

Schwingungsspektroskopie (IR, Raman)

Die Schwingungsspektroskopie ist eine energiesensitive Methode. Sie beruht auf den durch Molekülschwingungen hervorgerufenen periodischen *Änderungen* der *Dipolmomente* (IR) bzw. *Polarisierbarkeiten* (Raman) von Molekülen oder Atomgruppen und den damit verbundenen *diskreten Energieüberträgen* und Frequenzänderungen bei der *Absorption* (IR) bzw. *Streuung* (Raman) elektromagnetischer Strahlung (*Auswahlregeln* beachten!).

Sie wird zur Charakterisierung von Verbindungen benutzt.

IR- und Raman-spektroskopisch kann man erhalten bzw. bestimmen:

- die Identifizierung bereits bekannter Verbindungen (Fingerprint)
- die Komponenten einer unbekanntem Verbindung (funktionelle Gruppen)
- und damit die mögliche/voraussichtliche Struktur einer Verbindung
- Konzentrationsänderungen von Komponenten während einer Reaktion
- Bindungseigenschaften (Bindungsstärken, Kraftkonstanten)
- Zustands- und Ordnungsparameter von Phasenumwandlungen

Schwingungsspektroskopie (IR, Raman)

Zur Beschreibung der $3N-6$ bzw. $3N-5$ unterschiedlichen Möglichkeiten, wie ein nicht-lineares bzw. lineares Molekül aus N Atomen schwingen kann, wird das Modell des harmonischen bzw. anharmonischen Oszillators verwendet.

Diese Schwingungsmoden (Normalschwingungen) führen bei

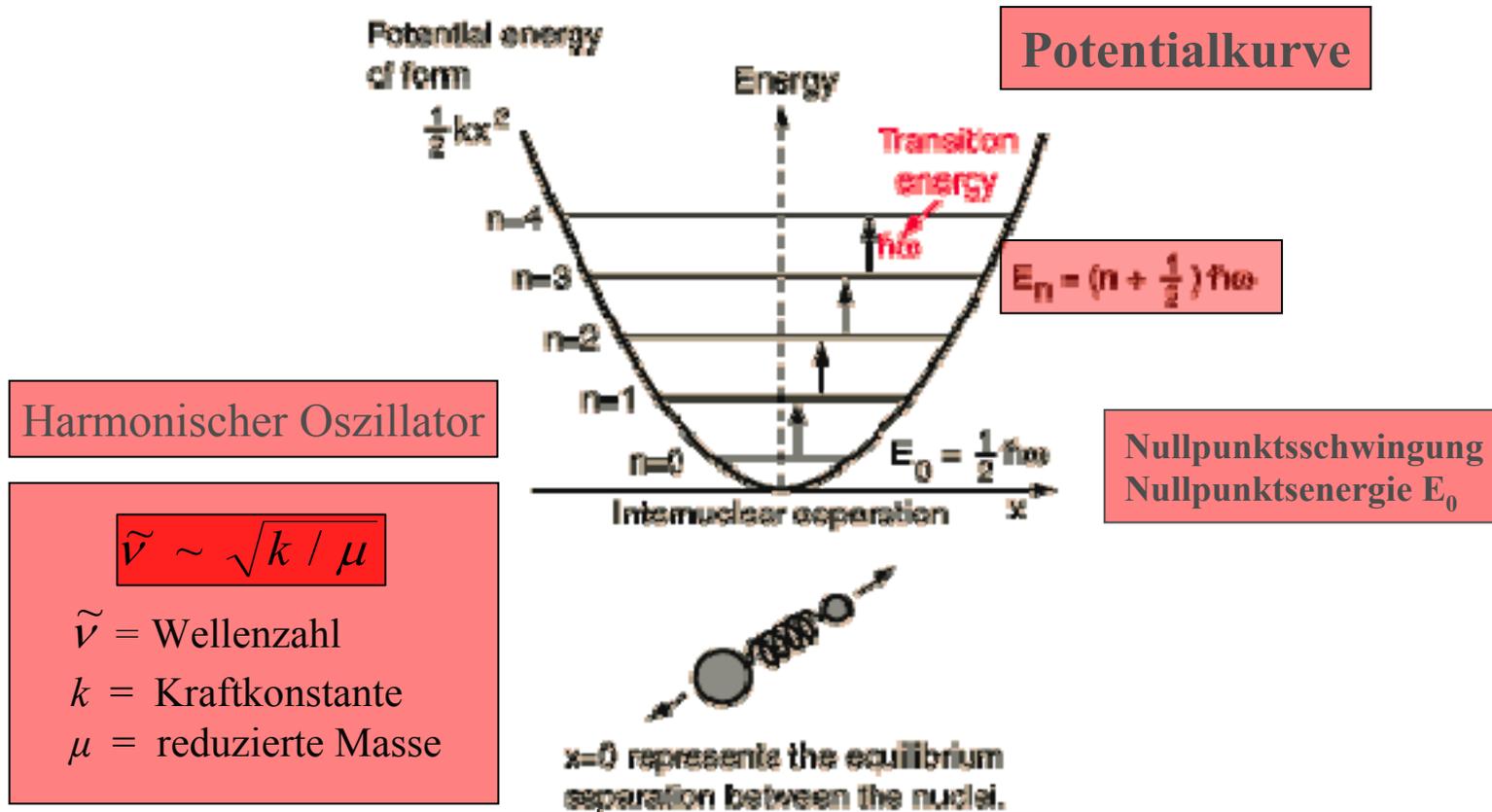
- Bestrahlung mit *polychromatischem Licht* geeigneter Wellenlängen bei *Änderung des Dipolmoments* $\mu = \alpha \cdot E + \dots$ zu *Absorptionsbanden* (IR) und bei
- Bestrahlung mit *monochromatischem Licht* geeigneter Wellenlänge bei *Änderung der Polarisierbarkeit* α zu *Streulicht* (Raman)

mit charakteristischen Energien/Frequenzen/Wellenzahlen/Wellenlängen, Intensitäten und Halbwertsbreiten, die bestimmt und analysiert werden.

Die Schwingungsfrequenzen liegen im Bereich von 10^{12} bis $3 \cdot 10^{14}$ Hz mit Schwingungsenergien von 0,4 bis 120 kJ/mol ($4 \cdot 10^{-3}$ bis 1,24 eV), Wellenzahlen von 33 bis 10^4 cm^{-1} und Wellenlängen von 300 bis 1 μm .

Die Intensitäten sind proportional zum Quadrat der Dipolmoments- bzw. Polarisierbarkeitsänderungen.

Schwingungsenergieniveaus in harmonischer Näherung



Achtung: Molekülschwingungen sind meist *anharmonisch*

Schwingungsenergieniveaus in harmonischer/anharmonischer Näherung

$$E_{\text{VIB}} = h \nu_{\text{osc}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad \Delta n = \pm 1$$

$$\Delta E_{\text{VIB}} = E_{n+1} - E_n = h \nu_{\text{osc}}$$

n Schwingungsquantenzahl

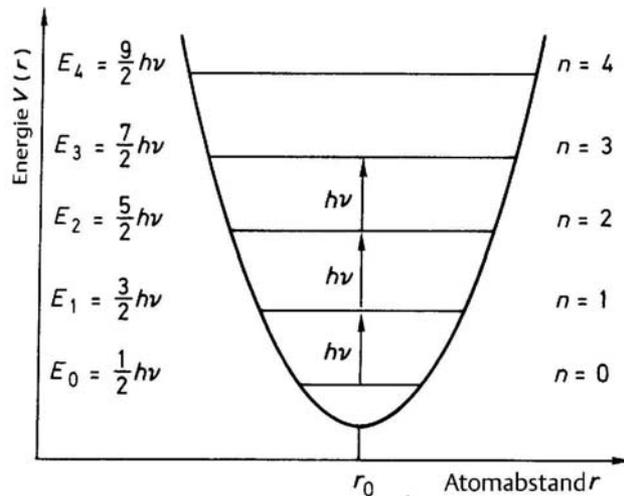
h Planck-Wirkungsquantum

E_{VIB} Schwingungsenergie (VIB von Vibration)

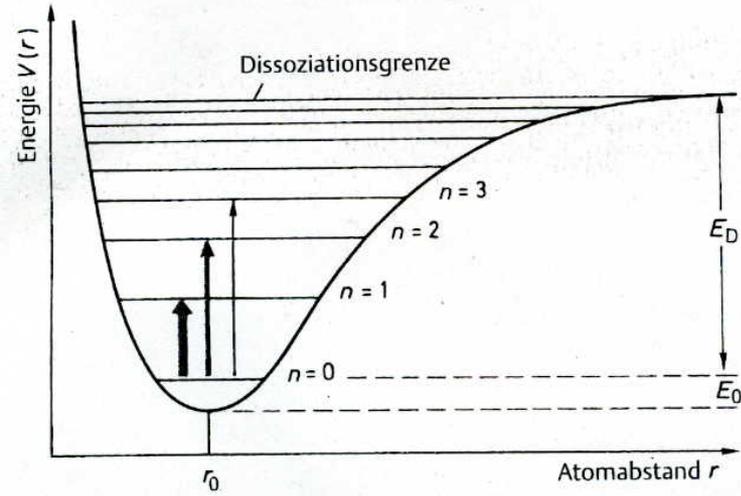
IR-Bedingung: $d\mu \neq 0$, Raman-Bedingung: $d\alpha \neq 0$
Auswahlregeln beachten!

$$E_{\text{VIB}} = h \nu_{\text{osc}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu^2}{4E_D} \cdot \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Bei *anharmonischen* Schwingungen wird der Abstand benachbarter Schwingungsniveaus mit zunehmendem n immer kleiner (Pfeildicken symbolisieren Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Intensitäten).



Potentialkurve des *harmonischen* Oszillators
(E_n : Schwingungsniveaus, E_0 : Nullpunktsenergie)

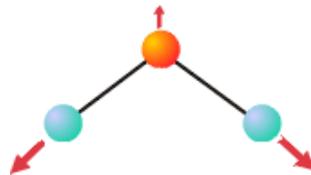


Potentialkurve des *anharmonischen* Oszillators
(E_0 : Nullpunktsenergie, E_D : Dissoziationsenergie)

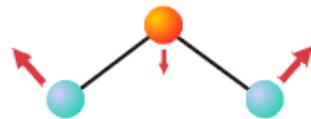
Normalschwingungen (normal modes)

$3N - 6$ Moden ($3N - 5$, wenn linear)

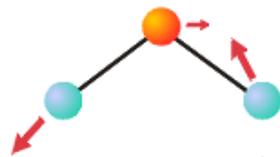
eingeteilt in Rassen/Symmetrieklassen: A = totalsymmetrisch; B = teilsymmetrisch;
E, F = 2-, 3-fach entartet; g = gerade (symmetrisch zu i); u = ungerade (antisymmetrisch)



ν_1 (3652 cm^{-1})



ν_2 (1595 cm^{-1})



ν_3 (3756 cm^{-1})

$$\tilde{\nu} \sim \sqrt{k / \mu}$$

ν = Wellenzahl

k = Kraftkonstante

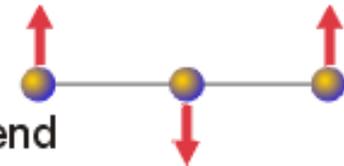
μ = reduzierte Masse



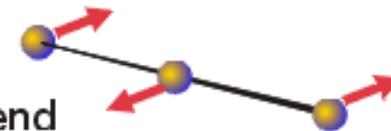
Symmetric stretch



Antisymmetric stretch



Bend



Bend

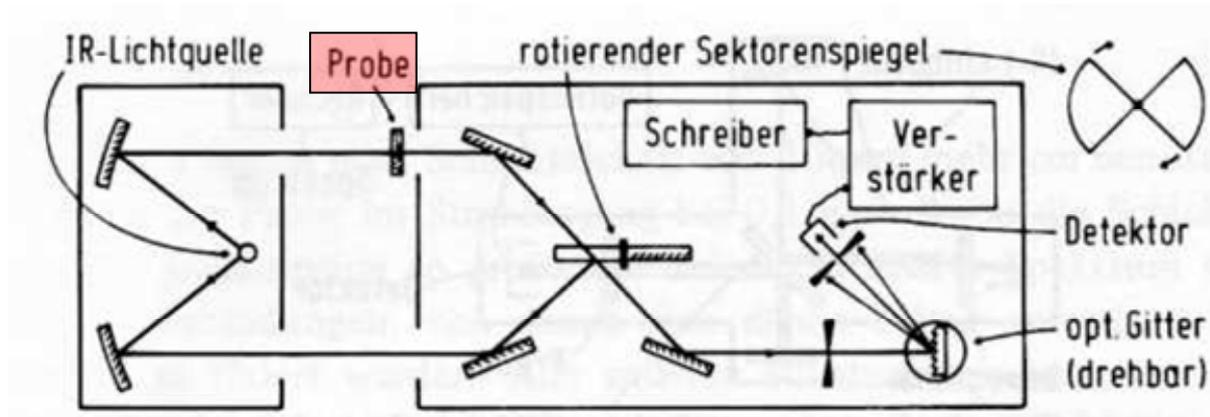
Die drei Normalschwingungen
von H_2O und ihre Wellenzahlen

Die vier Normalschwingungen
von CO_2 (linear)

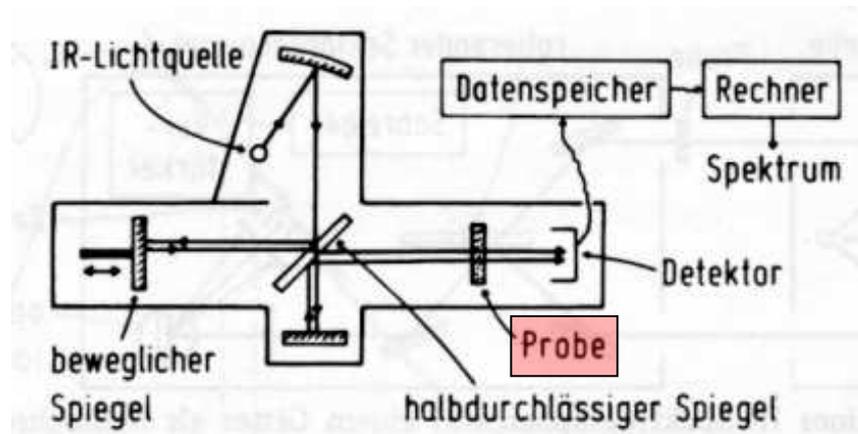
Typische Wellenzahlen von Streck- und Deformations- schwingungen (stretching and bending vibrations)

“Molekül“	stretching	bending
C - H	2800 - 3000	
N - N	3300 - 3500	
H ₂ O	3600 - 3000	1600
C = O	1700	
C = C	1600	
SO ₃ ²⁻	970 (ν _s) 930 (ν _{as})	620 (γ) 470 (δ)

IR - Spektrometer



Doppelstrahl, optisches Gitter



Fourier-Transform (FT)

Fouriertransform(FT)-Spektrometrie

a) Michelson Interferometer

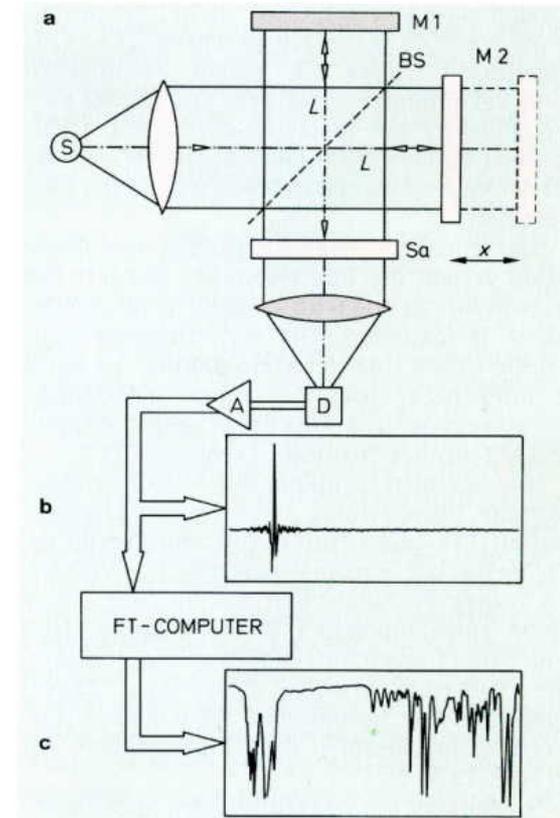
S Strahlquelle, Sa Probenraum, D Detektor,
A Verstärker, M1 fester, M2 beweglicher Spiegel,
BS Strahlteiler, x Spiegelauslenkung, L Strecke

b) Interferogramm

mit vom Detektor registrierten Signal

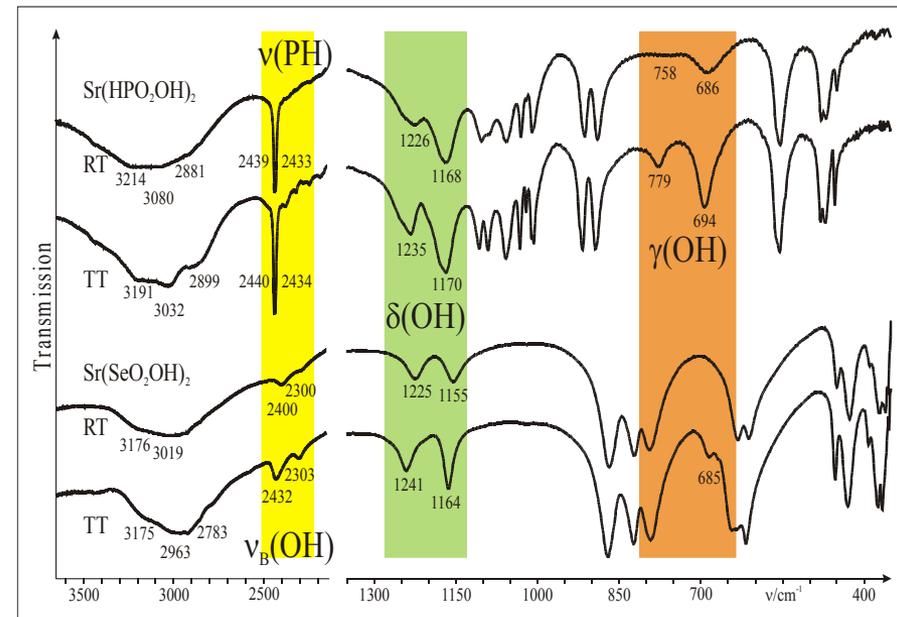
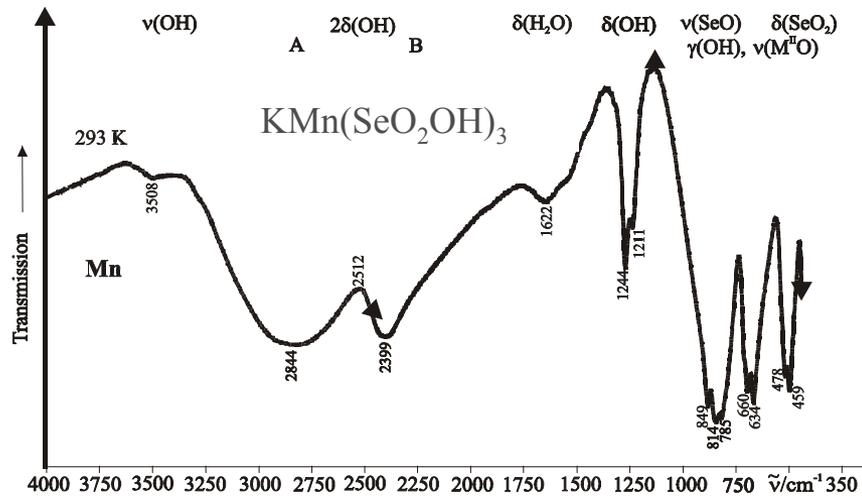
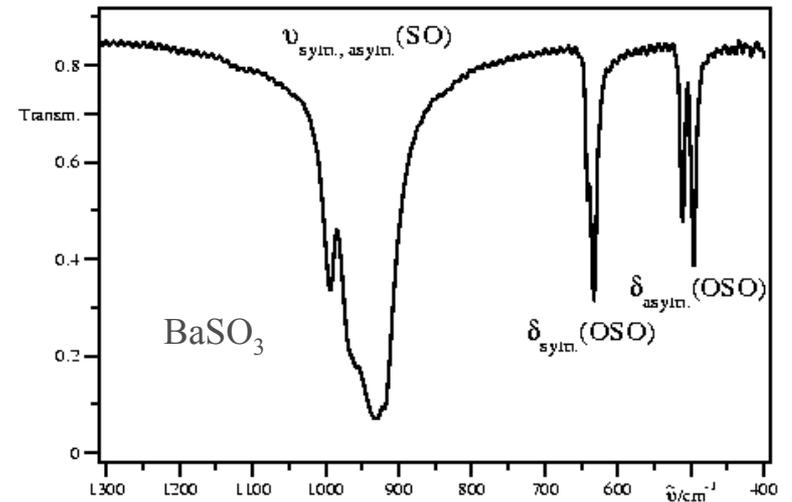
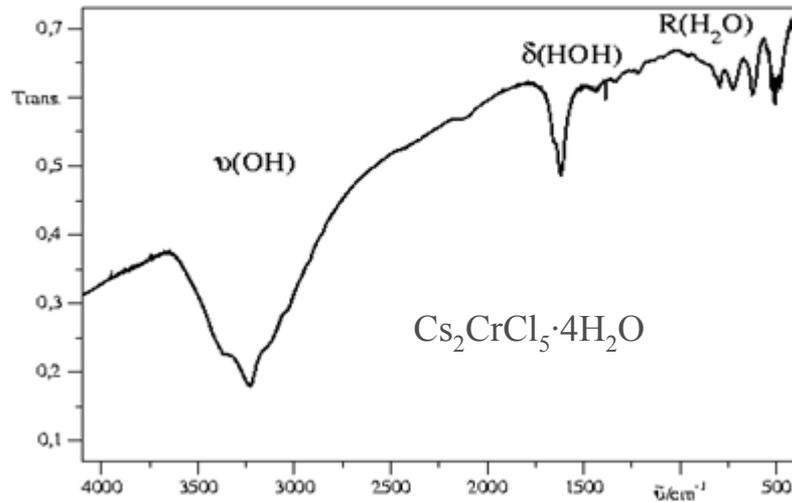
c) Spektrum

erhalten durch Fourier-Transformation (FT)
aus dem Interferogramm



Schema eines Michelson Interferometers (a) mit Interferogramm (b) und durch Fourier-Transform (FT) erhaltenem Spektrum (c)

Beispiele aktueller IR-Spektren aus der AC



Ramanspektroskopie

Bei der Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge können die Elektronen eines Stoffes in erzwungene Schwingungen versetzt werden.

Ein kleiner Teil ($I_{\text{Rayleigh}}/I_0 \sim 10^{-5}$) der dabei aufgenommenen Strahlungsenergie wird mit der gleichen Frequenz wie die des eingestrahnten Lichtes in alle Raumrichtungen gestreut (*elastisch, Rayleigh-Streuung*).

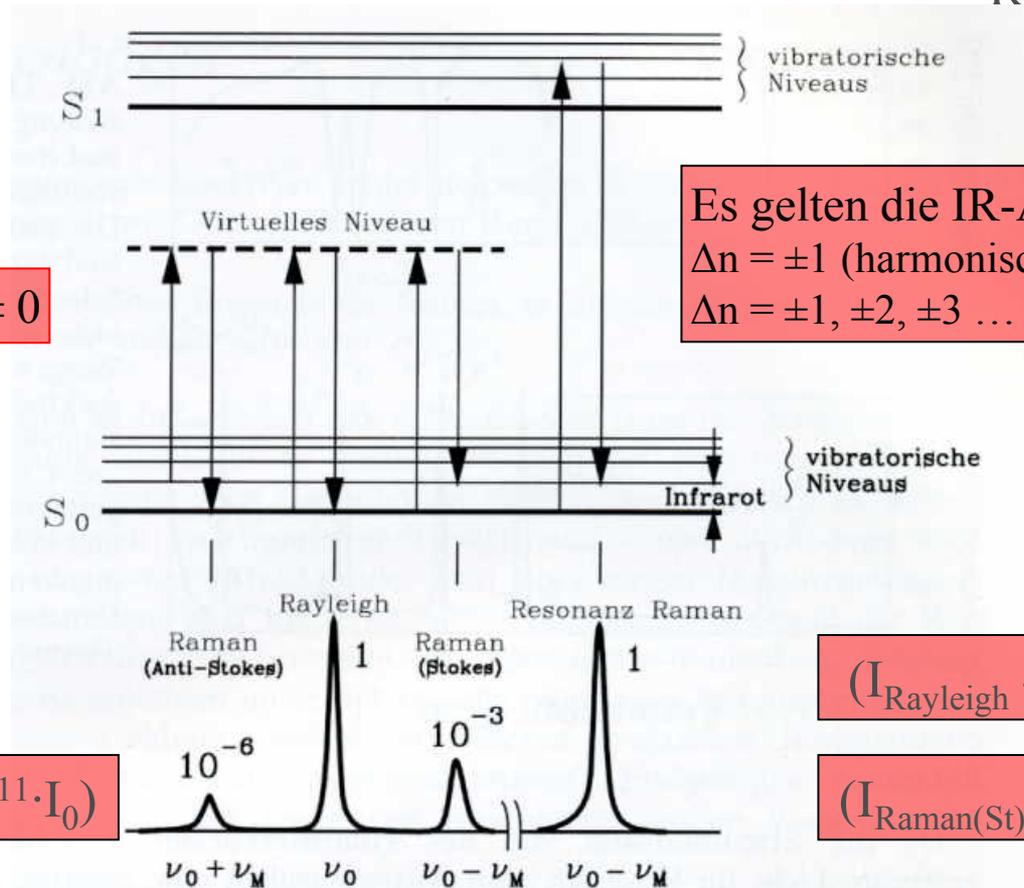
Ein noch kleinerer Teil ($I_{\text{Raman(Stokes)}}/I_0 \sim 10^{-8}$) der eingestrahnten Energie kann zur Anregung von Molekülschwingungen (mit entsprechender Änderung des Polarisierbarkeitstensors α) und damit zur Aufnahme von Schwingungsenergie aus dem Streulicht führen. Das gestreute Licht hat dann eine geringere Frequenz als das eingestrahlte Licht (*inelastisch, Raman-Streuung, Stokes*).

Bei Wechselwirkung mit bereits angeregten Molekülschwingungen kann die Lichtstreuung auch mit einer Abgabe von Schwingungsenergie an das Streulicht verbunden sein. Das Streulicht hat dann eine höhere Frequenz als das eingestrahlte Licht (*inelastisch, Raman-Streuung, anti-Stokes*), $I_{\text{Raman(anti-Stokes)}}/I_0 \sim 10^{-11}$).

Raman-Streuung erfordert eine Änderung der *Polarisierbarkeit* α .

Die Streuintensität ist proportional zum Quadrat der *Polarisierbarkeitsänderung*.

Bedingung: $d\alpha \neq 0$



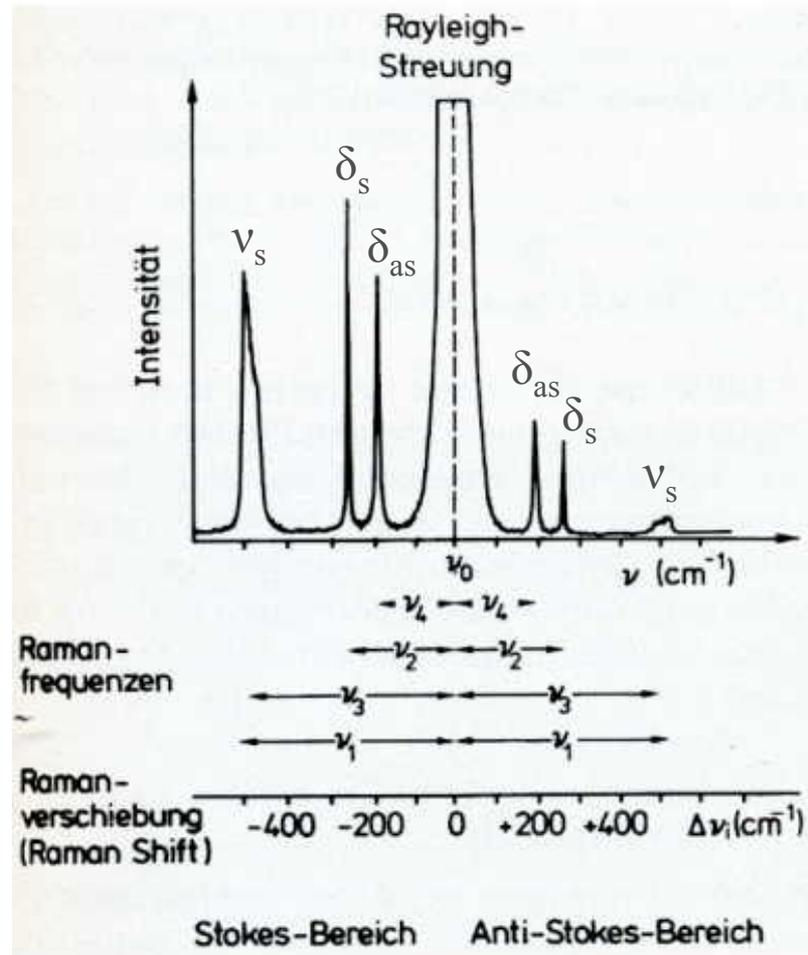
Es gelten die IR-Auswahlregeln
 $\Delta n = \pm 1$ (harmonisch) bzw.
 $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ (anharmonisch)

$$(I_{\text{Rayleigh}} \sim 10^{-5} \cdot I_0)$$

$$(I_{\text{Raman(St)}} \sim 10^{-8} \cdot I_0)$$

$$(I_{\text{Ra(anti-St)}} \sim 10^{-11} \cdot I_0)$$

Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Lichtstreuung
Raman-Streuung, anti-Stokes; Rayleigh-Streuung; Raman-Streuung, Stokes
 (ν_0 = Frequenz des eingestrahlteten Lichtes, ν_M = Schwingungsfrequenz des Moleküls)
 Resonanz-Raman-Linien hoher Intensität treten dann auf, wenn an Stelle der erzwungenen Schwingung ein elektronisch angeregter Zustand induziert wird (Absorption).



Raman-Spektrum von PCl_3 (flüssig) im *Stokes*- und *anti-Stokes*-Bereich
 Erregerlinie 514,5 nm \equiv 19436 cm^{-1} (Ar-Laser)

Schwingungsformen von PCl_3 und vergleichbaren Molekülen

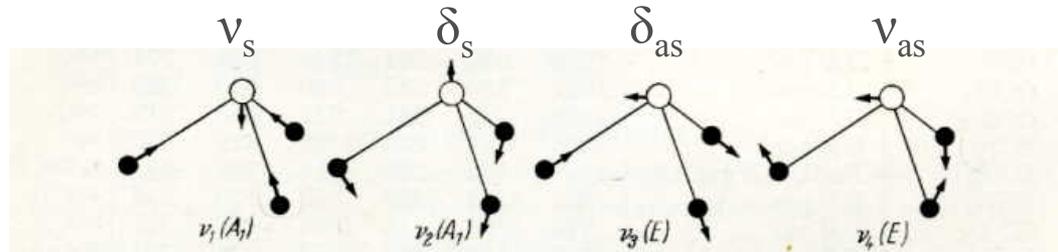
 c) XY_3 , pyramidenförmig (C_{3v})

Diese Moleküle enthalten als Symmetrieelemente eine dreizählige Achse und drei Symmetrieebenen, in welchen die Bindungen X—Y liegen. Die zugehörige Punktgruppe ist C_{3v} ; Abzählung der Normal-schwingungen und ihre Symmetrieeigenschaften zeigt Tab. 22.

 Tabelle 22. Punktgruppe C_{3v} . Symmetrieelemente: C_{3z} , σ_x , $2\sigma_v$

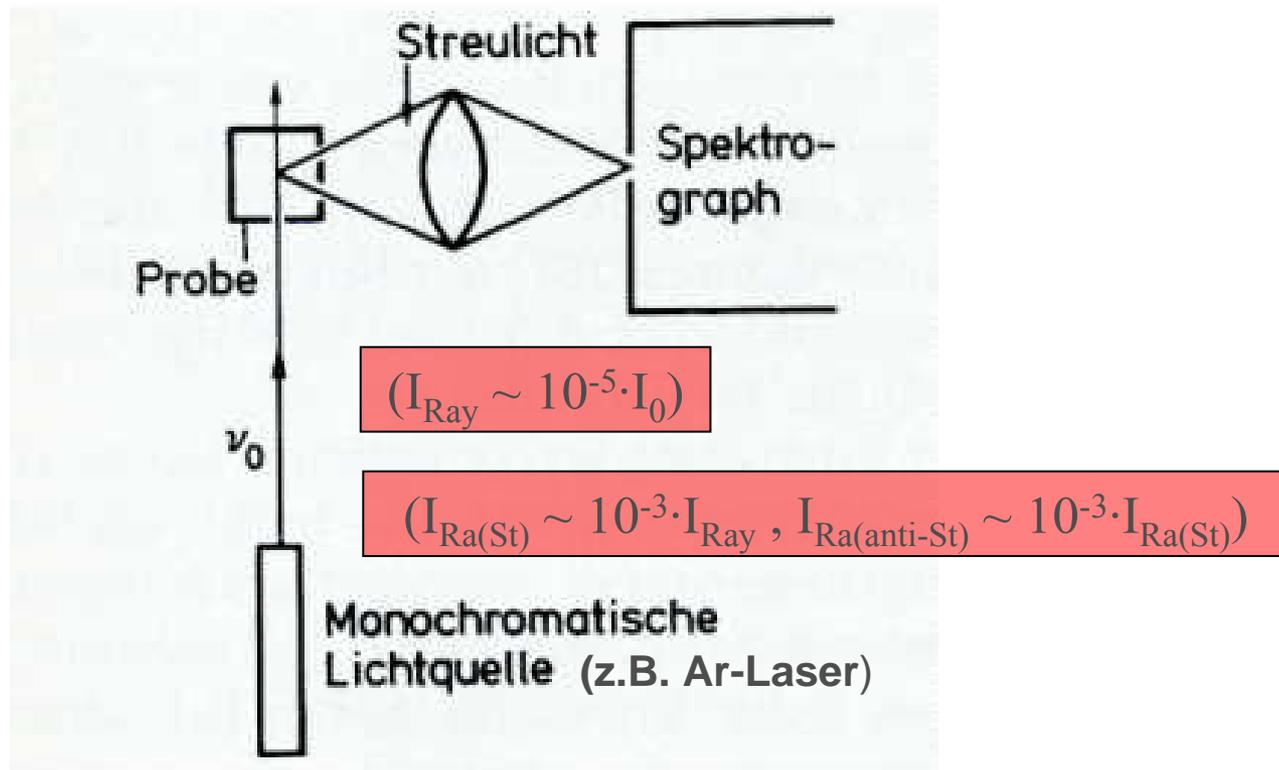
Klas- se	C_{3z}	σ_x	Ra	UR	Abzählung					
					XY_3 Pyramide	ZXY_3 Tetraeder	CH_3CN	H_3SiNCS	P_4S_3	$\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$
A_1	s	s	p	\mathfrak{M}_z	$2\nu, 1\delta$	$2\nu, 1\delta$	$3\nu, 1\delta$	$4\nu, 1\delta$	$3\nu, 1\delta$	$3\nu, 2\delta$
A_2	s	as	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	1τ	1τ
E	e	e	dp	\mathfrak{M}_\perp	$1\nu, 1\delta$	$1\nu, 2\delta$	$1\nu, 3\delta$	$1\nu, 4\delta$	$3\nu, 2\delta$	$2\nu, 4\delta t$

Die Zuordnung ergibt sich aus den Polarisationsverhältnissen im Raman-Effekt und aus der Rotationsstruktur der UR -Banden (symmetrische Kreisel). Ferner ist ν_1 im Ra im allgemeinen stark, ν_3 schwach. Im UR -Spektrum liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Schwingungsformen zeigt Abb. 19, die Frequenzen der untersuchten Moleküle Tab. 23.



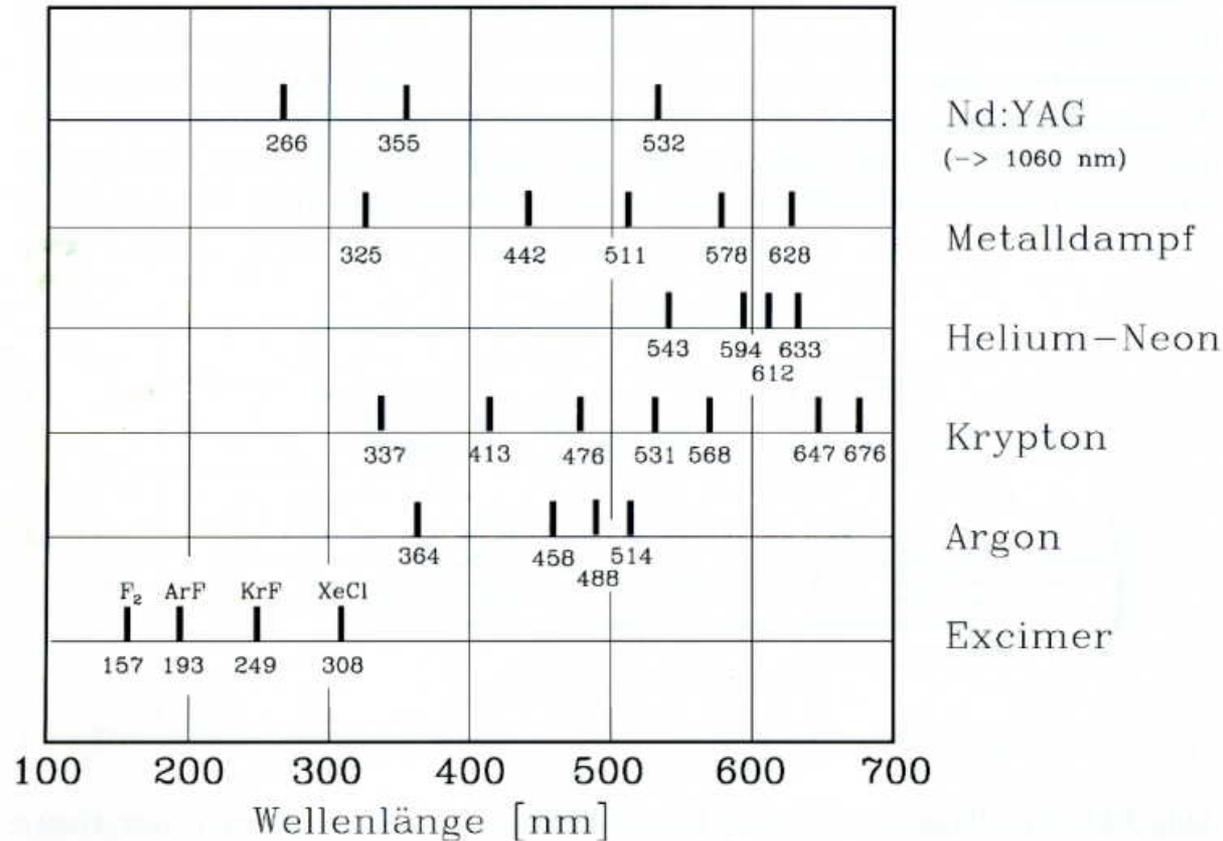
PCl_3 ist ein vieratomiges Molekül mit C_{3v} -Symmetrie

Schema zur Beobachtung des Raman-Effektes in 90°-Anordnung



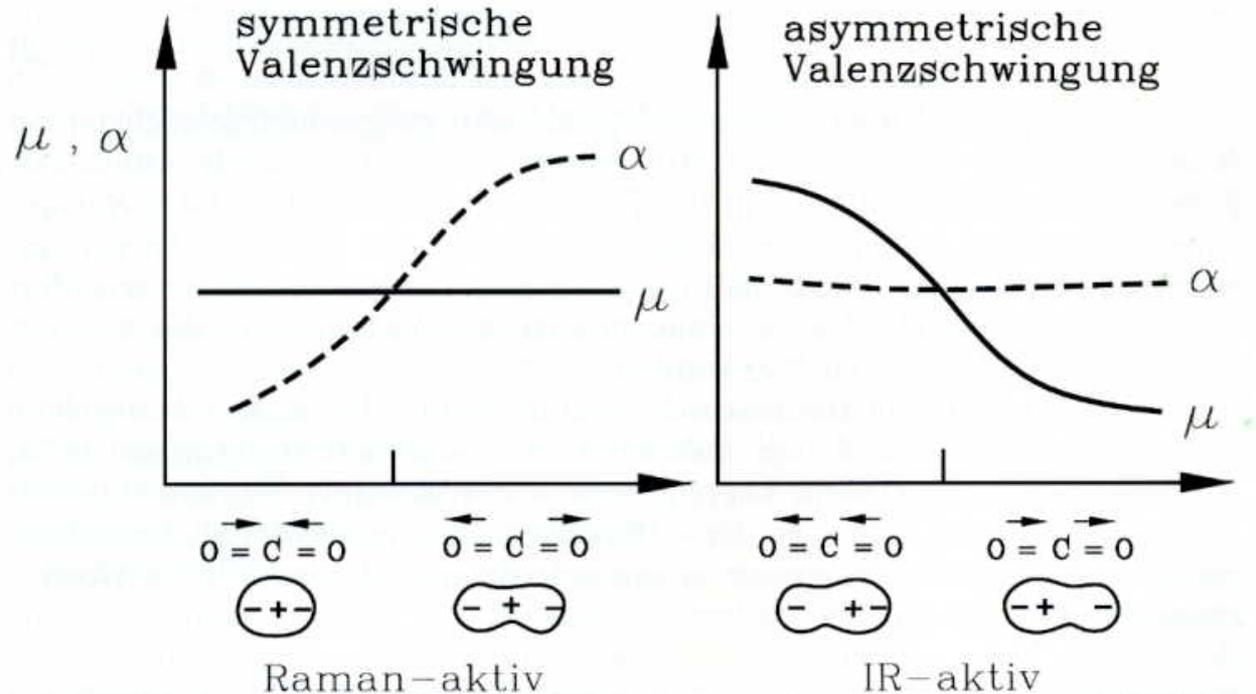
Die geringen Streuintensitäten ($I_{\text{Ra(St)}} \sim 10^{-8} \cdot I_0$, $I_{\text{Ra(anti-St)}} \sim 10^{-11} \cdot I_0$) erfordern die Verwendung von Lasern.

Für die Raman-Spektroskopie häufig verwendete Laser-Typen



Die Verwendung von Lasern ist wegen der geringen Raman-Intensitäten erforderlich.

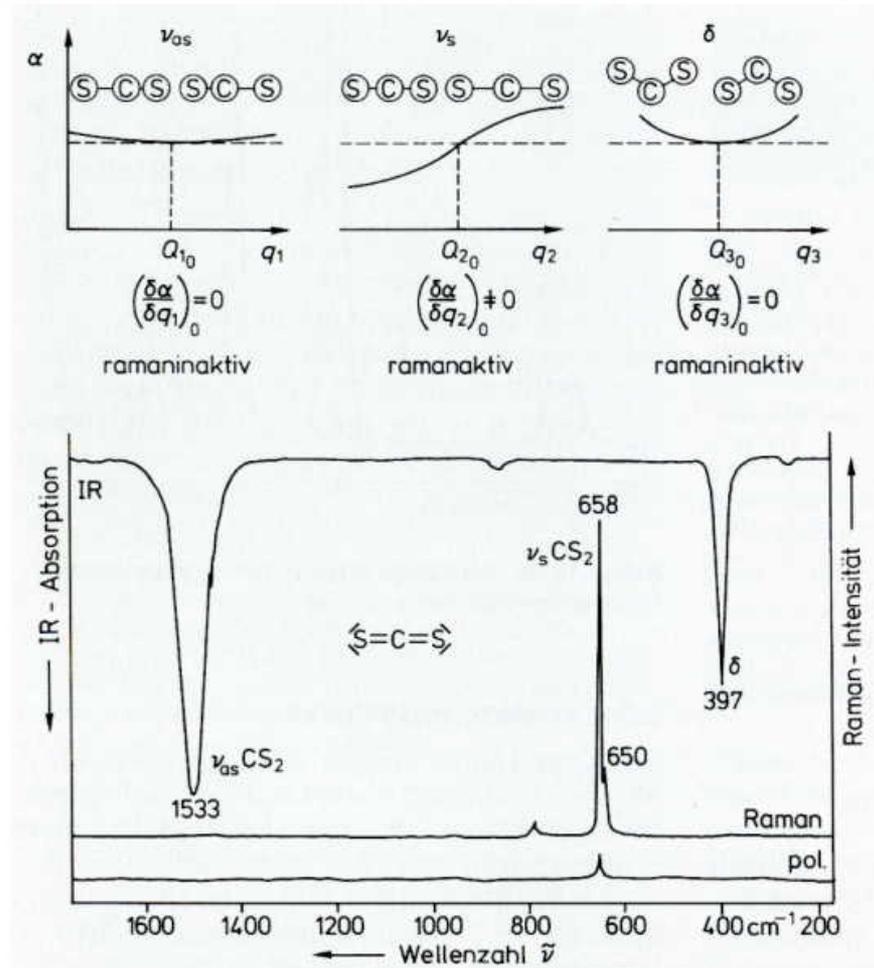
Raman- und IR-aktive Schwingungsmoden am Beispiel des CO_2 -Moleküls.



Raman-aktiv sind Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit α ändert (in den Umkehrpunkten verschieden ist). **Raman-Bedingung: $d\alpha \neq 0$**

IR-aktiv sind Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment μ ändert (in den Umkehrpunkten verschieden ist). **IR-Bedingung: $d\mu \neq 0$**

Alternativverbot bei IR- und Ramanspektren

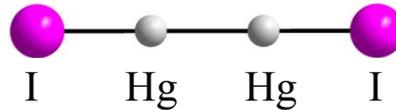
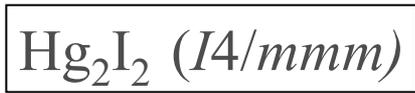
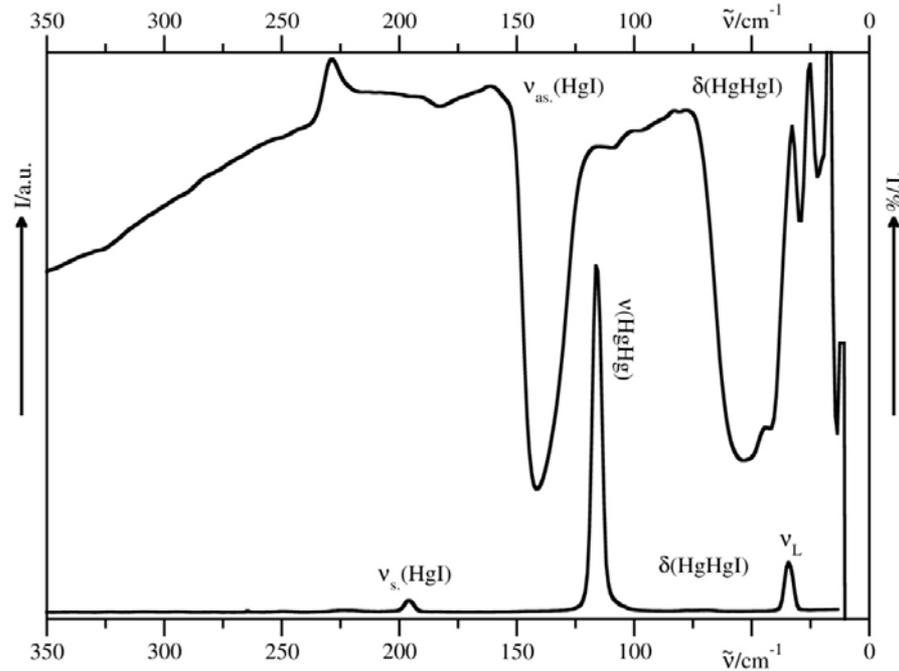


Polarisierbarkeitsänderungen ($\delta\alpha/\delta q$) der Grundschrwingungen (ν_{as} , ν_s , δ) sowie IR- und Raman-Spektren des CS₂-Moleküls

Alternativverbot bei IR- und Ramanspektren

Schwingungen symmetrisch zu i (g) sind IR-inaktiv aber Raman-aktiv
 Schwingungen nicht-symm. zu i (u) sind IR-aktiv aber Raman-inaktiv

→ Alternativverbot

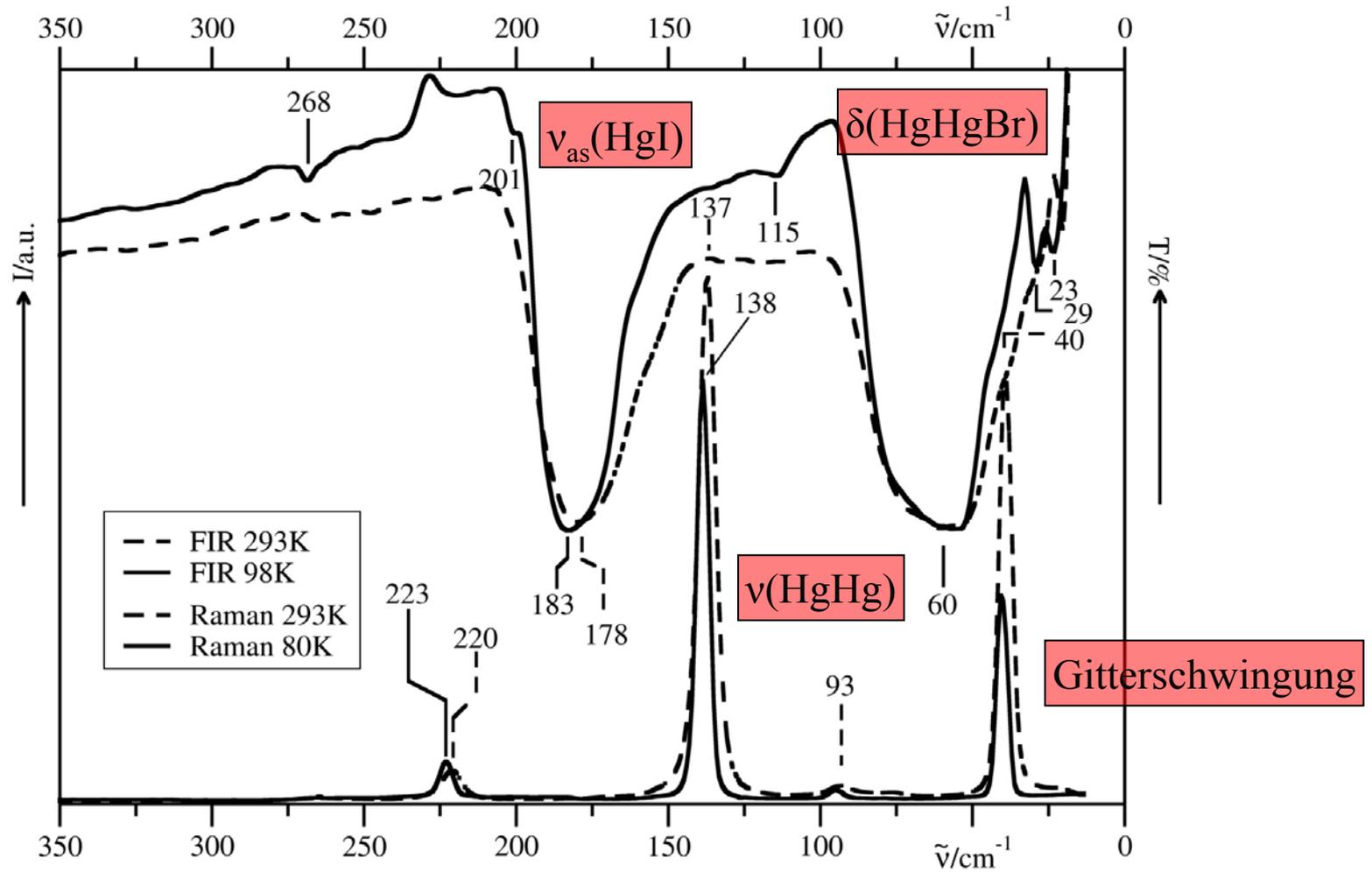


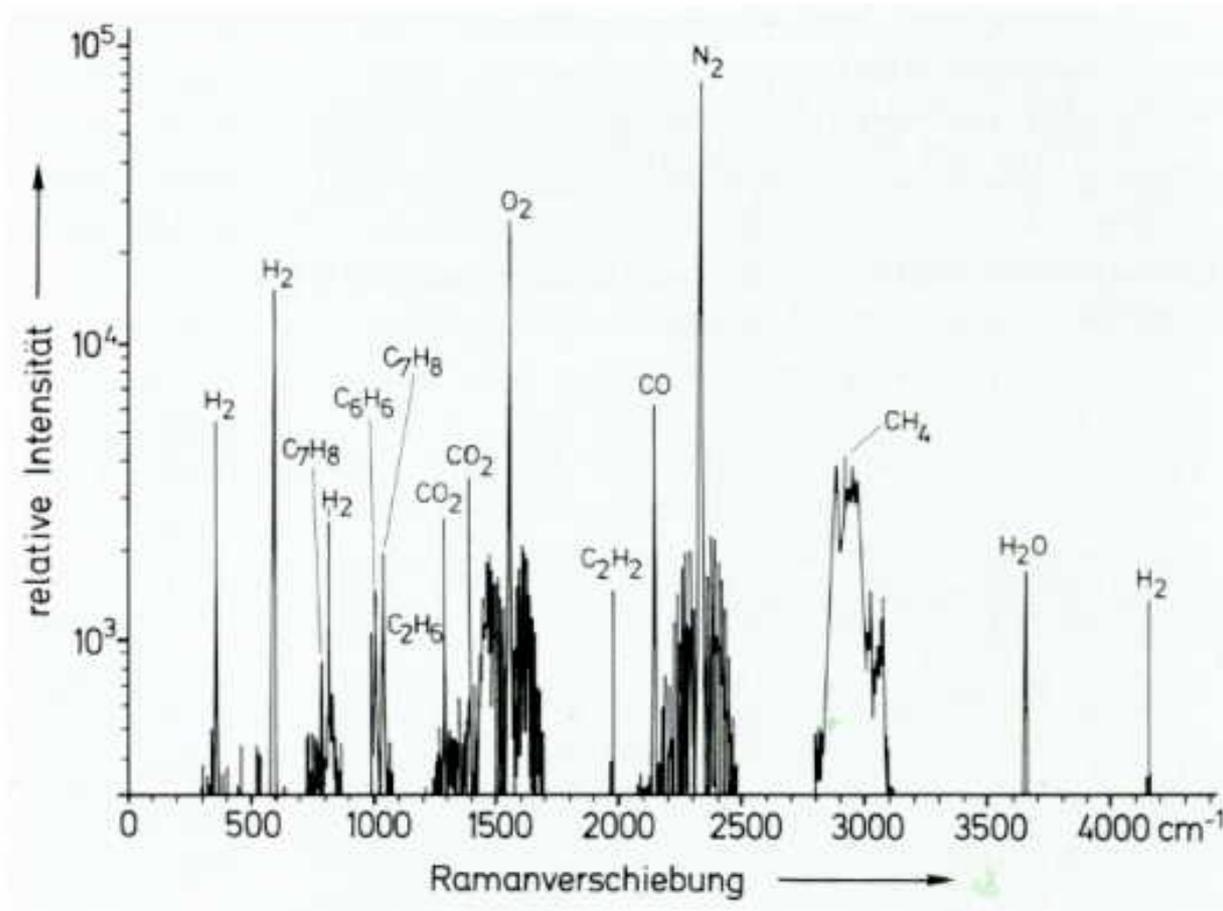
$D_{\infty h} \Rightarrow 3N-5=7$

$\nu_s(\text{HgI})$	$\nu_{as}(\text{HgI})$	$\nu(\text{HgHg})$	$\delta_s(\text{HgHgI})$	$\delta_{as}(\text{HgHgI})$	ν_T
A1g	A2u	A1g	2Eg	2Eu	Eg
Ra.	IR	Ra.	Ra	IR	Ra

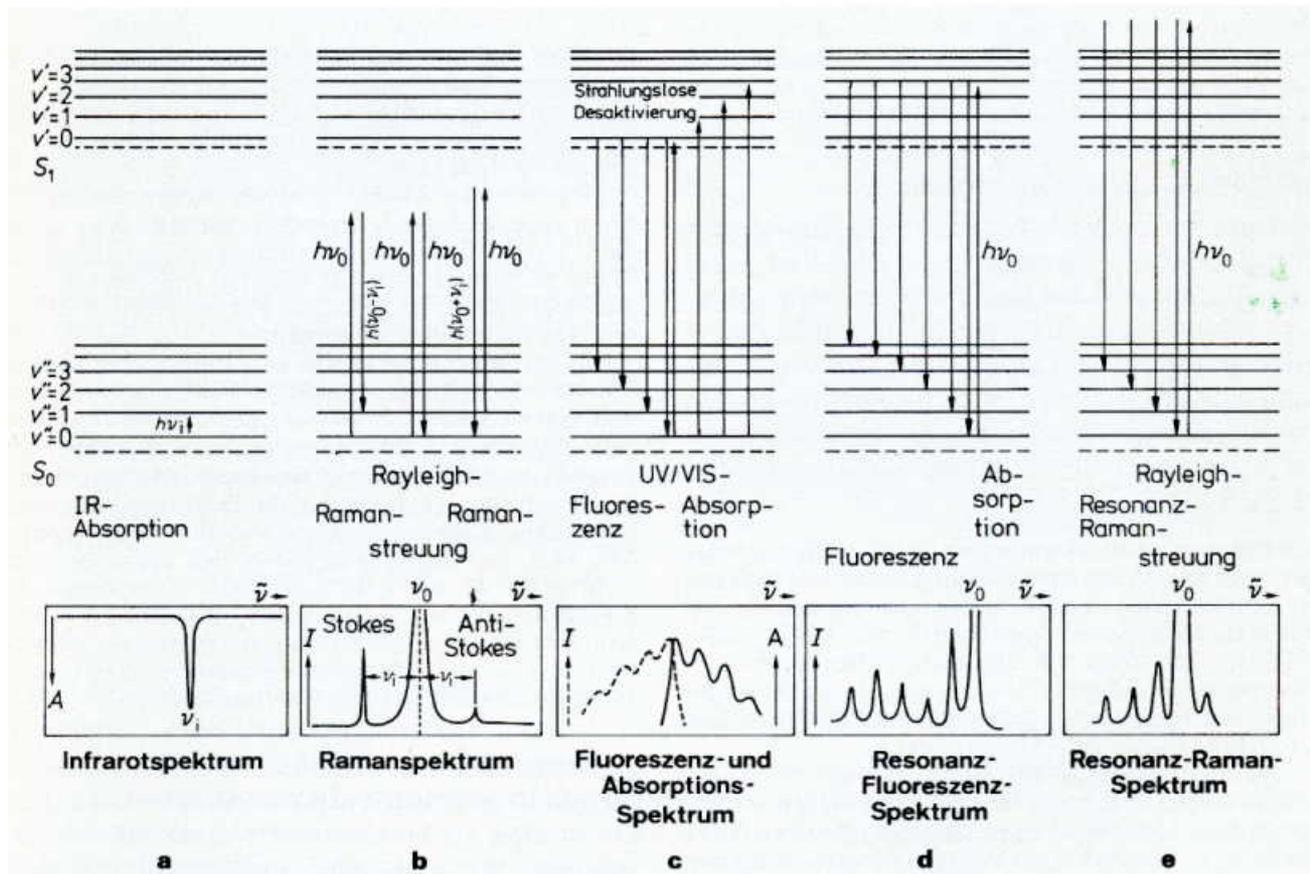
IR-/Raman-Spektren und Schwingungsmoden von Hg_2I_2

Temperatureffekte und Alternativverbot

FIR- und Raman-Spektren von Hg_2Br_2



On-line Raman-Spektrum der Abgase eines 2-Takt-Motors



Schematische Darstellung der Energiezustände und Spektren verschiedener spektroskopischer Übergänge. Die Anharmonizität der Schwingungsniveaus ist übertrieben dargestellt, der Abstand S_1 - S_0 ist stark gestaucht.

A = Absorption, I = Intensität.

Literatur

- *Untersuchungsmethoden in der Chemie – Einführung in die moderne Analytik* von **H. Naumer** und **W. Heller**, Wiley-VCH
- *Optische Spektroskopie* von **W. Schmidt**, Wiley-VCH
- *Schwingungsspektroskopie* von **J. Weidlein**, **U. Müller**, **K. Dehnike**, Georg Thieme Verlag
- *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie* von **H. Siebert**, Springer Verlag