

# 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  $\mu\text{m}$  (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 unbekanntes 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

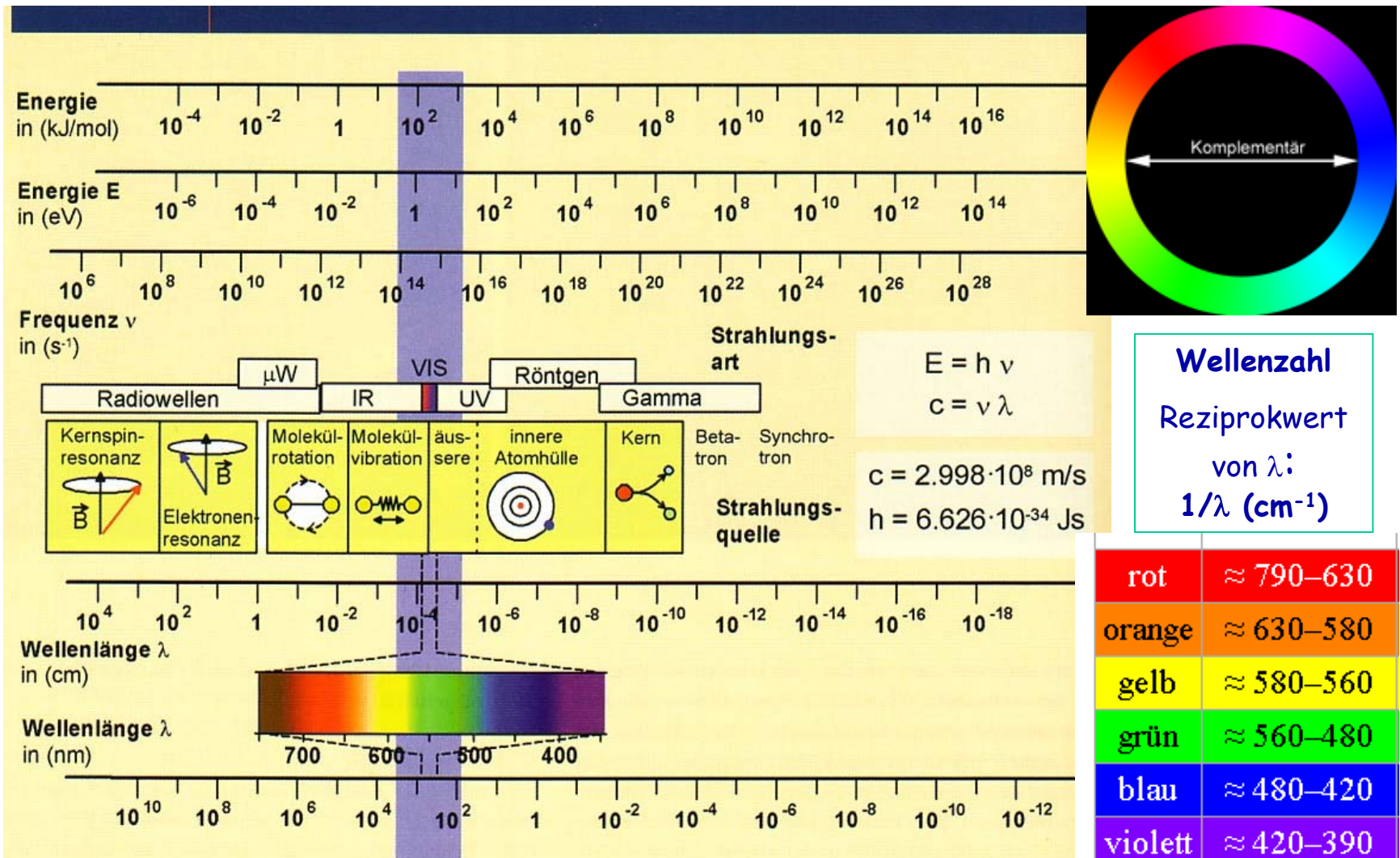
- Bestrahlung mit ***polychromatischem Licht*** geeigneter Wellenlängen bei ***Änderung des Dipolmoments***  $\mu = \alpha \cdot E + \dots$  zu ***Absorptionsbanden*** (IR) und bei
- Bestrahlung mit ***monochromatischem Licht*** geeigneter Wellenlänge bei ***Änderung der Polarisierbarkeit***  $\alpha$  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  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  und Wellenlängen von 300 bis 1  $\mu\text{m}$ .

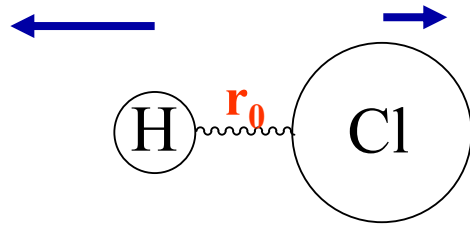
Die **Intensitäten** sind **proportional** zum **Quadrat** der **Dipolmomentsänderungen** bzw. **Polarisierbarkeitsänderungen**.

# Das elektromagnetische Spektrum



Wellenlänge in nm

## Schwingungsspektroskopie - Prinzip



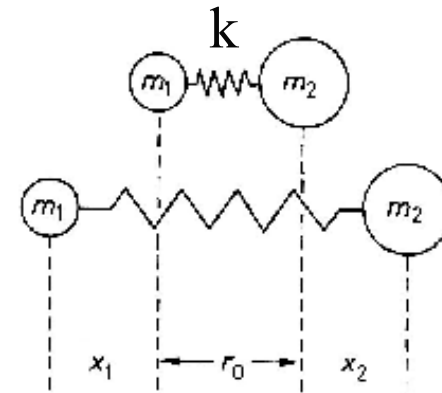
Auslenkung aus  $r_0$

- *Energieaufnahme  $E$*
- *$r_0$  wird sich wieder einstellen*
- *Schwingung*

*Masseschwerpunkt darf sich bei der Schwingung nicht ändern*

→ *Hook'sches Federmodell*

*Feder mit Federkonstante  $k$*



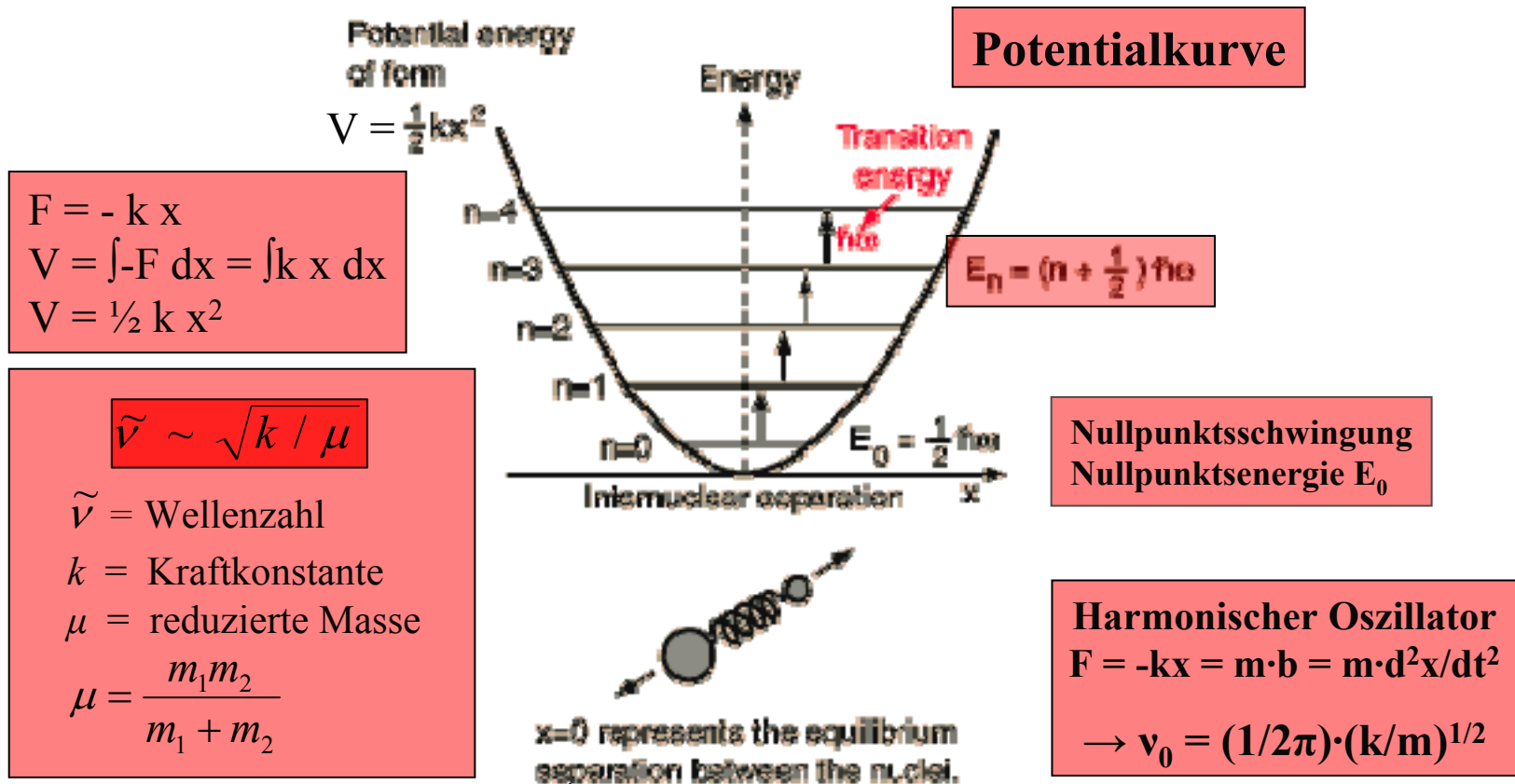
$$F = -k x$$

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

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

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

## 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

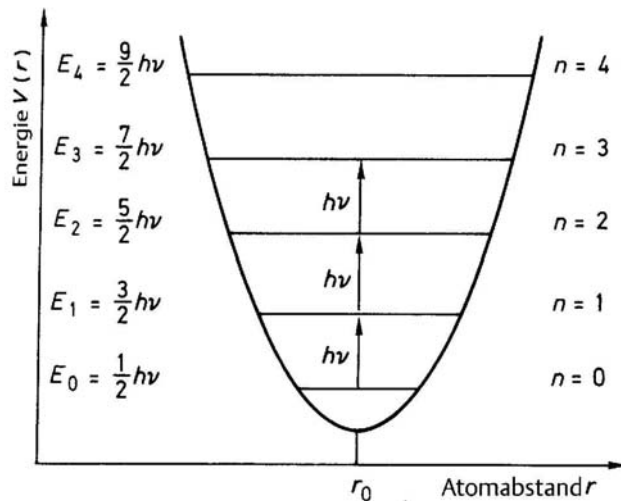
$h$  Planck-Wirkungsquantum

$E_{\text{VIB}}$  Schwingungsenergie (VIB von Vibration)

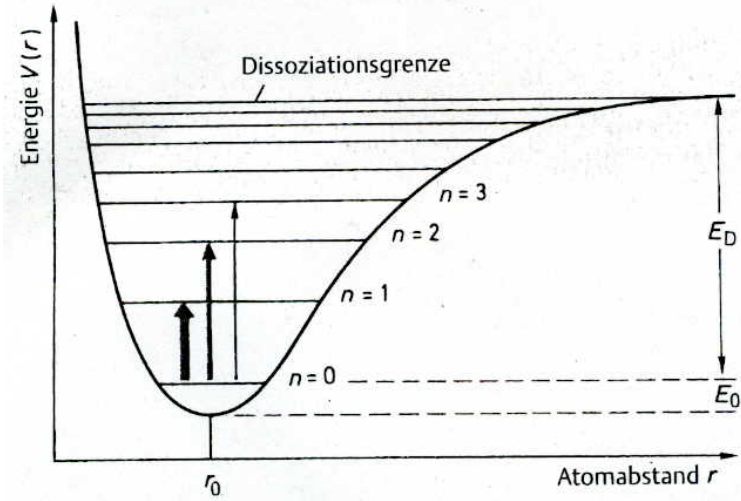
IR-Bedingung:  $d\mu \neq 0$ , Raman-Bedingung:  $d\alpha \neq 0$   
Auswahlregeln beachten!

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

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)

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  $3N-6$  bzw.  $3N-5$  (lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade. Die zugehörigen Schwingungen 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 (normalerweise) nicht (Orthogonalitätsprinzip).
4. Die Zahl der Normalschwingungen (Schwingungsfreiheitsgrade) ist:  
 $3N-6$  für nicht-lineare N-atomige Moleküle  
 $3N-5$  für lineare N-atomige Moleküle

# Normalschwingungen (normal modes)

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

Die *Schwingungsmoden* sind aber i.a. **NICHT** bekannt!!

*Bestimmung der Moden über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle*  
(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);

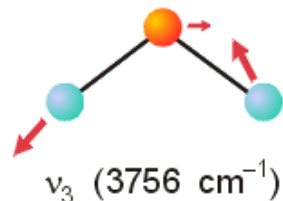
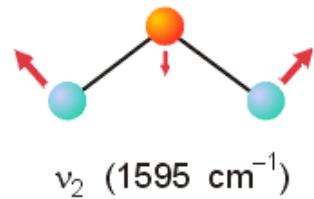
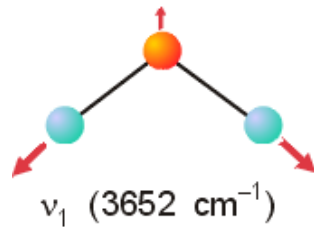
tiefgestellter Index an A oder B: 1 = symmetrisch, 2 = antisymmetrisch zu einer Spiegelebene

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



# Normalschwingungen (normal modes)

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



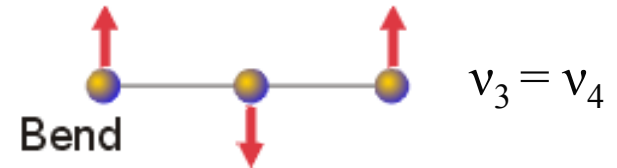
$$\tilde{\nu} \sim \sqrt{k / \mu}$$

$\nu$  = Wellenzahl

$k$  = Kraftkonstante

$\mu$  = reduzierte Masse

Die drei Normalschwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$  und ihre Wellenzahlen



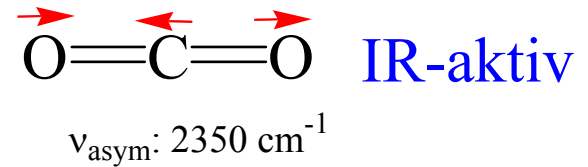
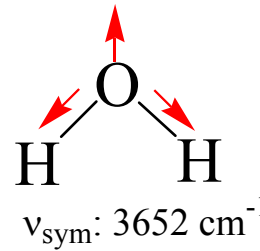
Die vier Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  (linear)

# Schwingungsformen (IR-)Aktivität

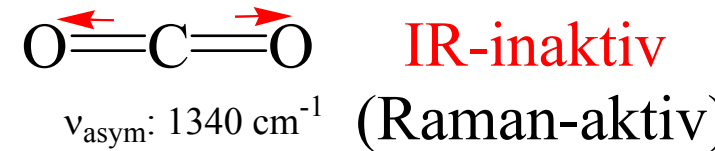
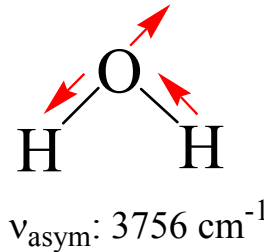
## Dipolmoment muß sich bei Schwingung ändern!

*Valenzschwingung*  
Bindungslängen-  
änderung

IR-aktiv

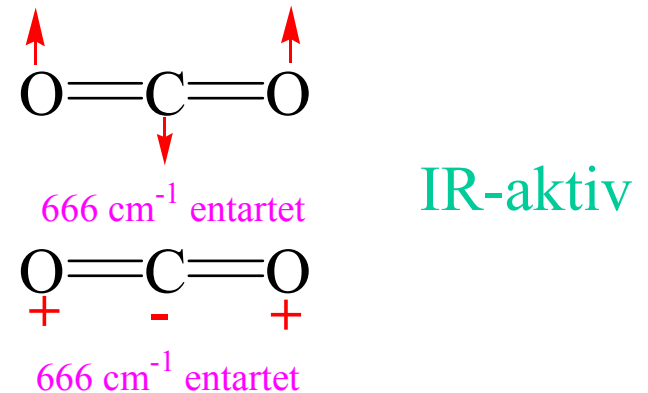
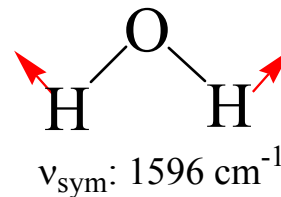


IR-aktiv

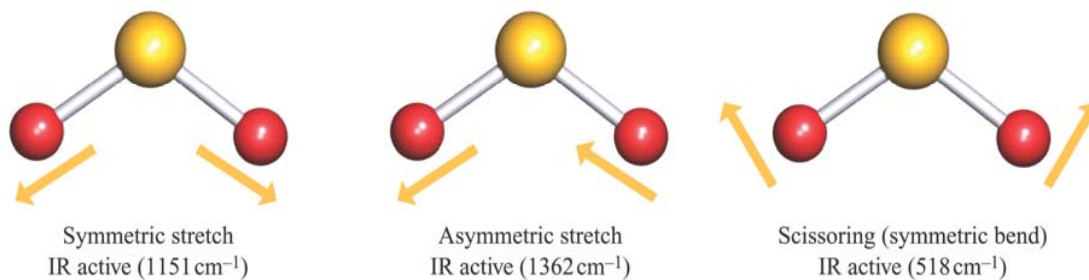
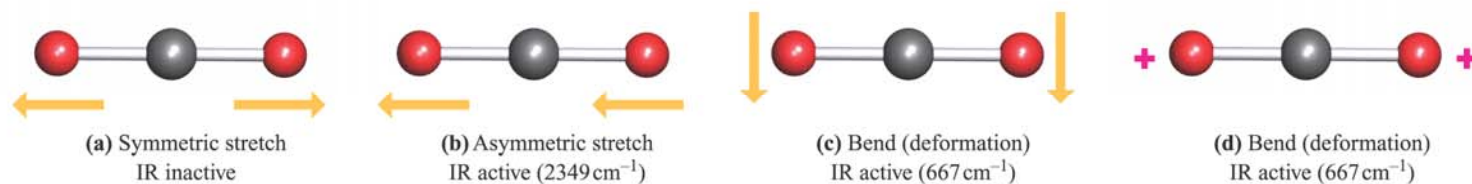


*Deformations-  
schwingung*  
Winkeländerung

IR-aktiv

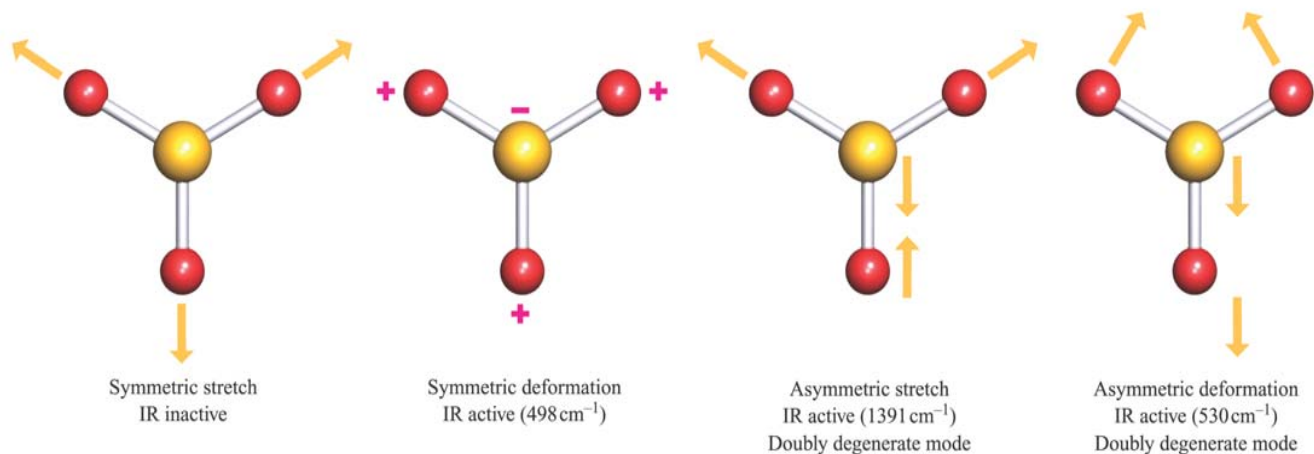


# Normalschwingungen (normal modes)



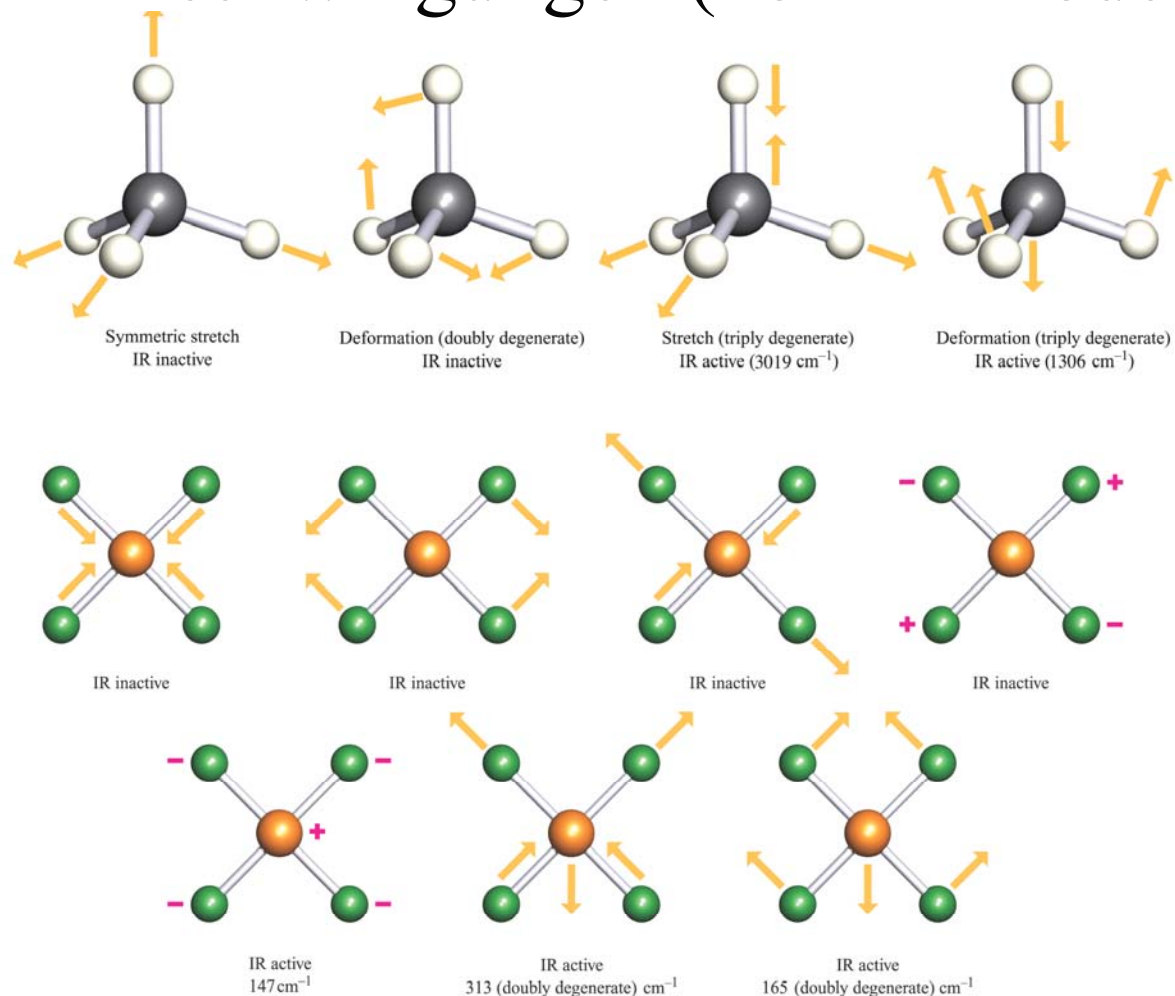
**Fig. 3.12** The vibrational modes of  $\text{SO}_2$  ( $C_{2v}$ ).

# Normalschwingungen (normal modes)



**Fig. 3.13** The vibrational modes of  $\text{SO}_3$  ( $D_{3h}$ ); 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?]

# Normalschwingungen (normal modes)

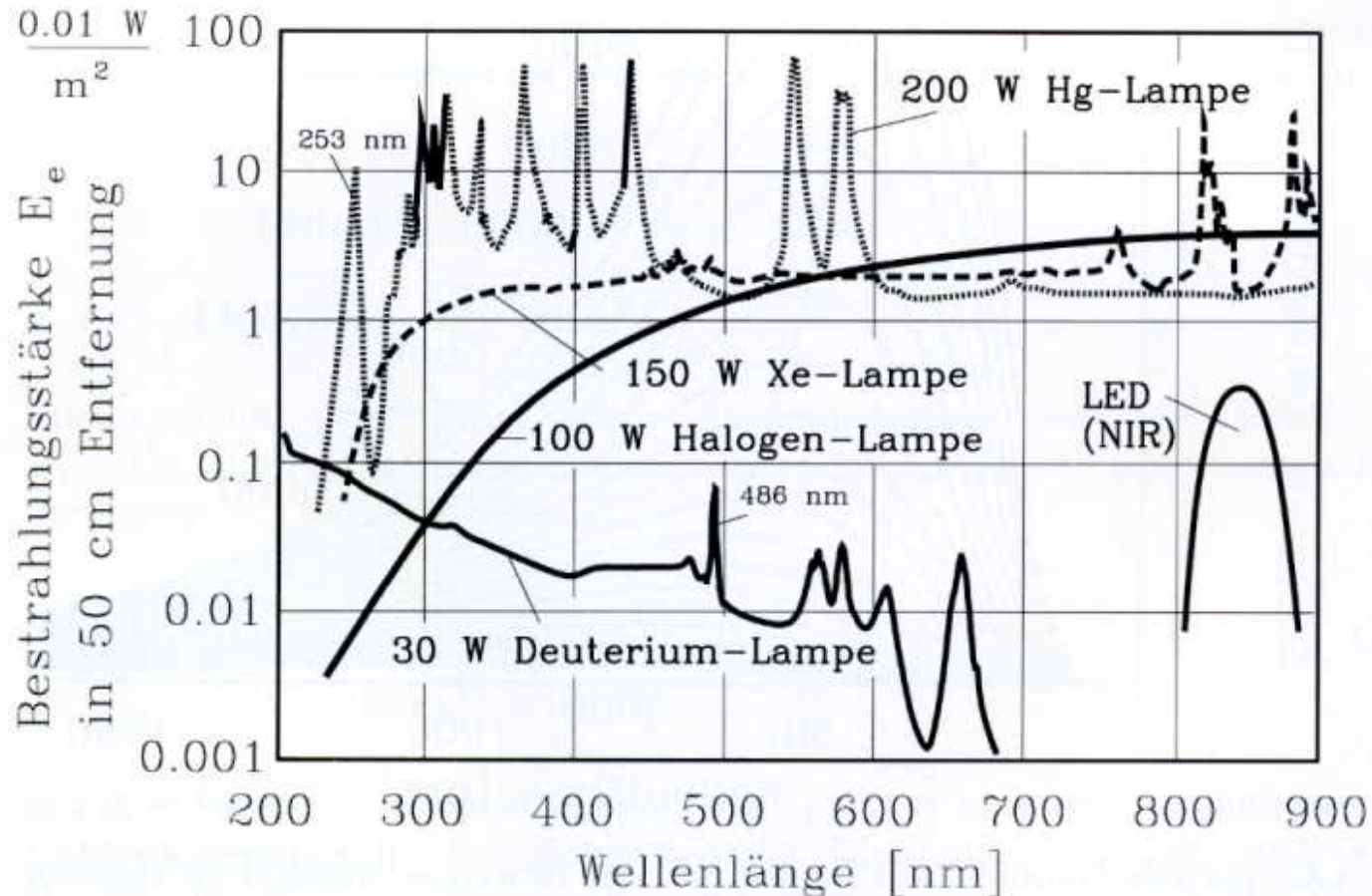


**Fig. 3.15** The vibrational modes of  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  ( $D_{4h}$ ); only the three modes (two of which are degenerate) shown in the lower row are IR active. The + and - notation is used to show the 'up' and 'down' motion of the atoms during the mode of vibration

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

“Molekül“	stretching	bending
C - H	2800 - 3000	
N - N	3300 - 3500	
H <sub>2</sub> O	3600 - 3000	1600
C = O	1700	
C = C	1600	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	970 (ν <sub>s</sub> ) 930 (ν <sub>as</sub> )	620 (γ) 470 (δ)

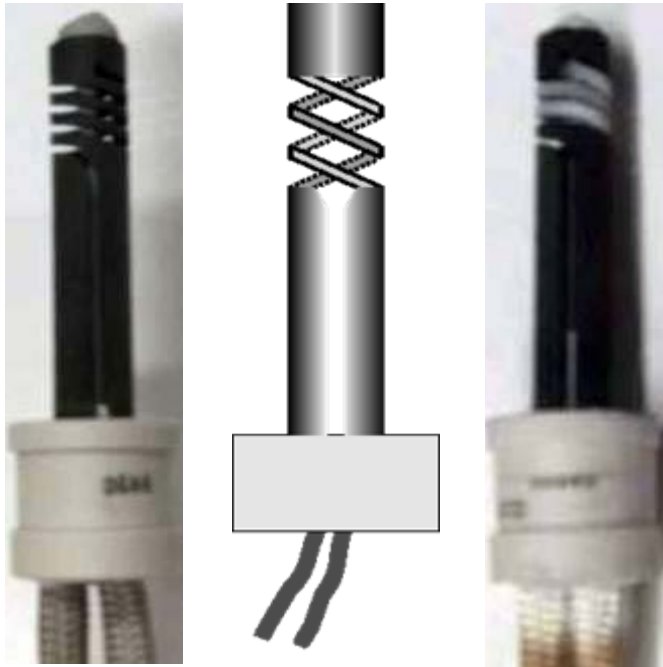
# IR- (und Raman-) Quellen



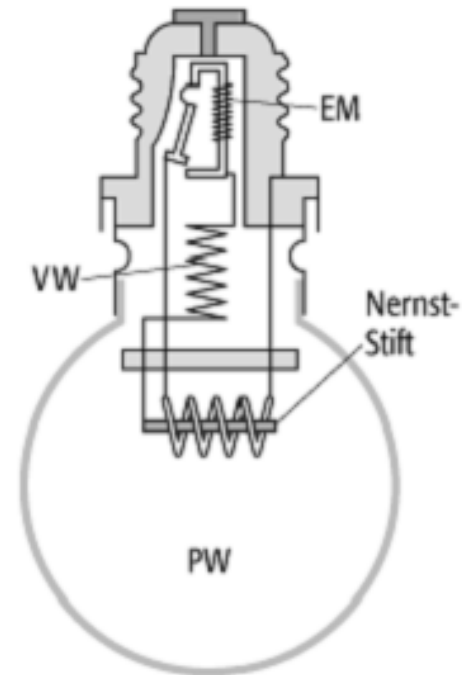
Normale Lampen nicht geeignet, da

Nahes IR:  $\sim 700$  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  
 ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ionenleiter, 1.900 K

Alle erhitzten Materialien liefern Infrarot-Strahlung



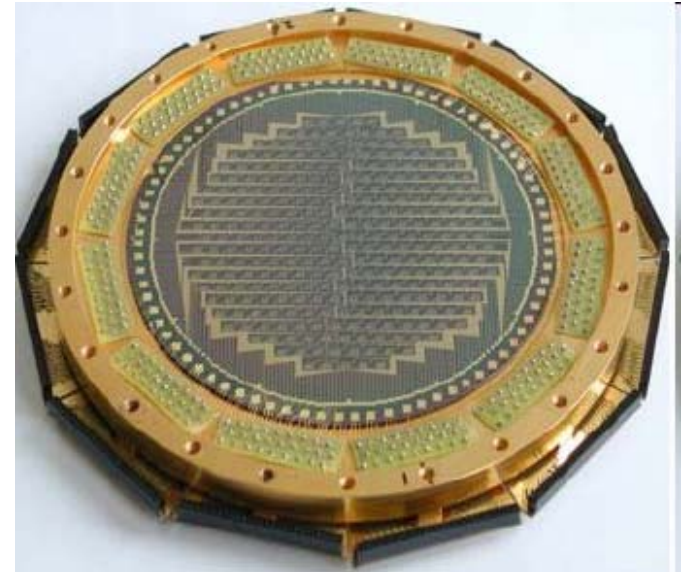
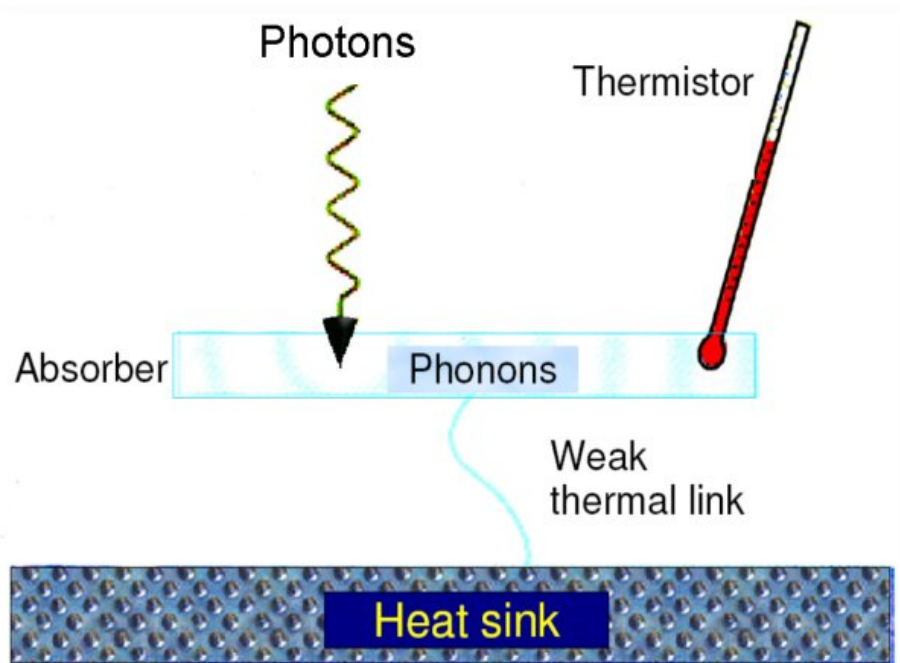
# IR-Quellen, Monochromatoren und Detektoren

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

**Nernststift:** kub.  $\text{ZrO}_2$  stabilisiert durch Zusatz von seltenen Erden (z.B.  $\text{Y}^{3+}$ )

Nahes IR:  $\sim 700$  bis  $1400$  nm; Mittleres/Fernes IR:  $> 1400$  nm

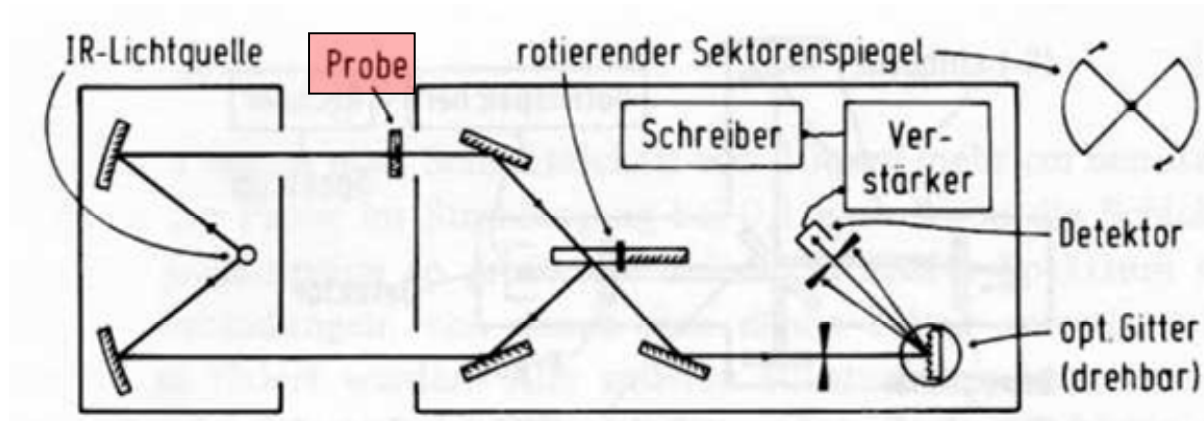
# IR-Quellen



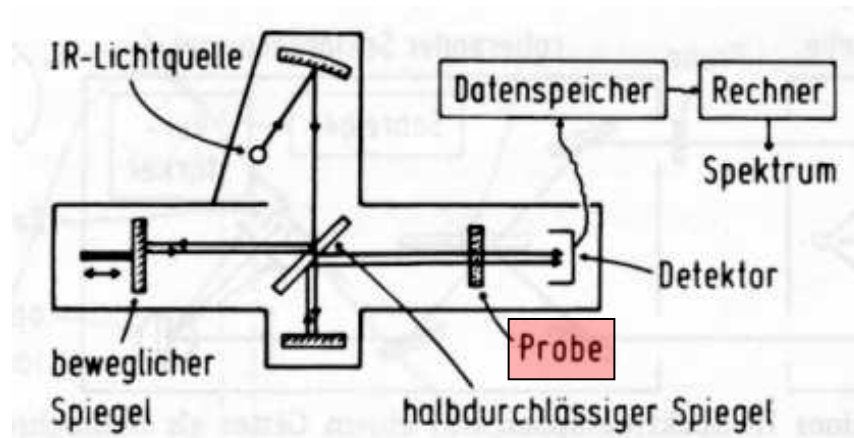
## Prinzip und Ansicht eines Bolometers:

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

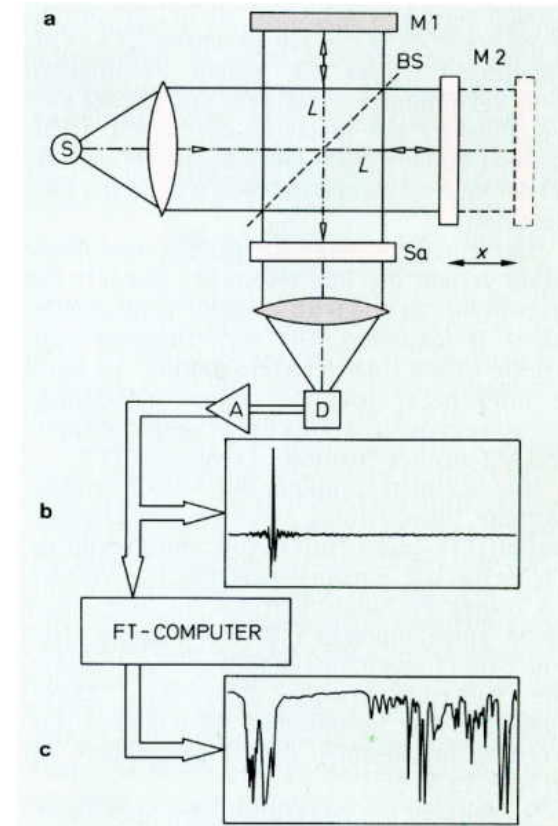
S Strahlquelle, Sa Probenraum, D Detektor,  
A Verstärker, M1 fester, M2 beweglicher Spiegel,  
BS Strahlteiler, x Spiegelauslenkung, L Strecke

## b) Interferogramm

mit vom Detektor registrierten Signal

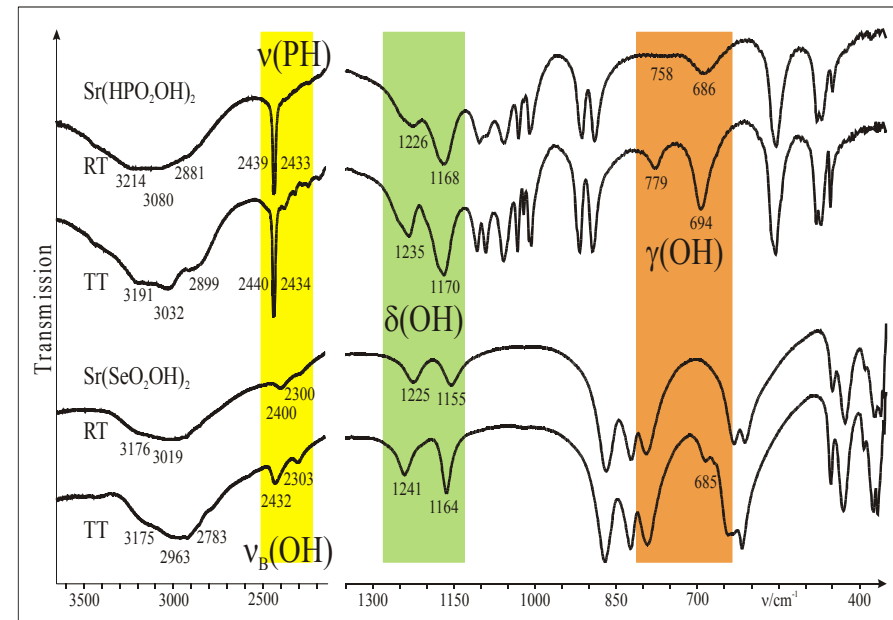
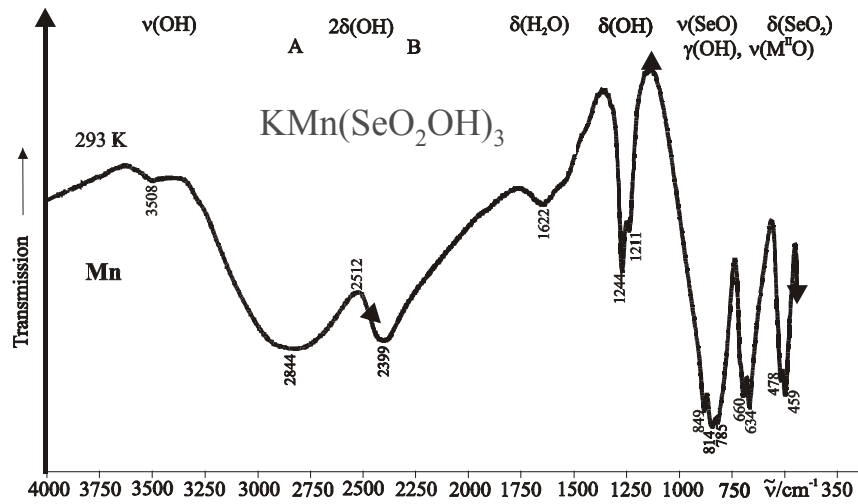
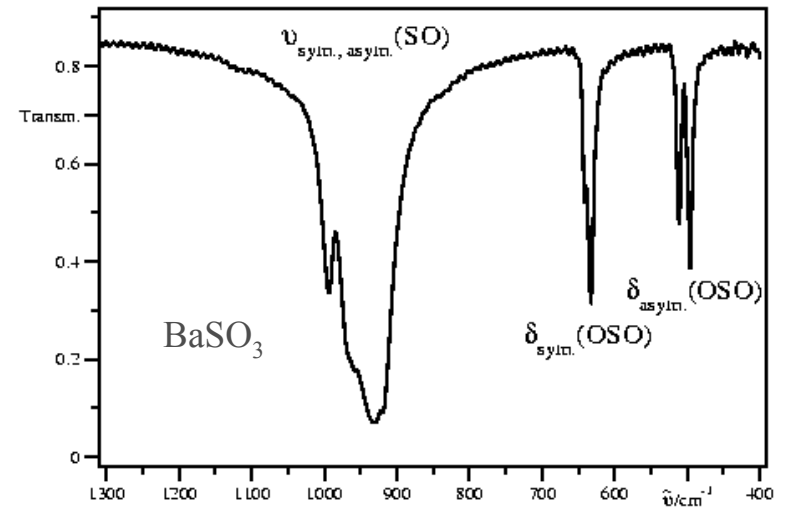
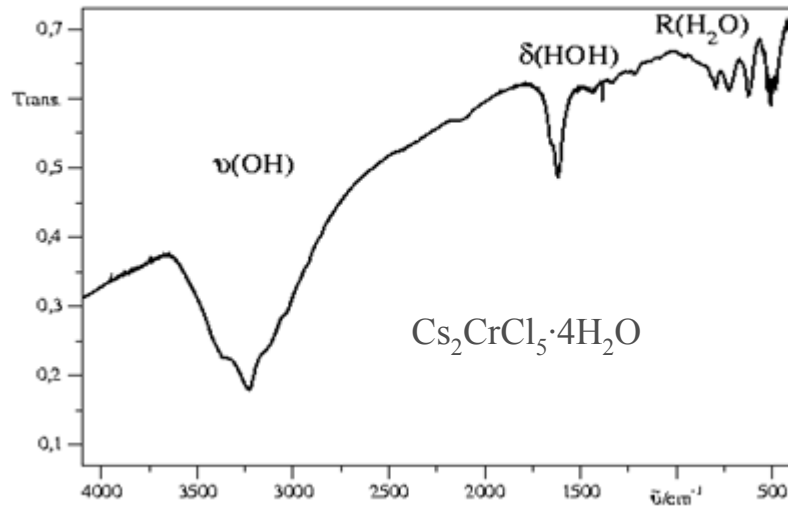
## c) Spektrum

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

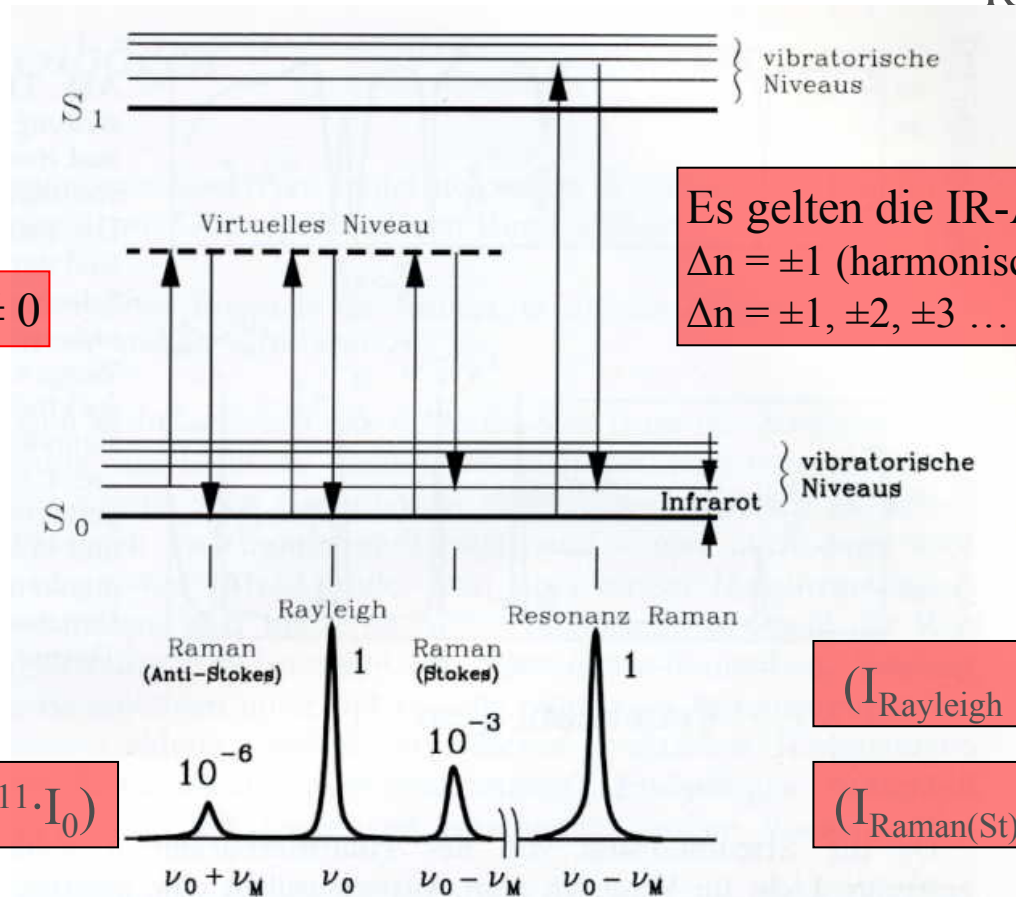
Ein noch kleinerer Teil ( $I_{\text{Raman(Stokes)}}/I_0 \sim 10^{-8}$ ) der eingestrahnten Energie kann zur Anregung von Molekülschwingungen (mit entsprechender Änderung des Polarisierbarkeitstensors  $\alpha$ ) und damit zur Aufnahme von Schwingungsenergie aus dem Streulicht führen. Das gestreute Licht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

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)

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

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

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

Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Lichtstreuung  
*Raman-Streuung, anti-Stokes; Rayleigh-Streuung; Raman-Streuung, Stokes*  
 ( $\nu_0$  = Frequenz des eingestrahlt Lichtes,  $\nu_M$  = Schwingungsfrequenz des Moleküls)  
 Resonanz-Raman-Linien hoher Intensität treten dann auf, wenn an Stelle der erzwungenen Schwingung ein elektronisch angeregter Zustand induziert wird (Absorption).



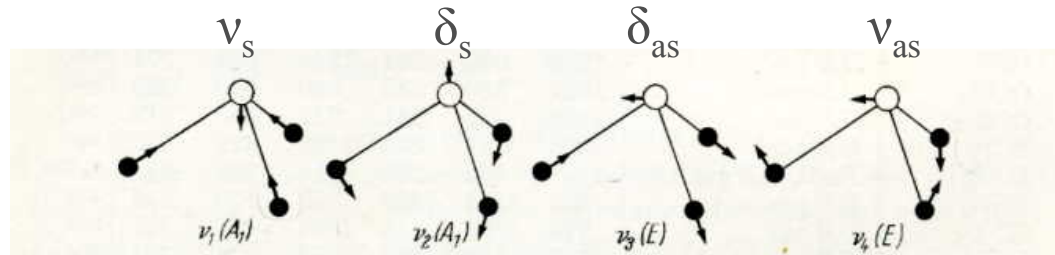
Schwingungsformen von  $\text{PCl}_3$  und vergleichbaren Molekülenc)  $\text{XY}_3$ , pyramidenförmig ( $C_{3v}$ )

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.

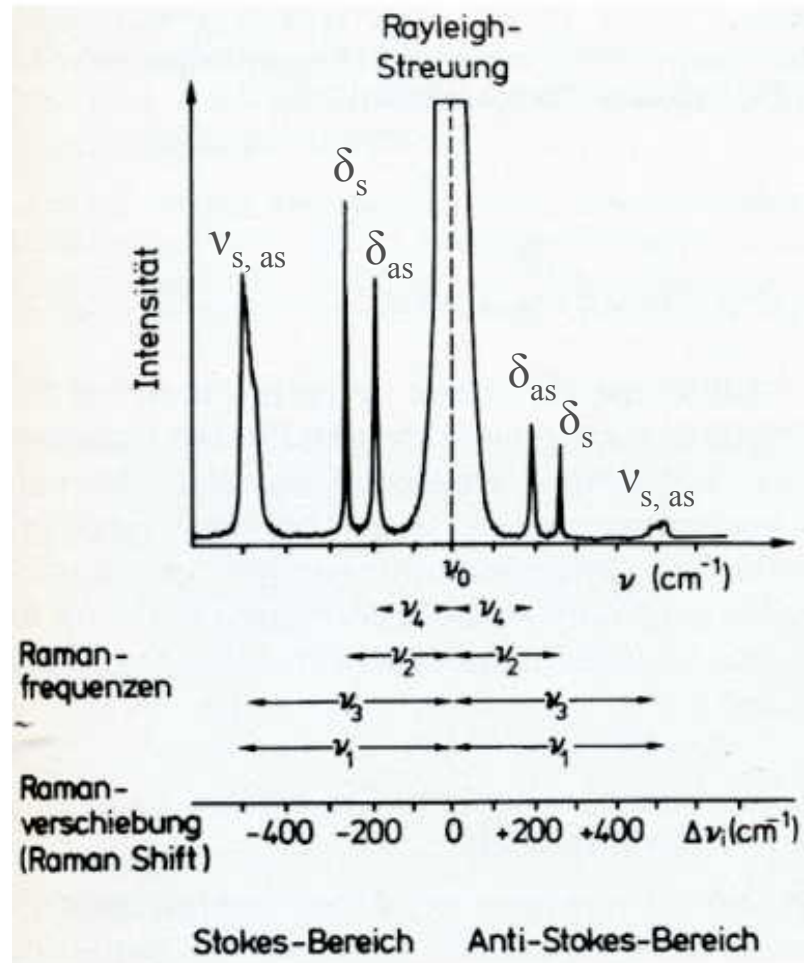
Tabelle 22. Punktgruppe  $C_{3v}$ . Symmetrieelemente:  $C_{3z}$ ,  $\sigma_x$ ,  $2\sigma_v$ 

Klas- se	$C_{3z}$	$\sigma_x$	$Ra$	$UR$	Abzählung					
					$\text{XY}_3$ Pyramide	$\text{ZXY}_3$ Tetraeder	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_3\text{SiNCS}$	$\text{P}_4\text{S}_3$	$\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$
$A_1$	$s$	$s$	$p$	$\mathfrak{M}_z$	$2\nu, 1\delta$	$2\nu, 1\delta$	$3\nu, 1\delta$	$4\nu, 1\delta$	$3\nu, 1\delta$	$3\nu, 2\delta$
$A_2$	$s$	$as$	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	$1\tau$	$1\tau$
$E$	$e$	$e$	$dp$	$\mathfrak{M}_\perp$	$1\nu, 1\delta$	$1\nu, 2\delta$	$1\nu, 3\delta$	$1\nu, 4\delta$	$3\nu, 2\delta$	$2\nu, 4\delta t$

Die Zuordnung ergibt sich aus den Polarisationsverhältnissen im Raman-Effekt und aus der Rotationsstruktur der  $UR$ -Banden (symmetrische Kreisel). Ferner ist  $\nu_1$  im  $Ra$  im allgemeinen stark,  $\nu_3$  schwach. Im  $UR$ -Spektrum liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Schwingungsformen zeigt Abb. 19, die Frequenzen der untersuchten Moleküle Tab. 23.

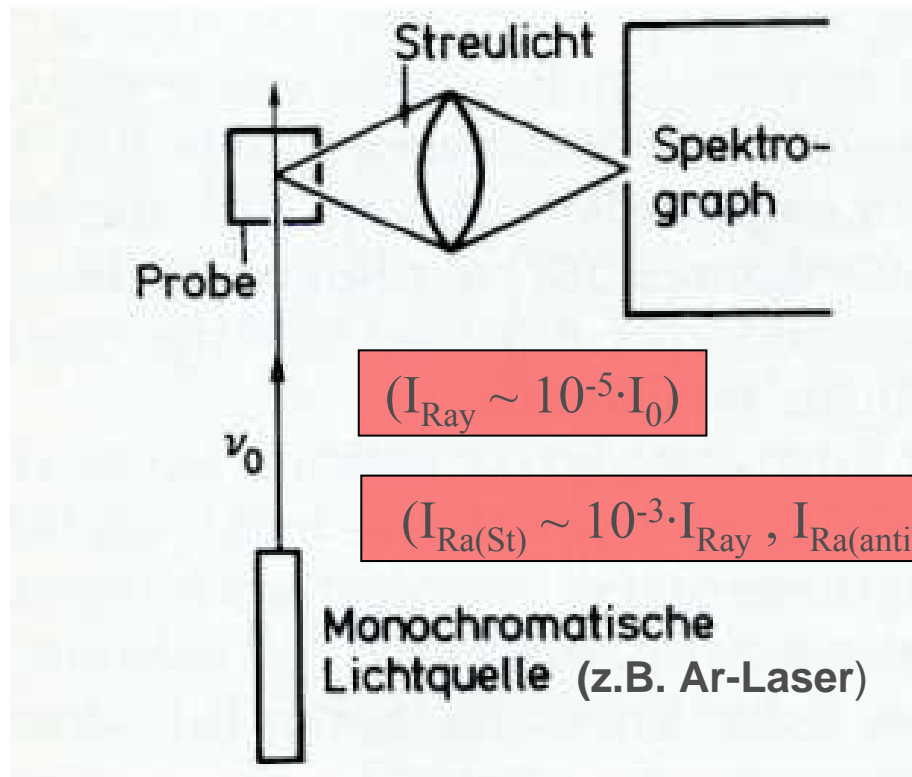


$\text{PCl}_3$  ist ein vieratomiges Molekül mit  $C_{3v}$ -Symmetrie



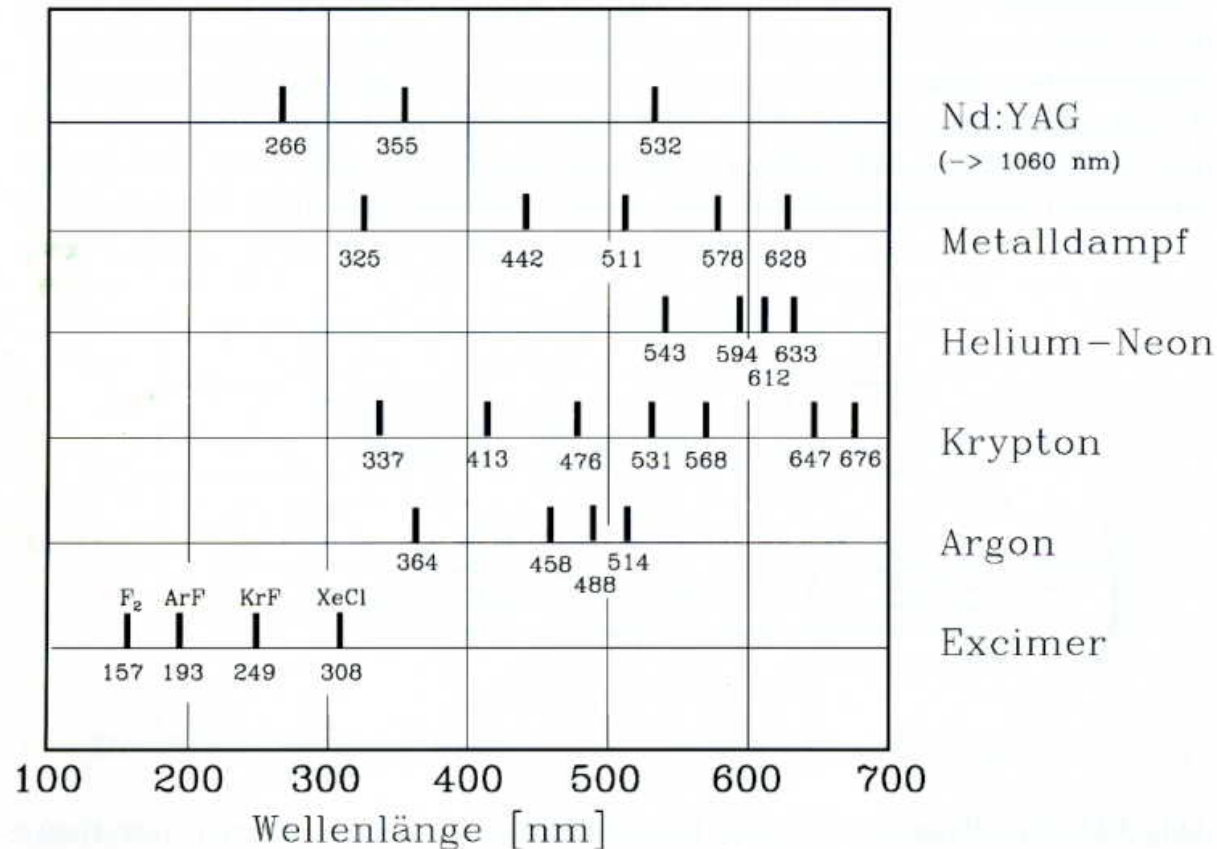
Raman-Spektrum von  $\text{PCl}_3$  (flüssig) im *Stokes*- und *anti-Stokes*-Bereich  
 Erregerlinie 514,5 nm  $\equiv$   $19436 \text{ cm}^{-1}$  (Ar-Laser)

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



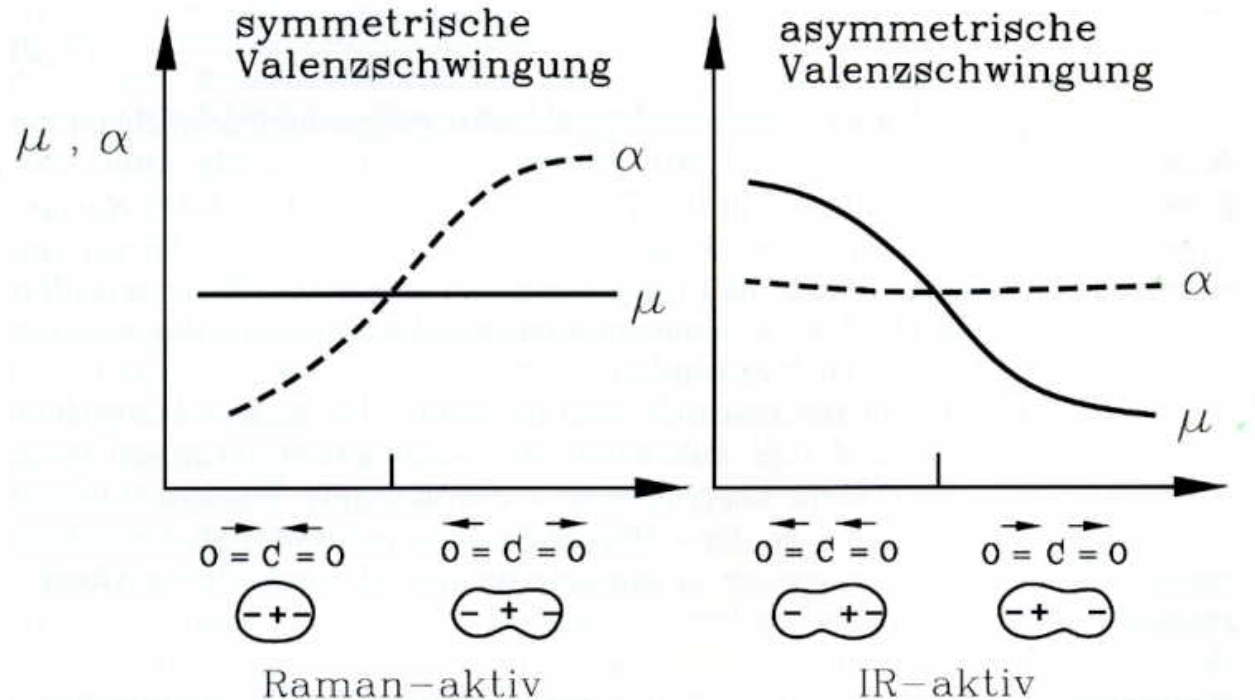
Die geringen Streuintensitäten ( $I_{\text{Ra(St)}} \sim 10^{-8} \cdot I_0$ ,  $I_{\text{Ra(anti-St)}} \sim 10^{-11} \cdot I_0$ ) erfordern die Verwendung von Lasern.

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



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

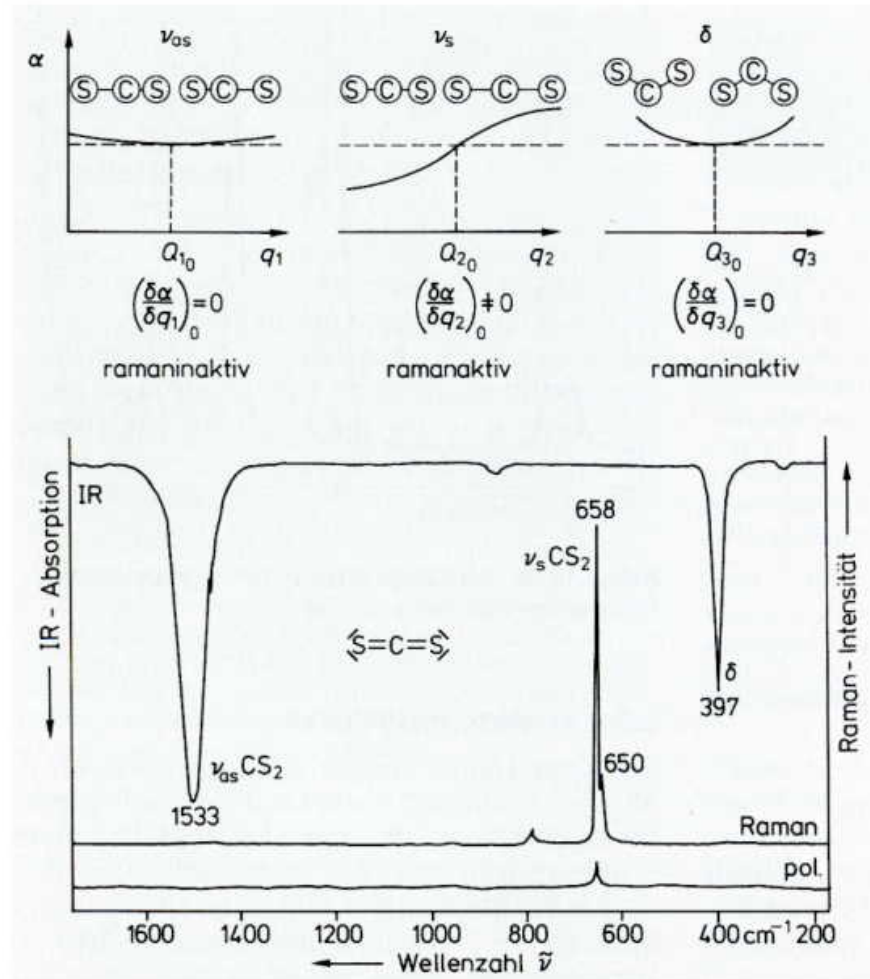
Raman- und IR-aktive Schwingungsmoden am Beispiel des  $\text{CO}_2$ -Moleküls.



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

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

# Alternativverbot bei IR- und Ramanspektren

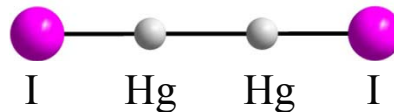
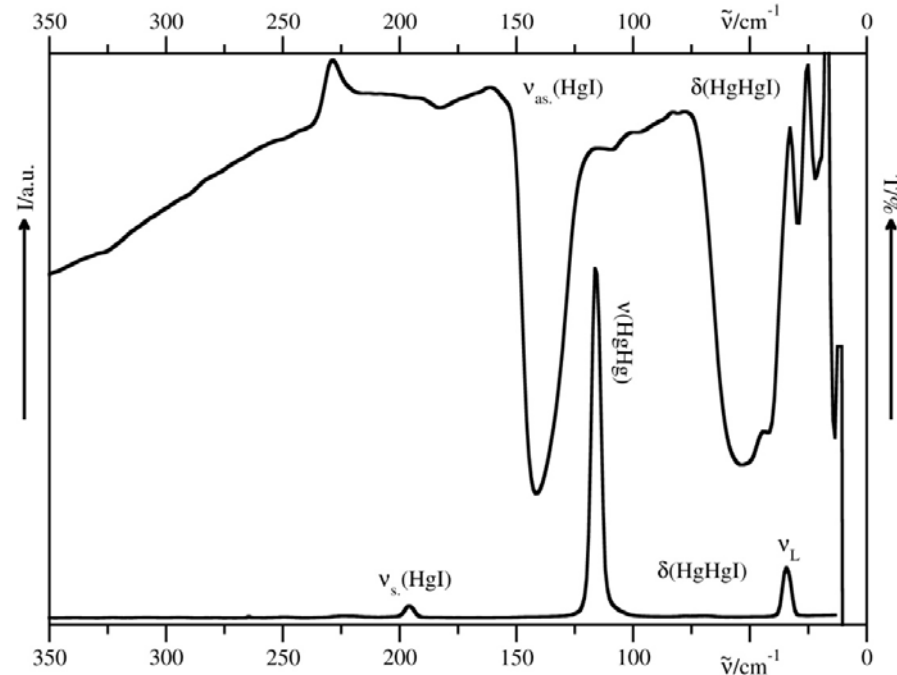


Polarisierbarkeitsänderungen ( $\delta\alpha/\delta q$ ) der Grundschrwingungen ( $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$ ,  $\delta$ ) sowie IR- und Raman-Spektren des CS<sub>2</sub>-Moleküls

## 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

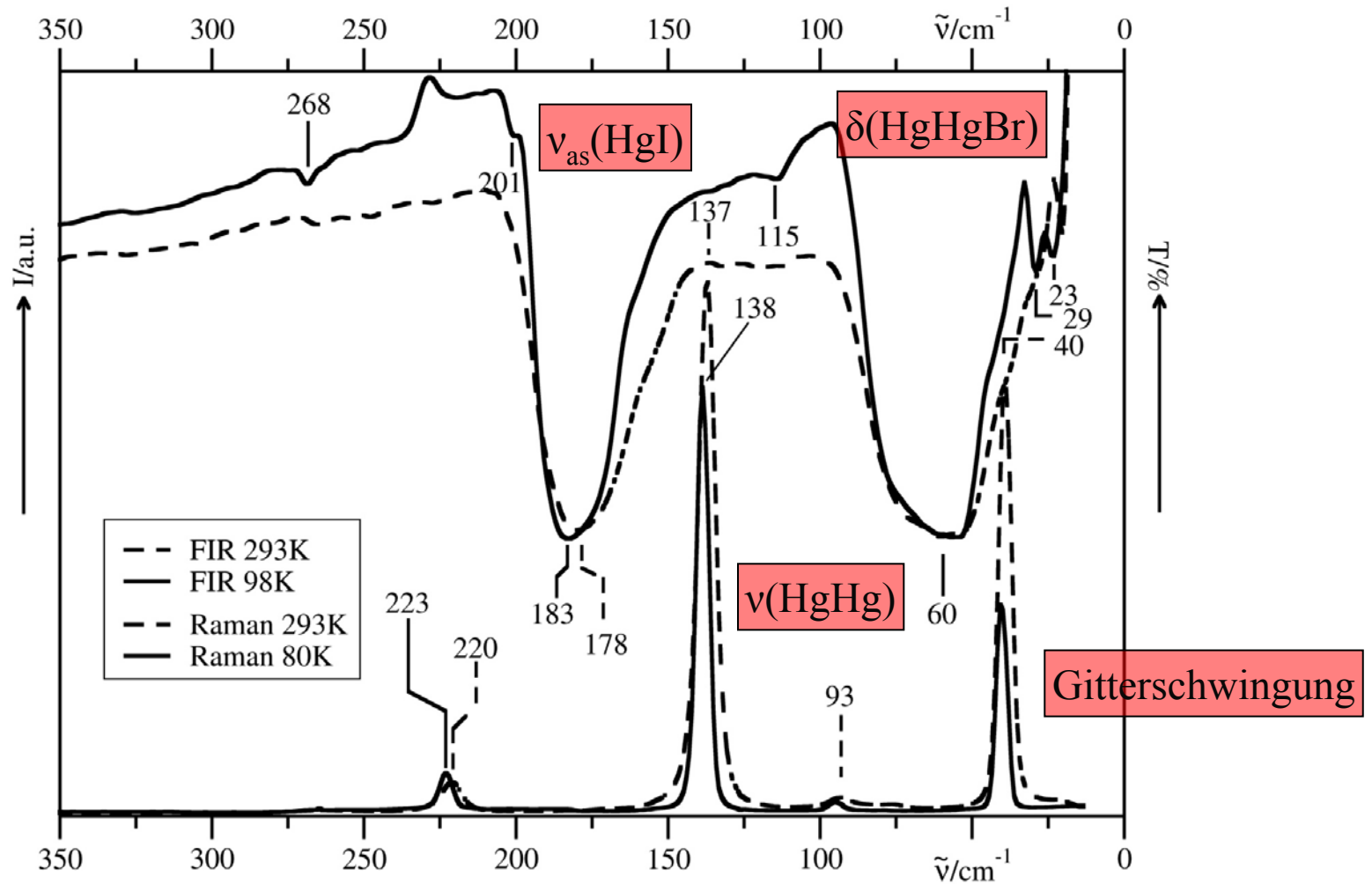


$$D_{\infty h} \Rightarrow 3N-5=7$$

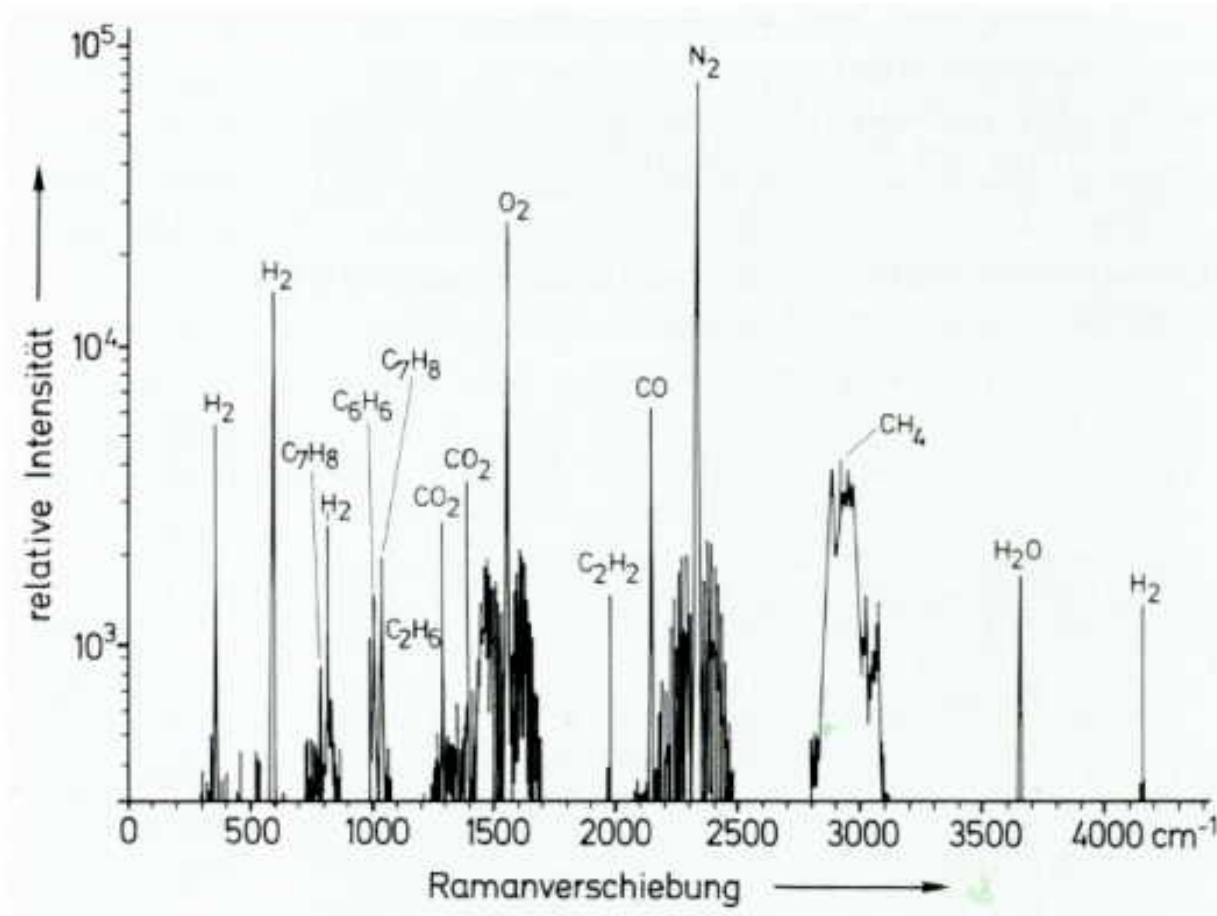
$\nu_s(\text{HgI})$	$\nu_{as}(\text{HgI})$	$\nu(\text{HgHg})$	$\delta_s(\text{HgHgI})$	$\delta_{as}(\text{HgHgI})$	$\nu_T$
A1g	A2u	A1g	2Eg	2Eu	Eg
Ra.	IR	Ra.	Ra	IR	Ra

IR-/Raman-Spektren und Schwingungsmoden von  $\text{Hg}_2\text{I}_2$

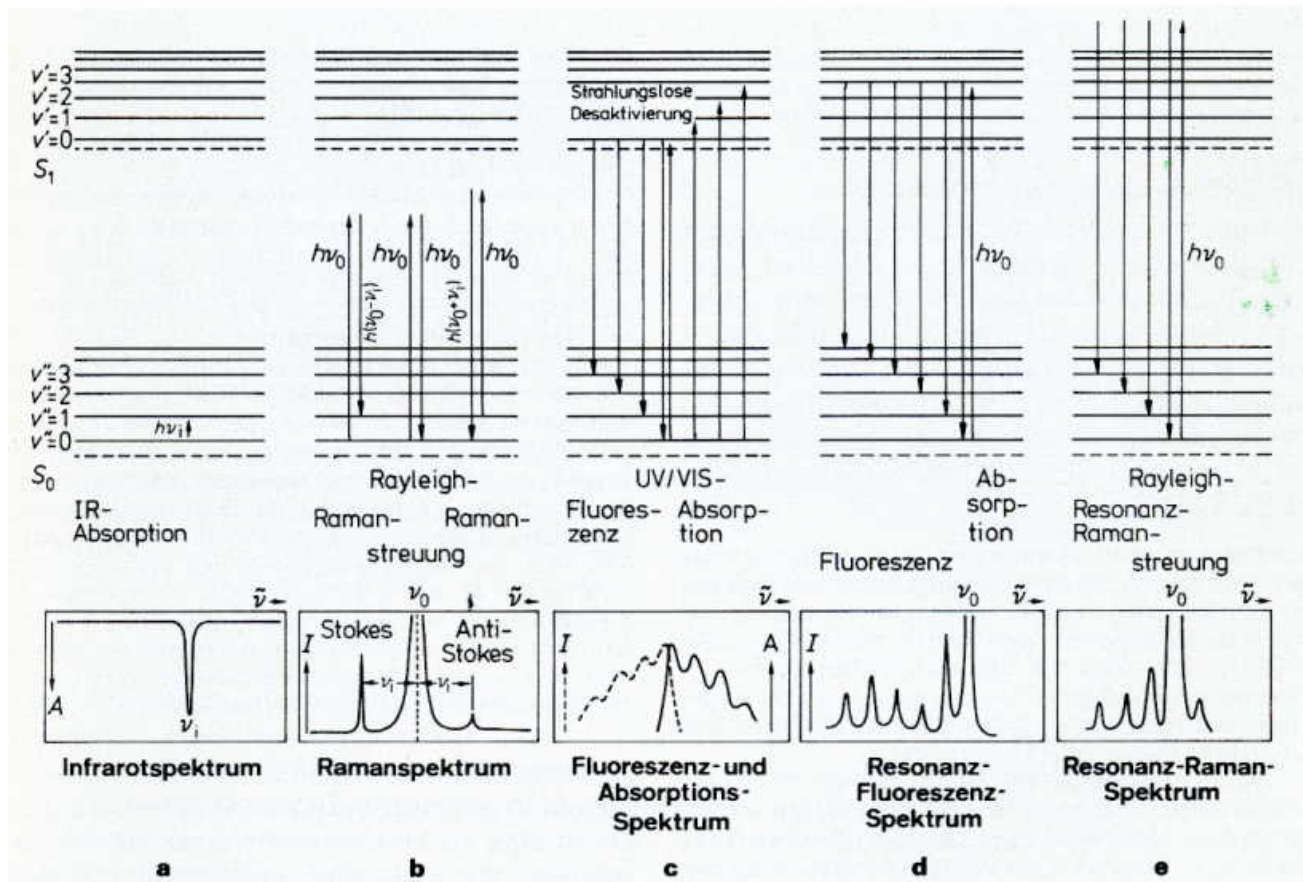
## Temperatureffekte und Alternativverbot

FIR- und Raman-Spektren von  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$





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