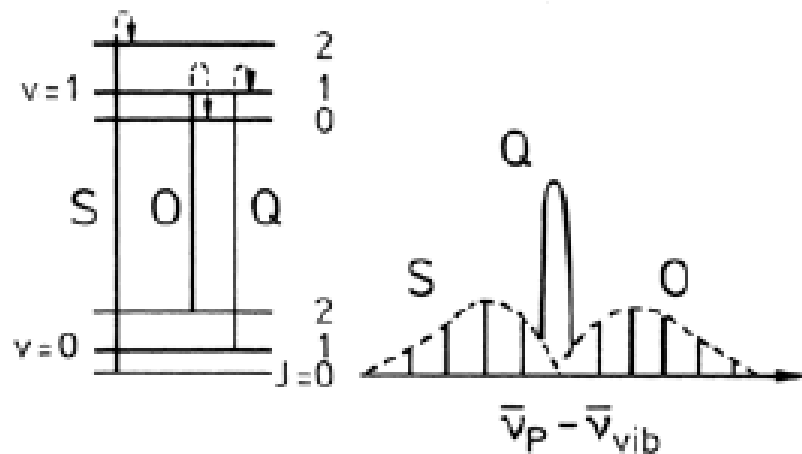


## Schwingungs-Raman-Spektrum

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

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

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



# Ramanspektroskopie

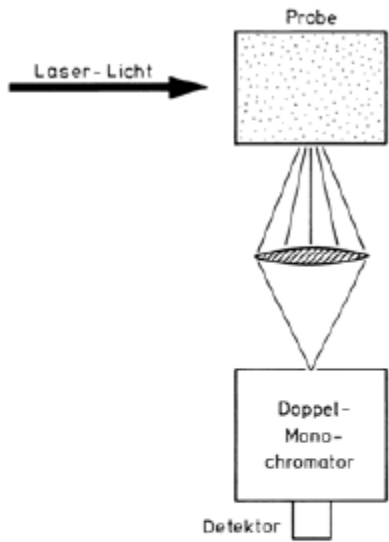
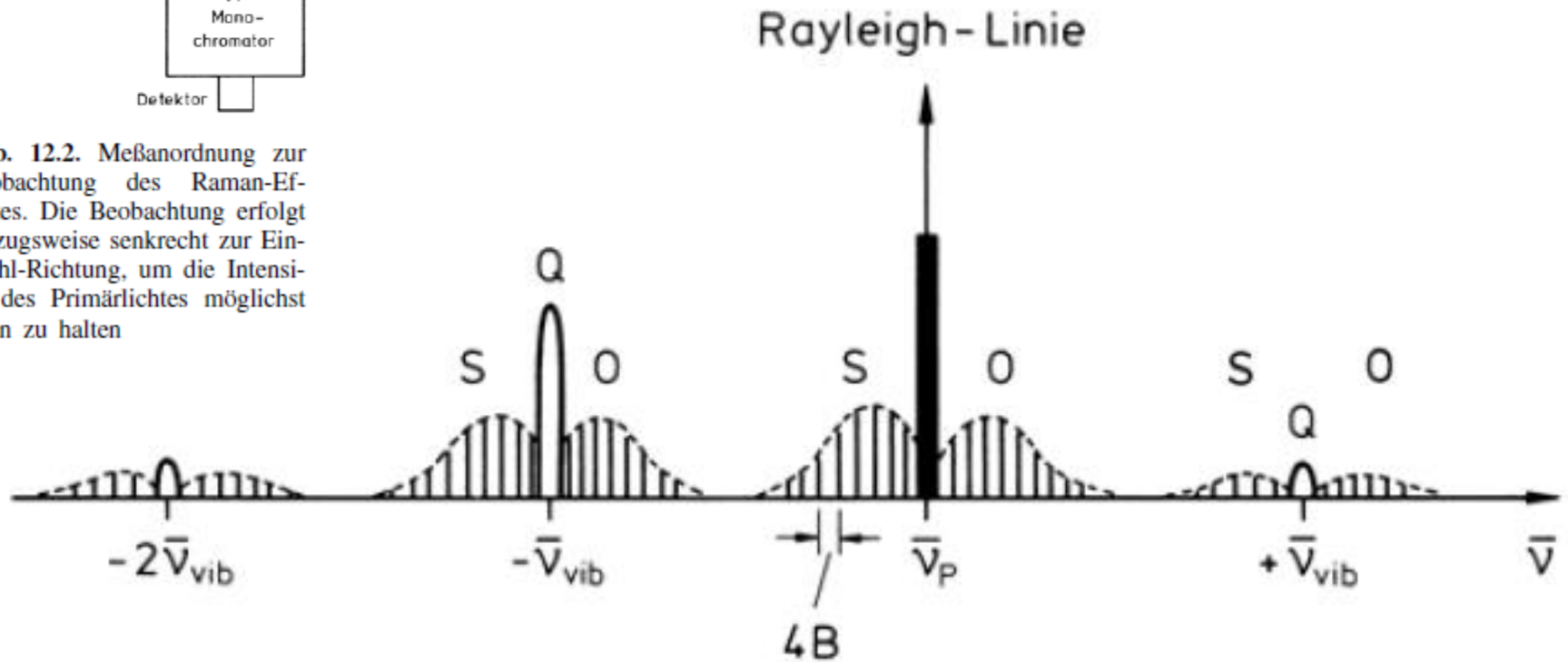
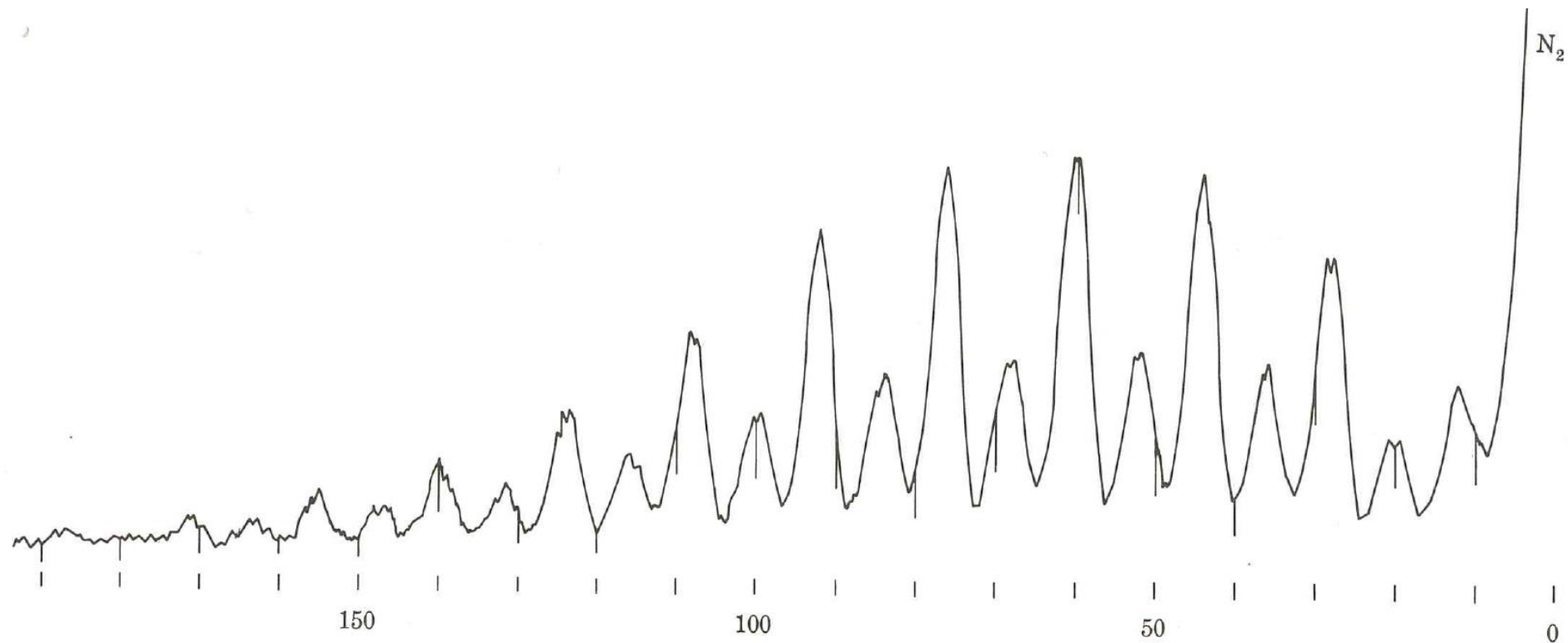


Abb. 12.2. Meßanordnung zur Beobachtung des Raman-Effektes. Die Beobachtung erfolgt vorzugsweise senkrecht zur Einstrahl-Richtung, um die Intensität des Primärlichtes möglichst klein zu halten



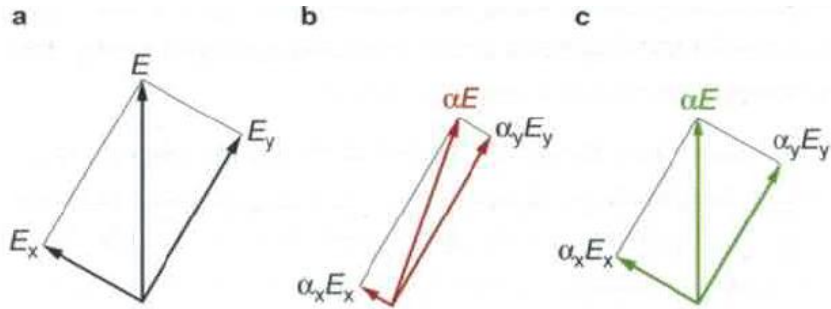
# Rotationsramanspektrum von N<sub>2</sub>



**Figure 8-13** Laser-excited pure rotational spectrum of N<sub>2</sub> (only the Stokes lines are shown). The scale is 10 cm<sup>-1</sup> per division. (By permission of Jarrell-Ash, Division of Fisher Scientific Co.)

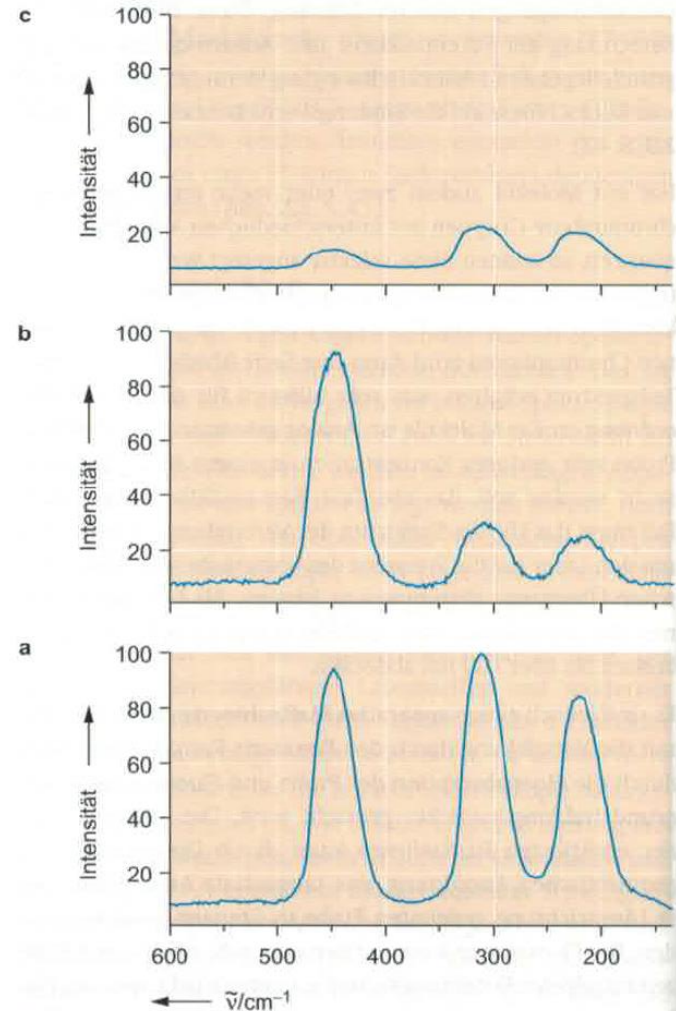


# Polarisation von Ramanlinien



**Schema 4** Depolarisation am zweidimensionalen Beispiel.

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



**Abb. 2.37** drei Ramanspektren von  $\text{CCl}_4$  (Erregerfrequenz 514 nm, grüner Laser).

- a) ohne Polarisationsfilter
- b) mit Polarisationsfilter; Durchlassrichtung parallel zum Laser
- c) mit Polarisationsfilter; Durchlassrichtung quer zum Laser