

# PC III

## Aufbau der Materie

---

### Kapitel 6

### Molekülspektren

Vorlesung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3>

Übung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Uebungen>

# Molekülspektren

Bei der Atomspektroskopie entsprechen die Übergänge immer Änderungen der Elektronenkonfiguration. Bei Molekülen können zusätzlich noch Schwingungen und Rotationen auftreten, was zur Folge hat, dass die entsprechenden Spektren (noch) komplizierter als bei den Atomen sind, dafür aber auch Informationen über Bindungsstärken und Struktur des Moleküls enthalten.

Für isolierte (unabhängige) Bewegungsmodi ist die Gesamtenergie  $E$  einfach die Summe der elektronischen  $E_{\text{el}}$ , der vibronischen  $E_{\text{vib}}$ , und der rotatorischen Energie  $E_{\text{rot}}$  des Moleküls:

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}$$

Die Energien der Zustände sind deutlich unterschiedlich:  $E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vib}} \ll E_{\text{el}}$   
Entsprechend gilt für die Übergänge **innerhalb** einer "Bewegungsform":

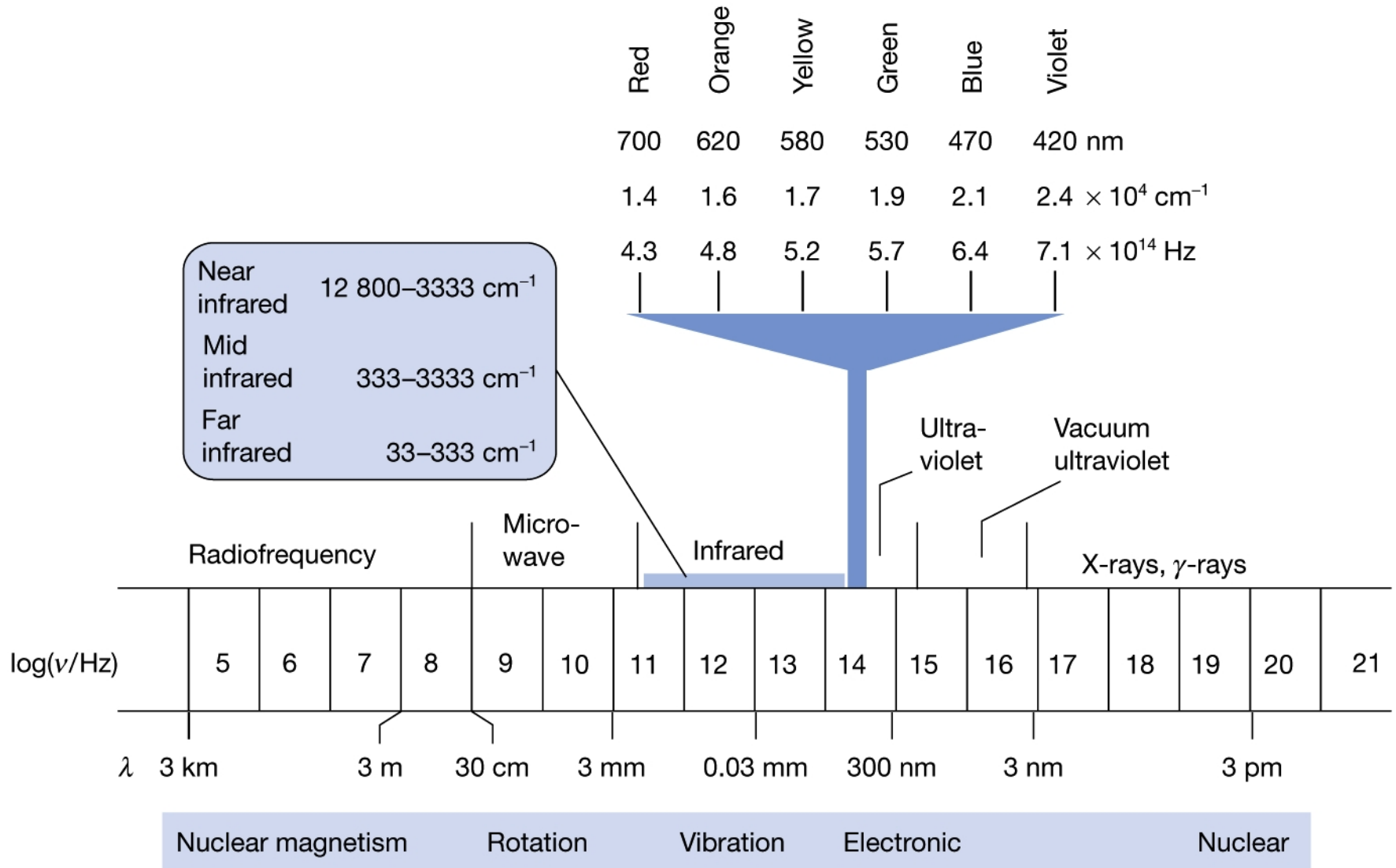
$$h\nu_{\text{rot}} \ll h\nu_{\text{vib}} \ll h\nu_{\text{el}}$$

$\nu_{\text{rot}}$  Übergänge zwischen benachbarten Rotationsniveaus im fernen IR  
oder Mikrowellen (wenige  $\text{cm}^{-1}$ )

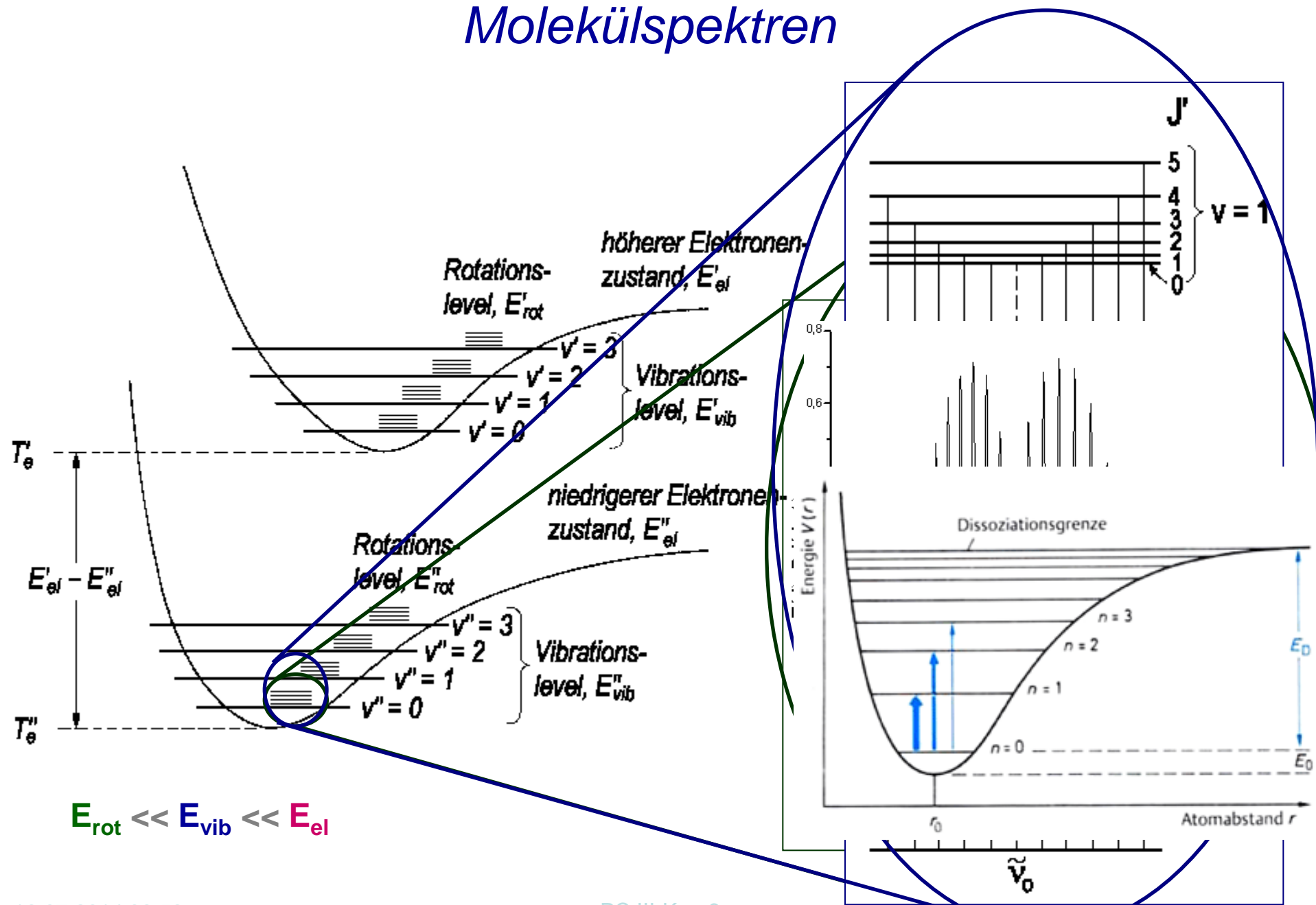
$\nu_{\text{vib}}$  Vibrationsübergänge im IR (um  $1000 \text{ cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{el}}$  elektronische Übergänge im sichtbaren / UV

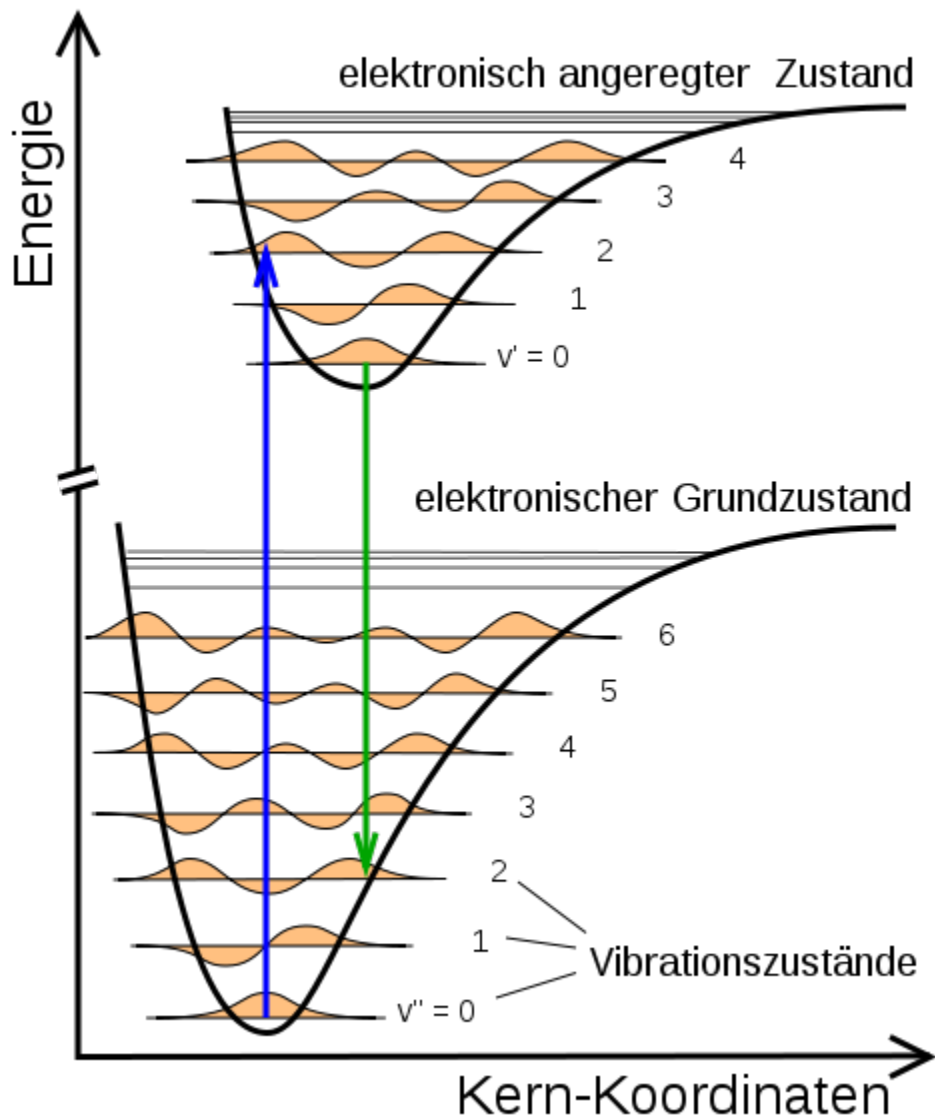
# Spektralbereiche



# Molekülspektren



# Molekülspektren



$$E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vib}} \ll E_{\text{el}}$$

Electronic Absorption and Emission Bands

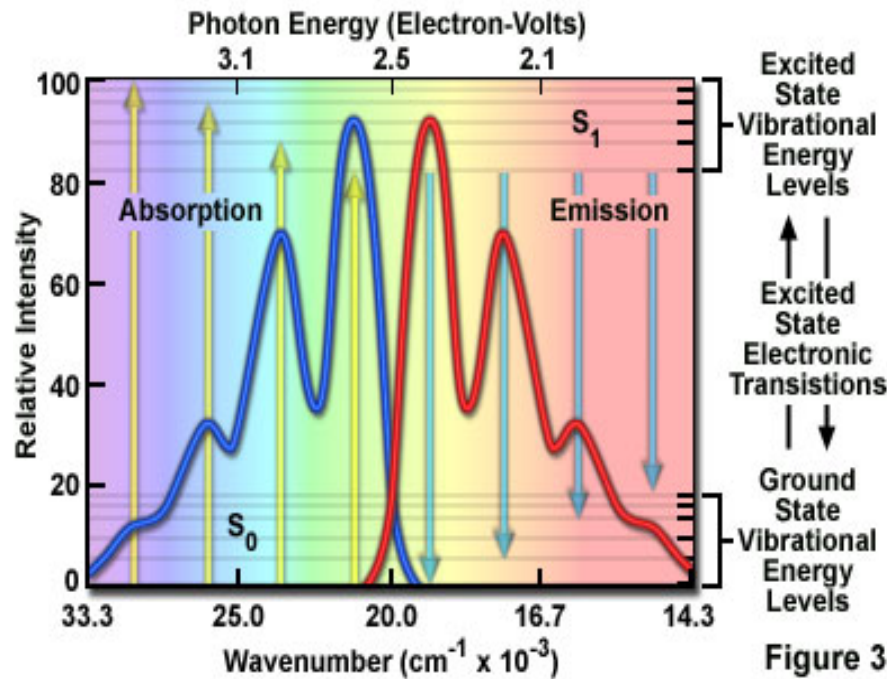
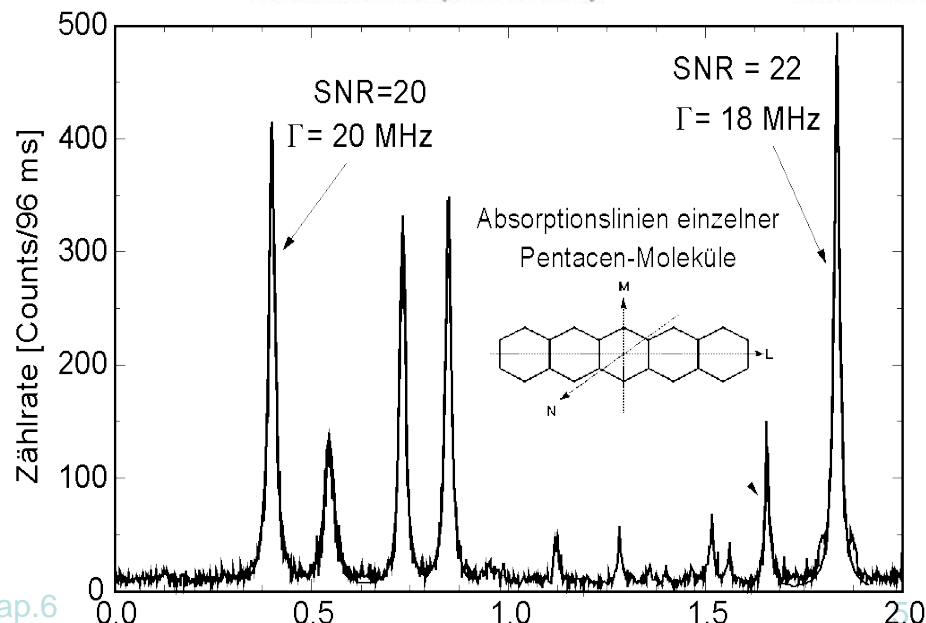


Figure 3



# Molekülspektren

- Es sollen zunächst Formeln für die Energieniveaus der **Rotation** angegeben werden und anhand der Auswahlregeln soll dann das *reine Rotationsspektrum* analysiert werden.
- Ist die Energie so hoch, dass auch **Schwingungen** angeregt werden können, dann werden auch gleichzeitig Rotationen mit angeregt.
- Ist die Energie noch höher, so dass auch **elektronische Zustände** angeregt werden können, dann werden i.a. sowohl Schwingungen als auch Rotation angeregt sein.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand  $n$  in einen Zustand  $m$  ist allgemein über

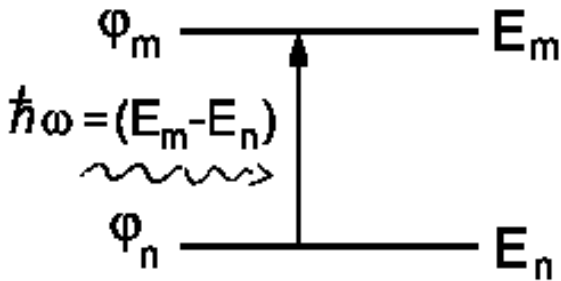
$$\langle m | \mu | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu \psi_n \cdot d\tau$$

gegeben ( $d\tau$  ist das Volumenelement) und kann bei Kenntnis von  $\mu$  und den beiden Wellenfunktionen leicht ausgerechnet werden.

# Dipolmoment

Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu} = e \mathbf{r}$

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \int \boldsymbol{\psi}^*(\mathbf{r}) (-e \mathbf{r}) \boldsymbol{\psi}(\mathbf{r}) d\tau$$



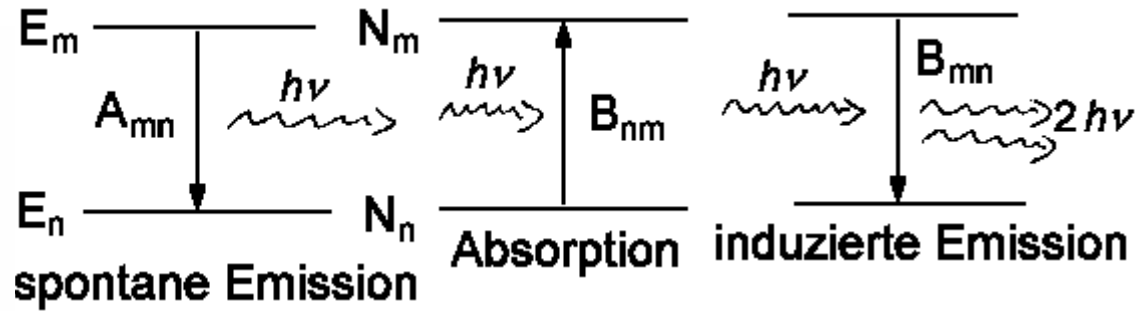
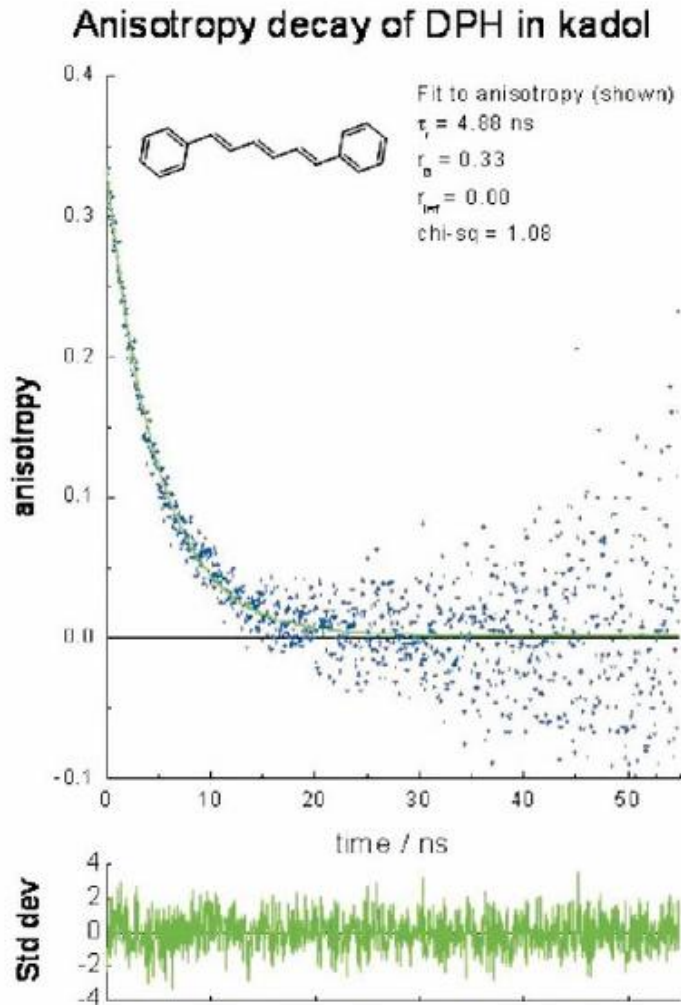
$$\boldsymbol{\psi}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} + \varphi_m(\mathbf{r}) e^{-iE_m t/\hbar}]$$

$$\langle \boldsymbol{\mu}_{mn} \rangle = \left( -e \int \varphi_m^* \cdot \mathbf{r} \cdot \varphi_n d\tau e^{i\omega t} + \text{konjugiert komplex} \right) / 2$$

$$R_{mn} = \int \varphi_m^* \mathbf{r} \varphi_n d\tau$$

$$\langle \boldsymbol{\mu}_{mn} \rangle = -e R_{mn} e^{i\omega t}$$

# Zusammenhang zwischen $R_{mn}$ , Emission $A_{mn}$ , Lebensdauer $\tau$ und induzierter Absorption $B_{mn}$

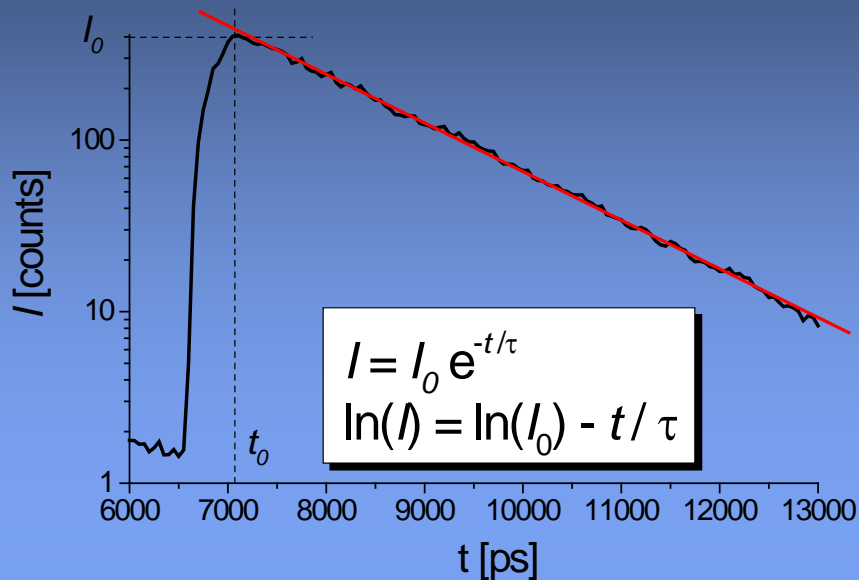


$$A_{mn}/B_{mn} = 8\pi h\nu^3/c^3$$

$$1/\tau = A_{mn} = \frac{8\pi^2 e^2}{3 h \epsilon_0 c^3} \cdot \nu_{mn}^3 |R_{mn}|^2$$



# Mono exponential FLIM



Picture of:

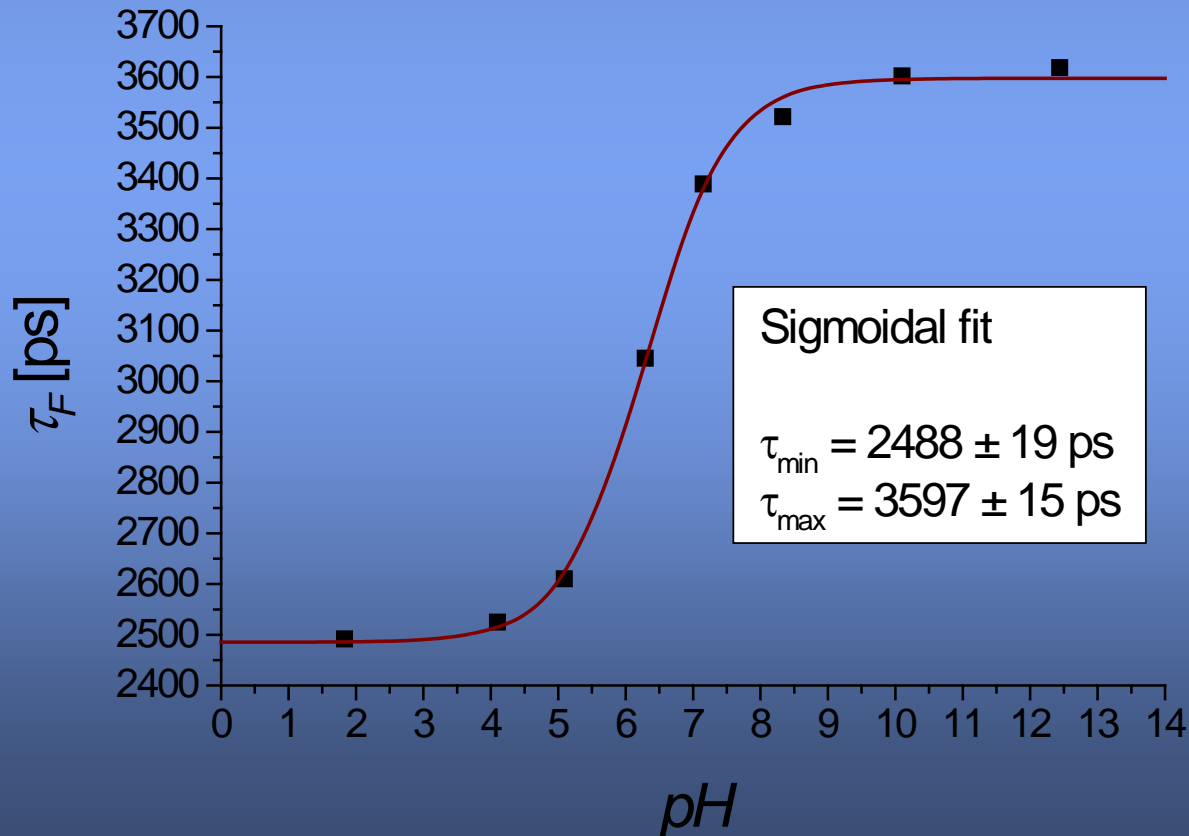
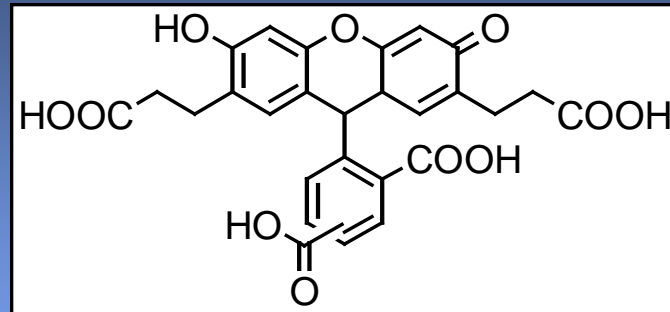
- **pH-Value**
- $n$
- $\eta$
- $\text{Ca}^{2+}$

Fluorescence lifetime picture ( $\tau$ -map)

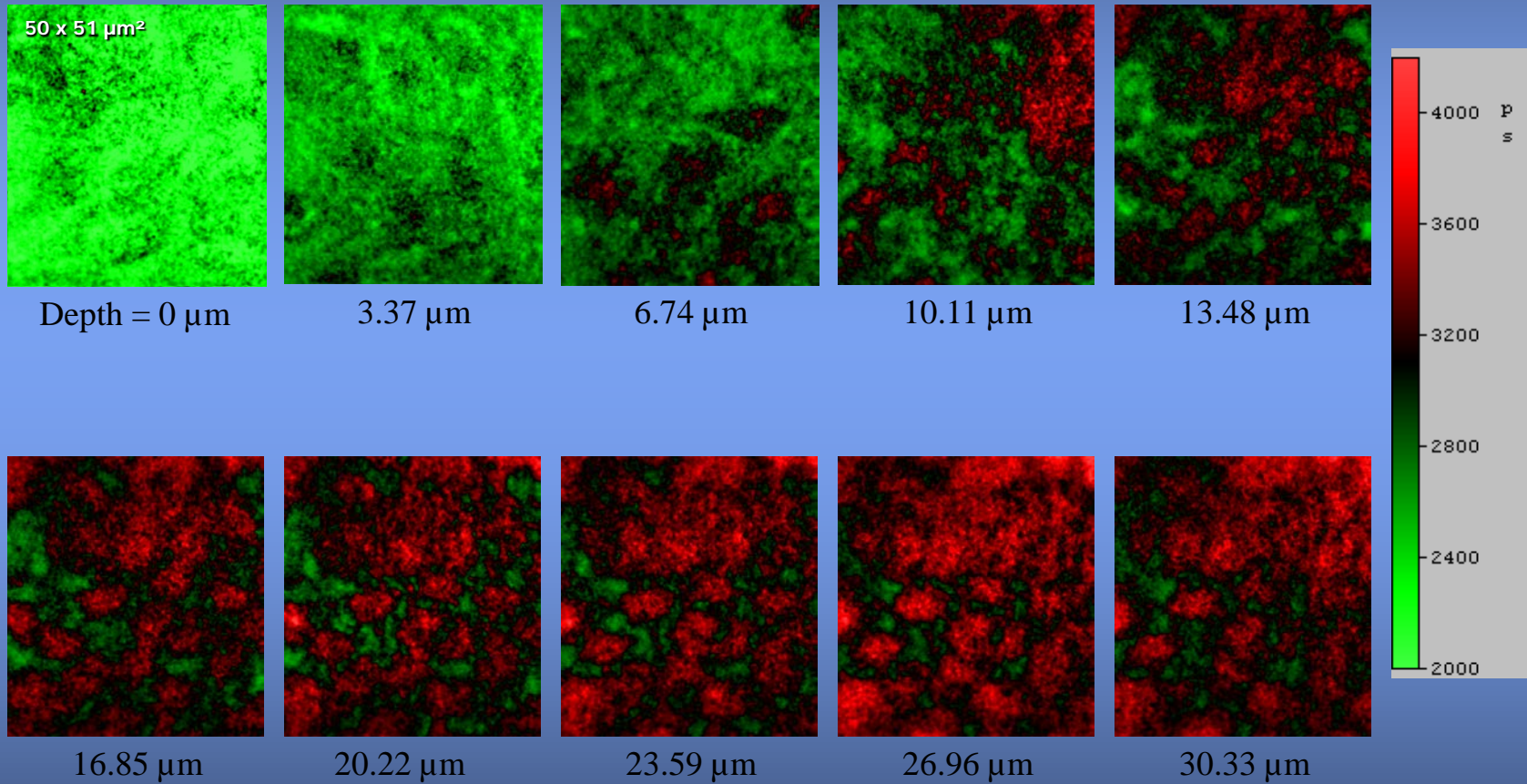


## BCECF: pH-Indicator

- ✓  $pK_S = 6.89$
- ✓ large dynamic pH-range
- ✓ high retention in cell

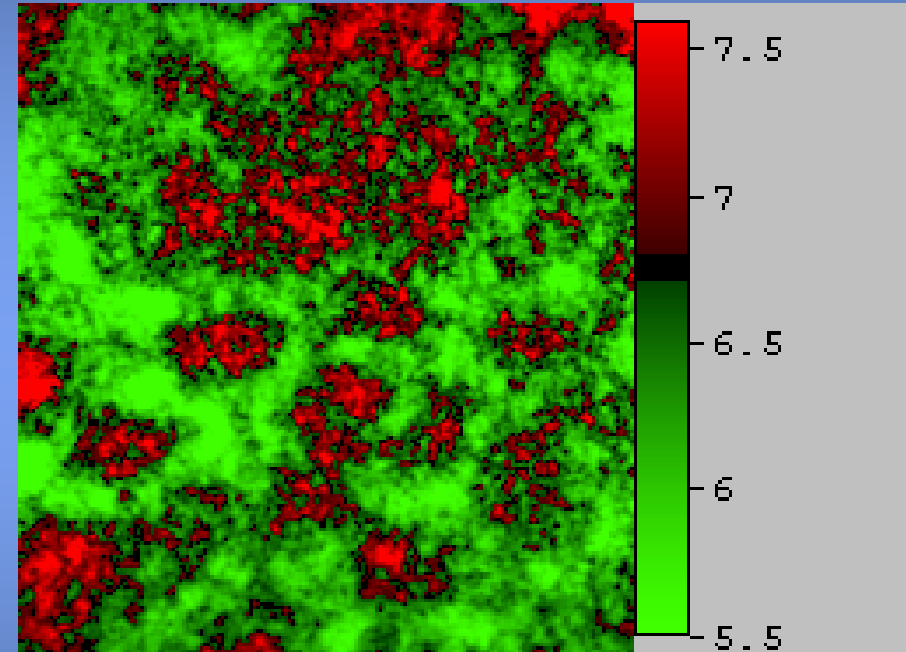
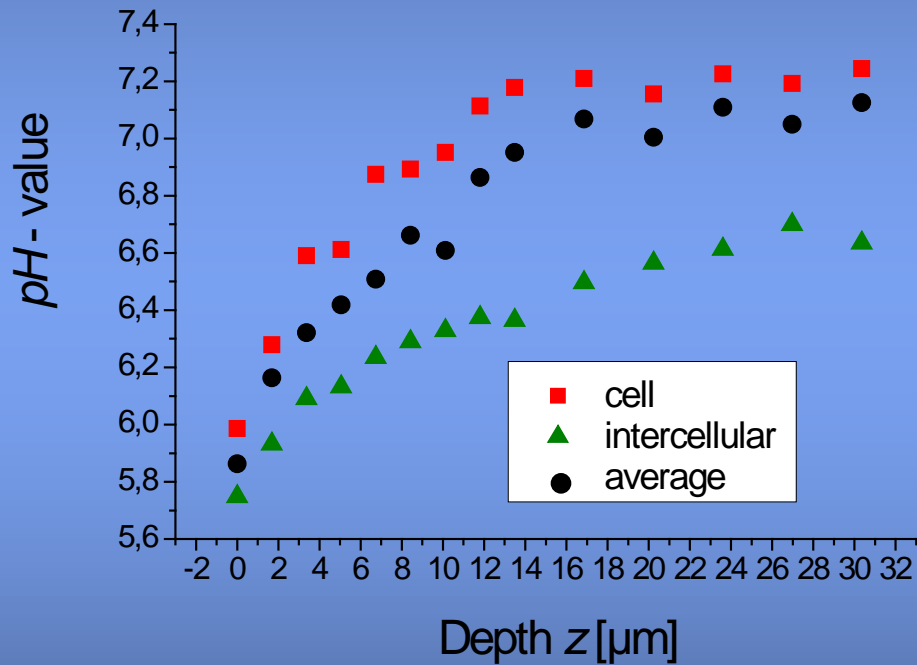


## BCECF $\tau$ -Pictures in artificial epidermis





# pH-Imaging



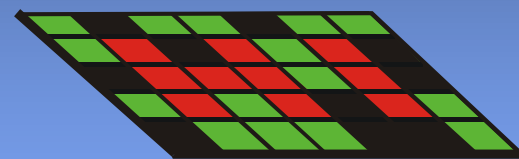
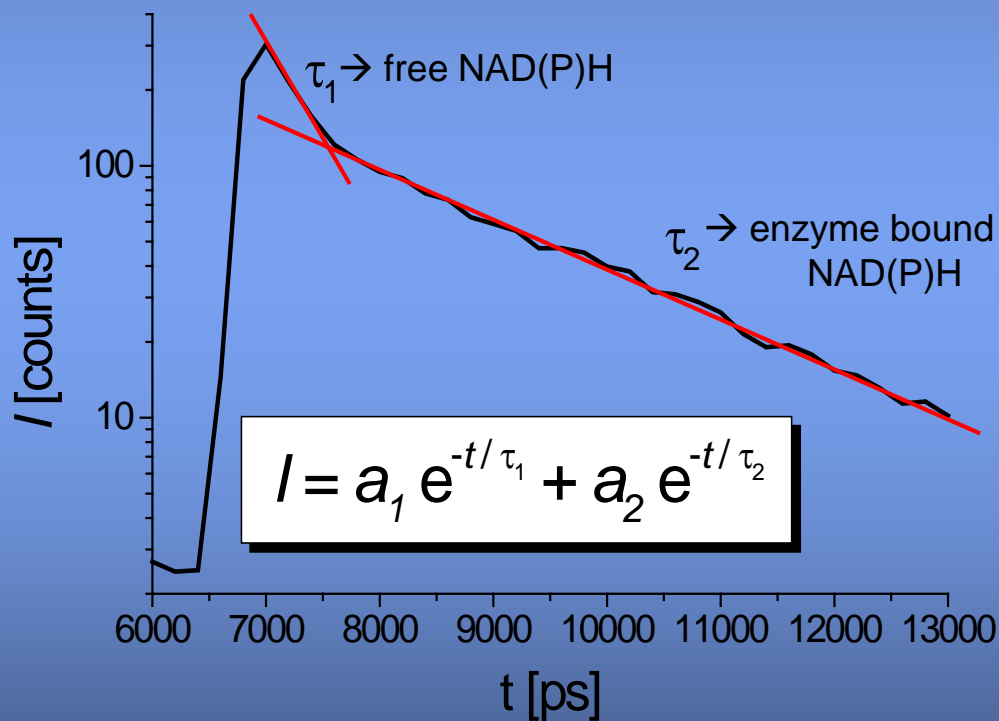
pH-Map

Depth  $z = 13.48 \mu\text{m}$

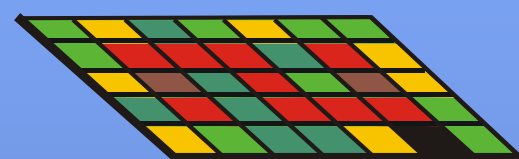
Stratum granulosum



# Bi-exponential FLIM



$\tau_1$ -Map



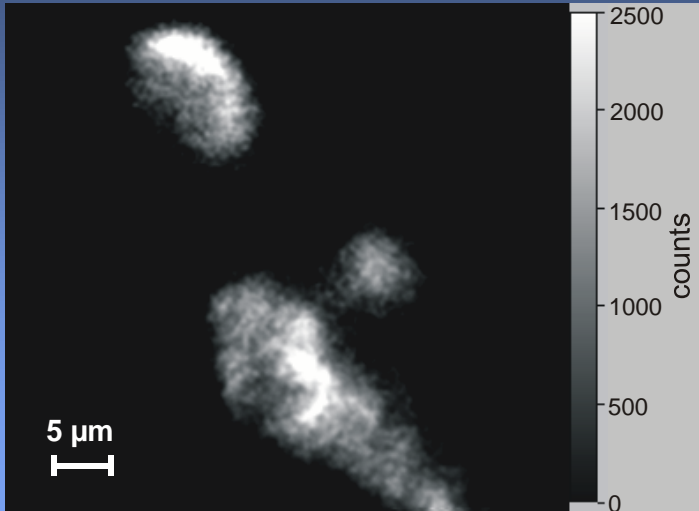
$\tau_2$ -Map



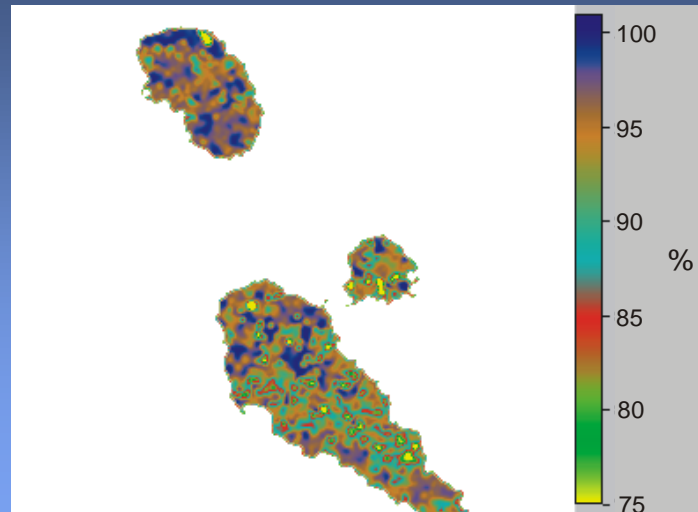
ratio of one component



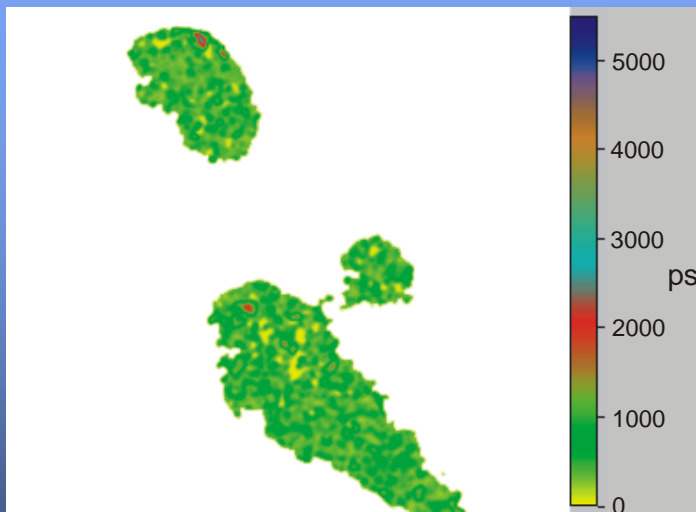
# Cellular metabolism of fibroblasts



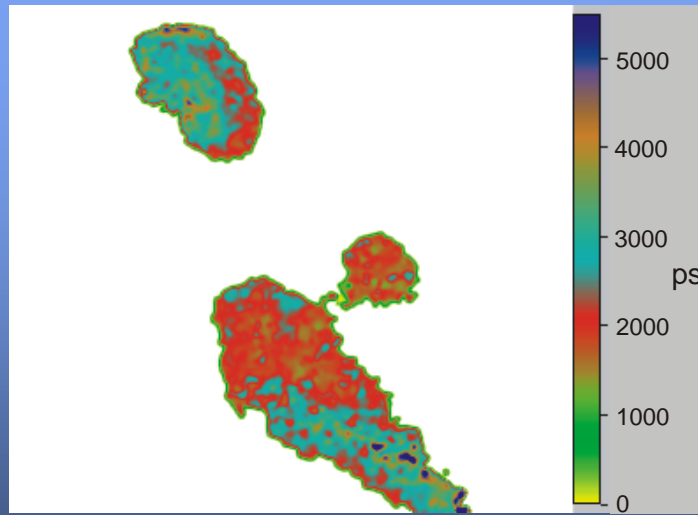
Fluorescence intensity



Cellular metabolism



$\tau$ -Map of free NAD(P)H



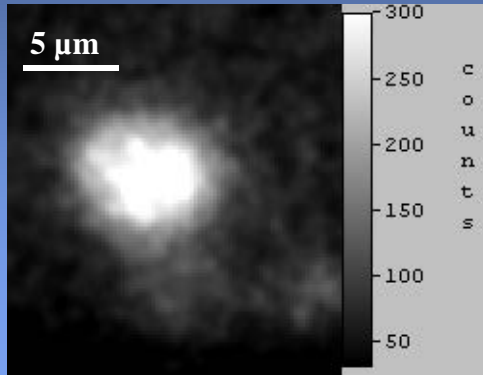
$\tau$ -Map of enzyme bound NAD(P)H



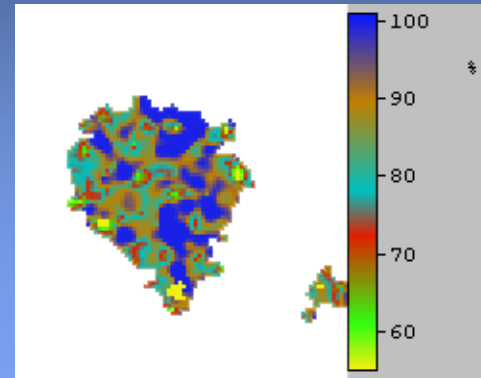
# NAD(P)H cellular-metabolism



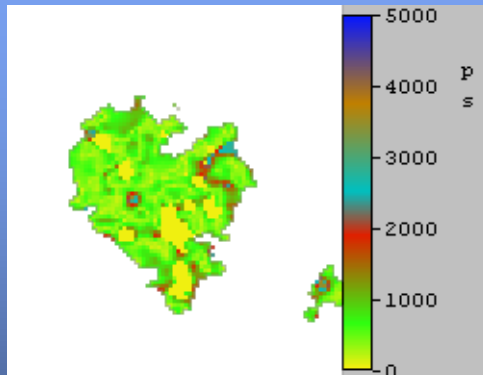
## NAD(P)H in a B-Cell of a pancreatic islet



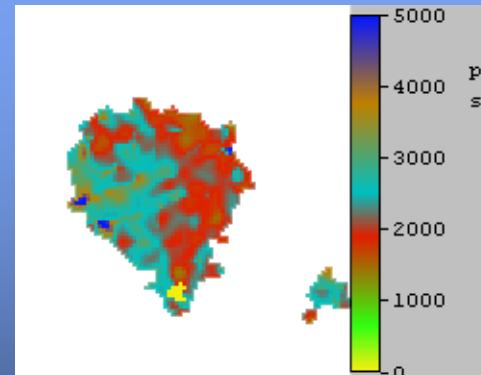
Fluorescence intensity



Cellular metabolism



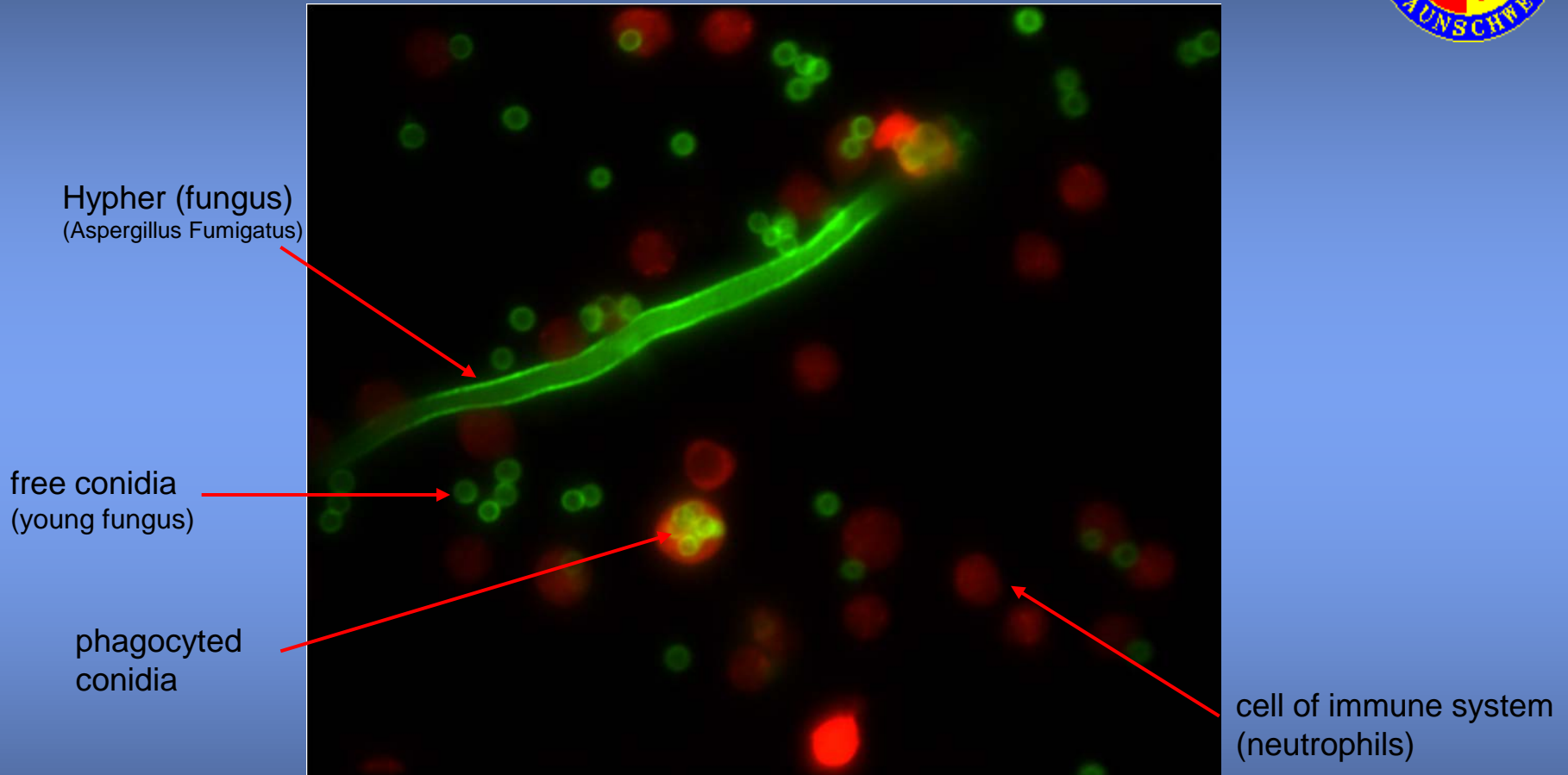
free NAD(P)H



Enzyme bound NAD(P)H



# Phagocytosis

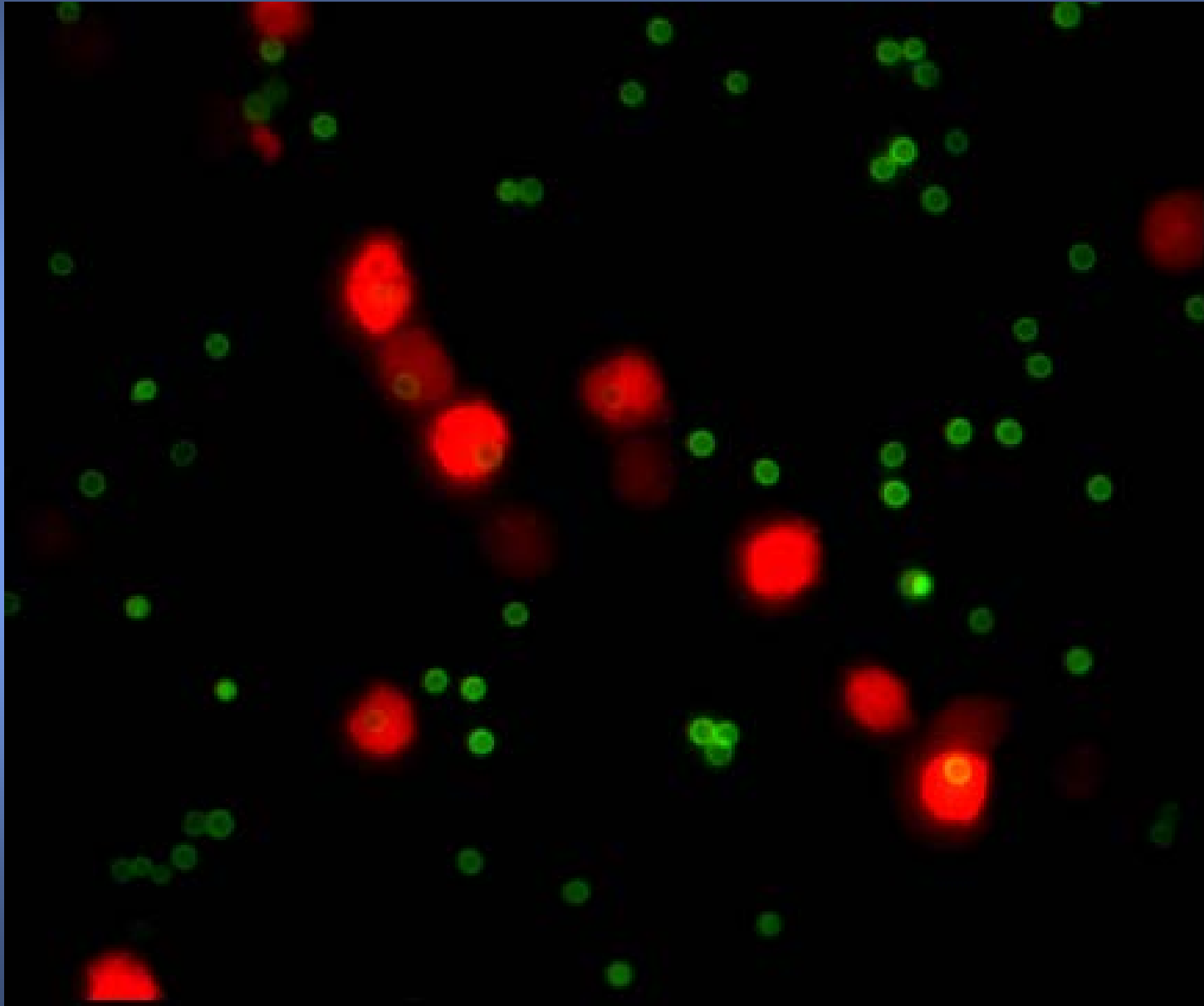




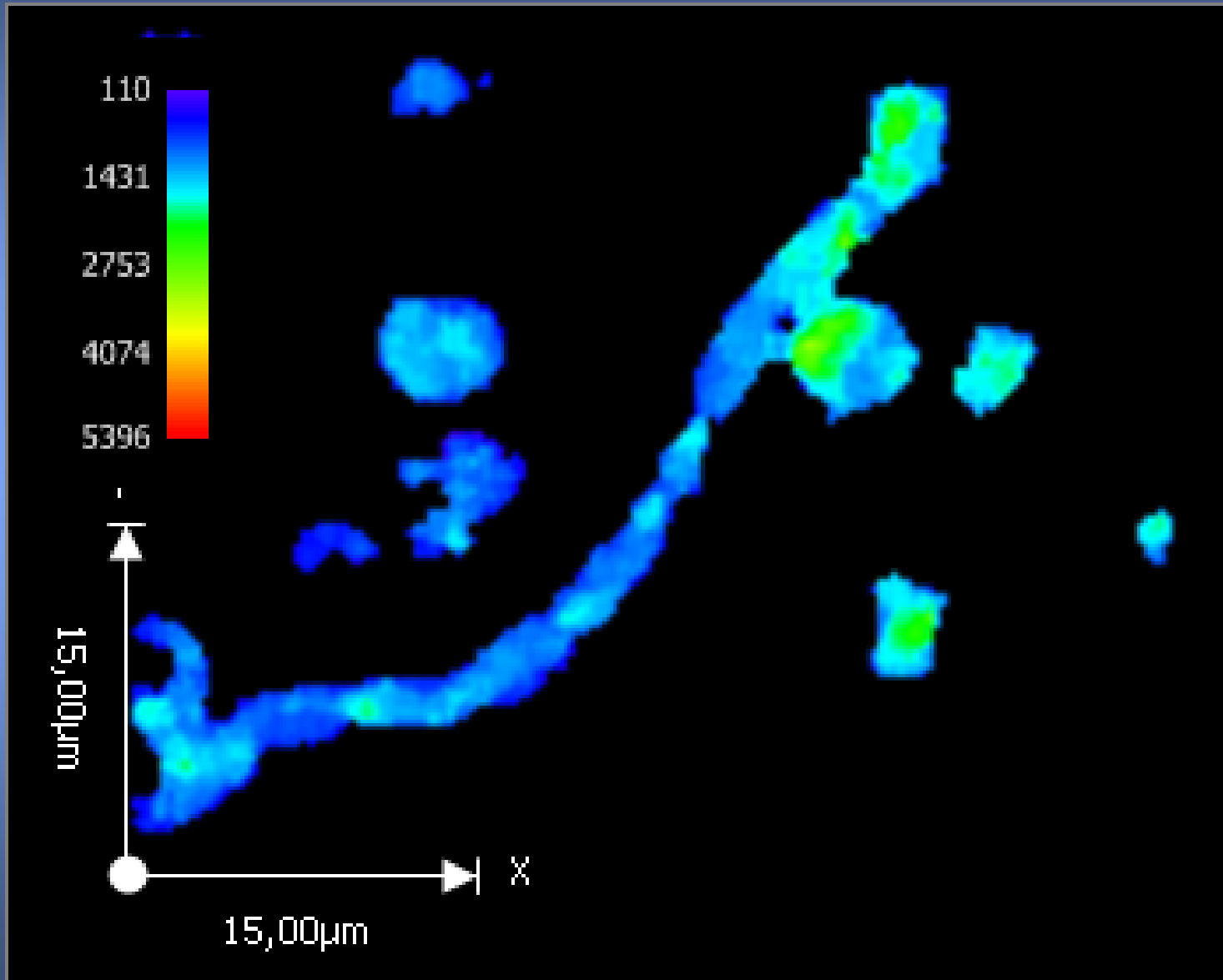


# Phagocytosis

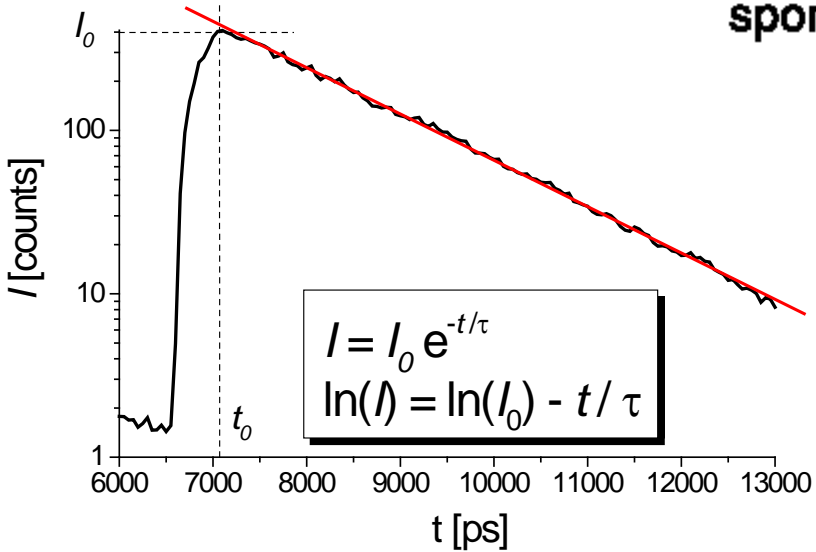
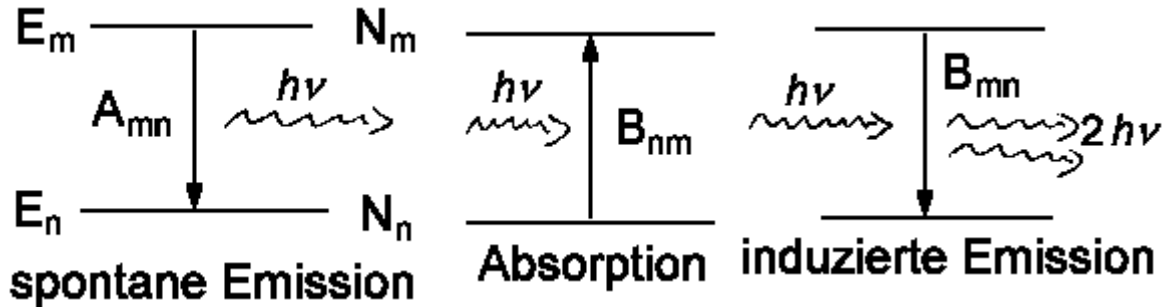
2D + spectral discrimination + total real time 60 minutes



# Phagocytosis



# Zusammenhang zwischen $R_{mn}$ , Emission $A_{mn}$ , Lebensdauer $\tau$ und induzierter Absorption $B_{mn}$



$$A_{mn}/B_{mn} = 8\pi h\nu^3/c^3$$

$$1/\tau = A_{mn} = \frac{8\pi^2 e^2}{3 \hbar \epsilon_0 c^3} \cdot \nu_{mn}^3 |R_{mn}|^2$$

Zusammenhang zwischen  $R_{mn}$ , integriertem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_0$ , induzierter Absorption  $B_{mn}$  und Oszillatorstärke  $f_{mn}$

$$|R_{mn}|^2 = \frac{3 \epsilon_0 \hbar c}{\pi e^2 \nu} \cdot \sigma_0 = \frac{6 \epsilon_0 \hbar^2}{e^2} \cdot B_{mn} = \frac{3 \hbar}{4 \pi \nu m_e} \cdot f_{mn}$$

$$\sigma_0 = B_{mn} \cdot \frac{h \nu}{c} = \frac{\pi e^2 \nu}{3 \epsilon_0 \hbar c} \cdot |R_{mn}|^2 = \frac{e^2}{4 \epsilon_0 c m_e} \cdot f_{mn}$$

$$I_{trans} = I_0 \cdot e^{-\sigma N l}$$

$$\sigma_0 = \int \sigma d\nu$$

$$B_{mn} = \frac{c}{h \nu} \cdot \sigma_0 = \frac{e^2}{6 \epsilon_0 \hbar^2} \cdot |R_{mn}|^2 = \frac{e^2}{4 \epsilon_0 h \nu m_e} \cdot f_{mn}$$

$$f_{mn} = \frac{4 \epsilon_0 c m_e}{e^2} \cdot \sigma_0 = \frac{4 \epsilon_0 h \nu m_e}{e^2} \cdot B_{mn} = \frac{4 \pi \nu m_e}{3 \hbar} \cdot |R_{mn}|^2$$

# Rotation

Ein Körper, der um drei Achsen (A, B, C), sogenannte **Hauptträgheitsachsen**, frei rotieren kann, hat die Rotationsenergie (klassisch):

$$E = \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2} I_C \omega_C^2$$

mit  $J_i = I_i \cdot \omega_i$  ( $J$  = Drehimpuls) erhalten wir:

$$E = J_A^2 / (2I_A) + J_B^2 / (2I_B) + J_C^2 / (2I_C)$$

Sphärischer Kreisel:	$I_A = I_B = I_C = I$	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{SF}_6$
Symmetrischer Kreisel:	$I_A = I_B = I_{\perp}$ und $I_C = I_{\parallel}$ $I_{\parallel} > I_{\perp}$ oblate $I_{\parallel} < I_{\perp}$ prolate	Benzol $\text{CH}_3\text{I}$
linearer Kreisel:	$I_A = 0, I_B = I_C$ (alle zweiatomigen Molek.)	$\text{NO}, \text{C}_2\text{N}_2, \text{CO}_2$
asymmetrischer Kreisel:	$I_A \neq I_B \neq I_C, \quad I_A \neq I_C$ $I_A < I_B < I_C$	$\text{H}_2\text{O}$

# Linearer Kreisel

$$B \text{ [cm}^{-1}\text{]} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} = \frac{h}{8\pi^2cI}$$

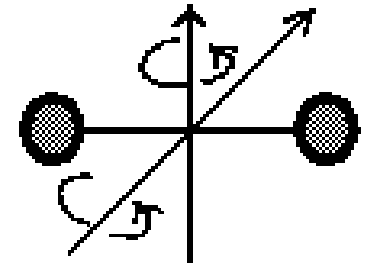
**Lineare Moleküle wie z.B. HCCH, NCCN, CO<sub>2</sub>; alle zweiatomigen Moleküle**

Lineare Moleküle besitzen aufgrund der geringen Masse der Elektronen ein verschwindend kleines Trägheitsmoment bzgl. der Molekülachse, d.h. wir brauchen nur die Rotation um die beiden Achsen senkrecht zur Molekülachse betrachten:

**Tabelle einiger Rotationskonstanten**

Molekül	I / 10 <sup>-47</sup> kgm <sup>2</sup>	B / cm <sup>-1</sup>	A / cm <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	0,46	60,85	
D <sub>2</sub>	0,92	30,44	
HCl	2,69	10,59	
OH	1,51	18,91	
O <sub>2</sub>	1,98	1,44	
N <sub>2</sub>	1,43	1,998	
I <sub>2</sub>	771	0,037	
NH <sub>3</sub>	2,81 4,41	9,98	6,34 oblate
CH <sub>3</sub> Cl	63,6 0,18	0,444	5,02 prolate
CCl <sub>4</sub>	485	5,24	

$$E_J = BJ(J + 1)$$



# Der symmetrische Kreisel

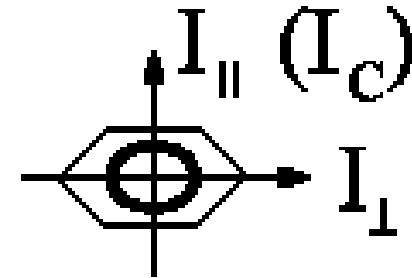
$$E_{JK} = B \cdot J(J+1) + (A-B)K^2$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

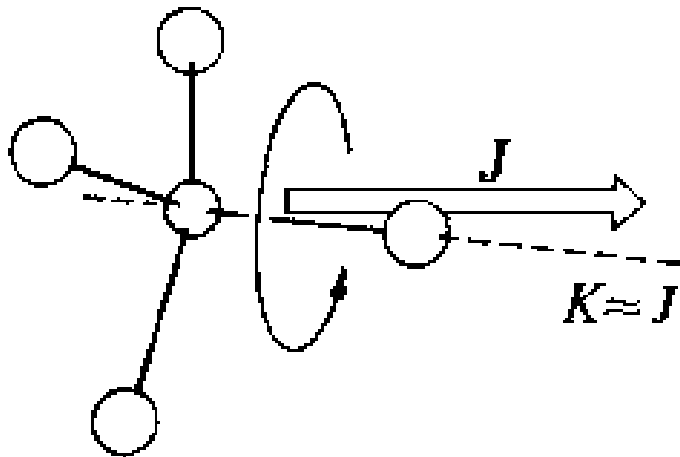
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$B = \hbar / (4\pi c I_{\perp})$$

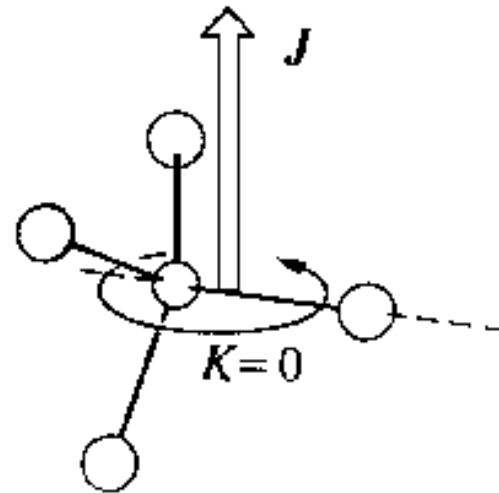
$$A = \hbar / (4\pi c I_{\parallel})$$



Extremfälle der Rotation eines symmetrischen Kreisel



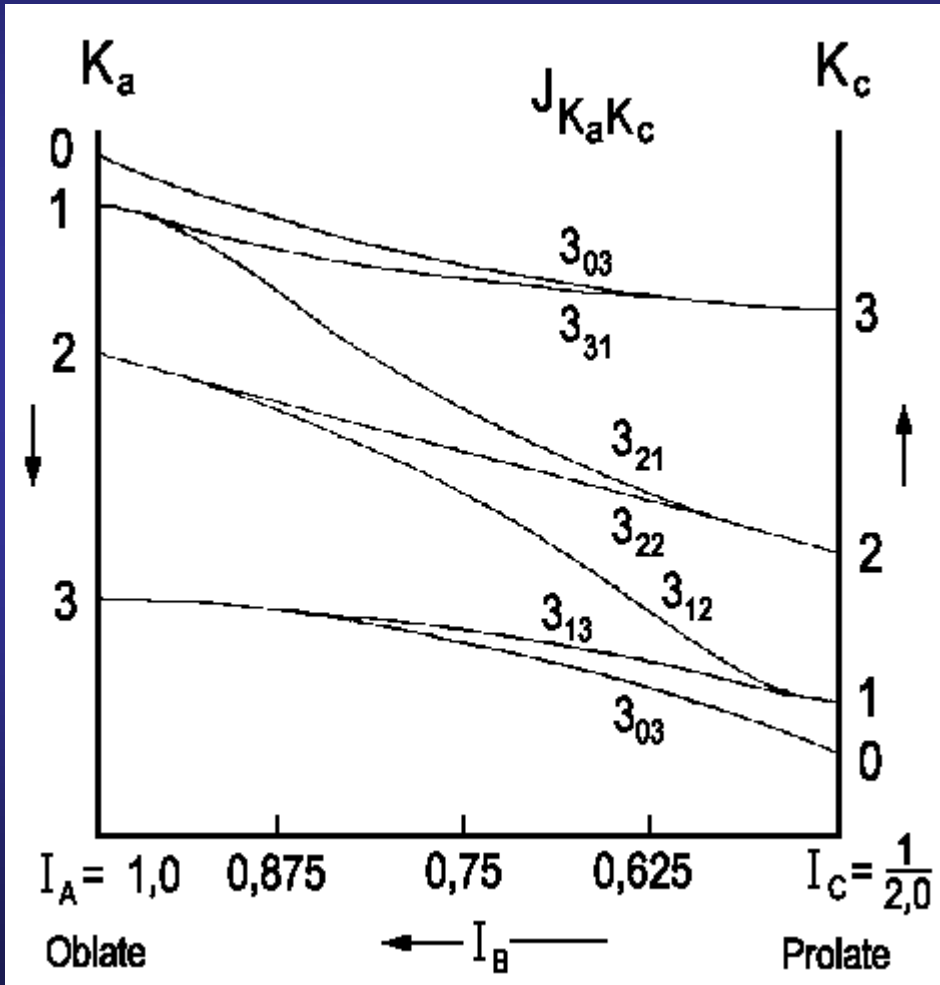
a) um Molekülachse



b) senkrecht zur Molekülachse

# Asymmetrischer Kreisel

Beispiel: H<sub>2</sub>O, OClO



Die Energien eines asymmetrischen Kreisels mit dem Gesamtdrehimpuls  $J = 3$ . Die Hauptträgheitsmomente sind willkürlich auf  $I_A = 1$  und  $I_C = 2$  gesetzt. Die Figur zeigt die Position der Energieniveaus wenn  $I_B$  zwischen den oblaten und prolaten Grenzfällen variiert.



# Auswahlregeln für reine Rotationsübergänge

Die Erhaltung des Drehimpulses liefert uns sofort die Auswahlregeln für ein lineares Molekül:

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

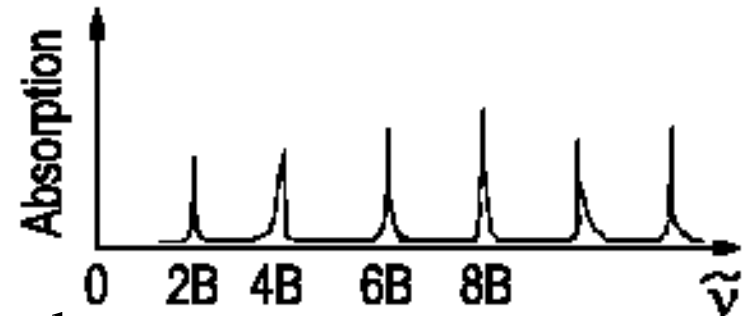
Für einen symmetrischen Kreisel liegt das Dipolmoment immer parallel zur Molekülachse, d.h. keine Änderung der Rotation um die Molekülachse ist möglich:

$$\Delta K = 0$$

Für eine Absorption,  $J + 1 \leftarrow J$ , erwarten wir Signale bei folgenden Wellenzahlen  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

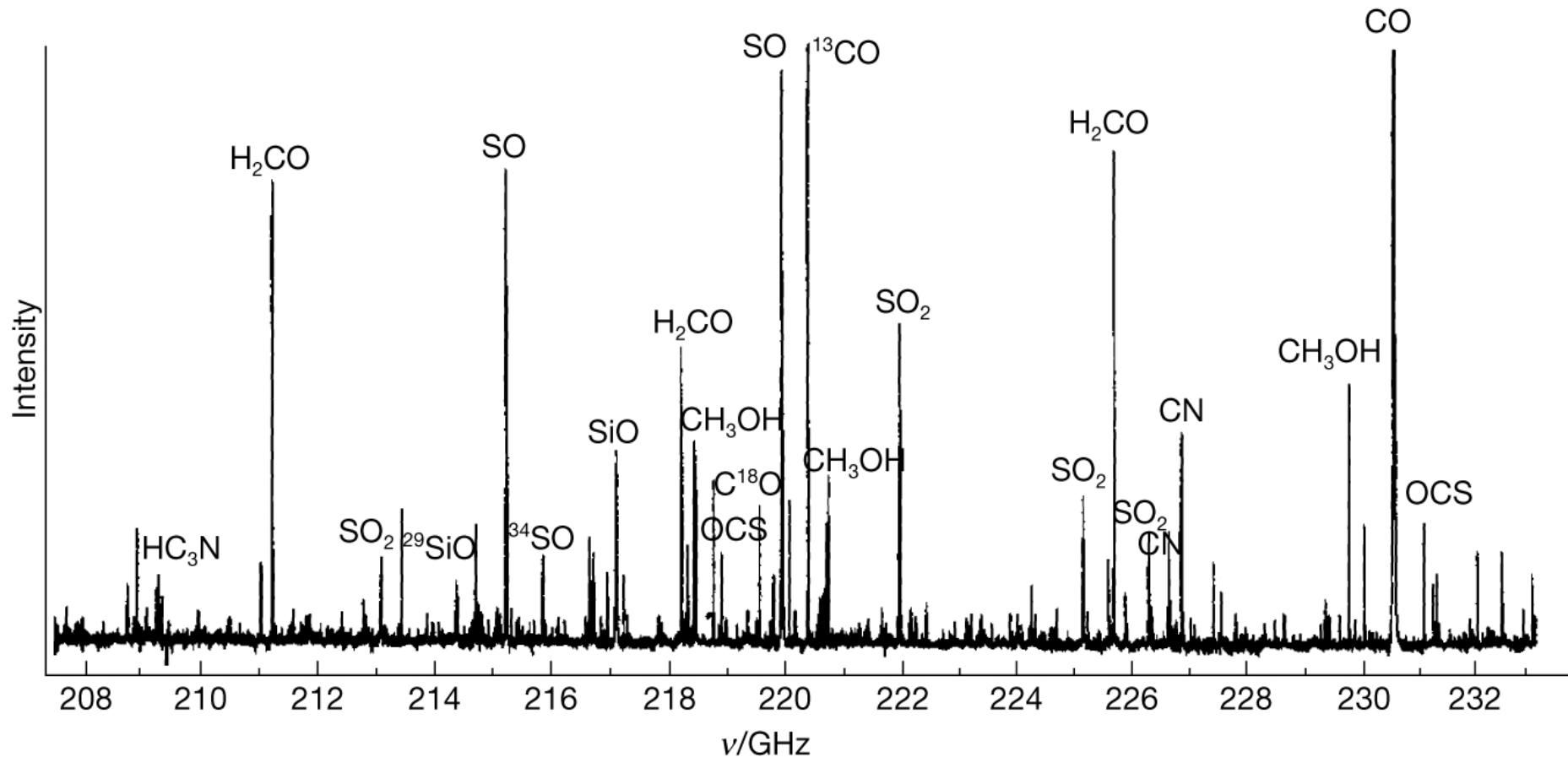
$$\nu = B(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1)$$

$$\nu = 2B(J + 1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots$$



Der Abstand zwischen zwei Linien ist konstant,  $\Delta\nu = \nu(J) - \nu(J - 1) = 2B$ .

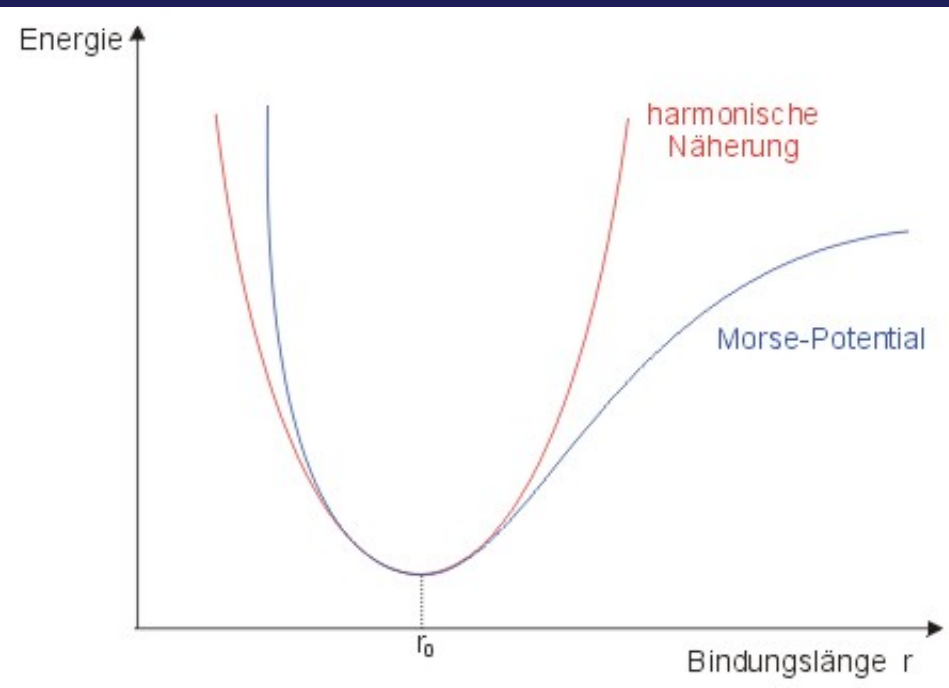
# Reine Rotationsspektren - Mikrowellen



Das Rotationsspektrum des Orionnebels mit den spektralen Fingerabdrücken zwei- und mehratomiger Moleküle in der Wolke.

(Nach G. A. Blake *et al.*, *Astrophys. J.* **315** (1987) 621.)

# Molekülschwingungen



Harmonische Näherung des Potentials:  
 $V(r) = \frac{1}{2} k r^2$

$$\text{Kraft } F = - \frac{\partial V}{\partial r} = - k r$$

$$\text{Kraft } F = m \ddot{r} \quad (\text{für eine Masse})$$

Die Bewegungsgleichung  $m \ddot{r} = - k r$  hat die Lösung

$r = a \sin \omega t$  (periodische Schwingung) mit Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Molekülschwingungen

In Molekülen schwingen die Atome gegeneinander, wobei sich der Schwerpunkt nicht verschieben darf. Im einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls A-B, mit den beiden Massen  $m_A$  und  $m_B$  bleibt die Lösung erhalten, nur muss die Masse  $m$  durch die reduzierte Masse  $\mu$  ersetzt werden:

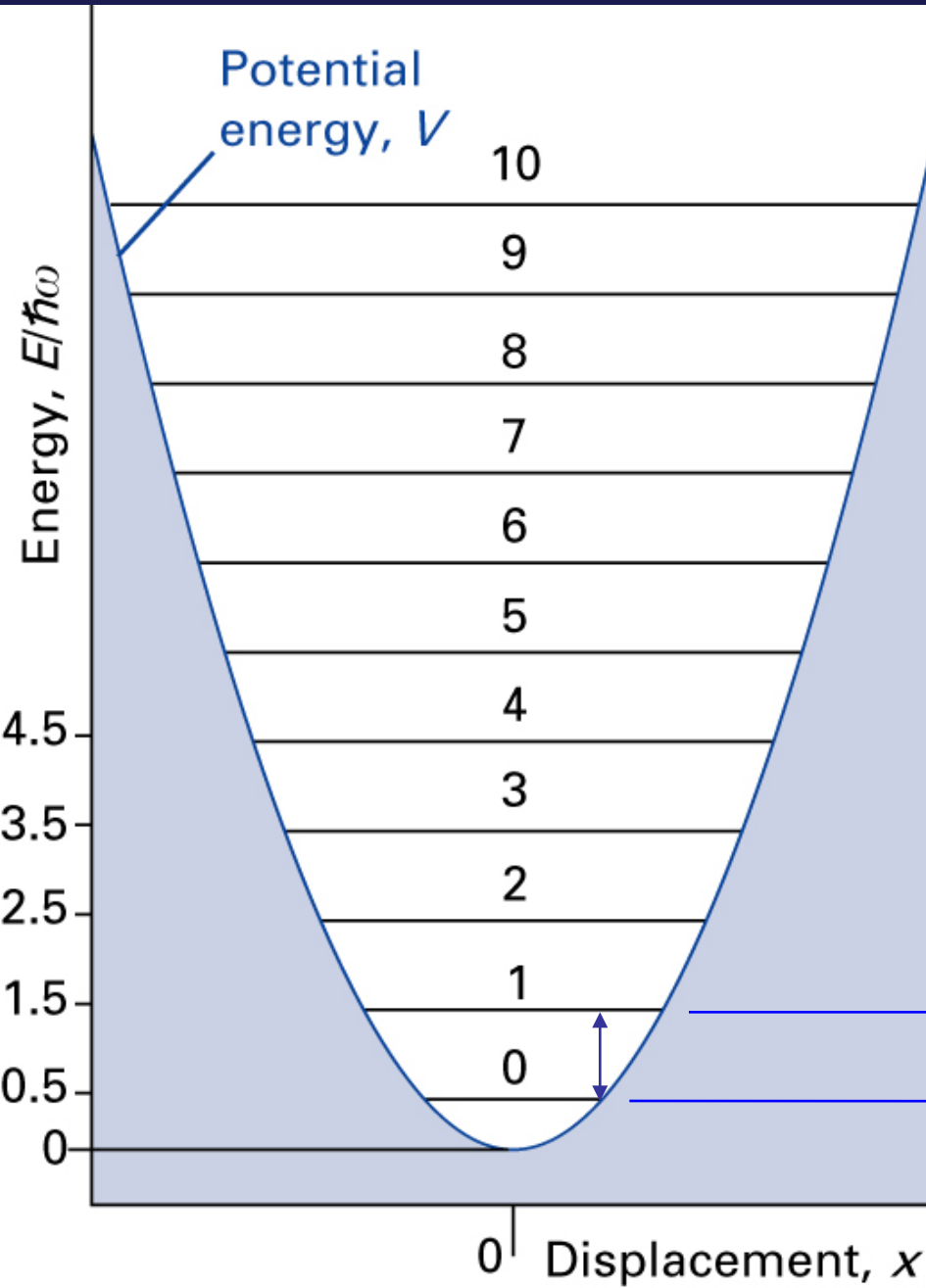
$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Quantenmechanik zeigt, dass die Energie der Schwingung durch

$$E = h\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gegeben ist.

# Molekülschwingungen



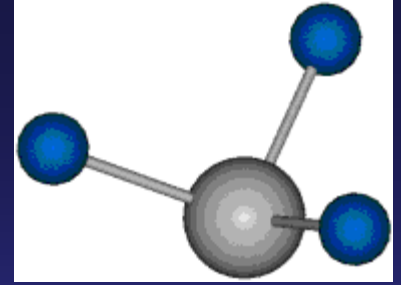
Die Quantenmechanik zeigt auch, dass die Schwingungsenergie nur ganzzahlige Vielfache von  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  sein kann und dem Molekül nur jeweils dieser Betrag als Schwingungsenergie zugeführt werden kann (für  $V(r)=-kr^2$ ).

$$E = h\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Typische X-H, X=Y, X=Z Bindungen

Bond Type	k	$\mu$	$\bar{\nu}$
O-H	7	0.94	3600
N-H	6	0.93	3300
C-H	5	0.92	3000
C-C	4.25	6.00	1100
C=C	9.6	6.00	1650
C=O	12	6.86	1725
C=C	16	6.00	2100
C=N	21	6.46	2350

# Wieviele unterschiedliche Molekülschwingungen gibt es ?



Ammoniak  $\Rightarrow N = 4, 3 \cdot N - 6 = 6$  Schwingungen

Wasser  $\Rightarrow N = 3, 3 \cdot N - 6 = 3$  Schwingungen

Kohlendioxid  $\Rightarrow N = 3, 3 \cdot N - 5 = 4$  Schwingungen

Sauerstoff  $\Rightarrow N = 2, 3 \cdot N - 5 = 1$  Schwingung

Wie diese Schwingungsmoden „aussehen“ haben wir bereits im Kapitel *Symmetrie* der PC II Vorlesung gesehen.

# Rotations-Schwingungsspektren

$$E_{\text{gesamt}} = E_v + E_r$$

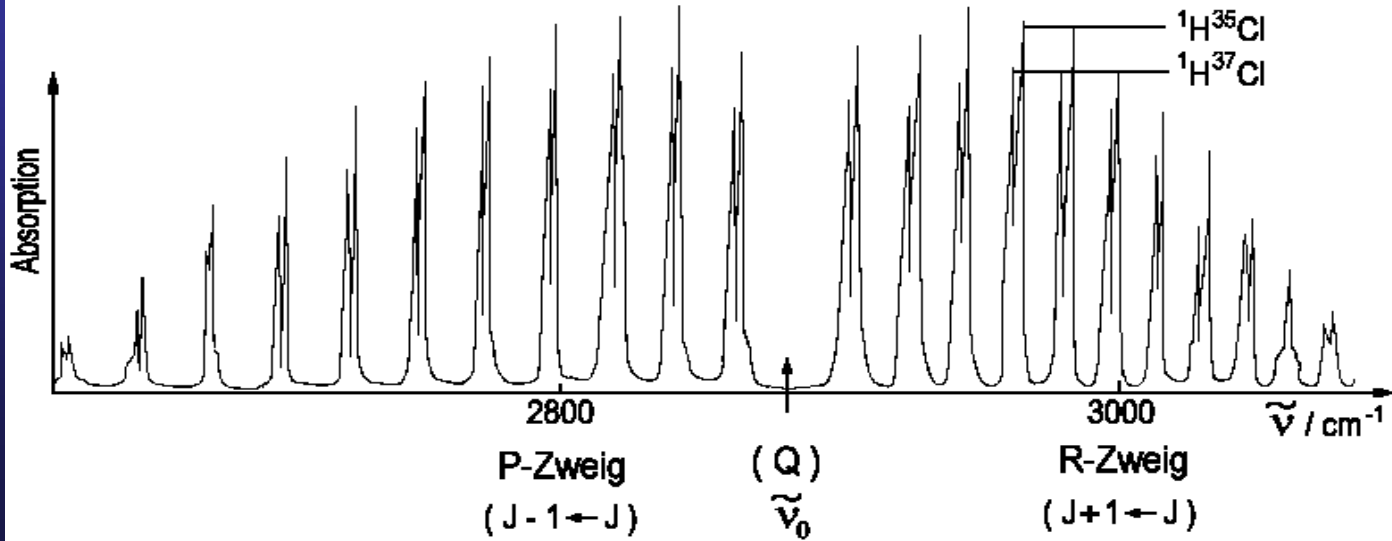
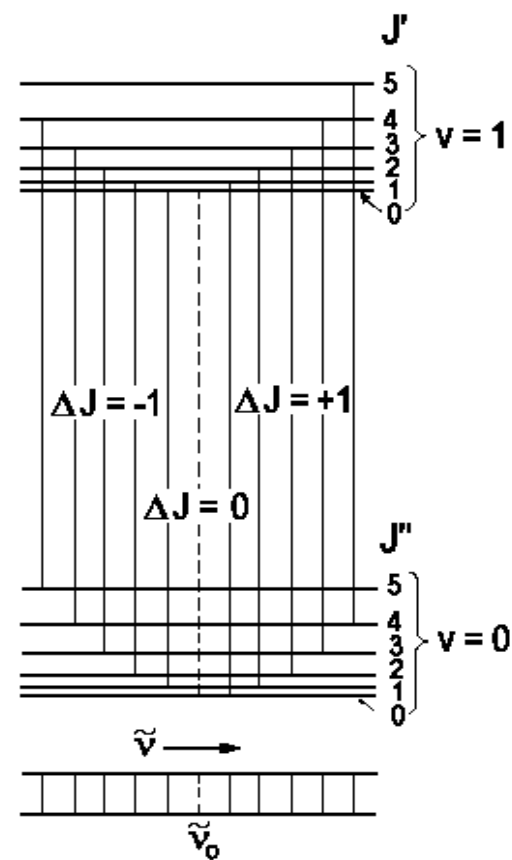
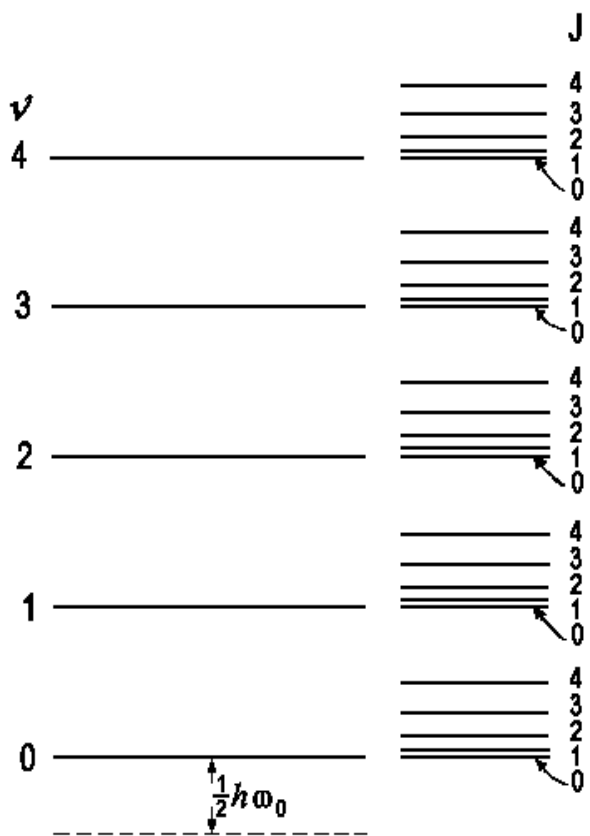
$$h\nu = (E_{v'} + E_{r'}) - (E_{v''} + E_{r''})$$

Vibrationsniveaus

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\omega_0$$

Rotationsniveaus

$$E_r = B \cdot J(J + 1)$$





# Auswahlregeln für symmetrischen Kreisel

Die Auswahlregeln für den symmetrischen Kreisel lauten für die sogenannte

## Parallelbande ( $\Delta K = 0$ )

für  $K = 0$ ,  $\Delta J = \pm 1$  (wie 2atom. Molek.)

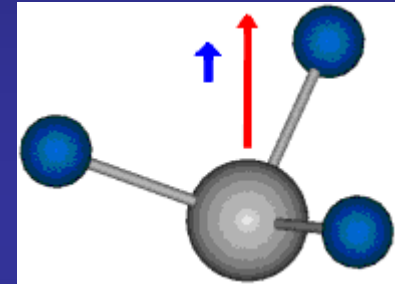
für  $K \neq 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  (wie 2atom. mit Elektr.)

## Senkrechtbande ( $\Delta K = \pm 1$ )

$\Delta J = 0, \pm 1$

# Bilanz und Fragen

- ✓ Voraussetzung für die IR-Anregung eines Schwingungsübergangs ist, dass sich das dynamische Dipolmoment während der Anregung ändert.
- o Für Wasser und Kohlendioxid kann man sich das ja noch zur Not vorstellen, aber bei einem beliebigen Molekül?  
Gibt es da überhaupt eine Chance zu sagen, welche Schwingungen mit IR-Licht angeregt werden können und welche nicht ??  
Und kann ich diese letzteren evtl. anders anregen ???



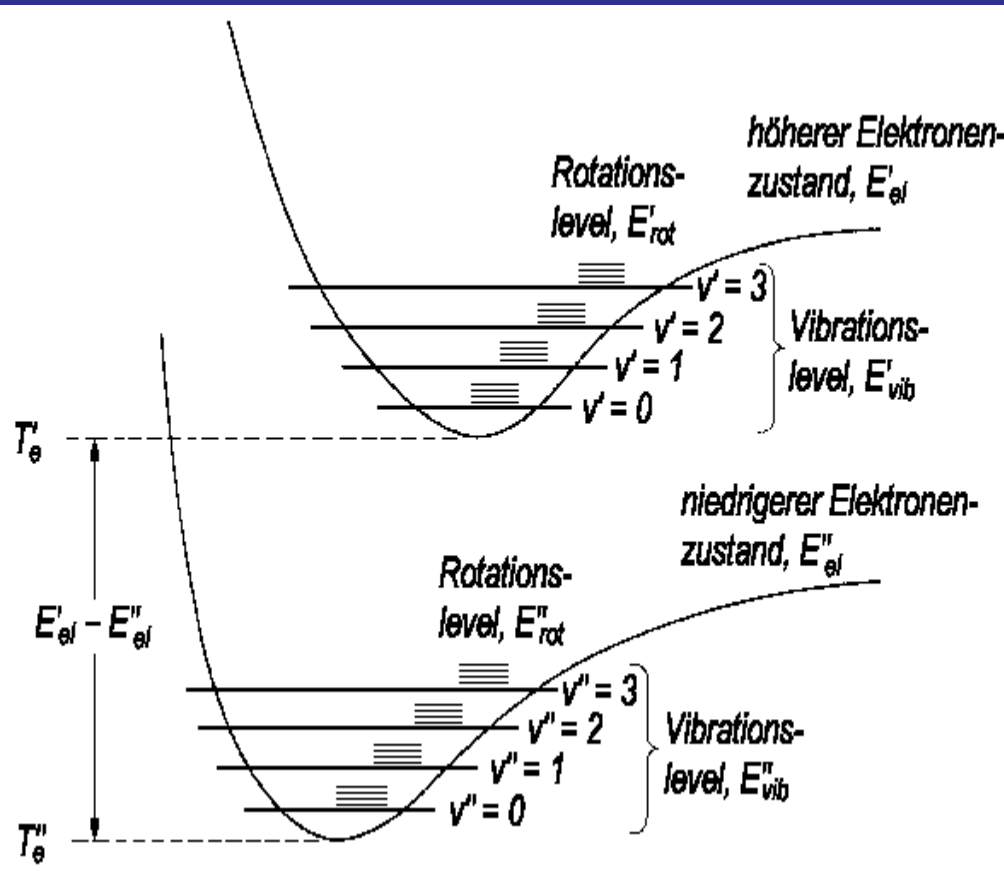
Die Antwort kennen wir aus der PC II Vorlesung:

# *Symmetrie*

# Elektronische Übergänge

Wie bei Atomen gibt es verschiedene Energiezustände aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration. Die Energiezustände sind charakterisiert durch den Spin (Singulett, Dublett, Triplett,...) und durch die Drehimpuls**komponente**  $L_z$  parallel zur Molekülachse, da diese eine ausgewählte Richtung darstellt. Die entsprechenden Eigenwerte  $\Lambda$  werden durch griechische Buchstaben gekennzeichnet:

$\Lambda$	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$	$\pm 5$	...
Term	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$	...



$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

$$E = T_e + \omega_e(v + 1/2) + BJ(J+1),$$

$$\Delta E = E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

$$\Delta E_{\text{el}} = E'_{\text{el}} - E''_{\text{el}} = T'_e - T''_e$$

$$\Delta E_{\text{vib}} = \omega'_e(v' + 1/2) - \omega''_e(v'' + 1/2)$$

$$\Delta E_{\text{rot}} = B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$$

# Auswahlregeln

Welche Übergänge möglich sind, wird über die Auswahlregeln festgelegt.

	<b>erlaubt</b> $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ and $\Delta S = 0$	<b>verboten</b>
Beispiel	$^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$	$^3\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ , da $\Delta S = 1$
	$^1\Pi \leftarrow ^1\Pi$	$^1\Pi \leftarrow ^1\Phi$ , da $\Delta\Lambda = -2$
	$^3\Delta \leftarrow ^3\Delta$	$^3\Delta \leftarrow ^1\Sigma$ , da $\Delta S = 1$ und $\Delta\Lambda = 2$

$$\Delta J = J' - J''$$

$$= +1 \text{ R-Zweig}$$

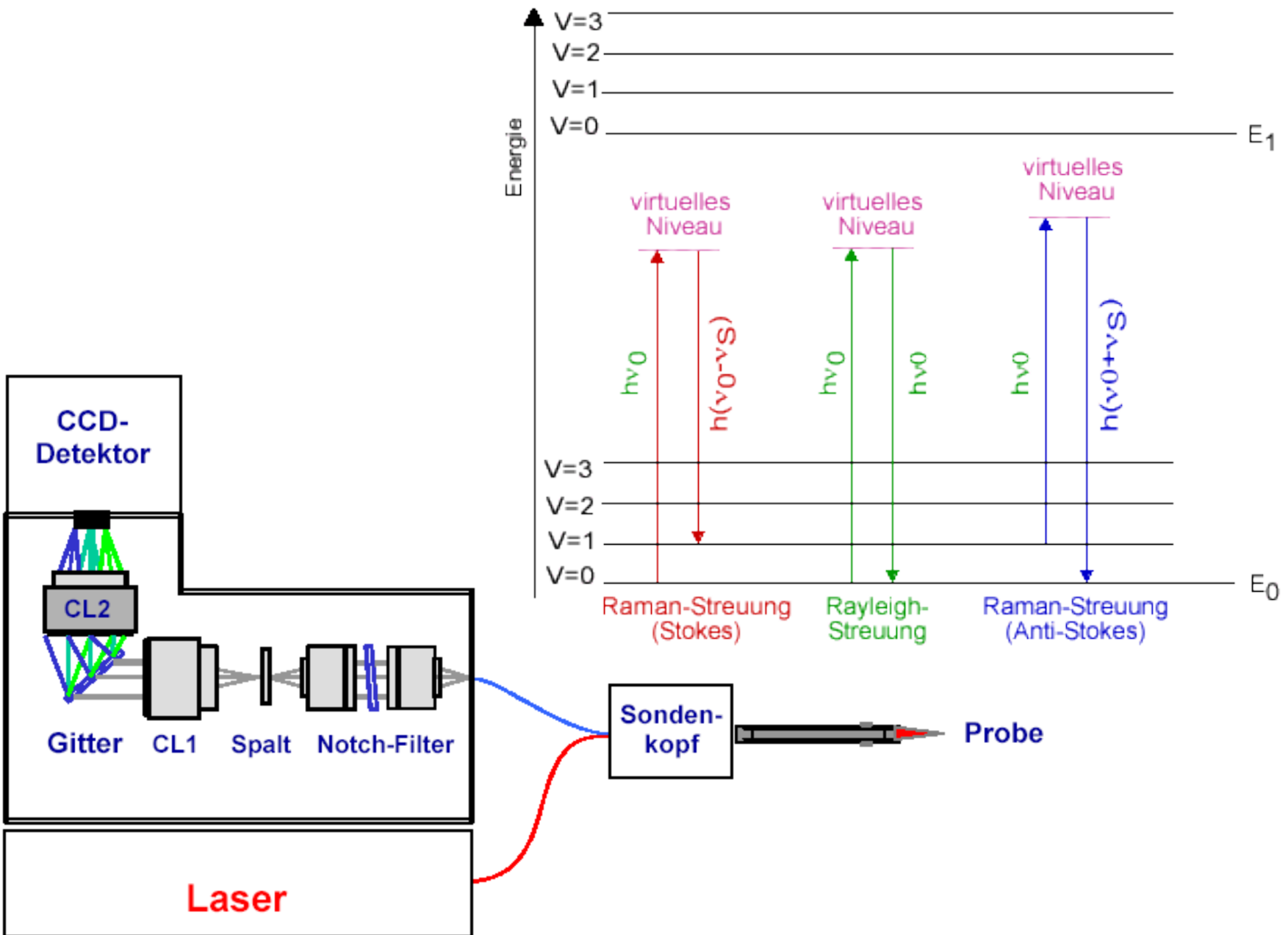
$$= 0 \text{ Q-Zweig}$$

$$= -1 \text{ P-Zweig}$$

Für die Rotation gilt Drehimpuls erhaltung:	<b>erlaubt</b> $\Delta J = 0, \pm 1$	<b>aber</b> $J'' = 0 \leftrightarrow J' = 0$ <b>verboten</b>
---	---	--

(nicht  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  und nicht  $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ )

# Raman-Spektroskopie



# Chandrasekhara Venkata Raman



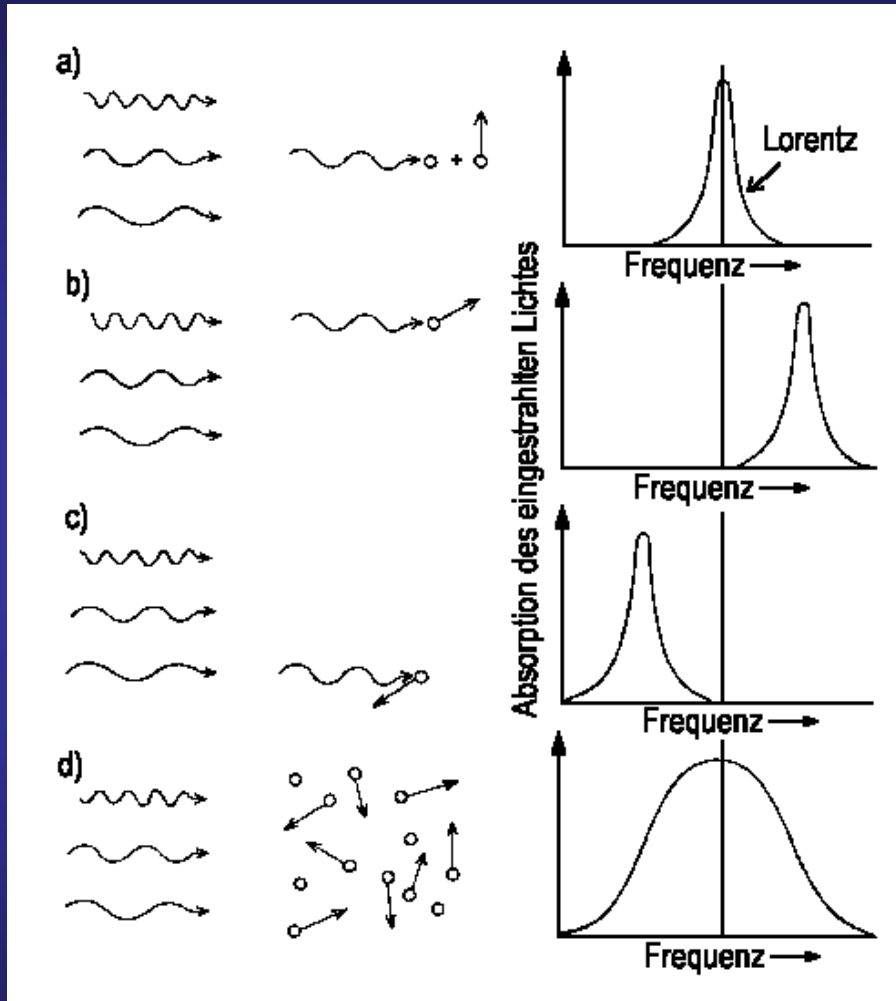
## Chandrasekhara Venkata Raman

\* 7. Nov. 1888 in Trichinopoly (Indien)

+ 21. Nov. 1970 Karnataka (Indien)

1930 Nobelpreis für Physik

# Lorentz- und Dopplerprofil



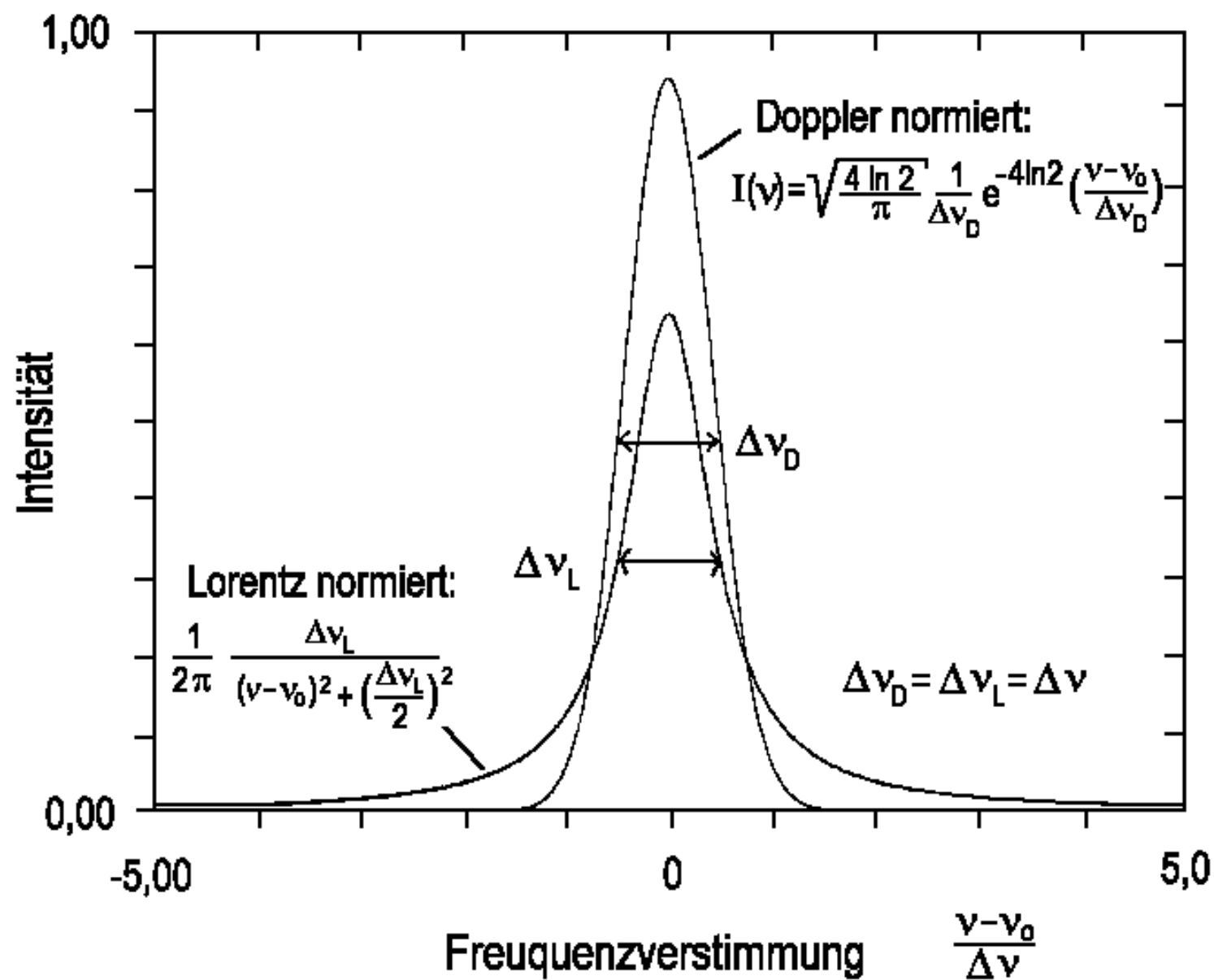
Lorentzprofil

$$L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_L/2)^2}$$

$$\nu_D = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right)$$

$$I = I_0 \left(\frac{4 \ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\Delta\nu_D} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\nu_0 - \nu_D}{\Delta\nu_D}\right)^2}$$

$$\Delta\nu_D = 2 \nu_0 / c \left(2 \ln 2 \frac{kT}{m}\right)^{1/2}$$



Vergleich der Linienformen von einem Lorentz- und einem Gaußprofil (Doppler) gleicher Breite. Die Fläche unter beiden Profilen ist auf 1 normiert.



**Ende Kapitel 6**

# Energieumrechnungen

Die IR-Spektroskopie (mittleres Infrarot) von Schwingungen umfasst die Spektralbereiche der elektromagnetischen Strahlung

400 ... 4000  $\text{cm}^{-1}$

Wellenzahlen

25 ... 2,5  $\mu\text{m}$

Mikrometer

12 ... 120 THz

Terahertz

50 ... 500 meV

Millielektronenvolt

Alle diese Angaben sind äquivalent und durch folgende Umrechnungen miteinander verknüpft:

$$\lambda [\mu\text{m}] = 10000 / \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$$

$$\lambda = c/\nu \quad \nu = c/\lambda$$

$$\nu [\text{Hz}] = 3 \cdot 10^{10} \cdot \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

$$E [\text{eV}] = 1/8065,5 \cdot \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$$

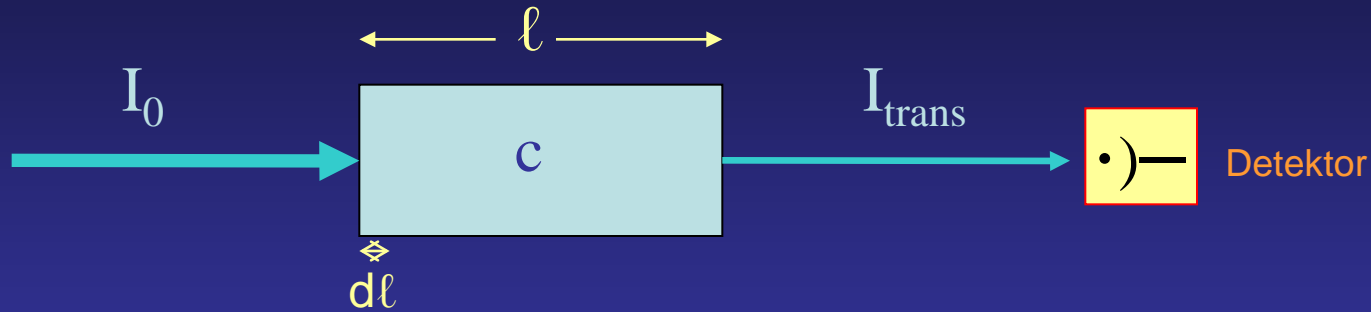
$$E = h \nu \quad (E = e U)$$

h : PLANCKsches Wirkungsquantum

e : Elementarladung

U : Spannung [Volt]; hier 1V

# Absorption: Lambert-Beersches Gesetz

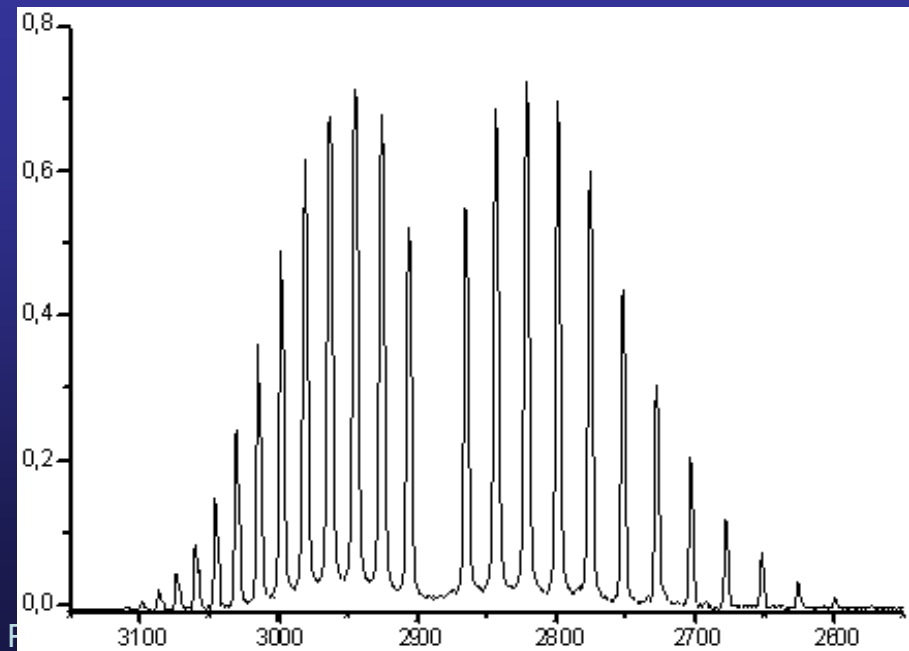


$$I(\nu) = I_0(\nu) 10^{-\epsilon c \ell}$$

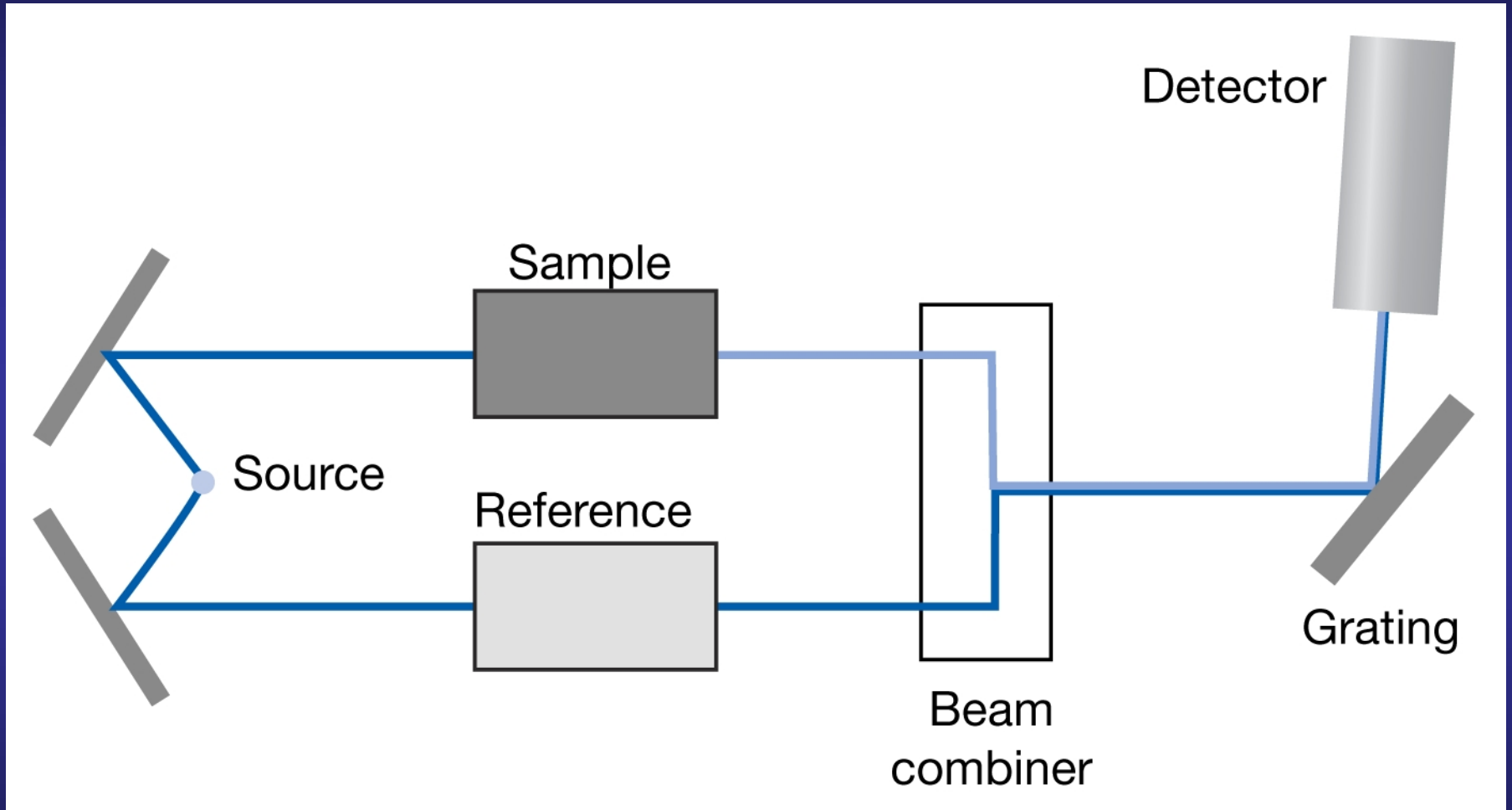
$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\sigma(\nu) N(\nu) \ell}$$

$$\epsilon c \ell = \log(I_0/I) \quad := \text{optische Dichte}$$

$$\sigma(\nu) N(\nu) \ell = \ln(I_0/I) \quad := \text{Absorbanz}$$



# Absorptionsspektrometer



# FTIR-Spektroskopie (Interferenz)

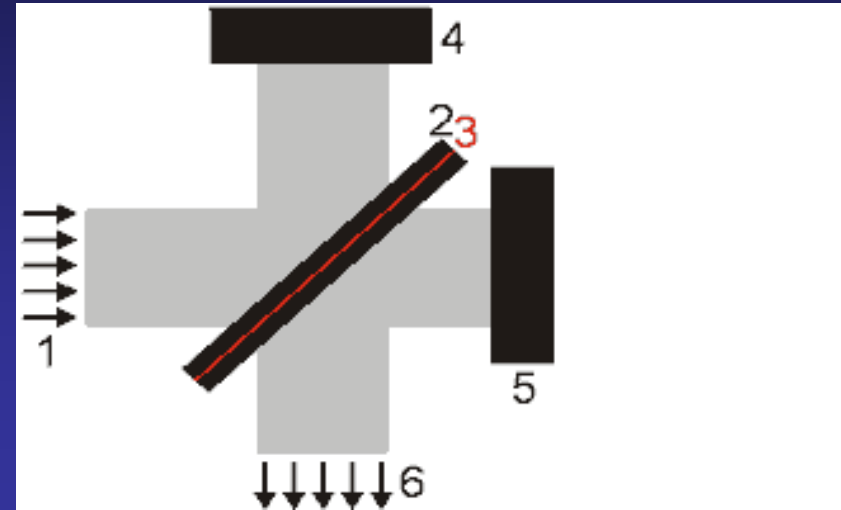
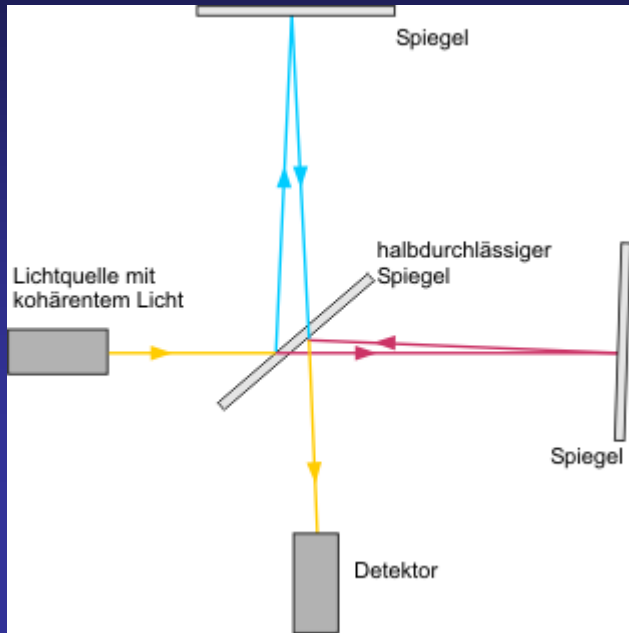
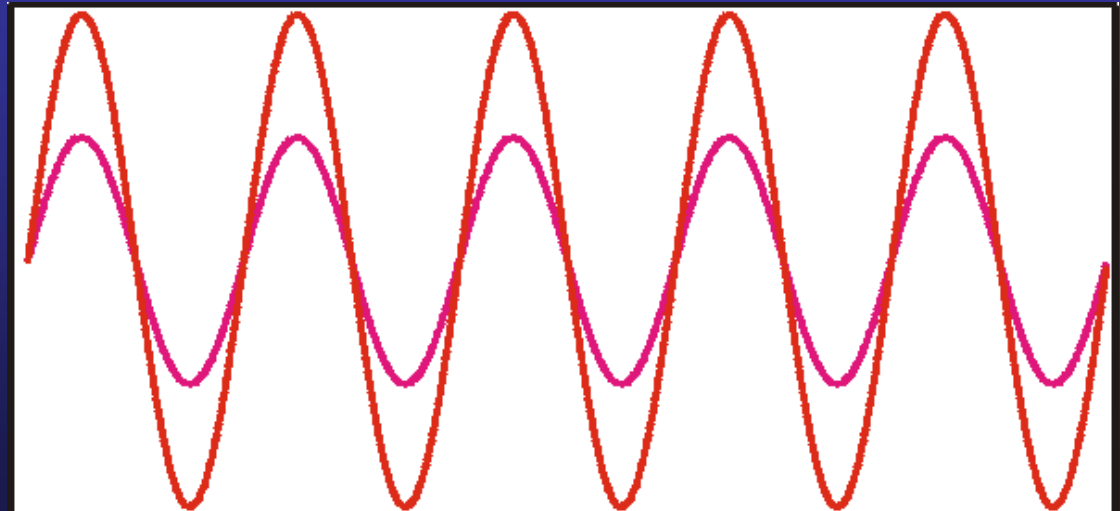


Abb. rechts:  
beide Wellen (grau und lila)  
interferieren (überlagern sich) zu  
einer resultierenden Welle (rot)

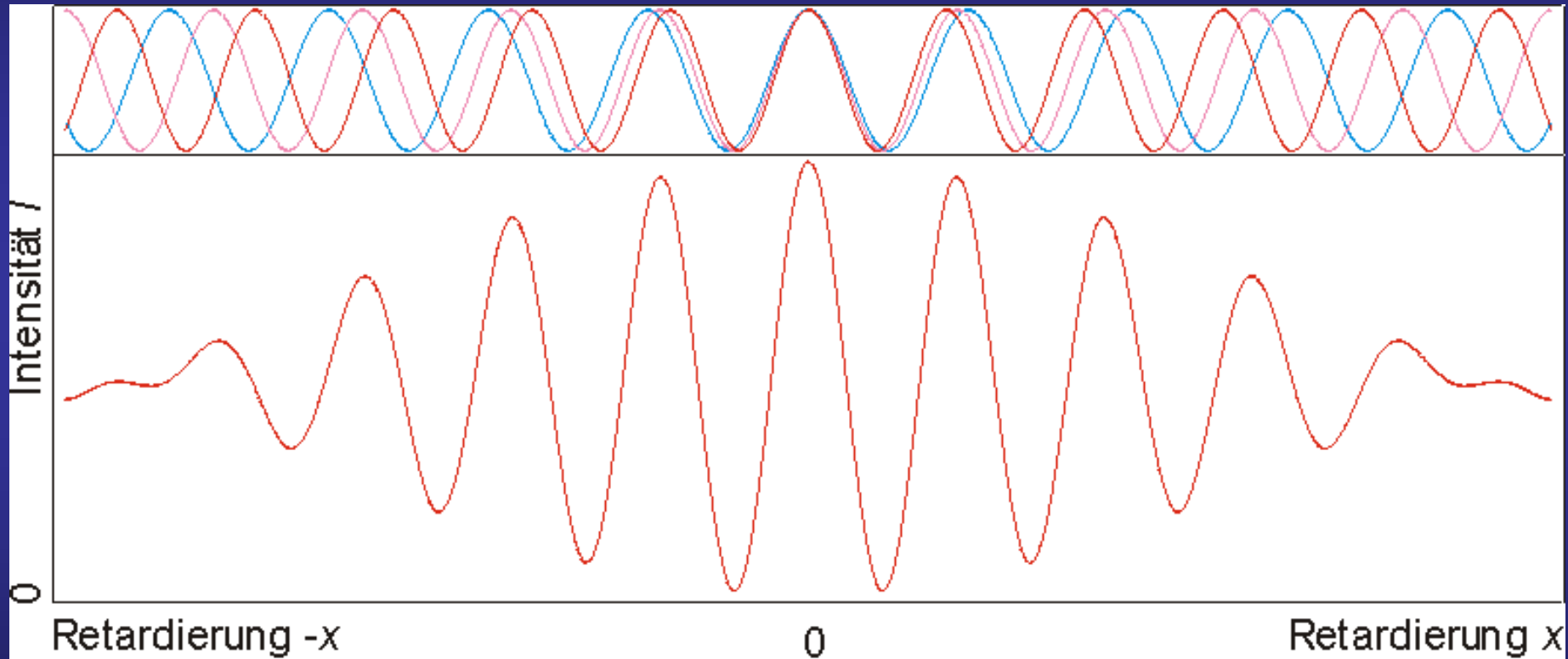
[Bemerkung: die graue sieht man nur als Animation]

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$



# FTIR-Spektroskopie (Interferenz)

Da Spektrometer Licht vieler Wellenlängen verarbeiten, entsteht die Interferenz für **jede** Wellenlänge. Entsprechend überlagern sich die Interferenz-Intensitäten der einzelnen Wellenlängen zusätzlich.

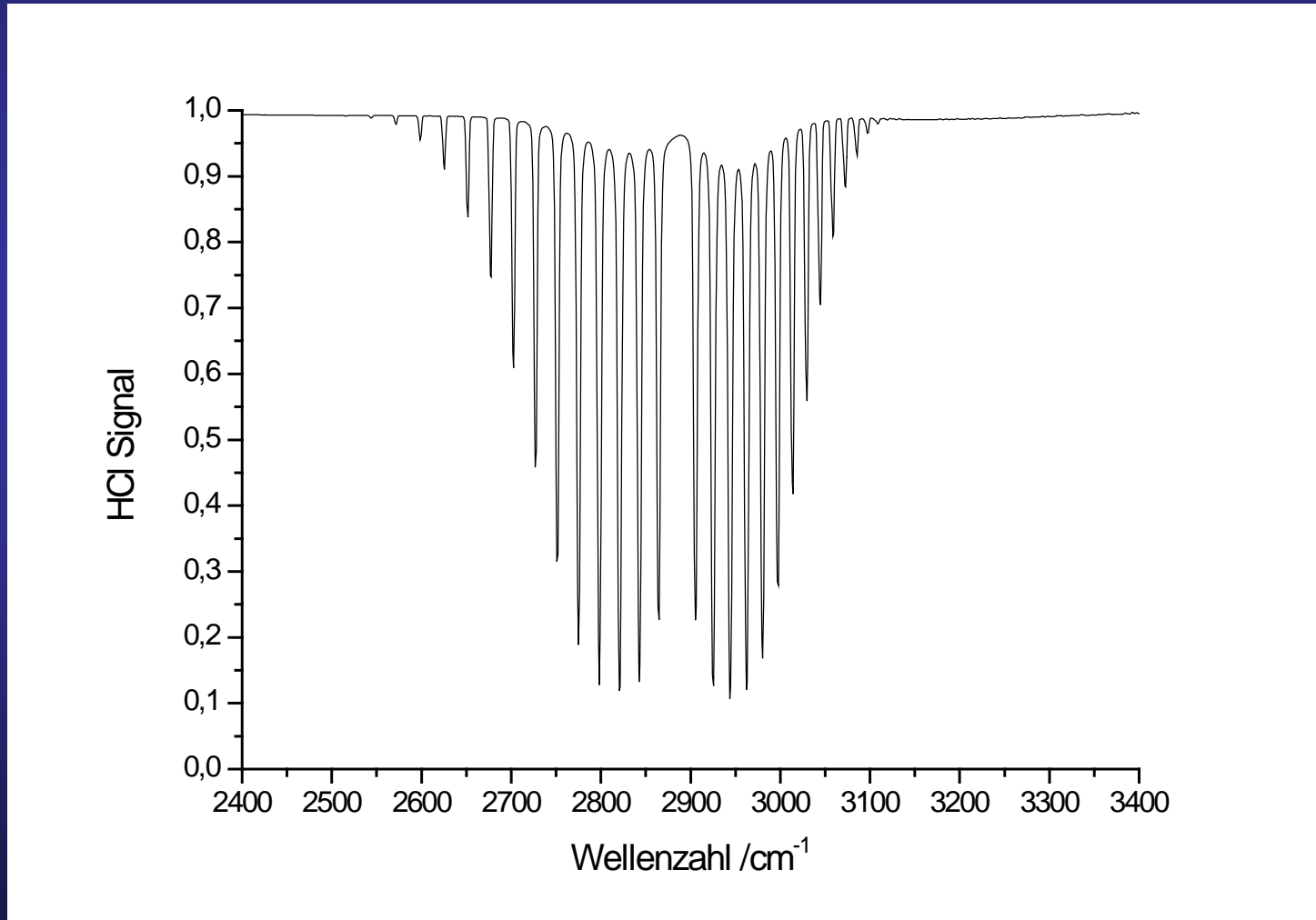


Überlagert man alle Wellenlängen (Kontinuum) des an der Messung beteiligten Lichts, so ergibt sich die vom Detektor erfasste Intensität; als Integral über die Bandbreite B der Anordnung:

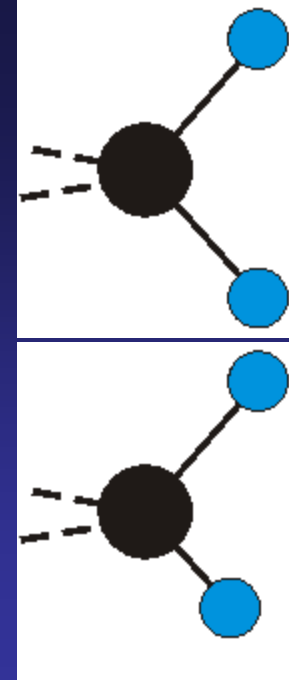
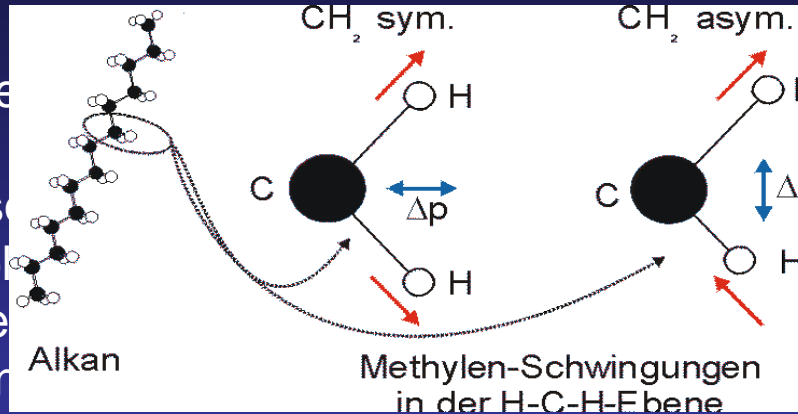
$$I(x) = \int_B I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$$

# FTIR-Spektroskopie

Nach der Fouriertransformation erhält man die Einstrahlspektren und nach Korrektur über das Referenzspektrum (rot), welches durch die Meßzelle, Detektor, Lichtquelle oder andere Gase beeinflusst ist, das eigentliche Spektrum.



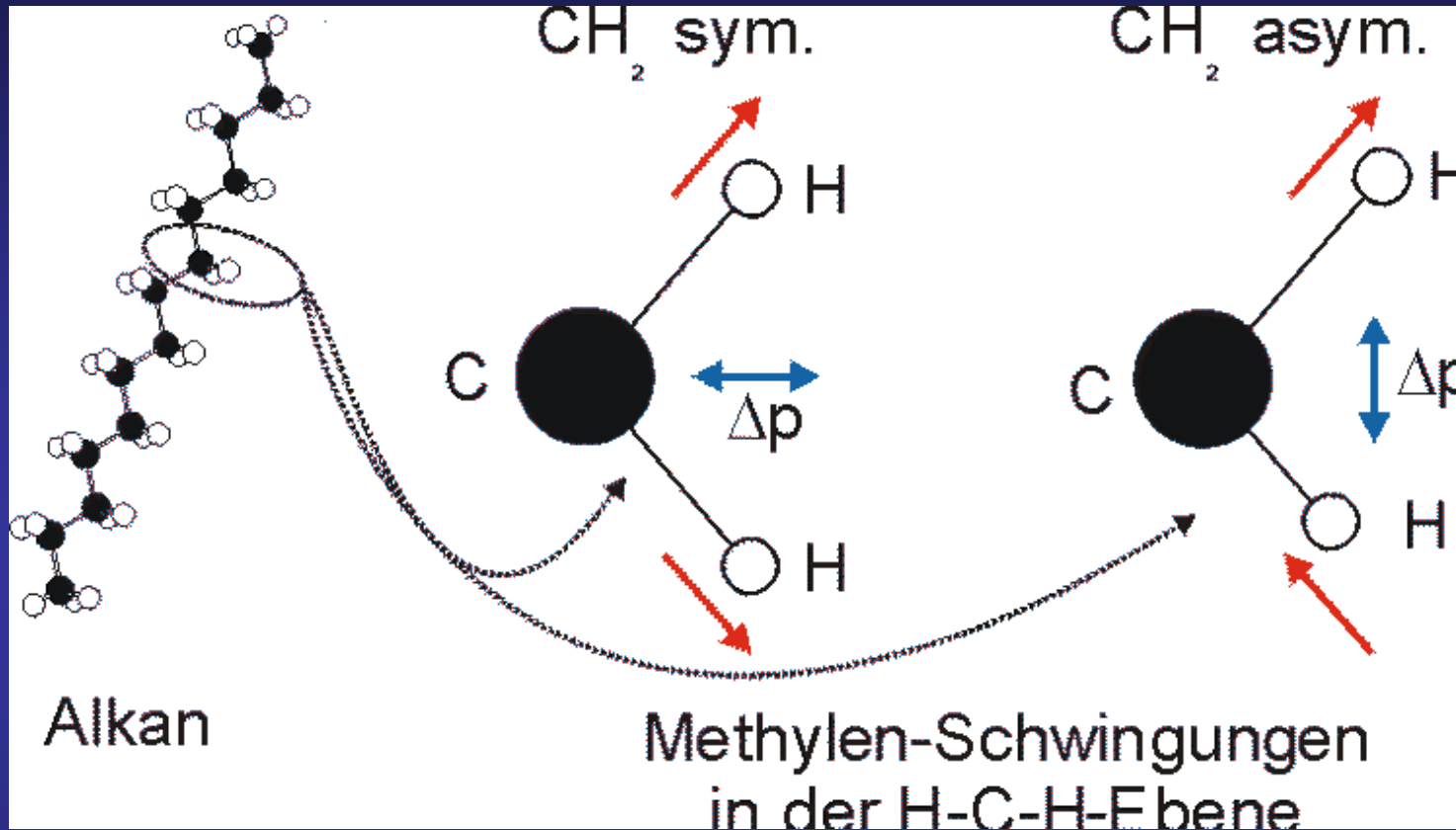
# Gruppenfrequenzen



- Schwingungen bei einem Molekül als Ganzes. In guter Näherung ist die Bewegung eines Moleküls als Ganzes zu beschreiben. In guter Näherung bewegt sich das Kohlenstoffatom als Ganzes. Eigentlich bewegen sich die Methylen-Gruppen, das C bewegt sich auch ein wenig. Eigentlich sind die H-Atome leichter, als das C-Atom, bewegt sich das C-Atom viel weniger. Es befindet sich *annähernd* in Ruhe.
- Schwere Atome schwingen schwächer und langsamer als leichte. Die Frequenz der Schwingungen in z.B. einer Alkankette lassen sich so in verschiedene Bereiche unterteilen: Die H-Atome der einzelnen Methylengruppe schwingen viel schneller, als die Methylengruppen gegeneinander (Deformationsschwingungen im C-C-C Winkel). Man kann diese verschiedene Schwingungen näherungsweise einzeln betrachten. Die Abstraktion auf einzelne Molekülgruppen führt zum Konzept der Gruppenfrequenzen.
- Vielen funktionelle Gruppen besitzen charakteristische Absorptionsfrequenzen. Diese sind nur wenig von ihrer chemischen Umgebung im Molekül abhängig. Sie verschieben sich in deren Abhängigkeit um einen geringen Wert (Shift). So liegt z.B. die Absorption der C=O Doppelbindung einer Carbonylgruppe (-COOH) bei  $1705\text{ cm}^{-1}$ , wobei sie aber je nach Umgebung im Bereich  $1680\text{...}1760\text{ cm}^{-1}$  liegen kann.

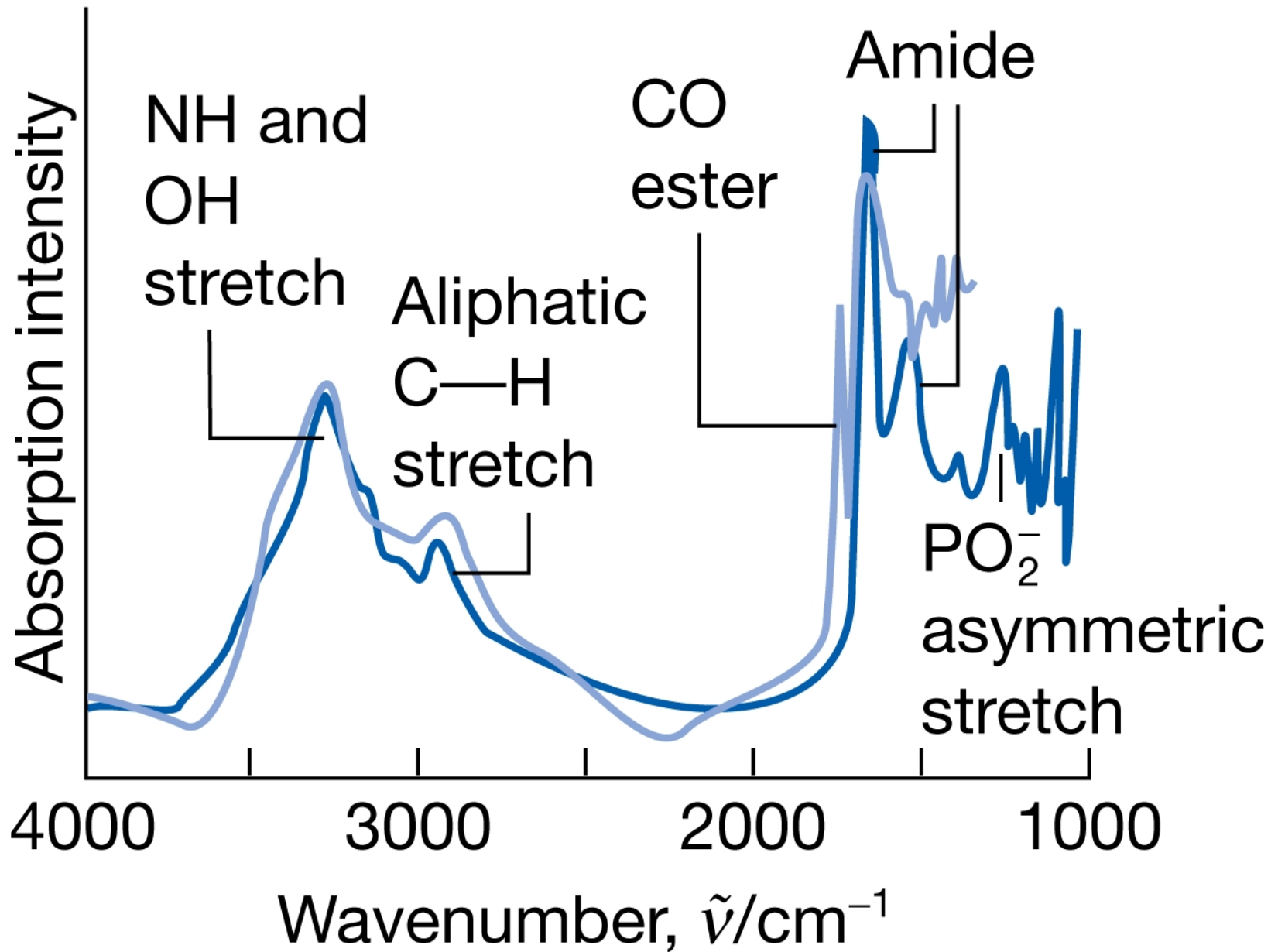


# Gruppenfrequenzen



Innerhalb der einzelnen Schwingungsgruppen lassen sich die einzelnen Absorptionsbanden bestimmten Schwingungsübergängen zuordnen.

In einem Alkan gibt es die Methylengruppen, die z.B. symmetrische und asymmetrische Streckerschwingungen beschreiben.



Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Banden- stärke- form	Schwingungstyp	Verbindungsklasse
ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit			
3600-3200	b	$\nu(\text{OH})$	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	$\nu(\text{NH})$	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	$\nu(\text{OH})$	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	$\nu(\text{=C-H})$	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	$\nu(\text{-C-H})$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	$\nu(\text{CH}_3)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	$\nu(\text{CH}_2)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	$\nu(\text{-S-H})$	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	$\nu(\text{-C}\equiv\text{X})$	Acetylene (X=C), Nitrile (X=N)
2270-2000	s	$\nu(\text{-X=C=Y})$	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	$\nu(\text{-C=O})$	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	$\nu(\text{-C=C})$	Olefine
1650-1620	s	$\delta(\text{-NH}_2)$	primäre Säureamide (Amidbande)
1650-1550	m	$\delta(\text{-N-H})$	primäre und sekundäre Amine
1610-1590	m	$\nu(\text{-C=C})$	Ringschwingung der Aromaten

$\nu$  Streckschwingung einer X-H-Bindung

$\delta$  Deformationsschwingung einer X-H-Bindung

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Banden- stärke -form	Schwingungstyp	Verbindungs- klasse
ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit			
1610-1590	m	$\nu(-C=C)$	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	$\nu(-NO_2)$	Nitroverbindungen
1500-1480	m	$\nu(-C=C)$	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	$\delta(-C-H)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	$\nu(-C=C)$	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	$\nu(-SO_2)$	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	$\delta(-CH_3)$	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1360-1030	m-s	$\delta(C-N)$	Amide, Amine
1350-1240	s	$\nu(NO_2)$	Nitroverbindungen
1300-1020	ss-s	$\nu(-C-O-C)$	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1200-1145	m-s	$\nu(-SO_2)$	Sulfonylverbindungen
1070-1030	s	$\nu(-S=O)$	Sulfoxide
970-960	s	$\delta(=C-H)$	Olefine
840-750	s	$\delta(=C-H)_{o.o.p.}$	Substituierte Benzole
800-500	m-w	$\nu(-C-Hal)$	Halogenverbindungen
800-600	m-w	$\nu(-C-S)$	Thiole, Thioether

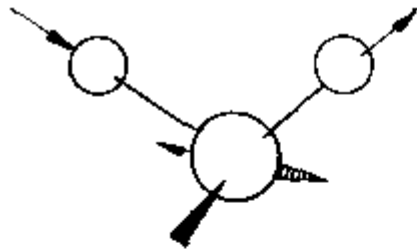
$\nu$  Streckschwingung einer X-H-Bindung

$\delta$  Deformationsschwingung einer X-H-Bindung

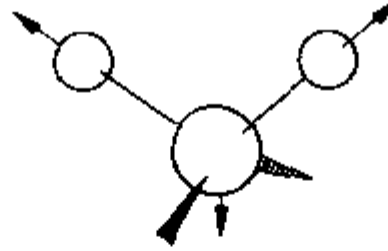
## Symbol      Bezeichnung der Schwingungsform

$\alpha, \beta$	i. p. Deformationsschwingung, allgemein	in plane
$\Gamma$	o. o. p. Deformationsschwingung von Gerüstatomen	out of plane
$\gamma$	o. o. p. Deformationsschwingung	
$\Delta$	i. p. Deformationsschwingung von Gerüstatomen	
$\delta$	i. p. Deformationsschwingung einer X-H-Bindung	
$\delta_s$	symmetrische Deformationsschwingung (bending)	
$\delta_{as}$	asymmetrische Deformationsschwingung (bending)	
$\delta'$	Deformationsschwingung (twisting, rocking)	
$\kappa$	o. o. p. wagging Schwingung einer $XH_2$ -Gruppe ( $X^1 C$ )	
$r$	rocking Schwingung	
$r_\beta$	i. p. rocking Schwingung	
$r_\gamma$	o. o. p. rocking Schwingung	
$\rho$	i. p. rocking Schwingung einer $XH_2$ -Gruppe ( $X^1 C$ )	
$\nu$	Streckschwingung einer X-H-Bindung	
$\nu_s$	symmetrische Streckschwingung	
$\nu_{as}$	asymmetrische Streckschwingung	
$\nu_\beta$	i. p. Streckschwingung	
$\nu_\gamma$	o. o. p. Streckschwingung	
$t$	twisting Schwingung	
$\tau$	Torsion, twisting Schwingung einer $XH_2$ -Gruppe ( $X^1 C$ )	
$\Phi$	o. o. p. Ring-Deformationsschwingung	
$\omega$	wagging Schwingung	
$\omega$	Streckschwingung von Gerüstatomen ohne H-Bindung	

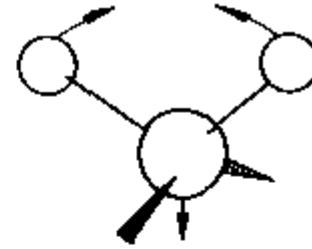
# Schwingungen CH<sub>2</sub>-Gruppe, CH<sub>4</sub>



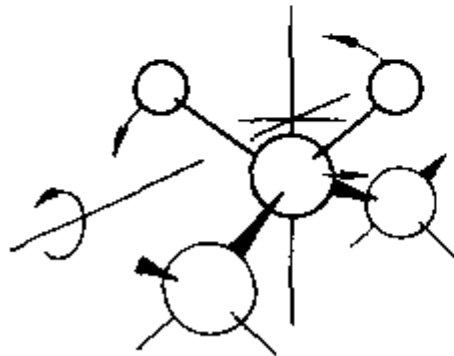
a)  $\nu_{as}$  2930 cm<sup>-1</sup>



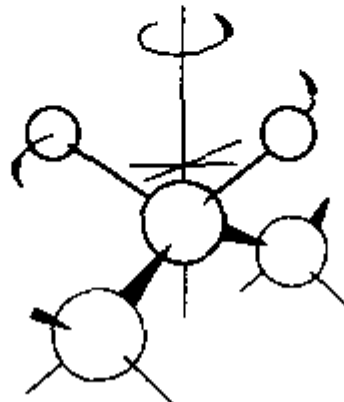
b)  $\nu_s$  2850 cm<sup>-1</sup>



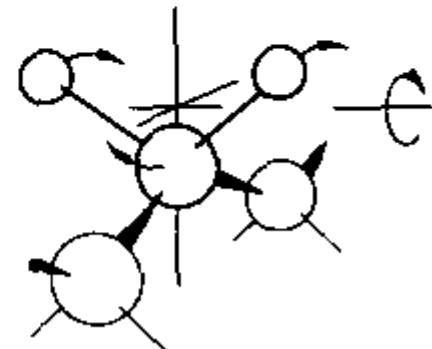
c)  $\delta_s$  1470 cm<sup>-1</sup>



$\rho$  rocking: 720 cm<sup>-1</sup>



t twisting:  $\approx$  1300 cm<sup>-1</sup>



$\omega$  wagging: 1305 cm<sup>-1</sup>

# 3 N – 5 oder Was schwingt noch?

Wasser hat als dreiatomiges nichtlineares Molekül  
3 Schwingungsmoden

CO<sub>2</sub> soll 4 haben, aber welche?

- Ok: 1. symmetrische Streckschwingung
- 2. asymmetrische Streckschwingung
- 3. Biegeschwingung
- 4. Eine weitere Biegeschwingung:  
nach „oben“ und „unten“ +  
nach „vorne“ und „hinten“

Diese beiden Schwingungen sind energetisch nicht zu unterscheiden,  
man spricht in diesem Fall von einer zweifach entarteten Schwingung.