

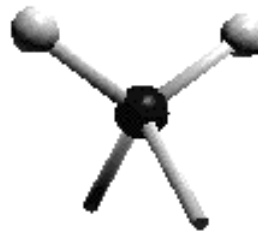
6. Schwingungsspektroskopie

6.1. Infrarot (IR)-Spektroskopie

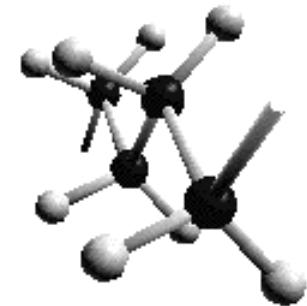
Beispiele: Moleküle mit **-CH₂-Gruppen**



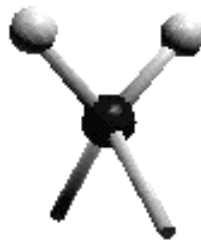
Asymmetrische
Streckschwingung



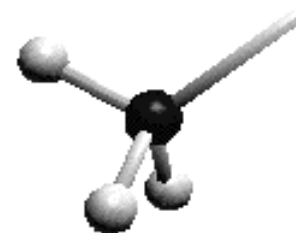
Symmetrische
Streckschw.



Pendelschwingung
(Rocking)



Deformationsschwingung
(Scissor bending)

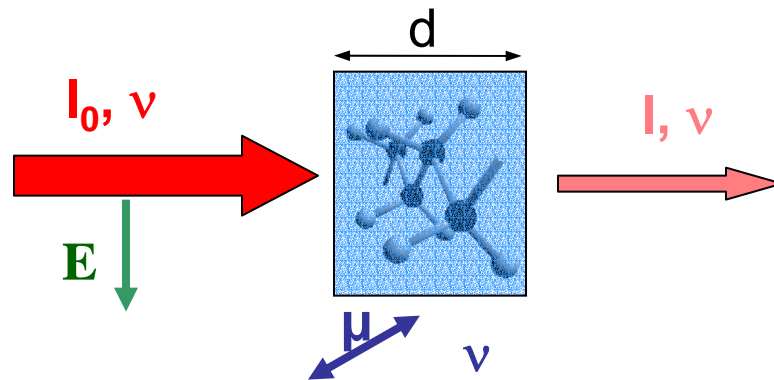


Deformationsschwingung
(Umbrella bending)

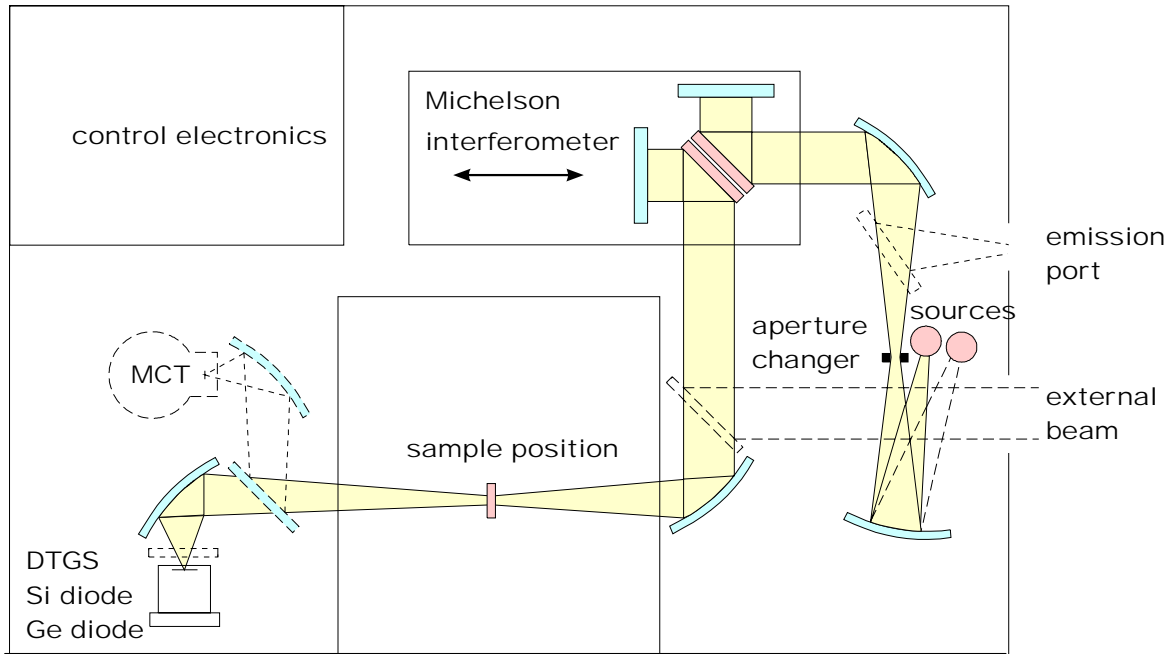
6.1.1. Infrarot Absorption

Faktoren, die die Absorptionsstärke in einer Schicht bestimmen:

- Amplitude des elektrischen Feldvektors E
- Betrag des (dynamischen) elektrischen Dipolmoment μ , der Schwingung
- relative Orientierung von E and μ
- optische Dicke $n \cdot d$



6.1.2. IR-Spektroskopie Messverfahren

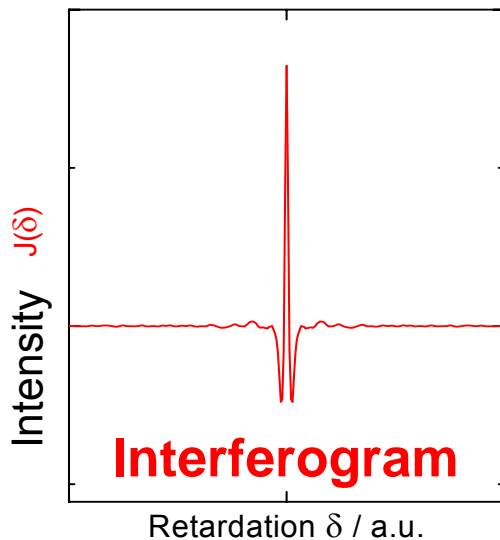


Michelson Interferometer:

- Strahlteiler
- Bewegliche Spiegel

Vorteile:

- Multiplex
- Präzision
- Durchsatz

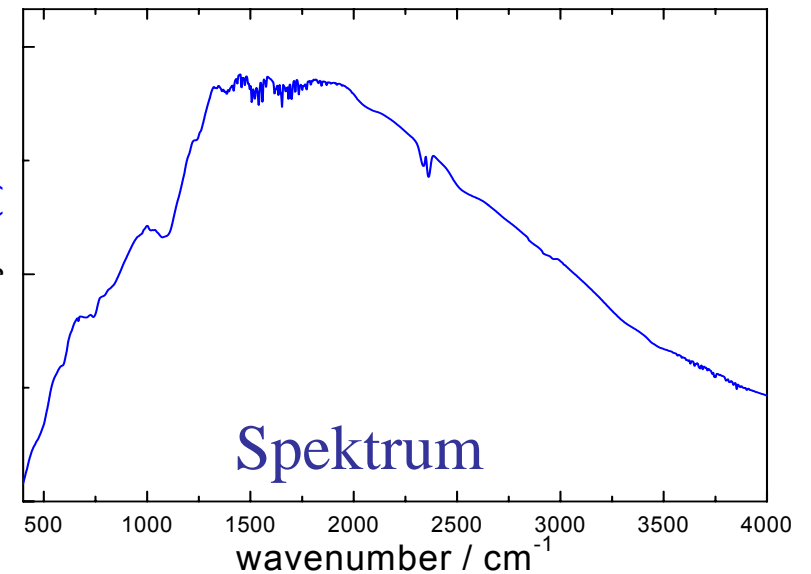


FOURIER TRANSFORMATION:

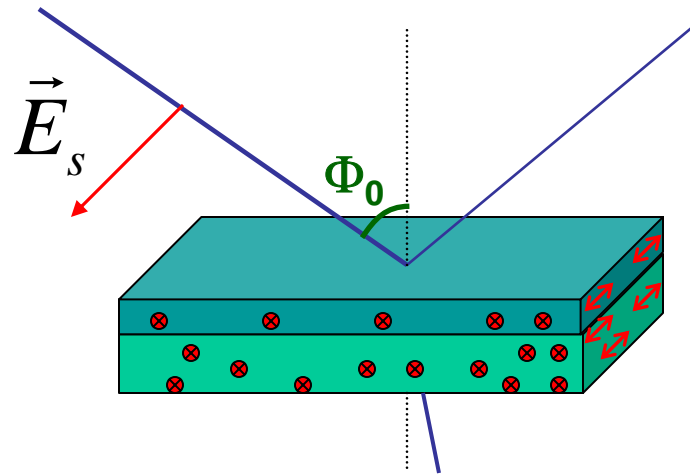
$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \exp(-2\pi i \bar{\nu} \delta) d\delta$$

$$J(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\bar{\nu}) \exp(2\pi i \bar{\nu} \delta) d\bar{\nu}$$

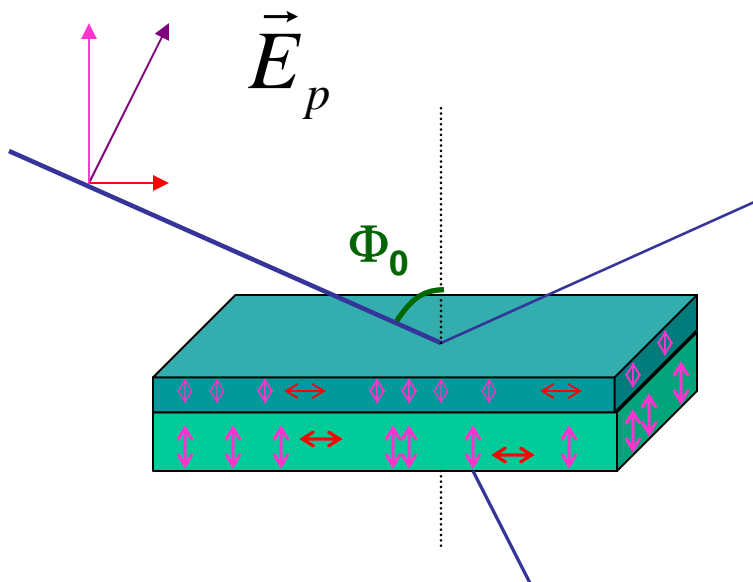
Intensity $I(\bar{\nu})$



Warum linear-polarisiertes Licht ?



- s – Polarisation:
Elektrischer Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene



- p – Polarisation:
Elektrischer Feldvektor parallel zur Einfallsebene
- Oftmals verwendet für große Einfallswinkel, um eine große E-Komponente senkrecht zur Probenoberfläche zu erreichen

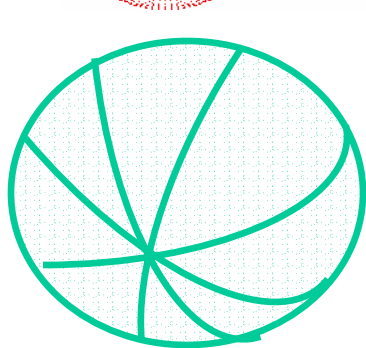
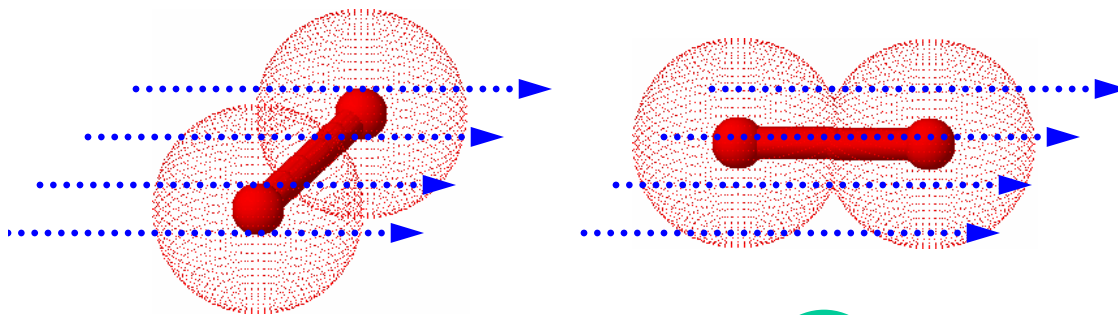
6.2. Raman-Spektroskopie

6.2.1. Raman-Effekt

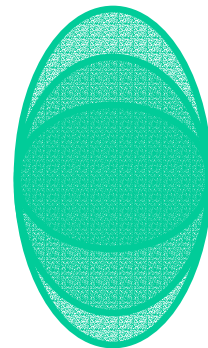
- klassische Behandlung

Ein isoliertes Molekül im elektrischem Feld :
induziertes elektrisches Dipolmoment

Beispiel: H_2



Polarisierbarkeits-Ellipsoid



$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E}$$

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Polarisierbarkeits-Tensor

- Eine Molekül-Schwingung ändert die Polarisierbarkeit periodisch:

$$\alpha(R) = \alpha(R_e) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_e)$$

$$R = R_e + q \cdot \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

- Einfallendes Licht:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0t)$$

⇒ Oszillierender Dipol:

$$\vec{\mu} = \left[\alpha(R_e) + \frac{d\alpha}{dR} \cdot q \cos(2\pi\nu_{vib}t) \right] \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0t)$$

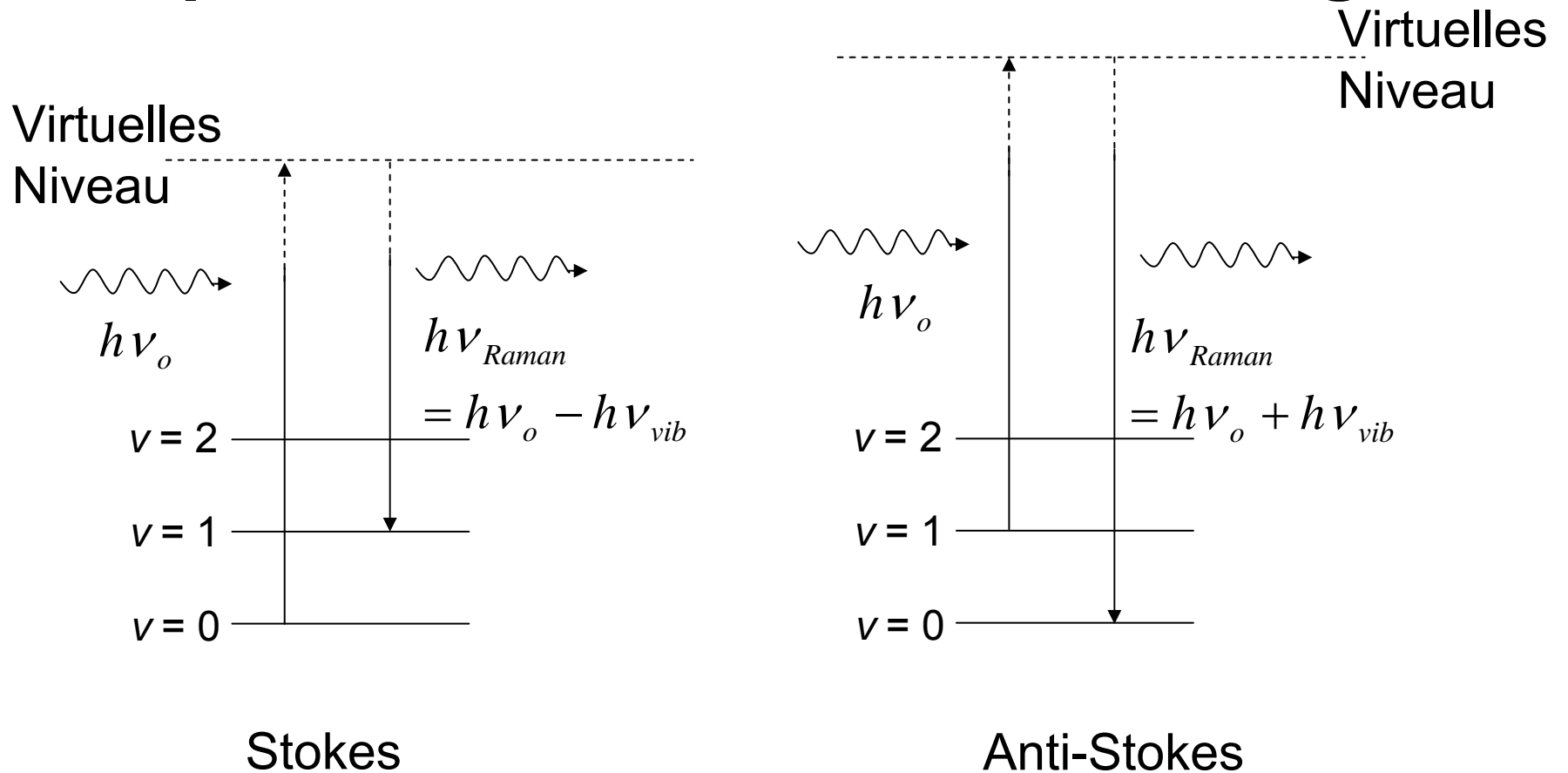
$$= \alpha(R_e) \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dR} \cdot q \cdot \vec{E}_0 \left[\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t \right]$$

elastische (Rayleigh)
Streuung

Inelastische (Stokes / Anti-Stokes)
Streuung

Raman-Effekt

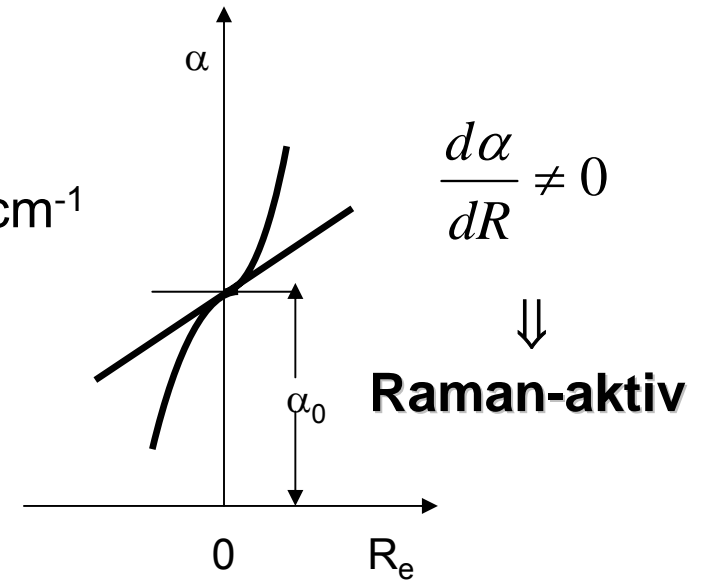
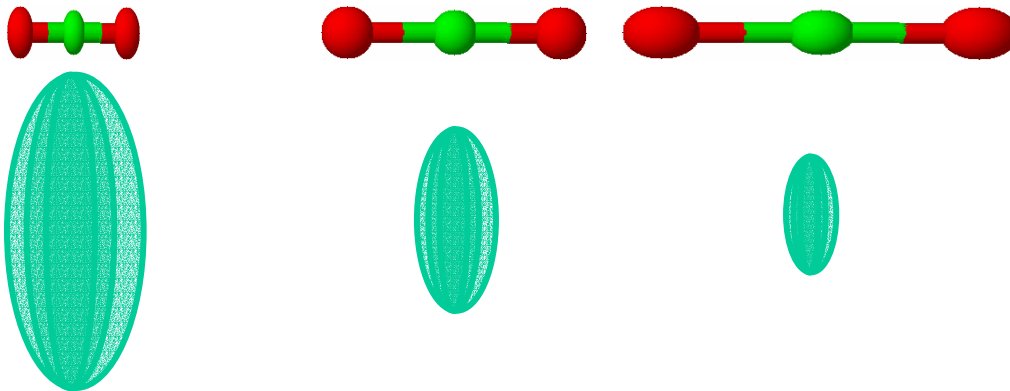
- quantenmechanische Behandlung



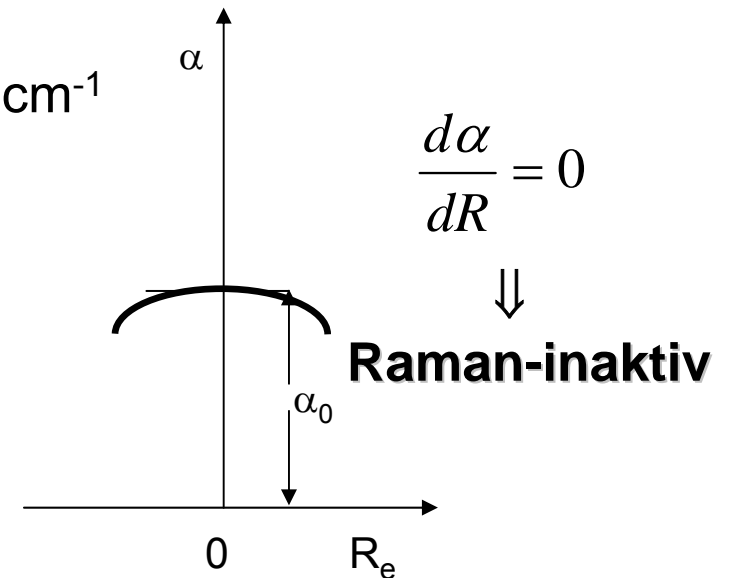
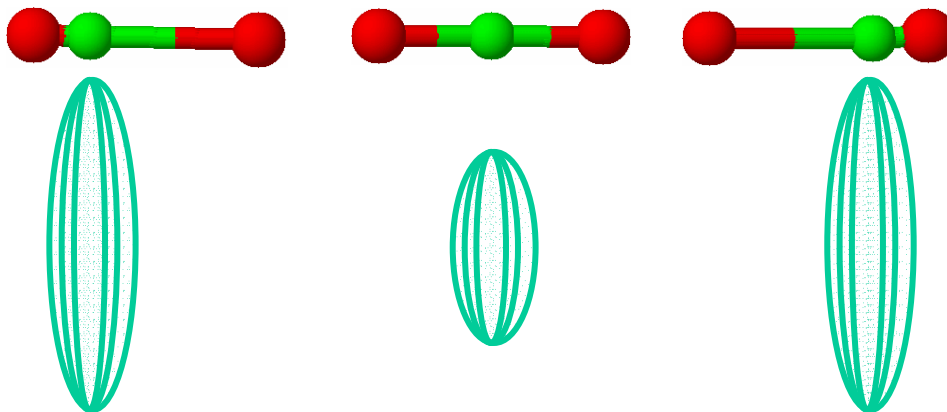
Raman-Effekt - Auswahlregeln

Beispiel: CO_2

ν_1 , symmetrische Streckschwingung: 1337cm^{-1}



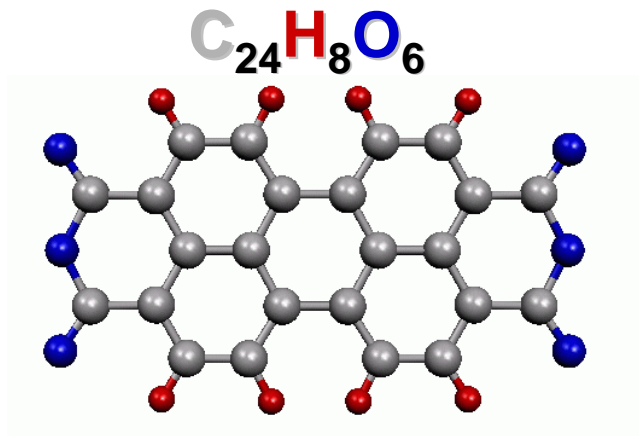
ν_3 , asymmetrische Streckschwingung: 2349cm^{-1}



- $\Delta v = \pm 1, \underbrace{+2, +3, \dots}_{\text{mit geringerer Wahrscheinlichkeit}}$

- Bei mehratomigen Molekülen **mit Inversionszentrum**:
Eine Normalschwingung ist entweder Raman- oder Infrarot-aktiv!

Beispiel



Symmetry

D_{2h}

Raman active: $19A_g + 18B_{1g} + 10B_{2g} + 7B_{3g}$

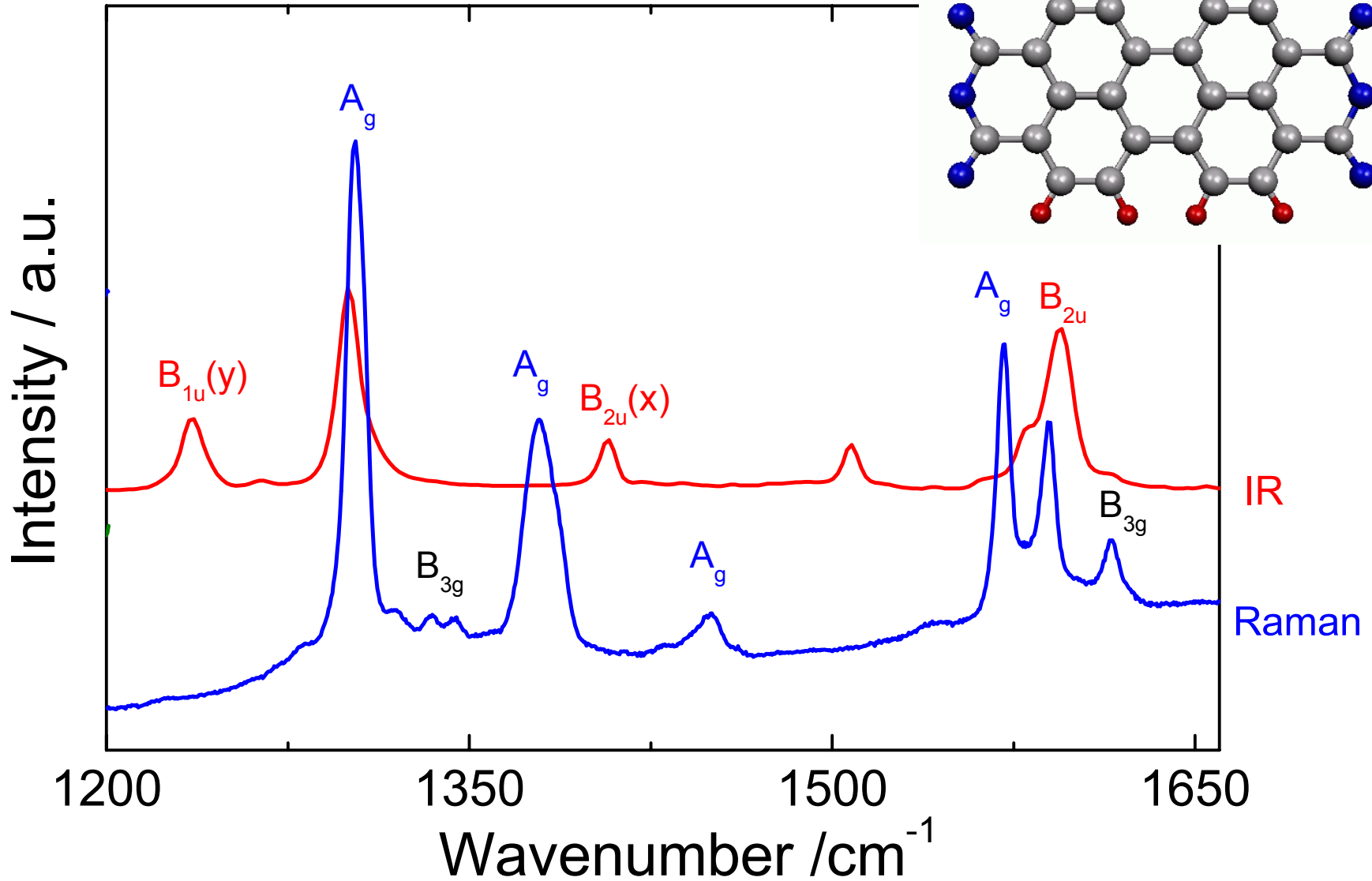
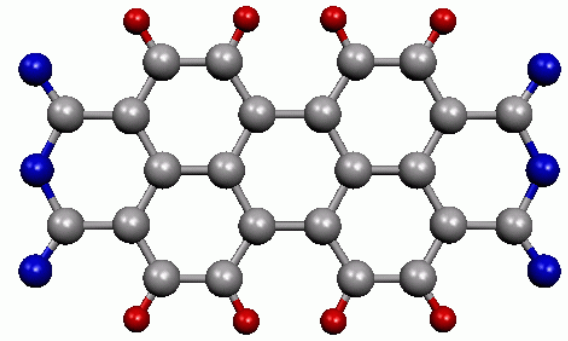
IR active: $+10B_{1u} + 18B_{2u} + 18B_{3u}$

Silent: $+ 8A_u$

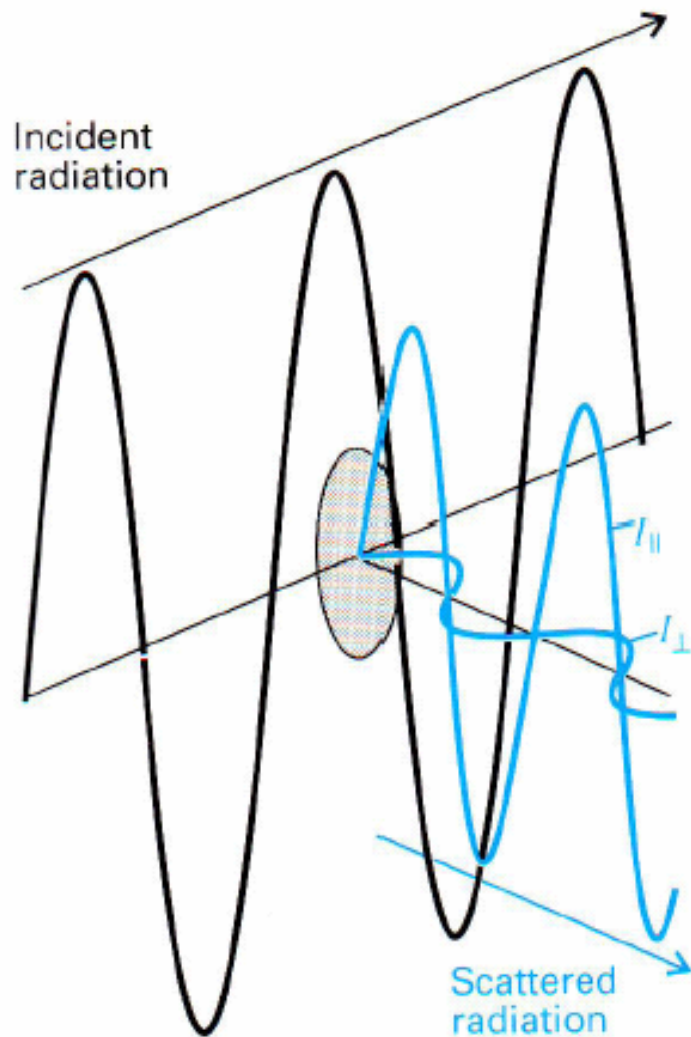
108 internal vibrations

Raman-Effekt: Auswahlregeln

PTCDA: 3,4,9,10- Perylenetetracarboxylic diAnhydride



Symmetrie-Erkennung: Depolarisation der Raman-Moden



$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{||}}$$

Total symmetrische
Schwingungsmoden:
 $\rho \ll 0.75$ (polarisiert)

Nicht total symmetrische
Schwingungsmoden:
 $\rho = 0.75$ (depolarisiert)

Temperatur-Abhängigkeit

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{n(\nu = 1)}{n(\nu = 0)} = e^{-\frac{h\bar{\nu}_{vib}}{k_B T}}$$

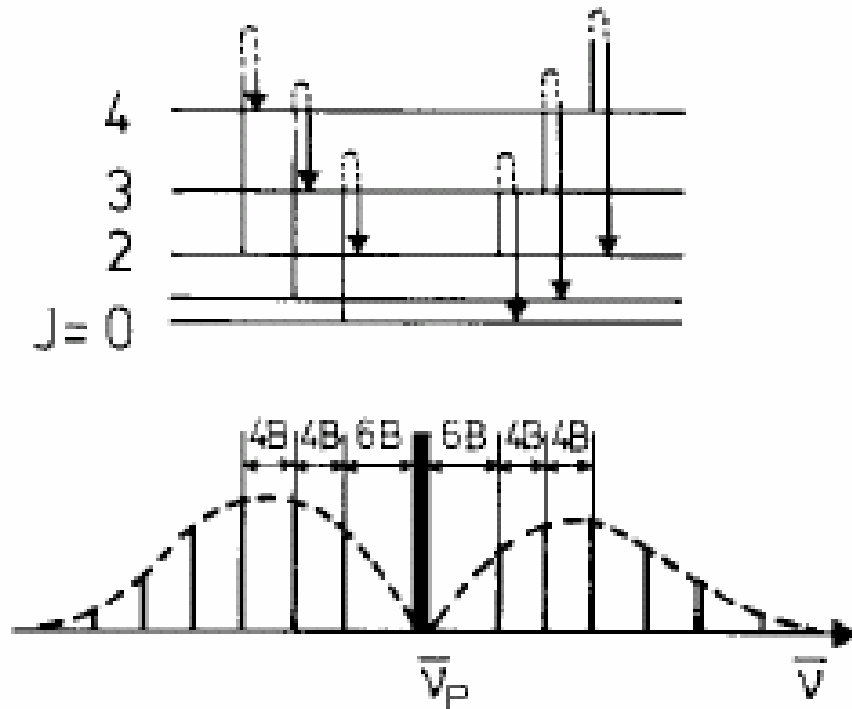
Beispiel: $\bar{\nu}_{vib} = 1000 \text{ cm}^{-1}$
 $T = 300 \text{ K}$ } $\Rightarrow \frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = e^{-5} = 7\%$

Temperatur Bestimmung mittels Raman-Spektroskopie

6.2.2. Rotations-Raman-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls

Rotations - Ramanspektrum

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



Stokes Antistokes

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{||} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{bmatrix}$$

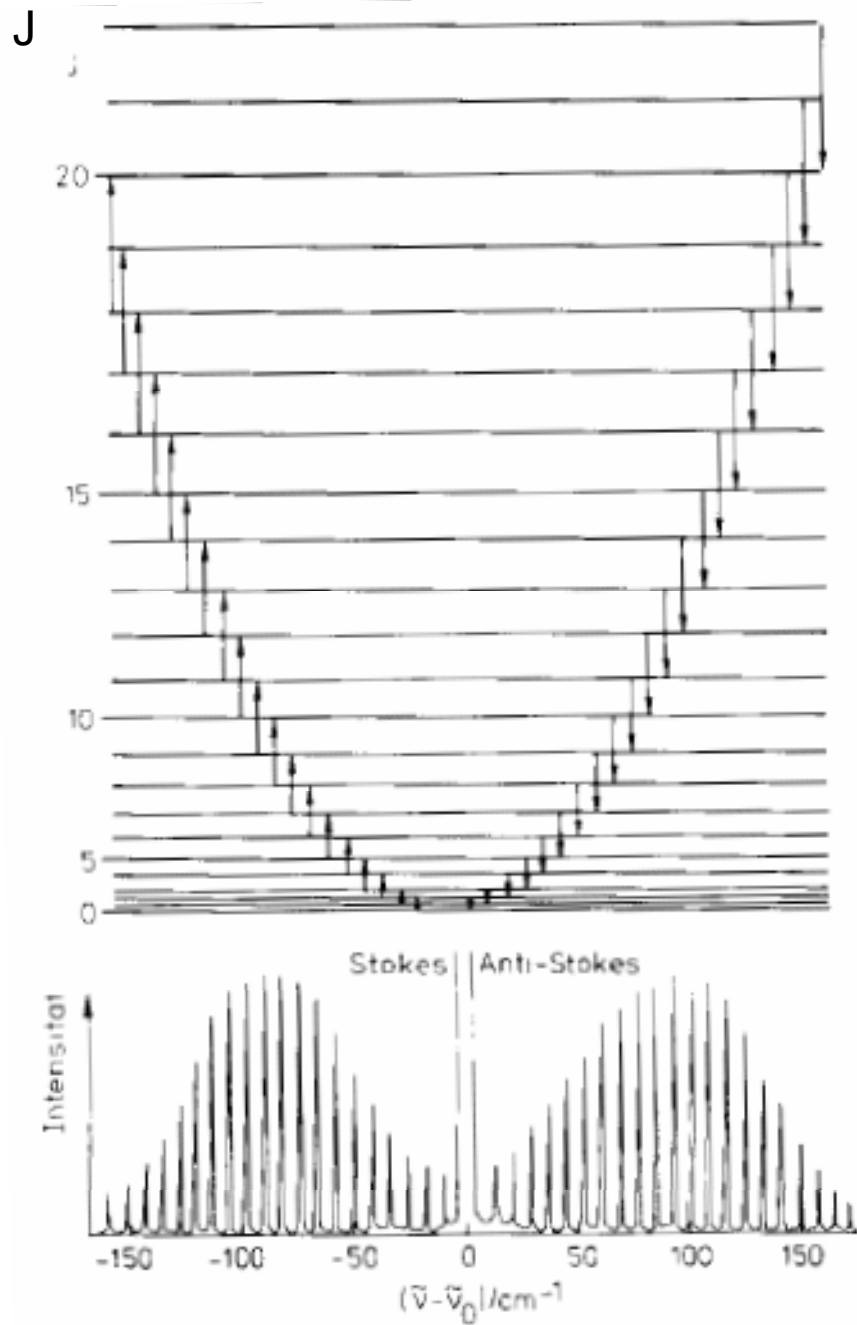
Ein Molekül ist Rotations-Raman-aktiv wenn $\alpha_{||} \neq \alpha_{\perp}$

Aktiv: z.B.: H_2 , N_2 , CO_2

Nicht aktiv: z.B.: CH_4 , CCl_4

Rotation des Moleküls um eine Achse senkrecht zur Molekülachse:

⇒ Frequenzmodulation mit $2 \nu_{rot}$



Auswahlregel:

$$\Delta J = \pm 2$$

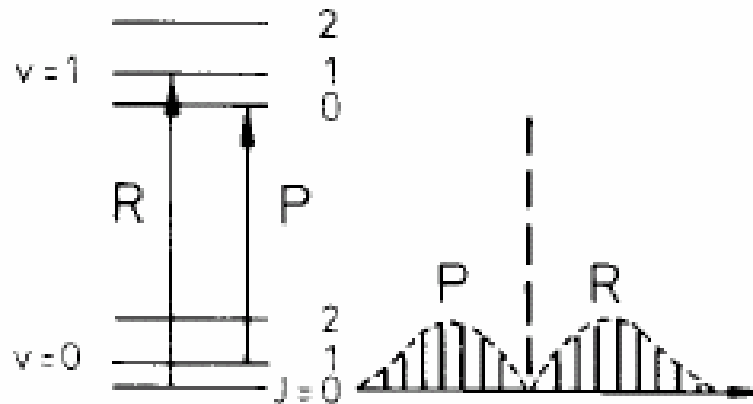
$$F(J) = BJ(J + 1) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$\bar{\nu}_{J \leftrightarrow J+2} = \pm B(4J + 6) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Rotations-Schwingungs-Spektrum

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

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

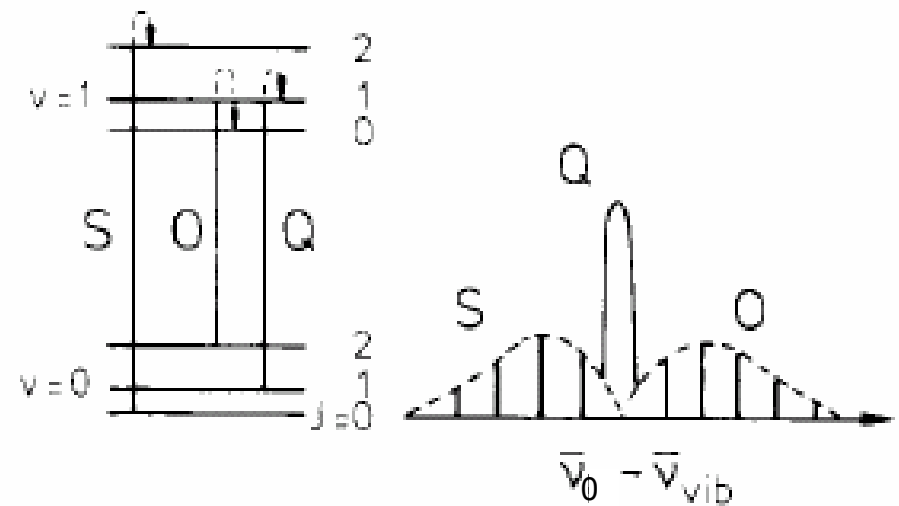


Rotations-Schwingungs-Raman-Spektrum

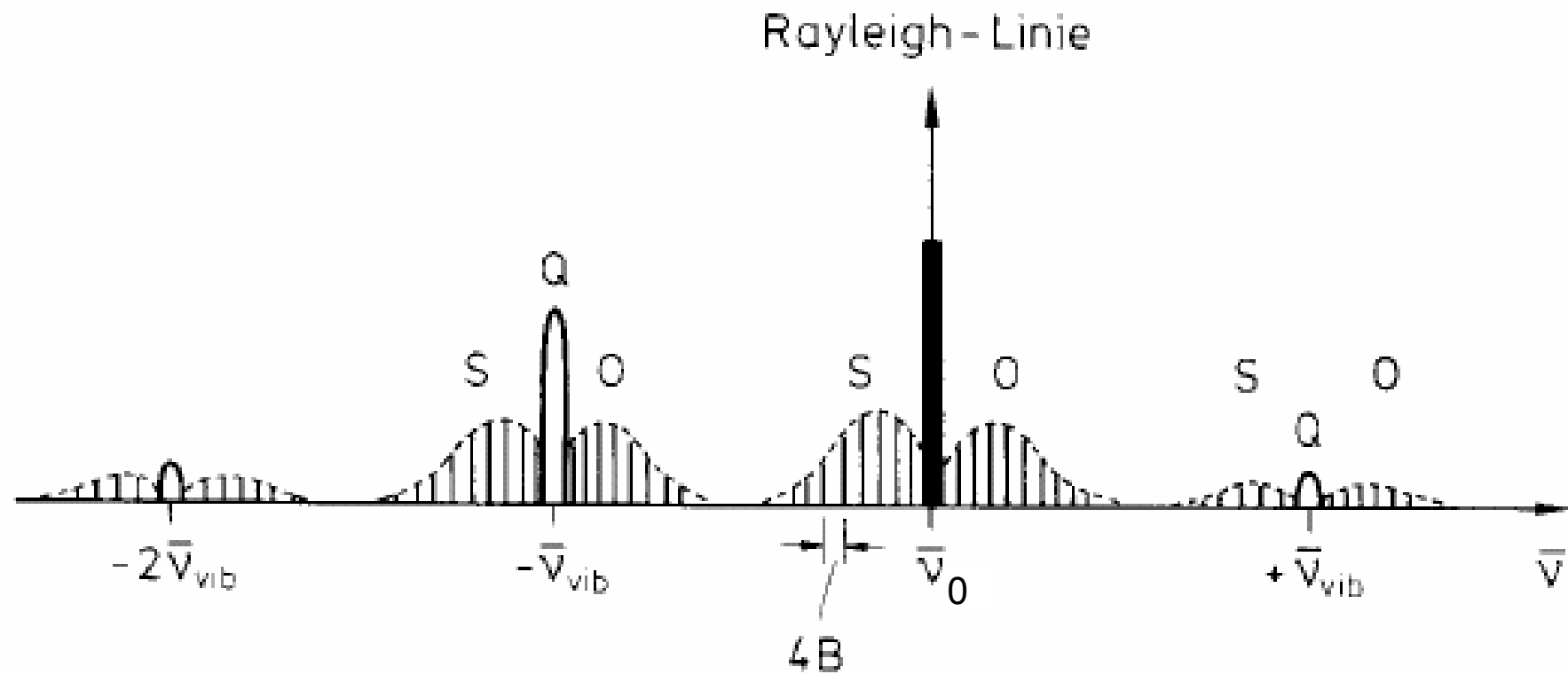
$$\Delta J = 2 \text{ (S-Zweig)} \quad \bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_{\text{vib}} + \bar{\nu}_{\text{rot}})$$

$$\Delta J = 0 \text{ (Q-Zweig)} \quad \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{\text{vib}}$$

$$\Delta J = -2 \text{ (O-Zweig)} \quad \bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_{\text{vib}} - \bar{\nu}_{\text{rot}})$$



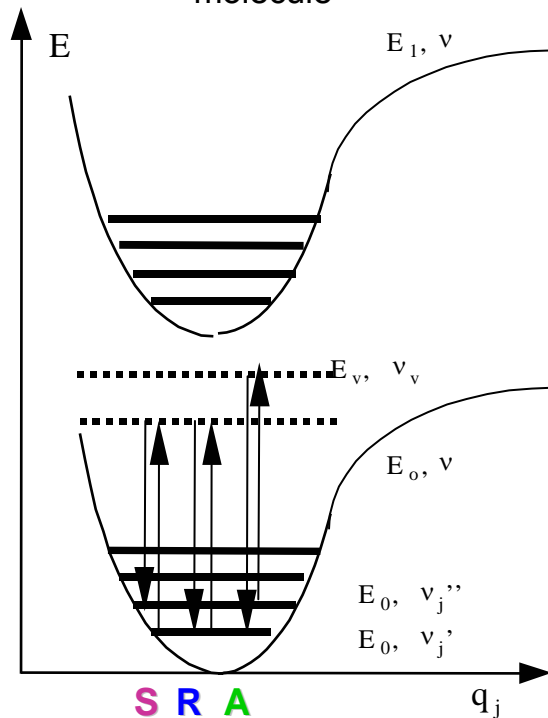
Gesamtes Raman-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls



6.2.3. Raman Resonanz

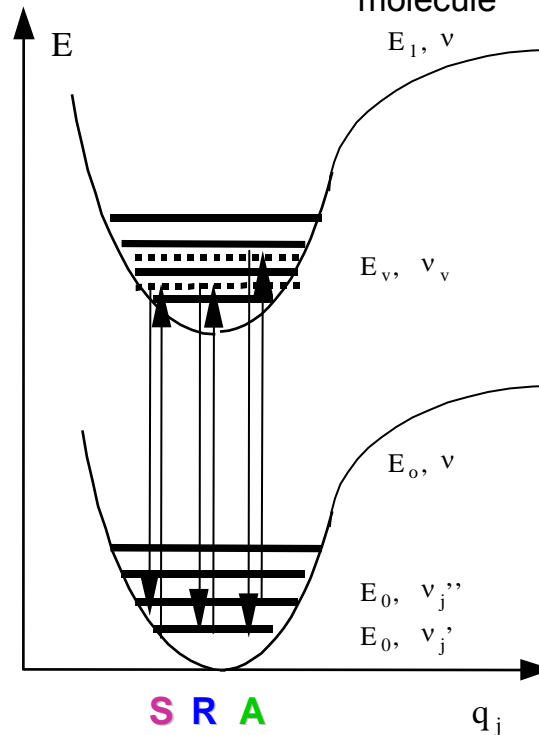
Raman Streuung (RS)

$$I \sim \sigma_{\text{molecule}} \sim 10^{-30} - 10^{-25} \text{ cm}^2$$



Resonante Raman Streuung (RRS)

$$I \sim \sigma_{\text{molecule}} \sim 10^{-20} - 10^{-19} \text{ cm}^2$$



Die Energie des einfallenden Lichtes ist nahe der Energie-Differenz zwischen zwei elektronischen Zuständen

Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

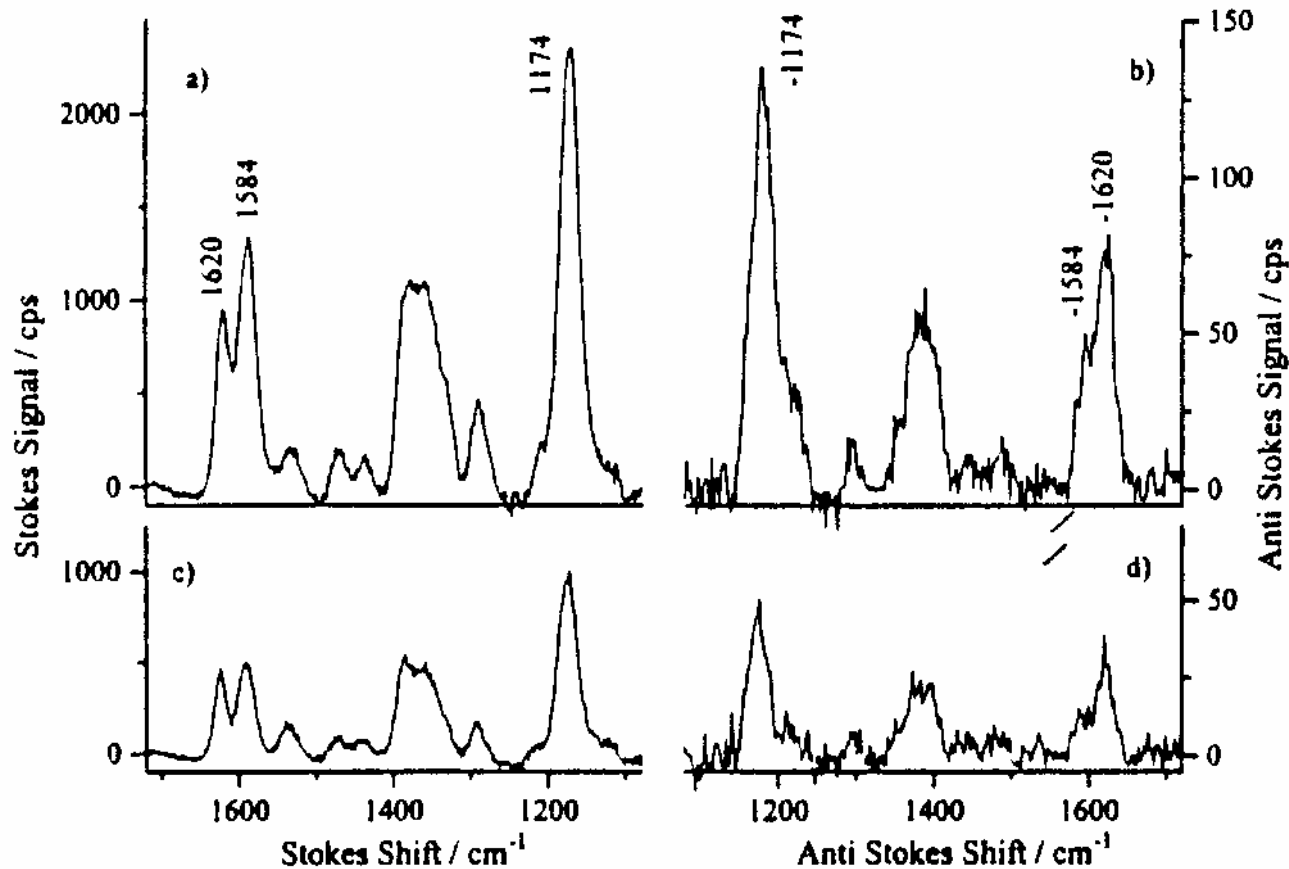
$$I \sim \sigma_{\text{molecule}} \sim 10^{-16} - 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Moleküle auf metallischen Clustern (oder rauhe metallische Oberflächen):

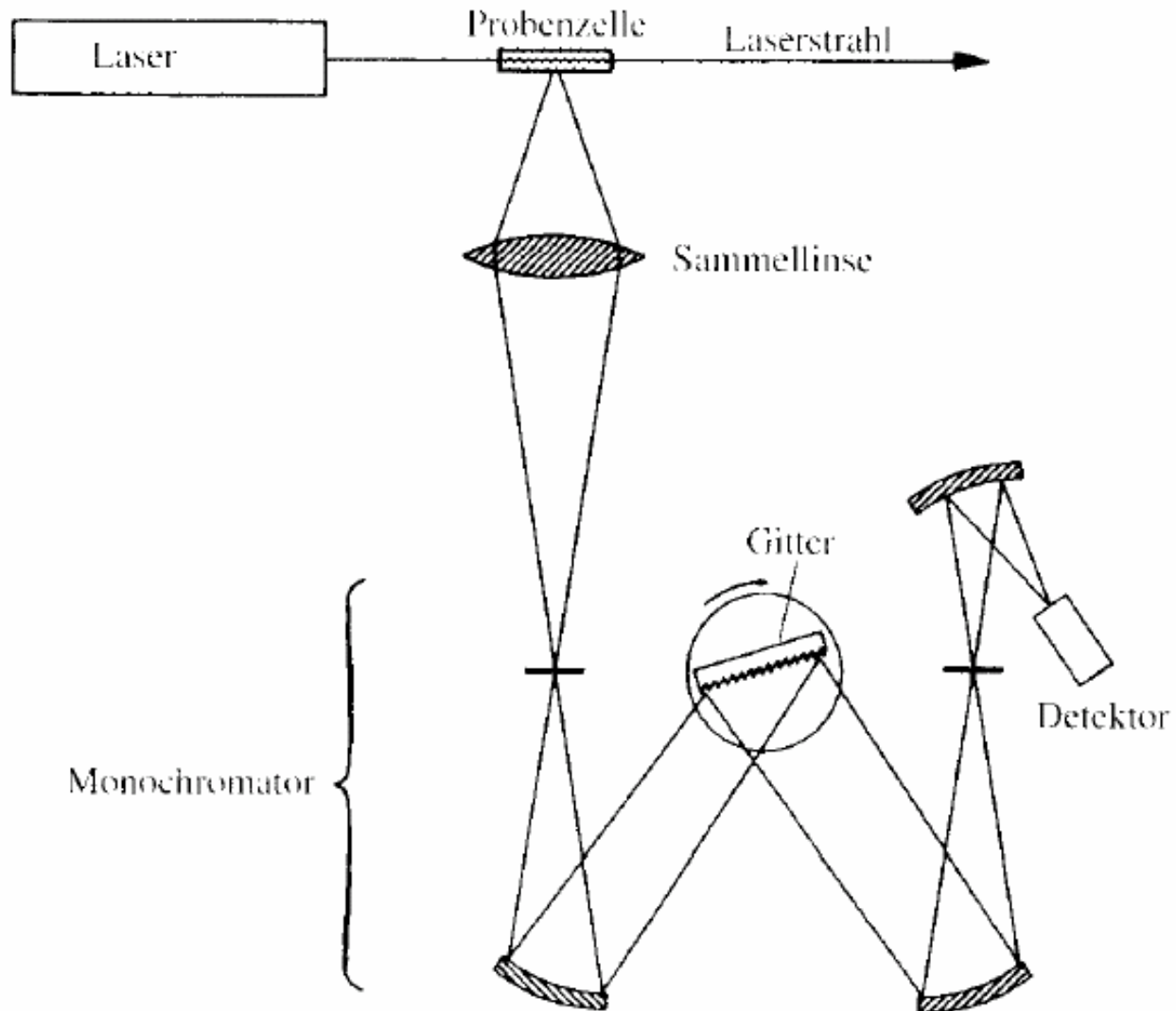
- Verstärkung des elektromagnetischen Feldes
- Chemische "first layer" Effekte



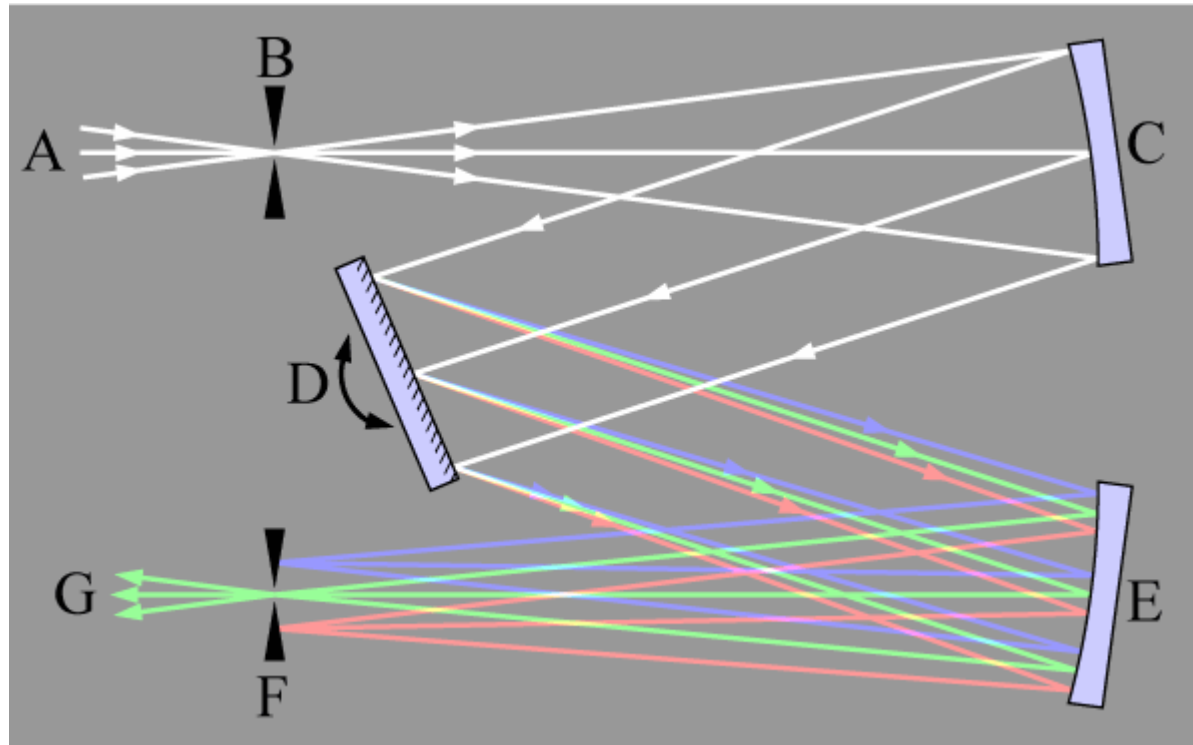
Möglichkeiten zur Einzelmolekül-Detektion



6.2.4. Raman-Spektrometer



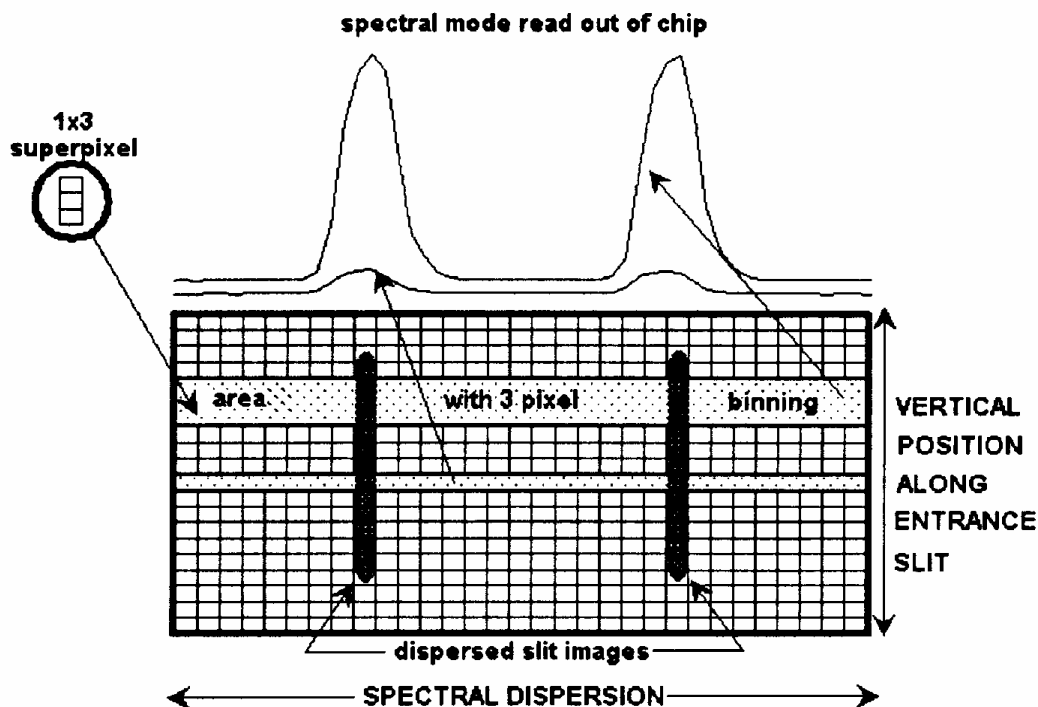
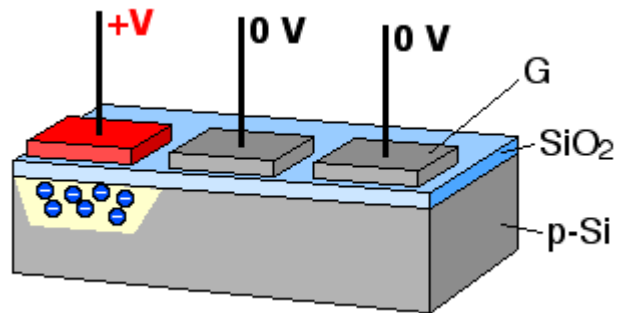
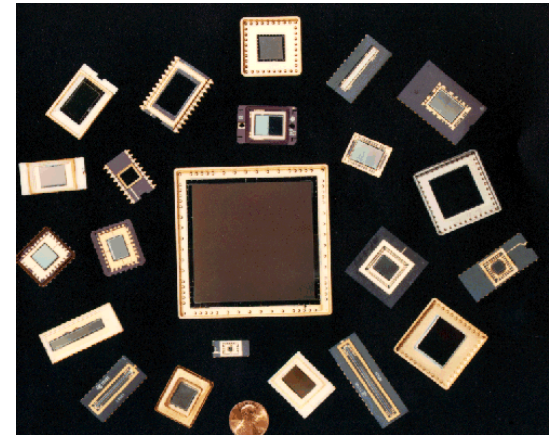
Monochromator



Czerny-Turner Monochromator

- Energetische Dispersion

Detector: Charge Coupled Device (CCD)



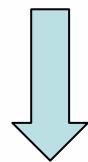
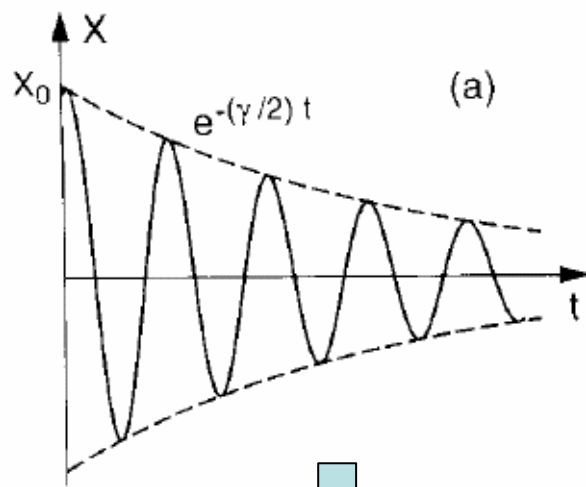
- integrated-circuit chip: array of capacitors that store charge when light creates electron-hole pairs
- accumulated charge is read in a fixed (user chosen) time interval

- Natürliche Linienbreite:

Angeregter Energie-Zustand: E_2 ; Lebensdauer τ

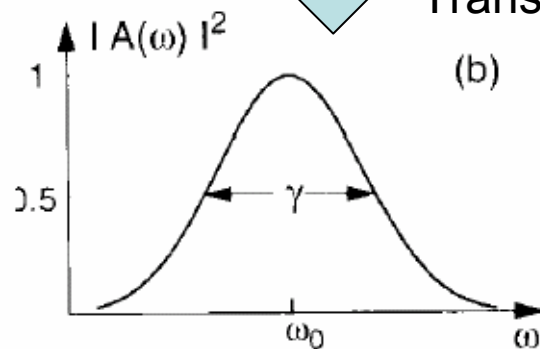
Heisenbergsche Unschärferelation \rightarrow ,

Gedämpfte
Schwingung



Fourier-
Transformation

Lorentz-
Profil



- Unterschiedliche Prozesse, die zur Linienverbreiterung führen:
Doppler-Effekt (Gauss-Profil)

Isoliertes Atom / Molekül im Gas bei Temperatur T, mit Geschwindigkeit v_x :

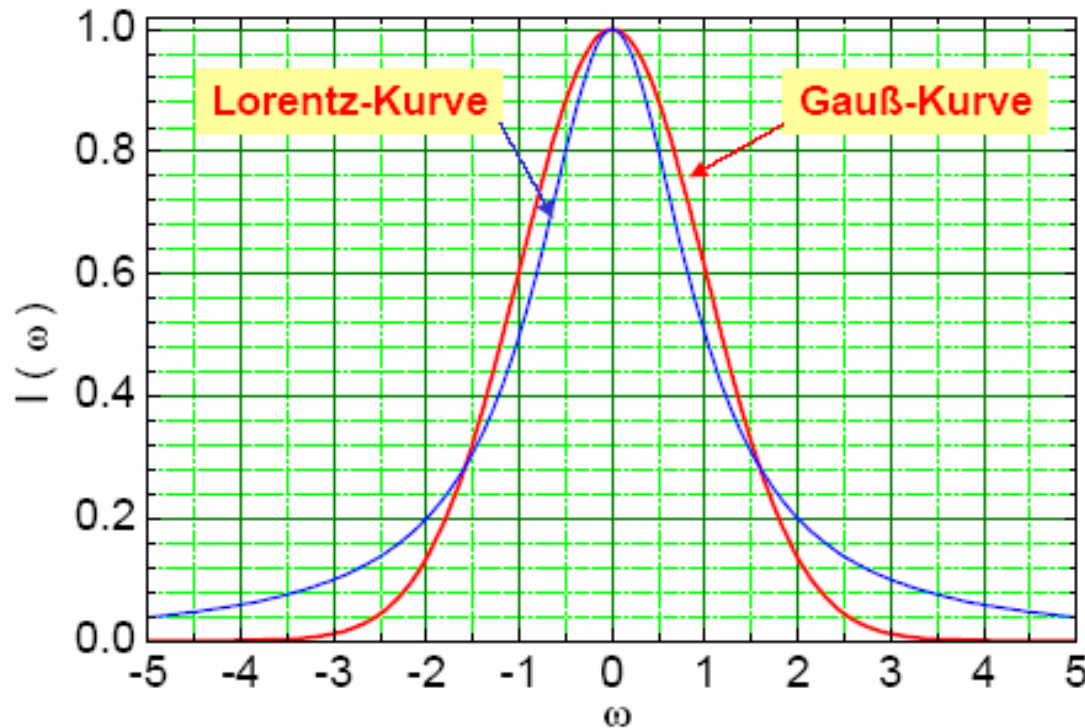
$$\text{Doppler-Verschiebung: } \omega - \omega_0 = \omega_0 v_x / c$$

$$\text{Geschwindigkeitsverteilung im Gas: } f(v_x) = C \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

$$\text{Spektrale Frequenzverteilung: } F(\omega) = C \exp\left(\frac{-m(\omega - \omega_0)^2 c^2}{2\omega_0^2 k_B T}\right)$$

Im sichtbaren Bereich ist die Doppler-Verbreiterung (im Gas) um etwa 2 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Linienbreite von Spektrallinien



- Gauss-Profil

$$y = a \cdot \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma}\right)^2\right]$$

- Lorentz-Profil

$$y = \frac{a \cdot \gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

- Voigt-Profil

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx'$$

**Frohe Weihnachten
und
einen guten Rutsch ins 2011!**