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 mit Wellenlängen von 1 bis 300 µm (dabei sind Auswahlregeln zu 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 unbekannten 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

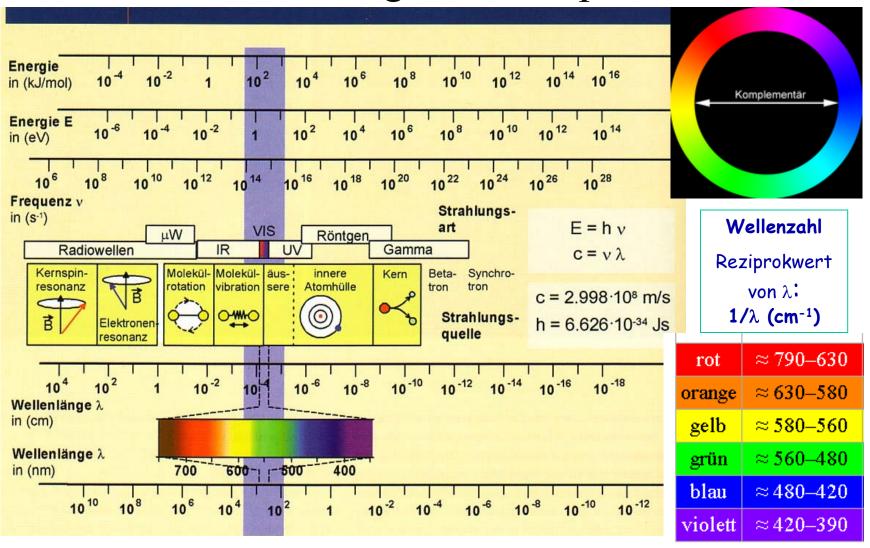
- Bestrahlung mit *polychromatischem Licht* geeigneter Wellenlängen bei $\ddot{A}nderung\ des\ Dipolmoments\ \mu = \alpha \cdot E + \dots\ zu\ Absorptionsbanden\ (IR)$ und bei
- Bestrahlung mit monochromatischem Licht geeigneter Wellenlänge bei Änderung der Polarisierbarkeit a zu Streulicht (Raman)

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

Die Schwingungsfrequenzen liegen im Bereich von 10^{12} bis $3\cdot10^{14}$ Hz mit Schwingungsenergien von 0,4 bis 120 kJ/mol ($4\cdot10^{-3}$ bis 1,24 eV), Wellenzahlen von 33 bis 10^4 cm⁻¹ und Wellenlängen von 300 bis 1 μ m.

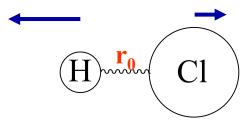
Die Intensitäten sind proportional zum Quadrat der Dipolmomentsänderungen bzw. Polarisierbarkeitsänderungen.

Das elektromagnetische Spektrum



Wellenlänge in nm

Schwingungsspektroskopie - Prinzip



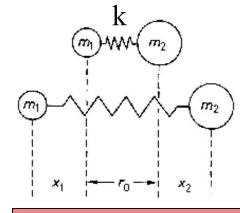
Auslenkung aus r₀

- → Energieaufnahme E
- \rightarrow r_0 wird sich wieder einstellen
- → Schwingung

Masseschwerpunkt darf sich bei der Schwingung nicht ändern



Feder mit Federkonstante k



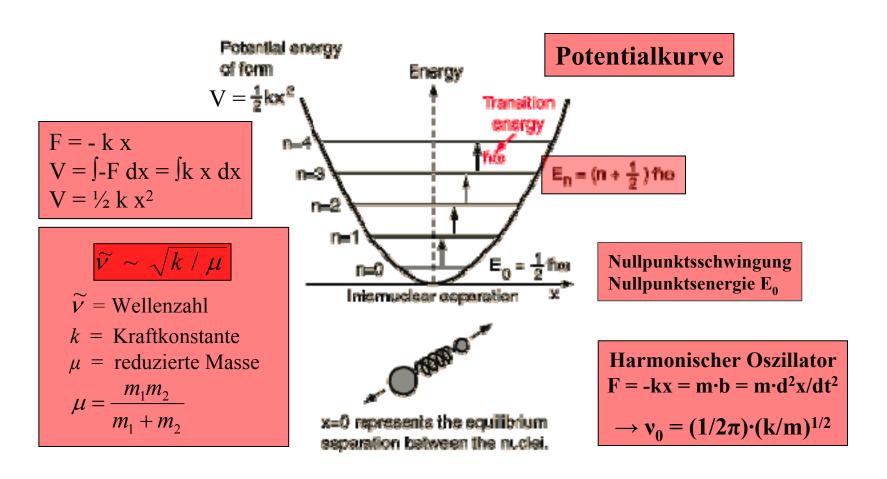
$$F = -k x$$

$$V = \int -F dx = \int k x dx$$

$$V = \frac{1}{2} k x^{2}$$

Mit den Molekülschwingungen werden auch Rotationen angeregt, da Rotationsenergien viel kleiner sind ($\sim 0.01 \cdot E_{schw}$)!

Schwingungsenergieniveaus in harmonischer Näherung



Achtung: Molekülschwingungen sind meist anharmonisch

Schwingungsenergieniveaus in harmonischer/anharmonischer

Näherung

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

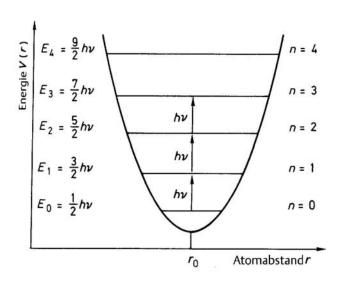
$$n = 0, 1, 2, \dots \qquad \Delta n = \pm 1$$

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

n Schwingungsquantenzahl

h Planck-Wirkungsquantum

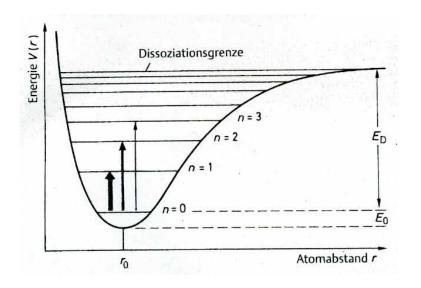
E_{VIB} Schwingungsenergie (VIB von Vibration)



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

wahrscheinlichkeiten bzw. Intensitäten).

 $E_{VIB} = hv_{osc}(n + \frac{1}{2}) - h^2v^2/(4E_D) \cdot (n + \frac{1}{2})^2$ ($\Delta n = \pm 1, \pm 2, ...$) Bei *anharmonischen* Schwingungen wird der Abstand benachbarter Schwingungsniveaus mit zunehmendem n immer kleiner (Pfeildicken symbolisieren Übergangs-



Potentialkurve des harmonischen Oszillators

(E_n: Schwingungsniveaus, E₀: Nullpunktsenergie)

Potentialkurve des anharmonischen Oszillators (E₀: Nullpunktsenergie, E_D: Dissoziationsenergie)

Jedes Atom eines Moleküls (einer Struktur) hat drei Bewegungsfreiheitsgrade. Abzüglich der Freiheitsgrade für Translation (3) und Rotation (3 bzw. 2) haben N-atomige Moleküle also 3N-6 (nicht-lineare) bzw. 3N-5 (lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade. Sie werden "Normalschwingungen" bzw. "Eigenschwingungen" genannt. Dabei gilt:

- 1. Alle Atome eines Moleküls bewegen sich mit gleicher Frequenz und gleicher Phase und gehen gleichzeitig und unter Erhalt des Massenschwerpunkts durch Maximalauslenkung und Ruhelage.
- 2. Die Amplituden der einzelnen Massenpunkte können verschieden sein.
- 3. Die Normalschwingungen beeinflussen sich untereinander (mit gewissen Ausnahmen) nicht (Orthogonalitätsprinzip).
- 4. Die Zahl der Normalschwingungen (Schwingungsfreiheitsgrade) ist:

3N-6 für nicht-lineare N-atomige Moleküle

3N-5 für lineare N-atomige Moleküle

Jede Schwingungsmode zeigt ein eigenes "Muster (Vektor, Matrix)" *für die Verschiebung der Atome* ($\pm \Delta x$, $\pm \Delta y$, $\pm \Delta y$), Normalkoordinaten

Schwingungsmoden sind aber i.a. NICHT bekannt!!

Bestimmung der Moden über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle unter Nutzung von Gruppen- und Darstellungstheorie (Punktgruppe, irreduzible Darstellungen, Charaktere, Charaktertafeln)

→ Symmetrie der Schwingungen (Rassen) und Schwingungsformen

Rassen/Symmetrieklassen der Moden werden nach Mulliken bezeichnet:

A = symmetrisch, B = antisymmetrisch zu C_n ; E, F = 2-, 3-fach entartet; g = gerade (symmetrisch zu i); u = ungerade (antisymmetrisch zu i); tiefgestellter Index an A oder B: 1 = symmetrisch, 2 = antisymmetrisch zu einer Spiegelebene

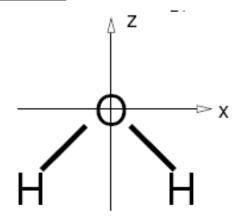
Beispiel: A_{2g} ist eine Schwingung, die zu C_n und i symmetrisch (Charakter = 1) und zu σ antisymmetrisch (Charakter = -1) ist.

Irreduzible Darstellungen der Schwingungen bzw. Translationen und Rotationen von H_2O in C_{2v} und Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v}

	Sy	mn	etrieop	eration	Symbol der		
	Е	C_2	$\sigma_{\rm v}({\rm xz})$	$\sigma'_{\rm v}({ m yz})$	irred. Darstellung		
Translation z	1	1	1	1	A_1		
Translation x	1	-1	1	-1	B_1		
Translation y	1	-1	-1	1	B_2		
Rotation um z	1	1	-1	-1	A_2		
Rotation um x	1	-1	-1	1	B_2		
Rotation um y	1	-1	1	-1	B_{1}		

Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v}

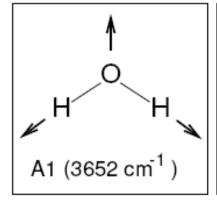
	Е	C_2	$\sigma_{\rm v}({\rm xz})$	$\sigma'_{\rm v}({ m yz})$		
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	XZ
B_2	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

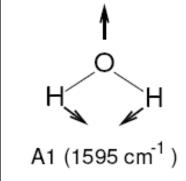


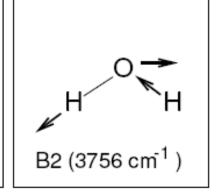
Mulliken-Symbole für ausgewählte Charaktere irreduzibler Darstellungen

Dimension der		Charakter b	ei	Symbole
Darstellung	E C _n	i $\sigma_{\rm h}$	C_2 _oder_ σ_v	
1	1 1			A
	1 -1			В
2	2			Е
3	3			Т
	1: symmetri -1: antisymm		1 -1	g (gerade, tiefgestellt) u (ungerade, tiefgestellt) ' (einfach gestrichen) " (doppelt gestrichen) 1 (tiefgestellt) 2 (tiefgestellt)

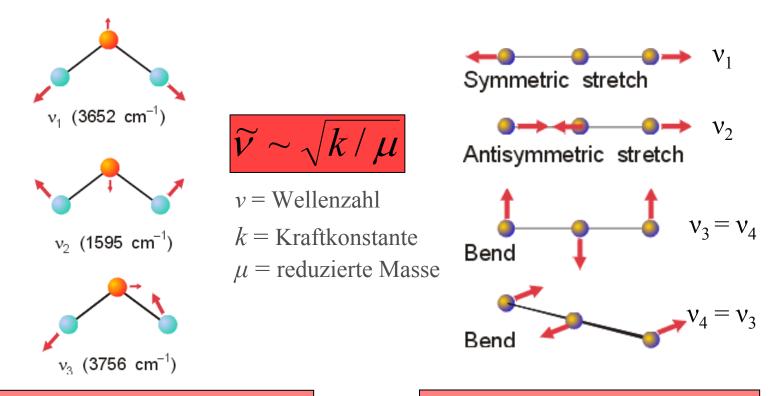
Orthonormale Basen (Normalkoordinaten) bei Molekülschwingungen





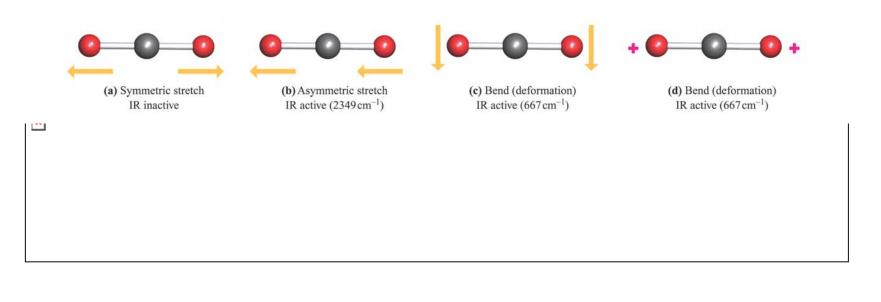


3N - 6 Moden (3N - 5, wenn linear)



Die drei Normalschwingungen von H₂O und ihre Wellenzahlen

Die vier Normalschwingungen von CO₂ (linear)



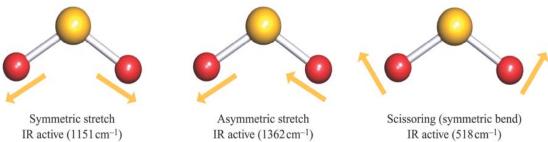


Fig. 3.12 The vibrational modes of $SO_2(C_{2v})$.

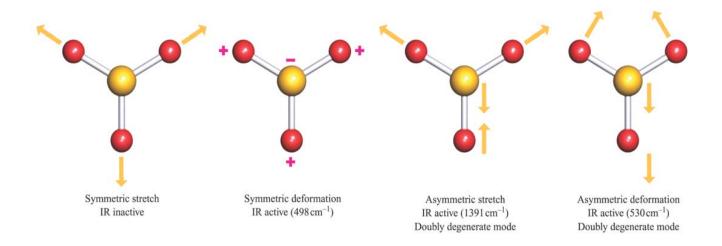


Fig. 3.13 The vibrational modes of SO_3 (D_{3h}); only three are IR active. The + and – notation is used to show the 'up' and 'down' motion of the atoms during the mode of vibration. [*Exercise*: Two of the modes are labelled as being degenerate: why is this?]

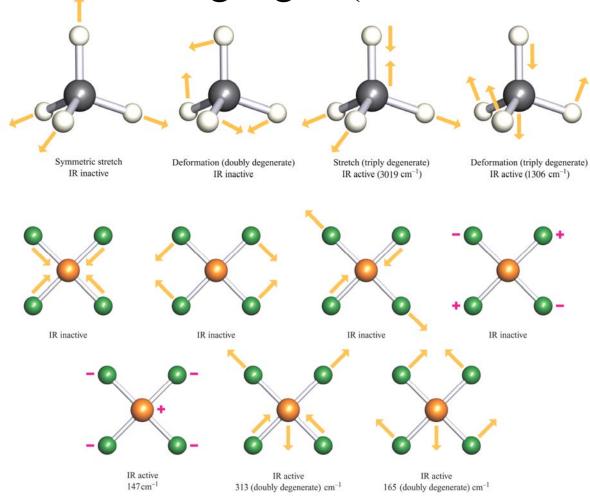
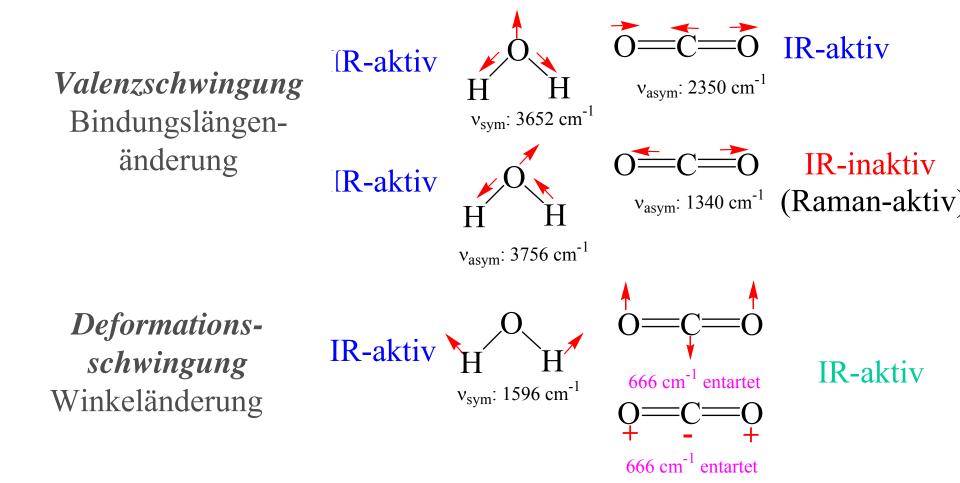


Fig. 3.15 The vibrational modes of $[PtCl_4]^{2-}$ (D_{4h}); only the three modes (two of which are degenerate) shown in the lower row are IR active. The + and – notation is used to show the 'up' and 'down' motion of the atoms during the mode of vibration

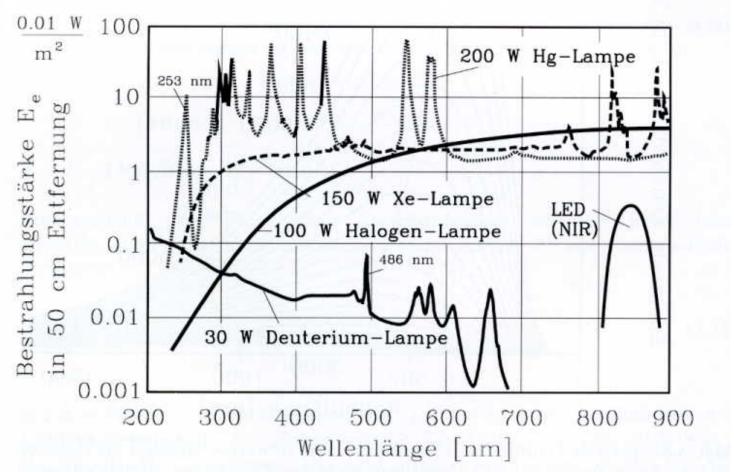
Typische Wellenzahlen von Streck- und Deformationsschwingungen (stretching and bending vibrations)

"Molekül"	stretching	bending
C - H	2800 - 3000	
N - N	3300 - 3500	
H_2O	3600 - 3000	1600
C = O	1700	
C = C	1600	
SO ₃ ² -	$970 (v_s)$ $930 (v_{as})$	620 (γ) 470 (δ)

Ob eine Schwingung beobachtet wird, hängt von ihrer "Aktivität" ab: *IR-aktiv* sind Schwingungen, bei denen sich das *Dipolmoment* ändert. *Raman-aktiv* sind Schwingungen, bei denen sich die *Polarisierbarkeit* ändert



IR- (und Raman-) Quellen



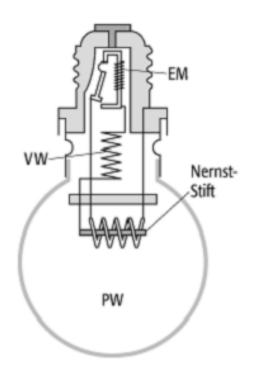
Normale Lampen nicht geeignet, da

Nahes IR: ~ 700 bis 1400 nm; Mittleres/Fernes IR: > 1400 nm

IR-Quellen (Globar, Nernst-Lampe)



neu schematisch gebraucht Globar (SiC, ~1.500 K)



Nernst-Lampe mit Nernst-Stift ZrO₂/Y₂O₃-Ionenleiter, 1.900 K

Alle erhitzten Materialien liefern Infrarot-Strahlung

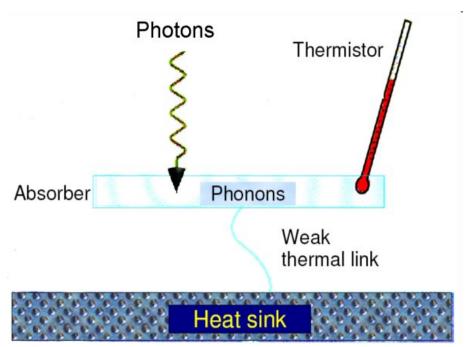
IR-Quellen, Monochromatoren und Detektoren

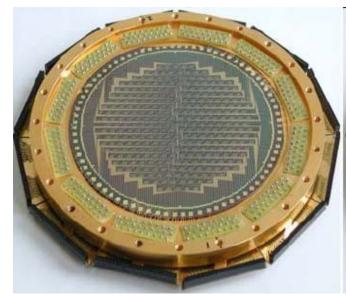
Bereich	Lichtquelle	Monochromator	Detektor
Fernes IR	Nernst-Stift (Keramikstäbchen	CsI-Prisma; Gitter	Bolometer
Mittleres IR		LiF-Prisma; Gitter	Bolometer
Nahes IR	Glühlampe	Quarz-Prisma	PbS-Zelle; Se-Zelle

Nernststift: kub. ZrO₂ stabilisiert durch Zusatz von seltenen Erden (z.B. Y³⁺)

Nahes IR: ~ 700 bis 1400 nm; Mittleres/Fernes IR: > 1400 nm

IR-Quellen

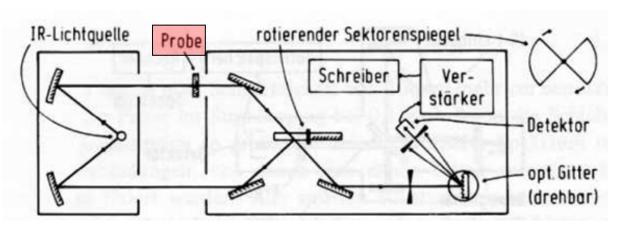




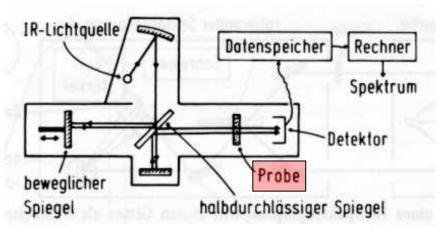
Prinzip und Ansicht eines Bolometers:

Die bei der Absorption der IR-Strahlung in einer gekühlten Metallfolie (P, Au) auftretende Temperaturerhöhung wird mit einem Widerstandsthermometer gemessen

IR - Spektrometer



Doppelstrahl, optisches Gitter



Fourier-Transform (FT)

Fourier-Transform-Spektroskopie

Die "klassische" IR-Spektroskopie ist heute weitestgehend durch die sehr viel schnellere FT-IR Spektroskopie abgelöst worden.

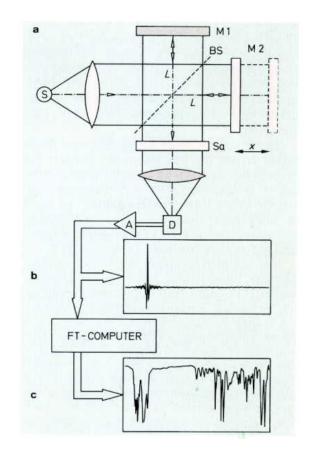
Während bei der "klassischen" IR- Spektroskopie die Wellenlängen einzeln vermessen werden, kann man bei der FT-IR Technik praktisch den gesamten interessierenden IR- Bereich "in einem Rutsch" vermessen.

Grundlage für die FT-IR Spektroskopie bildet das Michelson-Interferometer. Dabei trifft polychromatische Strahlung (IR) auf die Probe. Über einen beweglichen Spiegel wird ein zeitabhängiges Signal erzeugt, das durch eine Fouriertransformation in ein Frequenzspektrum überführt wird, so dass schließlich genauso wie bei einem klassischen IR-Spektrometer die Absorption als Funktion der Frequenz (Wellenzahl) erhalten wird

Fouriertransform(FT)-Spektrometrie

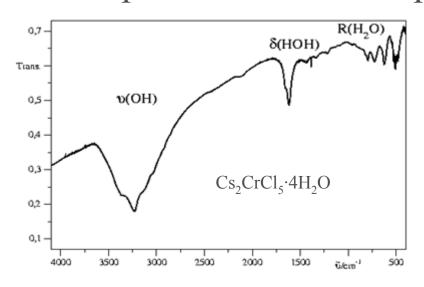
- a) Michelson Interferometer
- S Strahlquelle, Sa Probenraum, D Detektor, A Verstärker, M1 fester, M2 beweglicher Spiegel, BS Strahlteiler, x Spiegelauslenkung, L Strecke

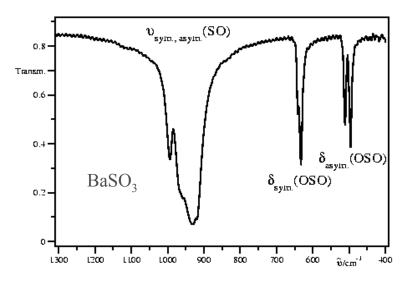
- b) Interferogramm mit vom Detektor registrierten Signal
- c) Spektrum erhalten durch Fourier-Transformation (FT) aus dem Interferogramm

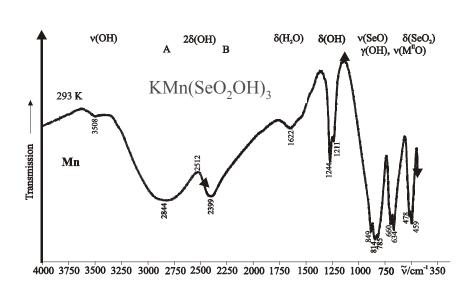


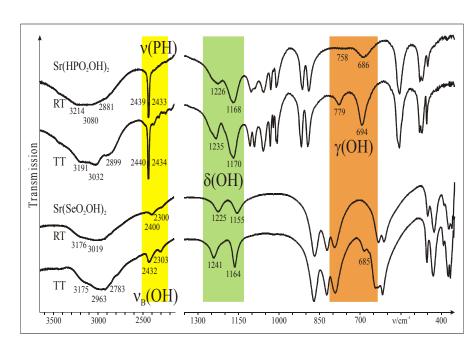
Schema eines Michelson Interferometers (a) mit Interferogramm (b) und durch Fourier-Transform (FT) erhaltenem Spektrum (c)

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

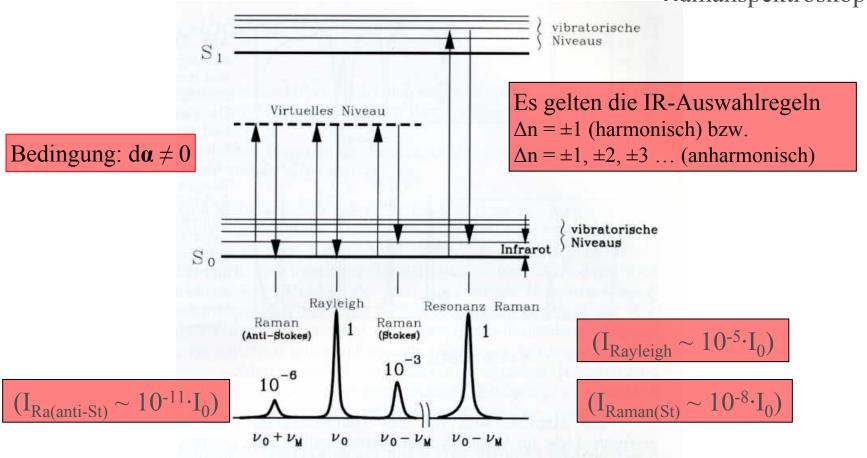
Ein noch kleinerer Teil ($I_{Raman(Stokes)}/I_0 \sim 10^{-8}$) der eingestrahlten Energie kann zur Anregung von Molekülschwingungen (mit entsprechender Änderung des Polarisierbarkeitstensors α) und damit zur Aufnahme von Schwingungsenergie aus dem Streulicht führen. Das gestreute Licht hat dann eine 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*), $I_{Raman(anti-Stokes)}/I_0 \sim 10^{-11}$).

Raman-Streuung erfordert eine Änderung der Polarisierbarkeit a.

Die Streuintensität ist proportional zum Quadrat der Polarisierbarkeitsänderung.

Ramanspektroskopie



Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Lichtstreuung Raman-Streuung, anti-Stokes; Rayleigh-Streuung; Raman-Streuung, Stokes (v_0 = Frequenz des eingestrahlten Lichtes, v_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).

Schwingungsformen von PCl₃ und vergleichbaren Molekülen

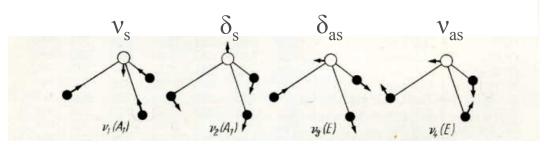
c) XY3, pyramidenförmig (C3v)

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 Normalschwingungen und ihre Symmetrieeigenschaften zeigt Tab. 22.

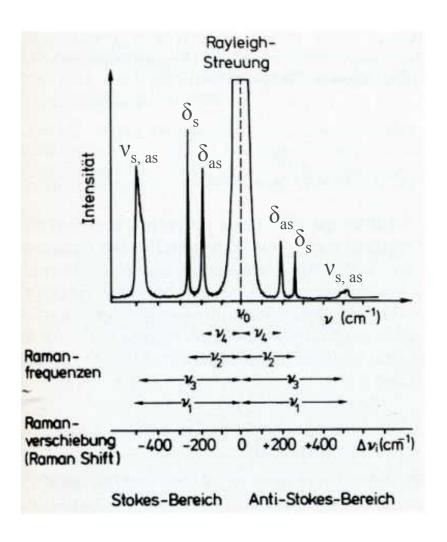
Tabelle 22. Punktgruppe C_{3v} . Symmetrieelemente: C_{3z} , σ_x , $2\sigma_v$

Klas- se				UR	Abzählung XY ₃ ZXY ₃ CH ₃ CN H ₃ SiNCS P ₄ S ₃ NH ₂ ·BF ₃ Pyramide Tetraeder CH ₃ CN H ₃ SiNCS P ₄ S ₃ NH ₂ ·BF ₃					
	Caz	σ_x	Ra		XYa Pyramide	ZXY ₃ Tetraeder	CH ₃ CN	H ₃ SiNCS	P ₄ S ₃	NH3 · BF3
$A_1 A_2 E$		s as e	-	-	_	-	-	4ν, 1δ - 1ν, 4δ	1τ	1τ

Die Zuordnung ergibt sich aus den Polarisationsverhältnissen im Raman-Effekt und aus der Rotationsstruktur der UR-Banden (symmetrische Kreisel). Ferner ist v_1 im Ra im allgemeinen stark, v_3 schwach. Im UR-Spektrum liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Schwingungsformen zeigt Abb. 19, die Frequenzen der untersuchten Moleküle Tab. 23.

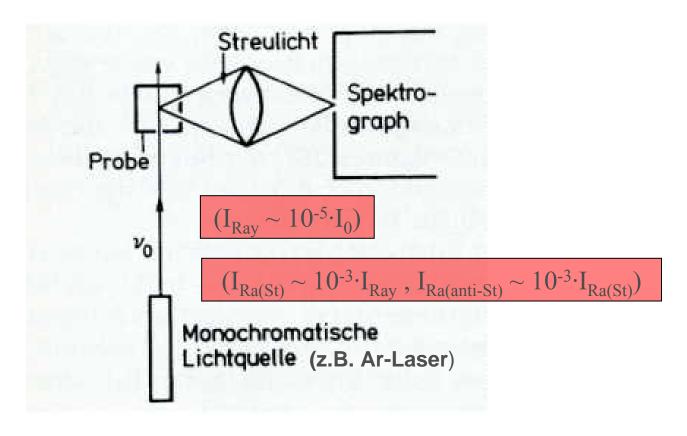


PCl₃ ist ein vieratomiges Molekül mit C_{3v}-Symmetrie



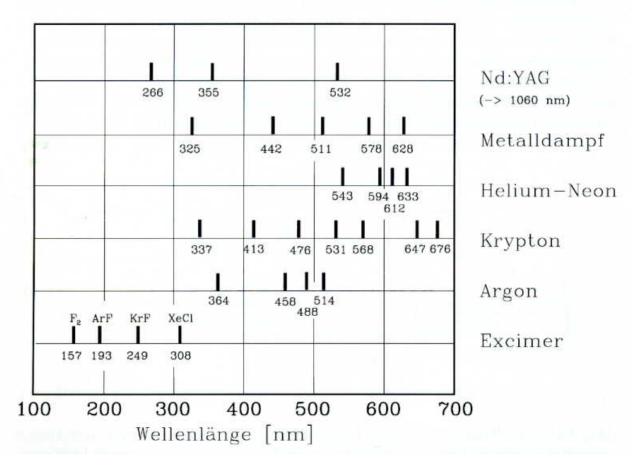
Raman-Spektrum von PCl_3 (flüssig) im *Stokes*- und *anti-Stokes*-Bereich Erregerlinie 514,5 nm \equiv 19436 cm⁻¹ (Ar-Laser)

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

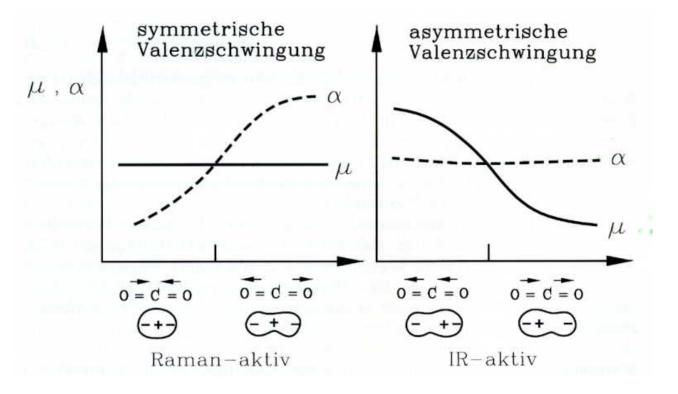


Die geringen Streuintensitäten $(I_{Ra(St)} \sim 10^{-8} \cdot I_0, I_{Ra(anti-St)} \sim 10^{-11} \cdot I_0)$ erfordern die Verwendung von Lasern.

Für die Raman-Spektroskopie (und UV-Vis) verwendete Laser-Typen



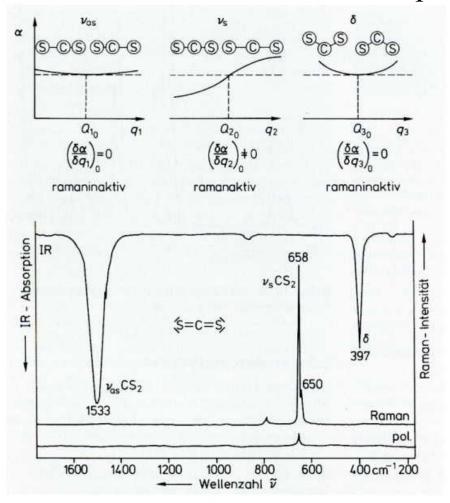
Die Verwendung von Lasern ist wegen der geringen Raman-Intensitäten erforderlich. Raman- und IR-aktive Schwingungsmoden am Beispiel des CO₂-Moleküls.



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

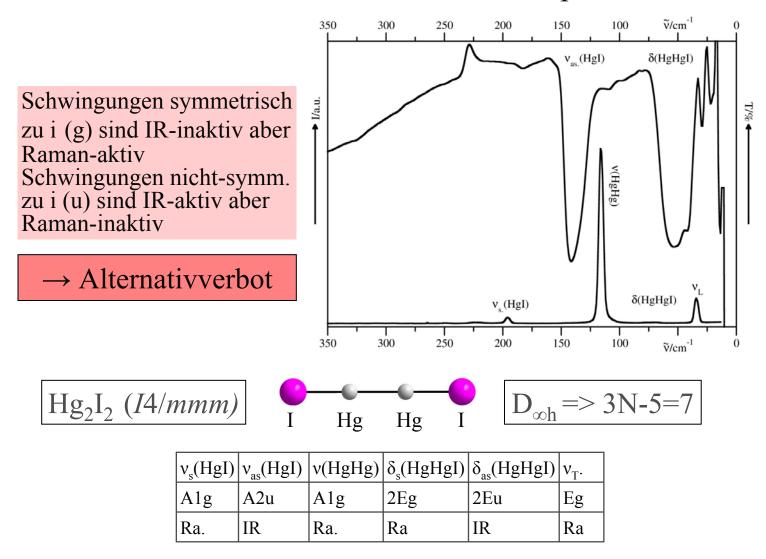
IR-aktiv sind Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment μ ändert (in den Umkehrpunkten verschieden ist). IR-Bedingung: $d\mu \neq 0$

Alternativverbot bei IR- und Ramanspektren



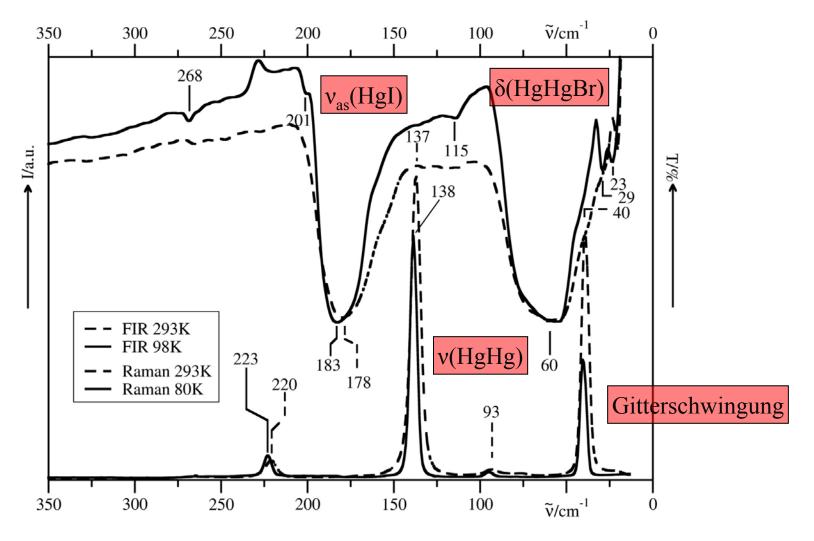
Polarisierbarkeitsänderungen ($\delta \alpha/\delta q$) der Grundschwingungen (v_{as}, v_{s}, δ) sowie IR- und Raman-Spektren des CS₂-Moleküls

Alternativverbot bei IR- und Ramanspektren

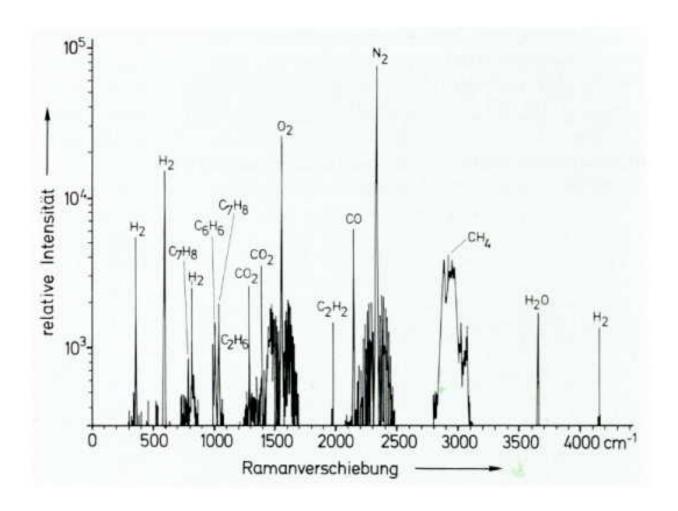


IR-/Raman-Spektren und Schwingungsmoden von Hg₂I₂

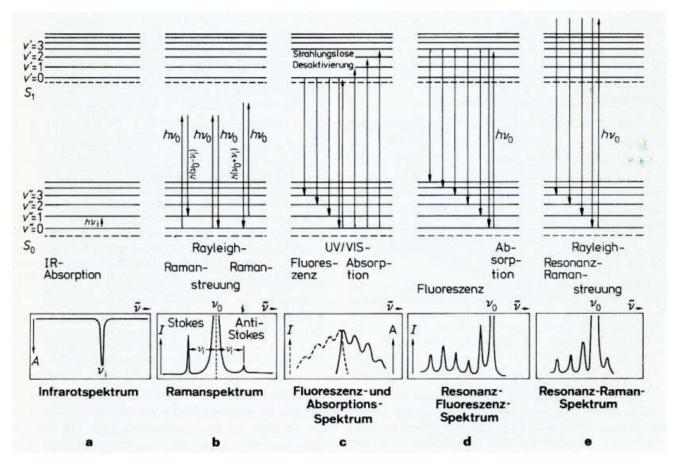
Temperatureffekte und Alternativverbot



FIR- und Raman-Spektren von Hg₂Br₂



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