

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_{el} , der vibronischen E_{vib} , und der rotatorischen Energie E_{rot} des Moleküls:

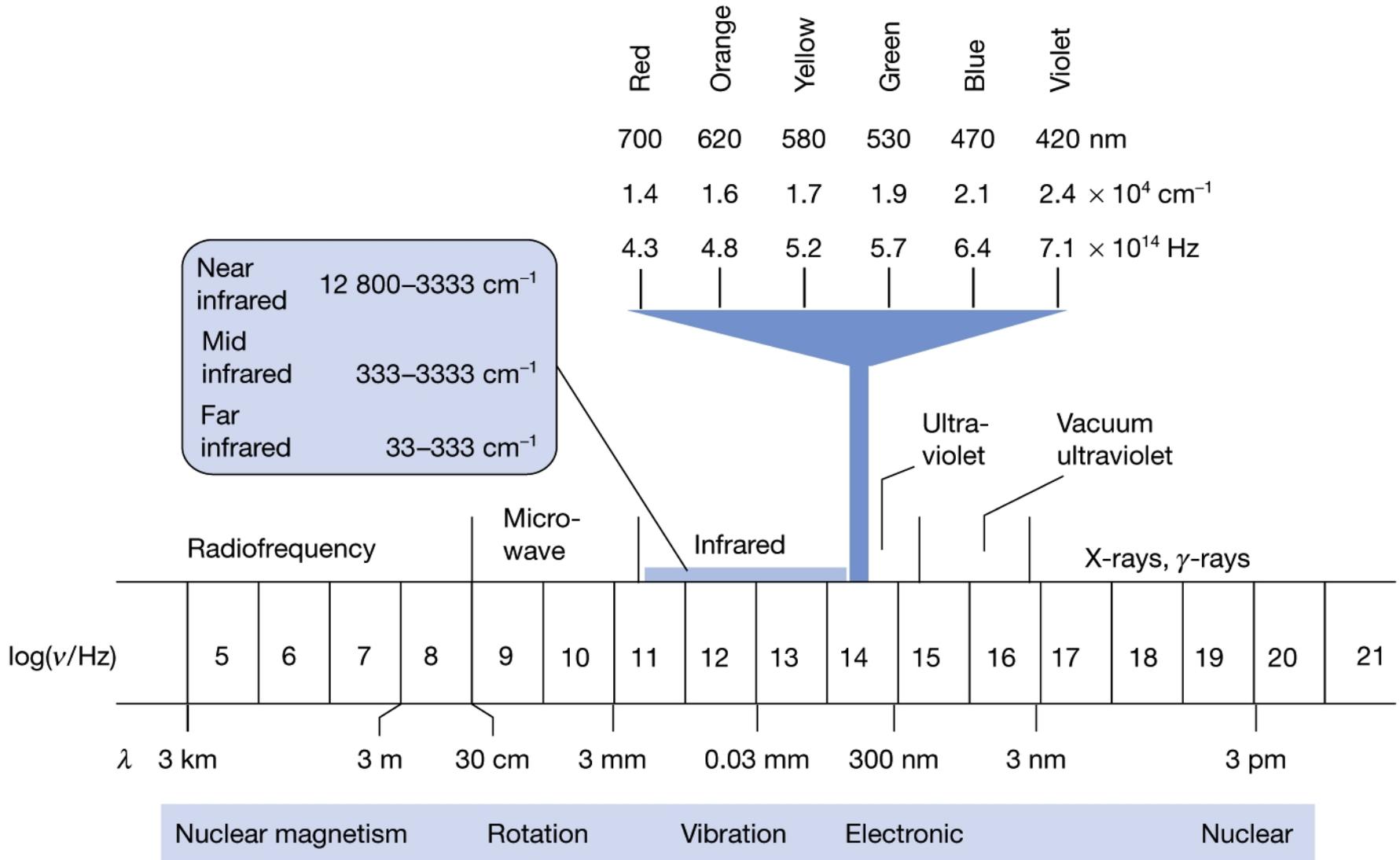
$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}$$

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":

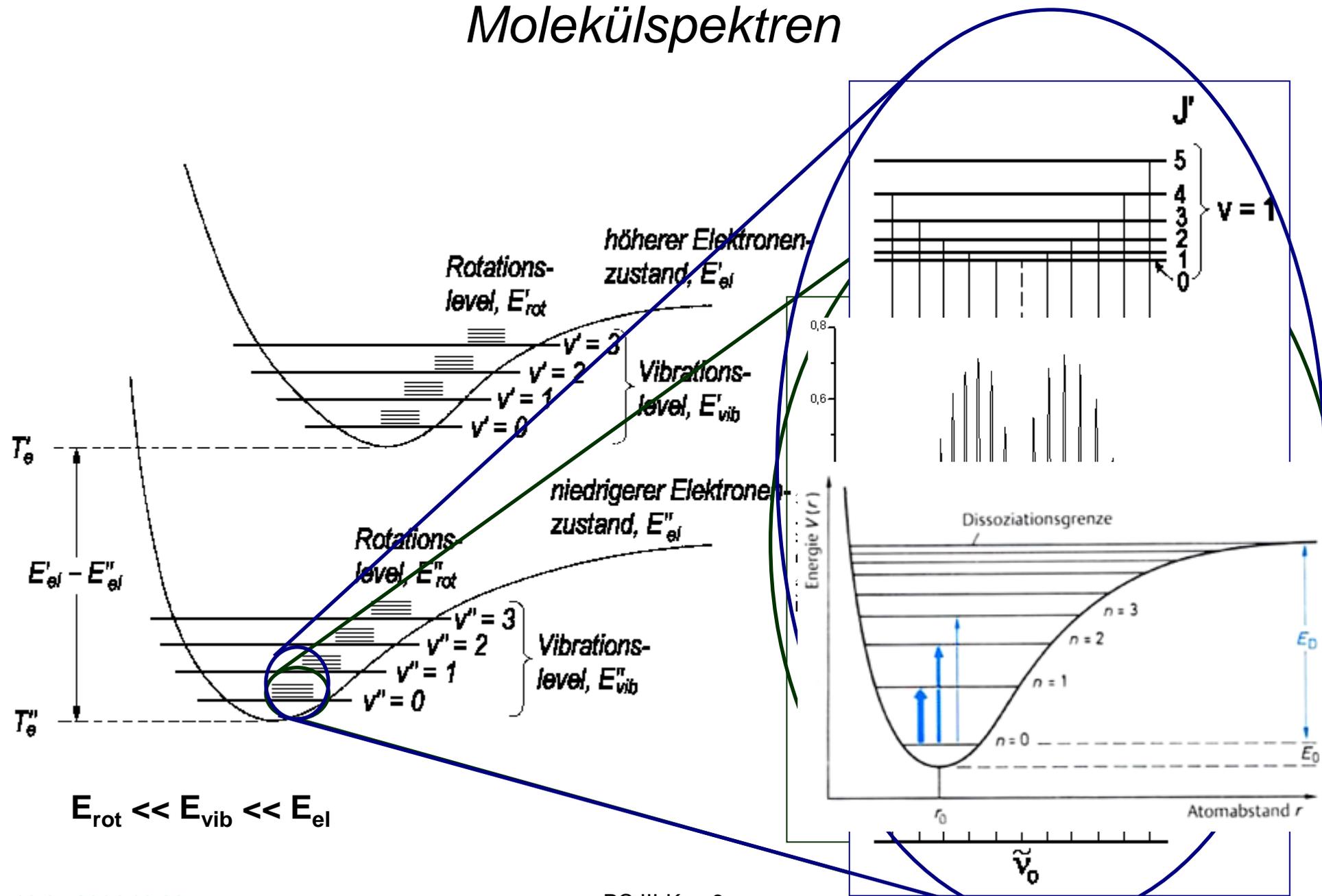
$$h\nu_{\text{rot}} \ll h\nu_{\text{vib}} \ll h\nu_{\text{el}}$$

- ν_{rot} Übergänge zwischen benachbarten Rotationsniveaus im fernen IR oder Mikrowellen (wenige cm^{-1})
- ν_{vib} Vibrationsübergänge im IR (um 1000 cm^{-1})
- ν_{el} elektronische Übergänge im sichtbaren / UV

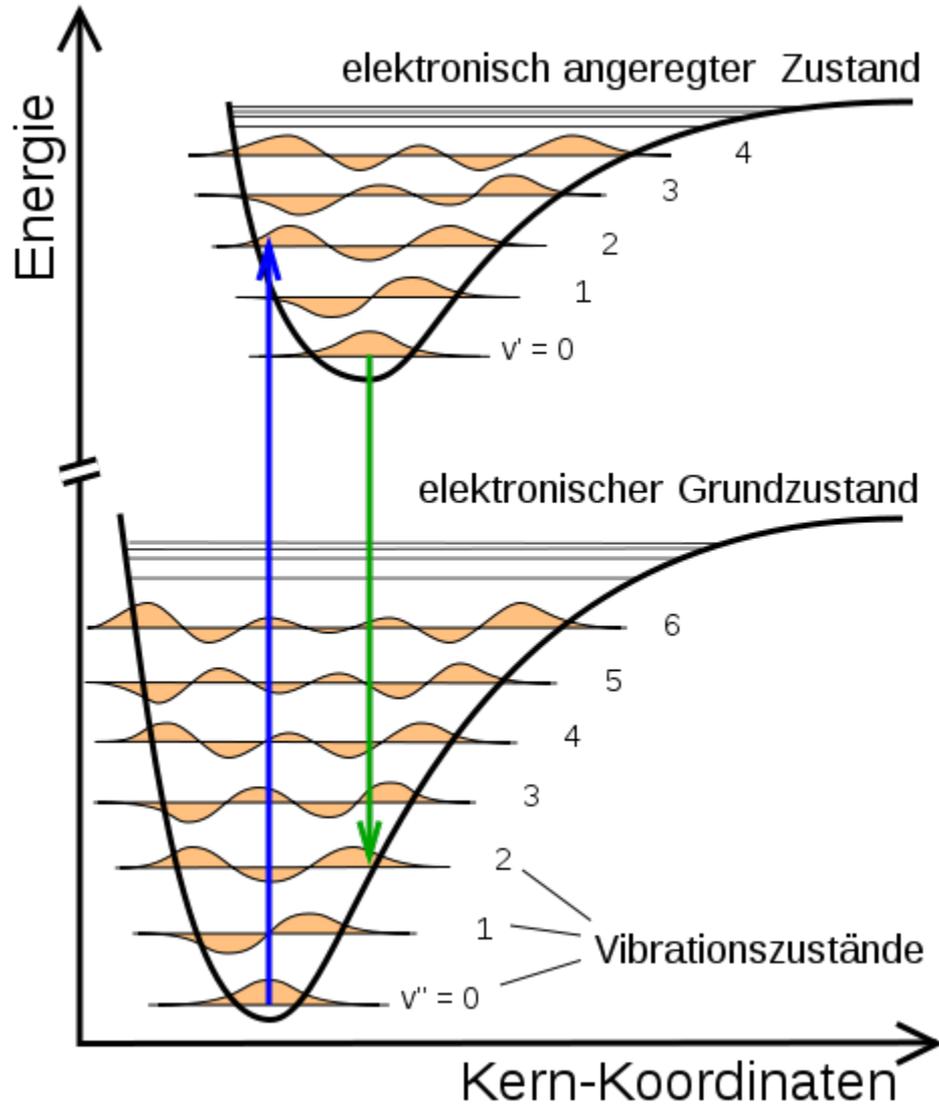
Spektralbereiche



Molekülspektren



Molekülspektren



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

Electronic Absorption and Emission Bands

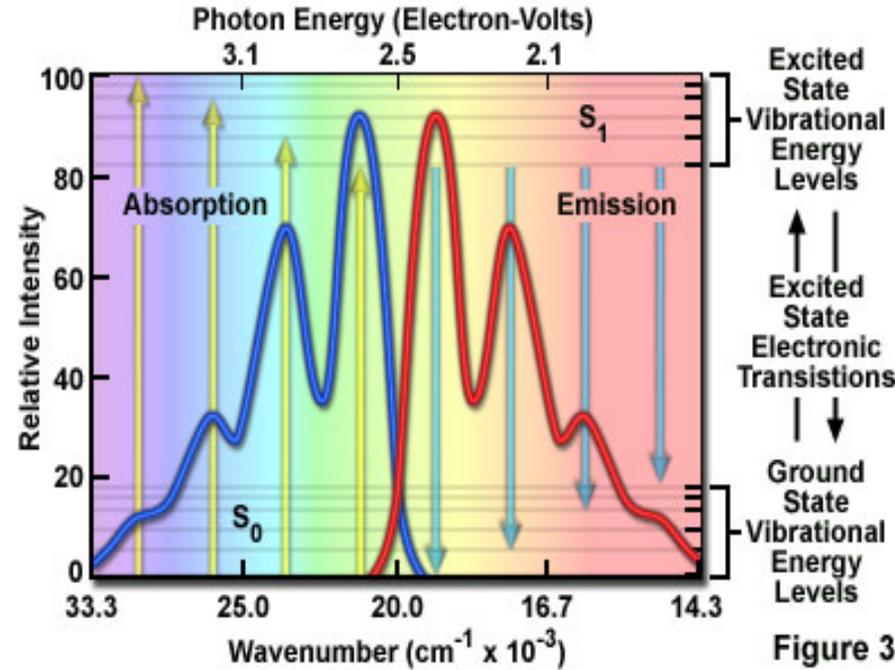
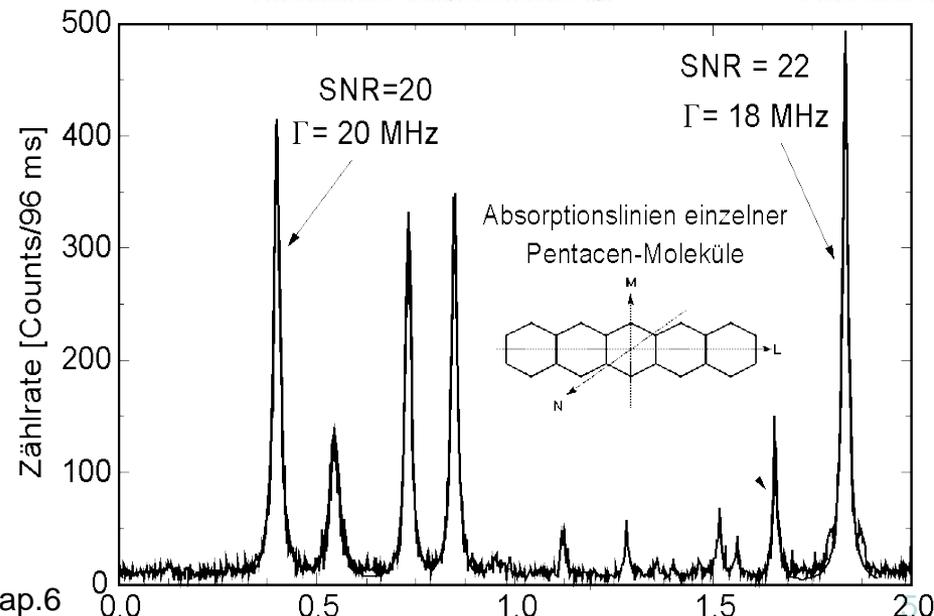


Figure 3



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

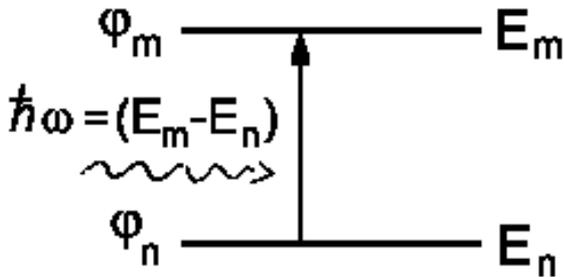
$$\langle m | \mu | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu \psi_n \cdot d\tau$$

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

Dipolmoment

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

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



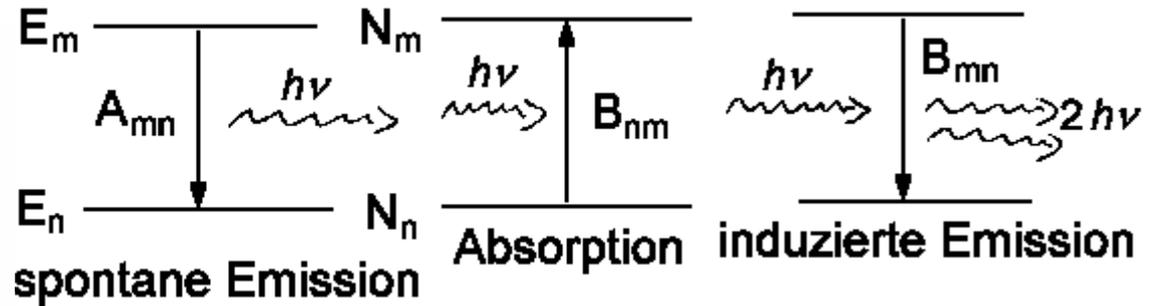
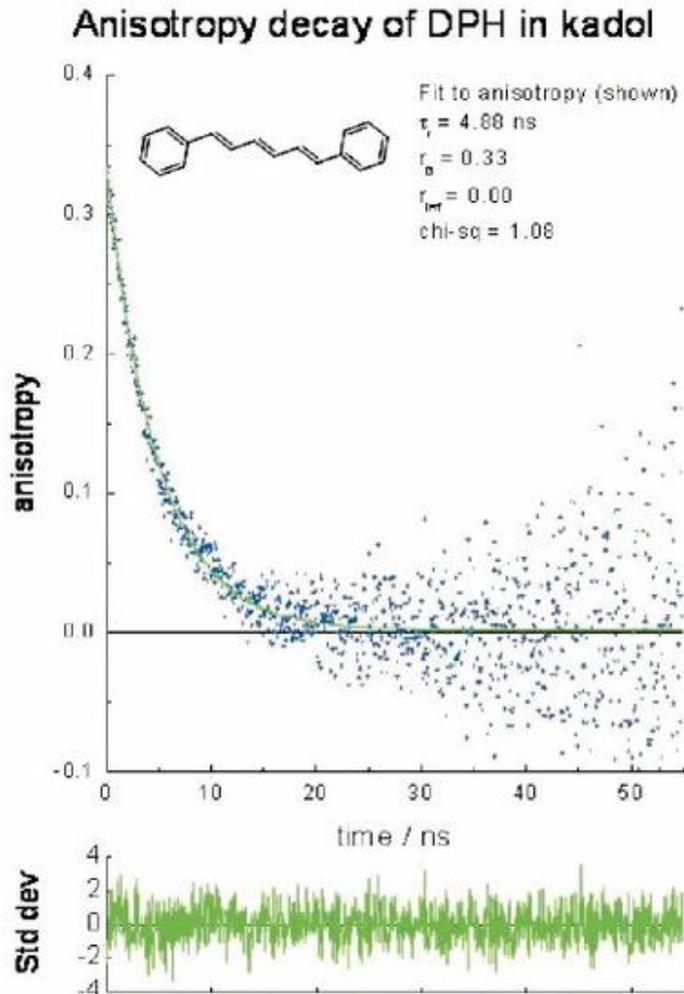
$$\boldsymbol{\psi}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} + \varphi_m(\mathbf{r}) e^{-iE_m t/\hbar}]$$

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

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

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

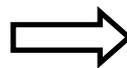
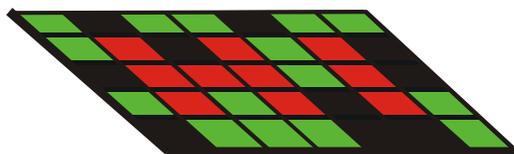
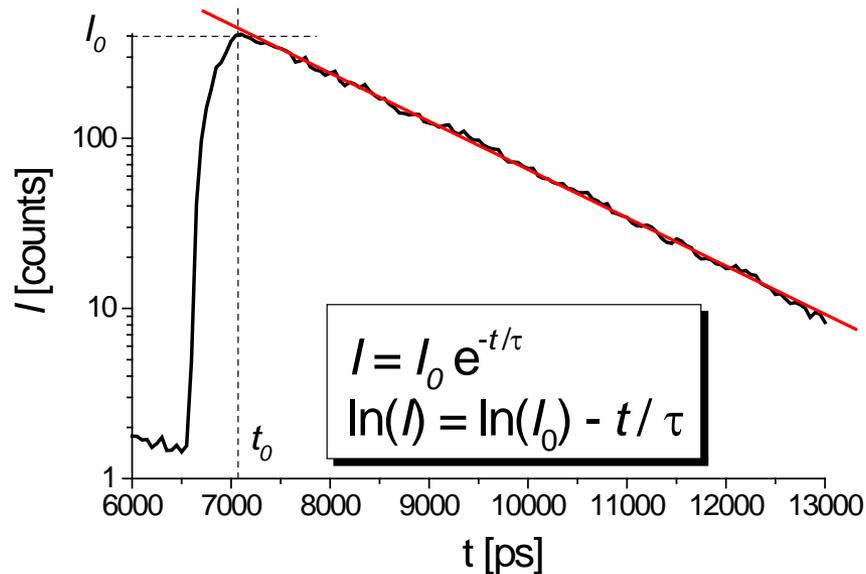
Zusammenhang zwischen R_{mn} , Emission A_{mn} , Lebensdauer τ und induzierter Absorption B_{mn}



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

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

Mono exponential FLIM



Picture of:

- **pH-Value**
- n
- η
- Ca^{2+}

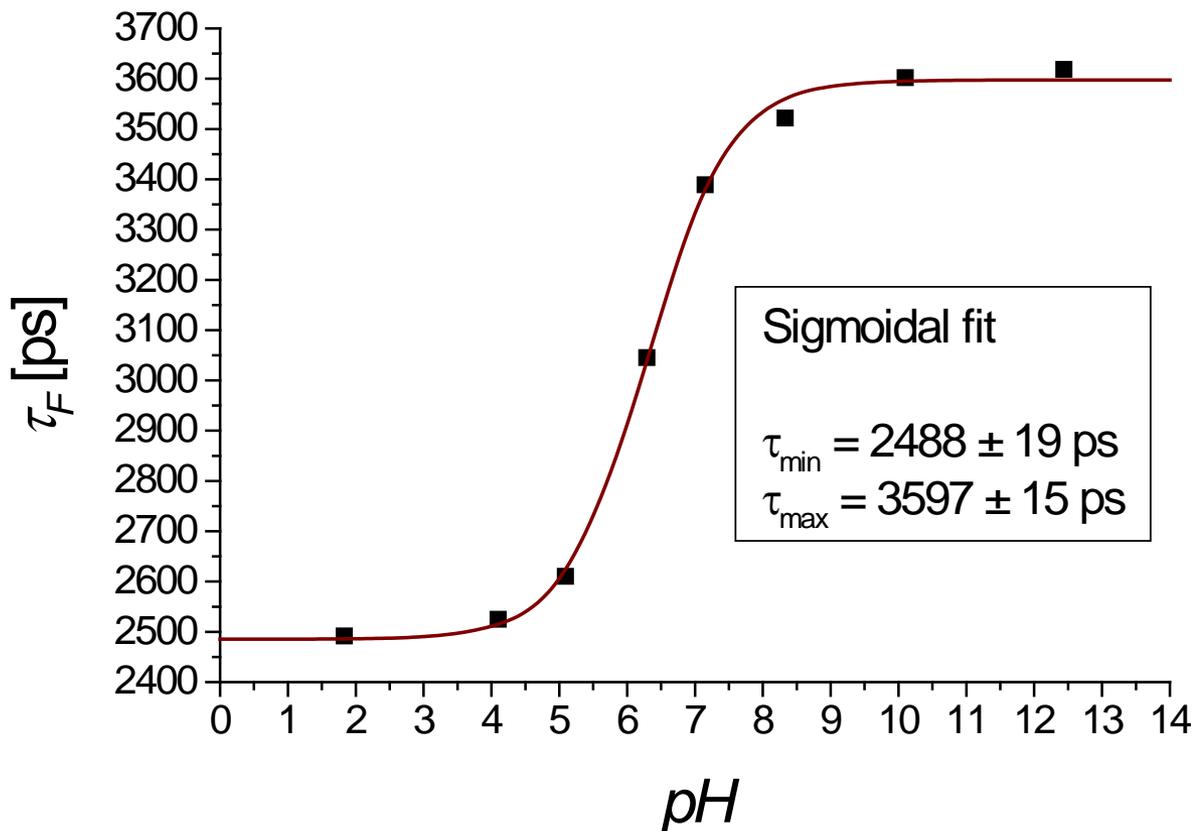
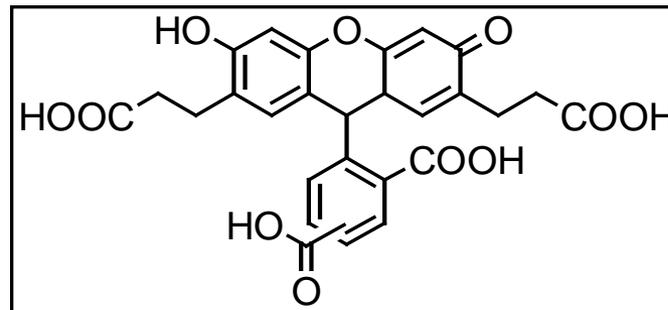
Fluorescence lifetime picture (τ -map)

pH-Imaging

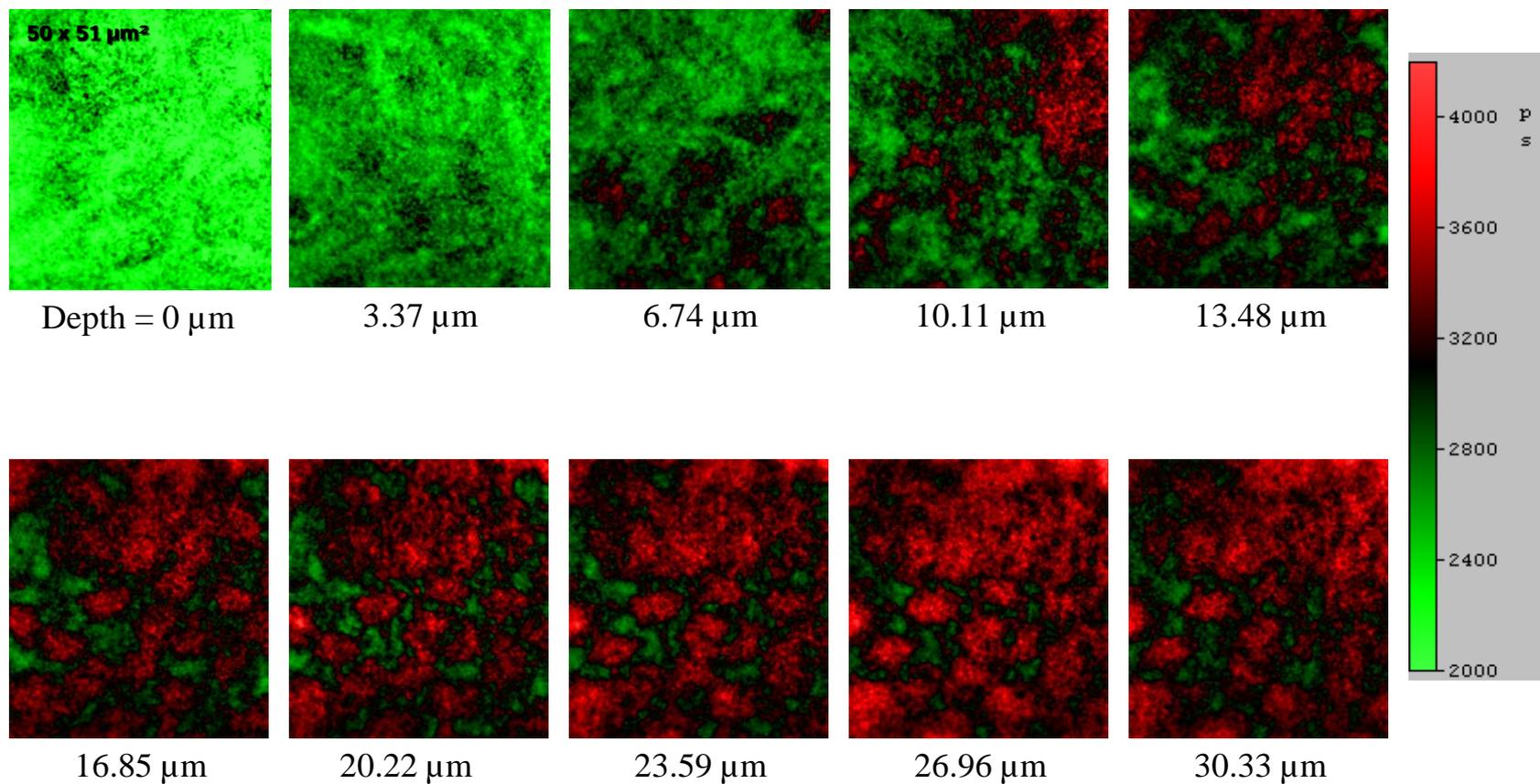


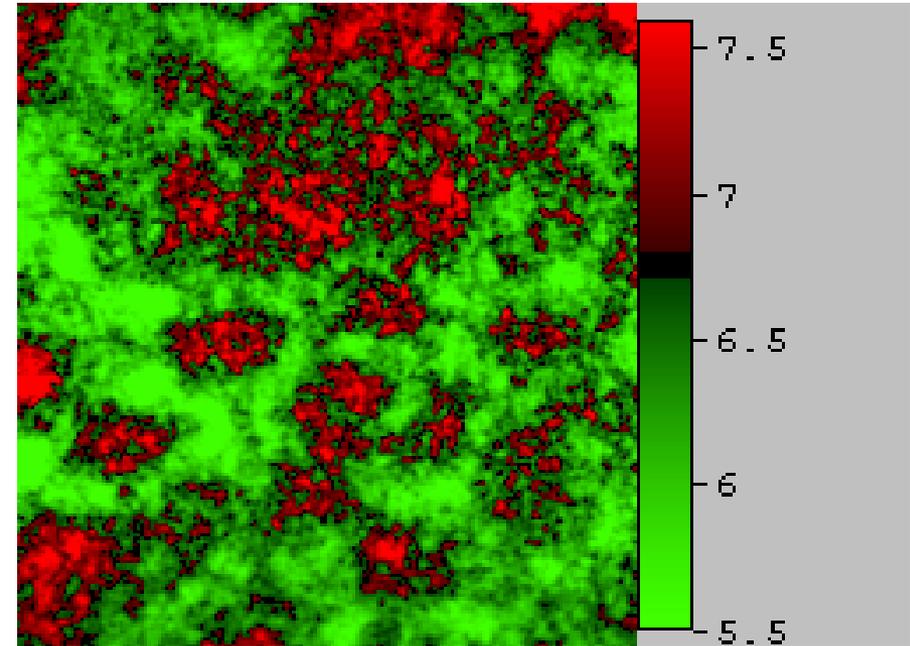
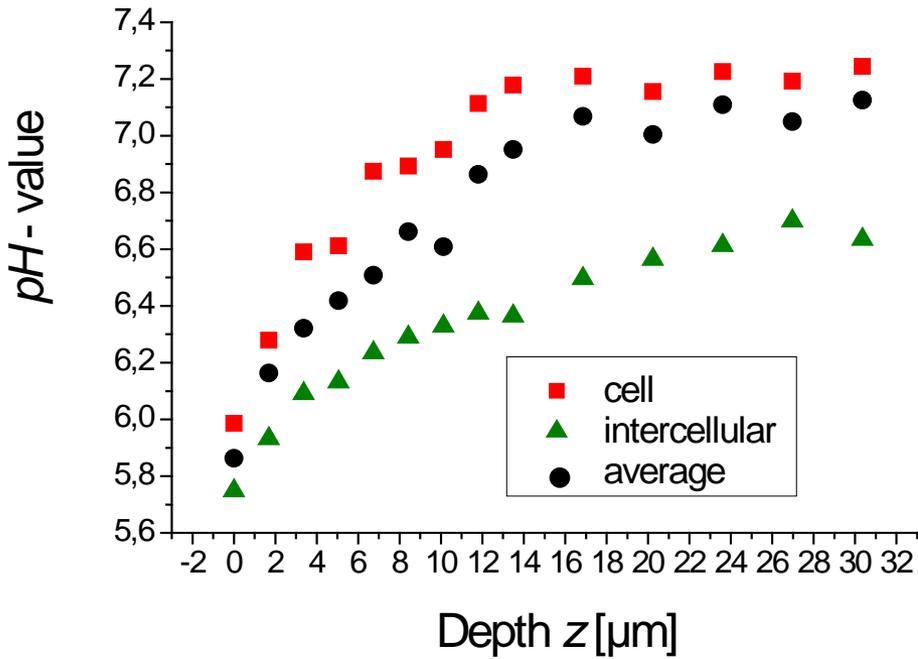
BCECF: pH-Indicator

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



BCECF τ -Pictures in artificial epidermis



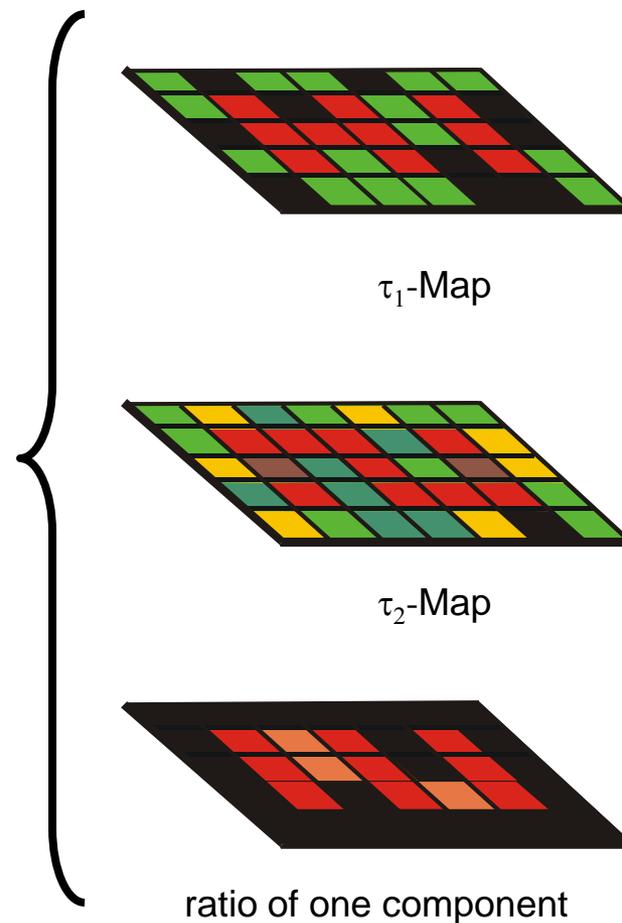
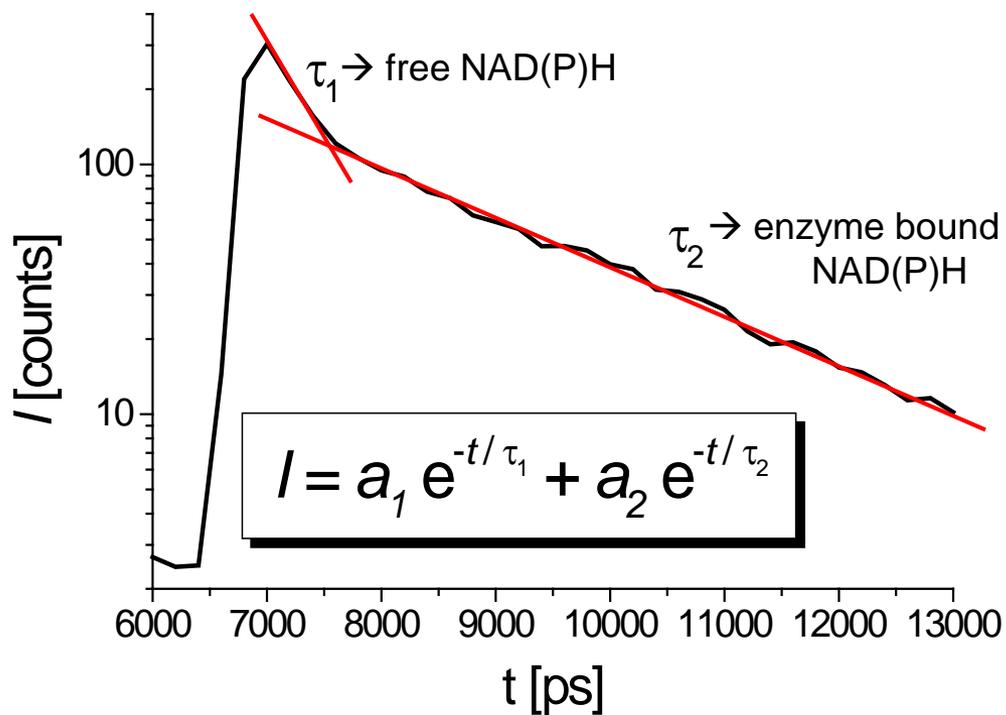


pH-Map

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

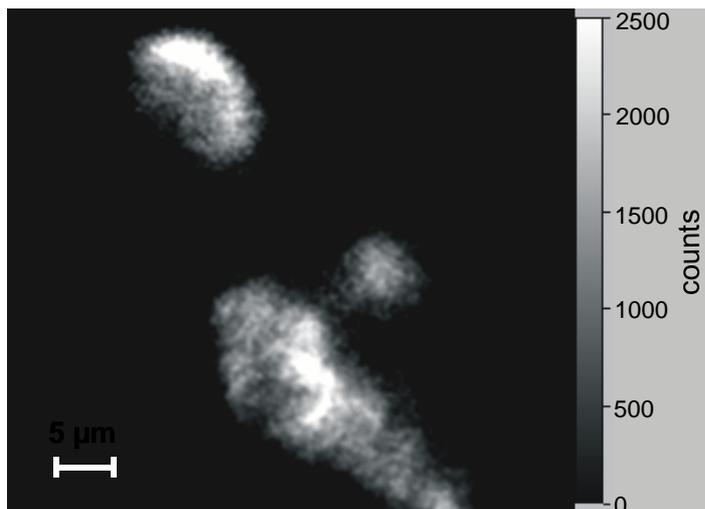
Stratum granulosum

Bi-exponential FLIM

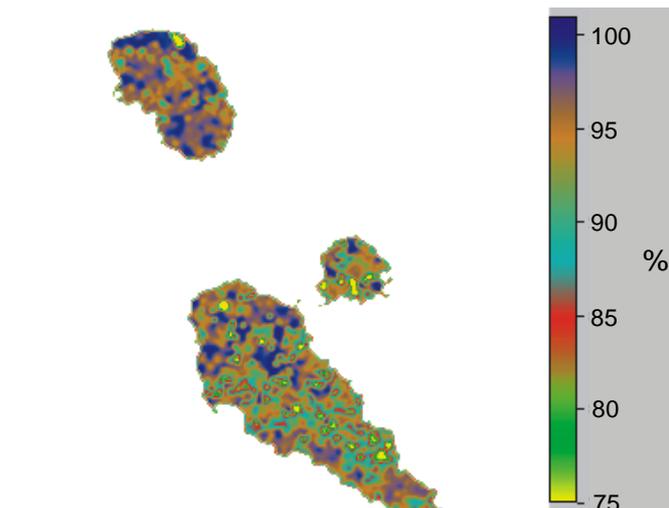




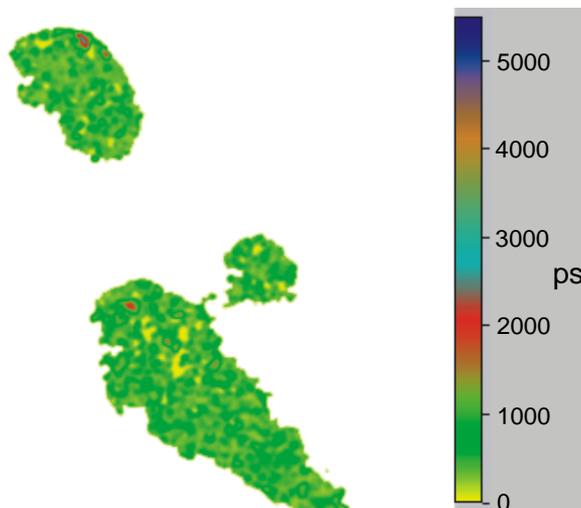
Cellular metabolism of fibroblasts



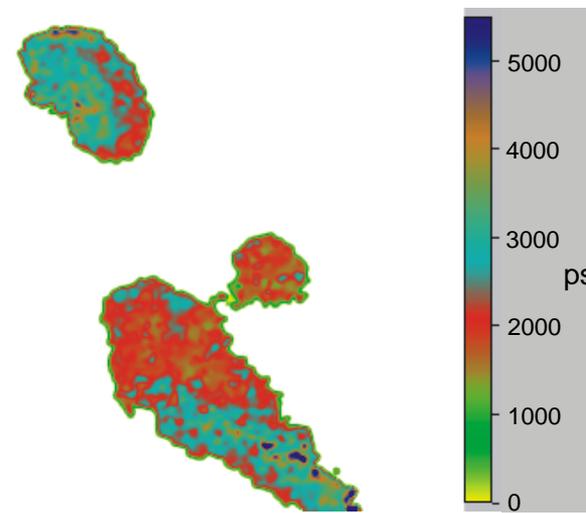
Fluorescence intensity



Cellular metabolism



τ -Map of free NAD(P)H

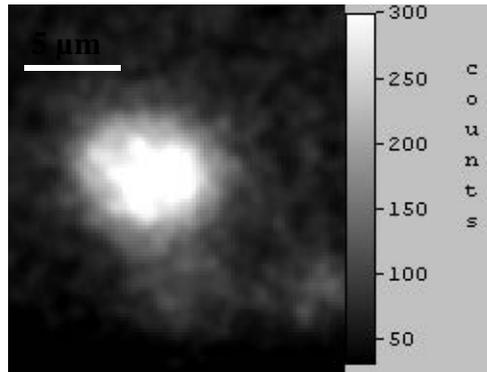


τ -Map of enzyme bound NAD(P)H

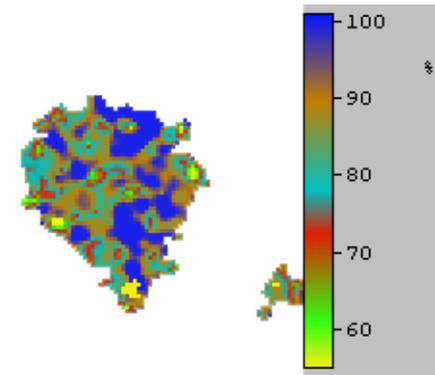
NAD(P)H cellular-metabolism



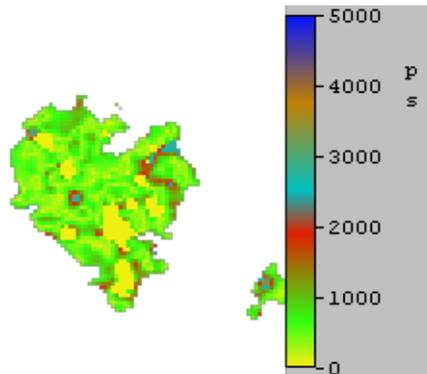
NAD(P)H in a B-Cell of a pancreatic islet



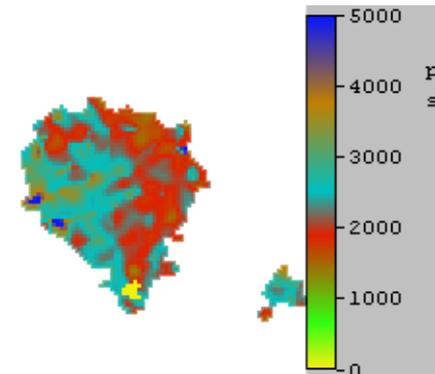
Fluorescence intensity



Cellular metabolism

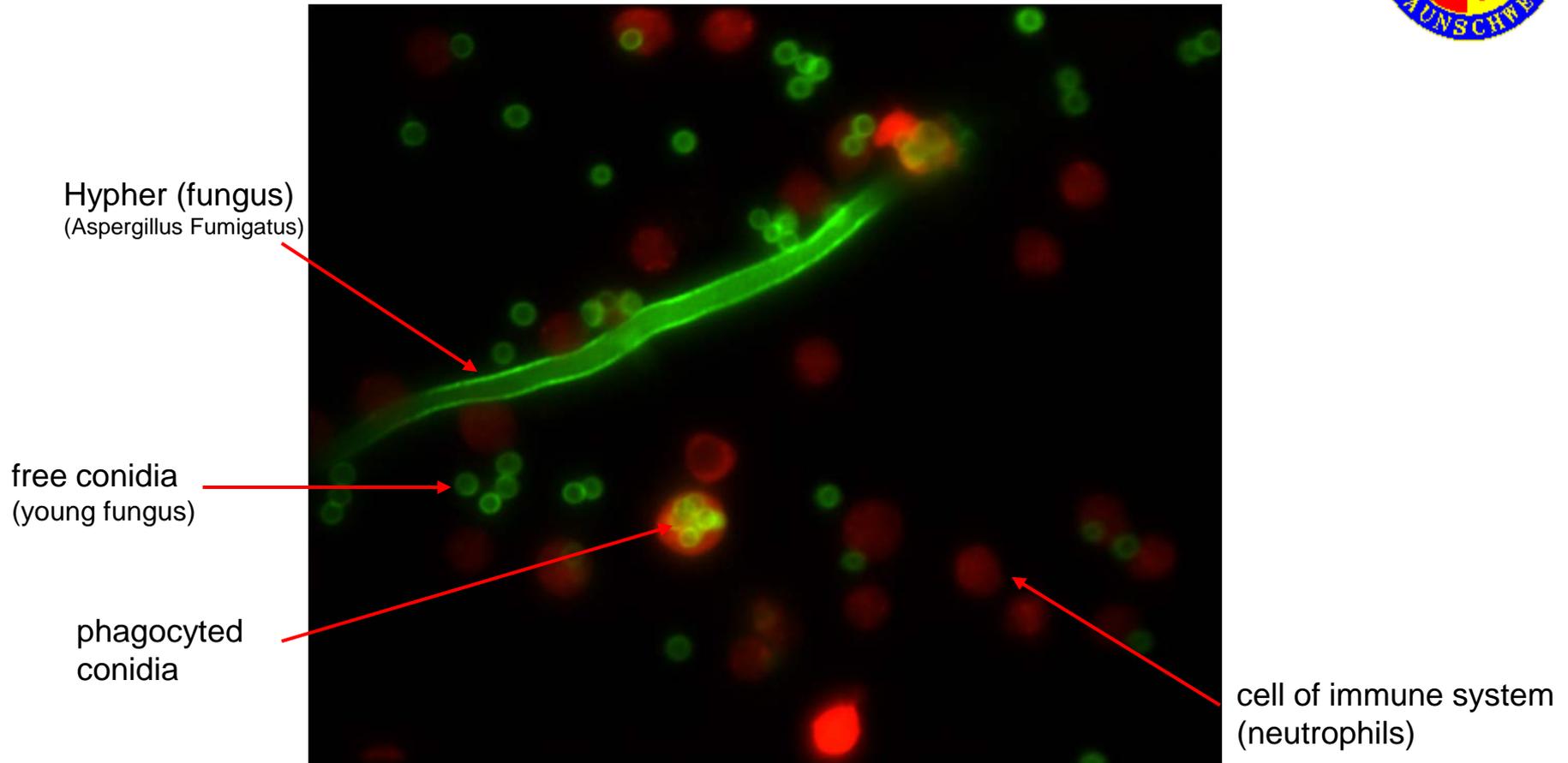


free NAD(P)H

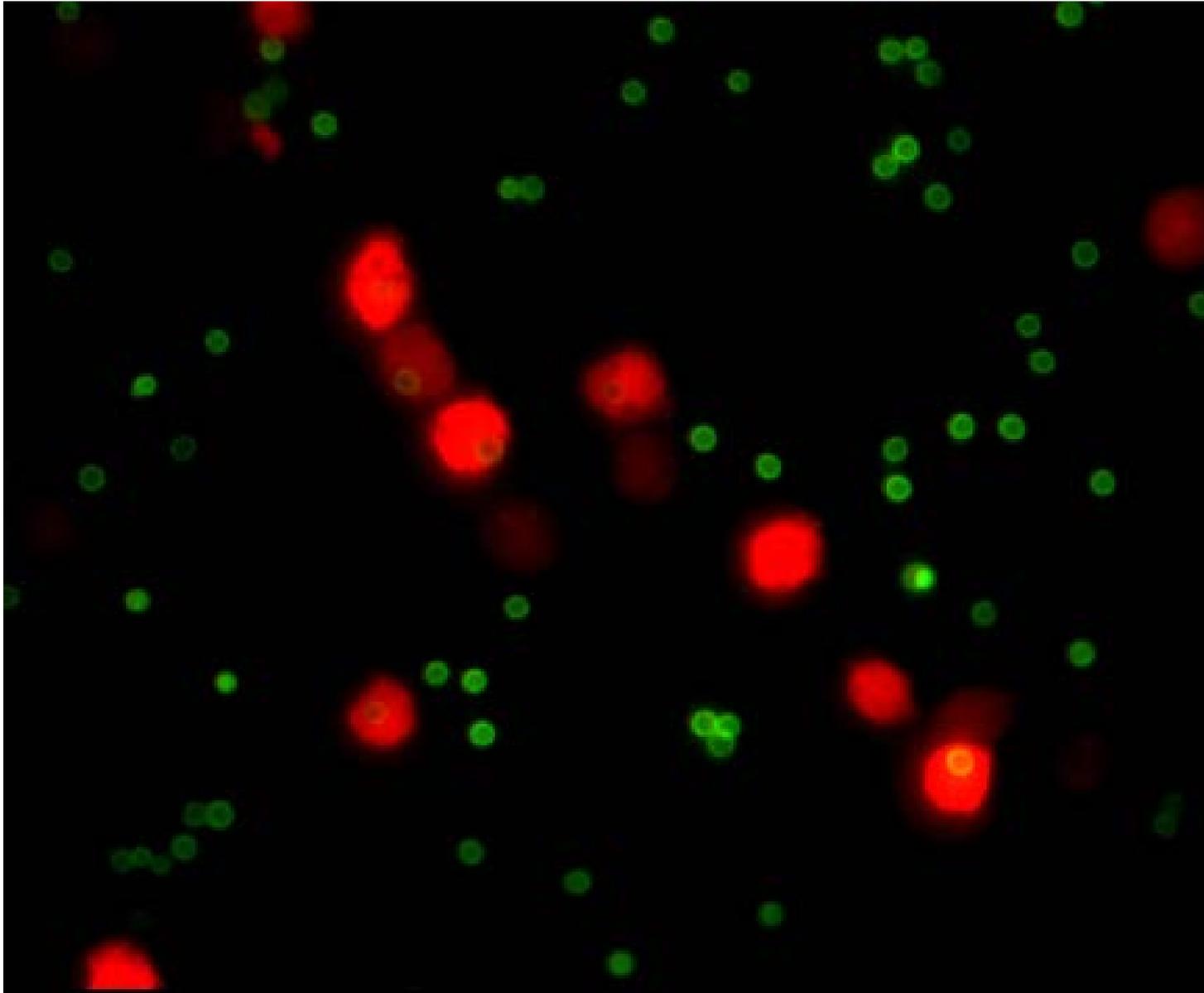


Enzyme bound NAD(P)H

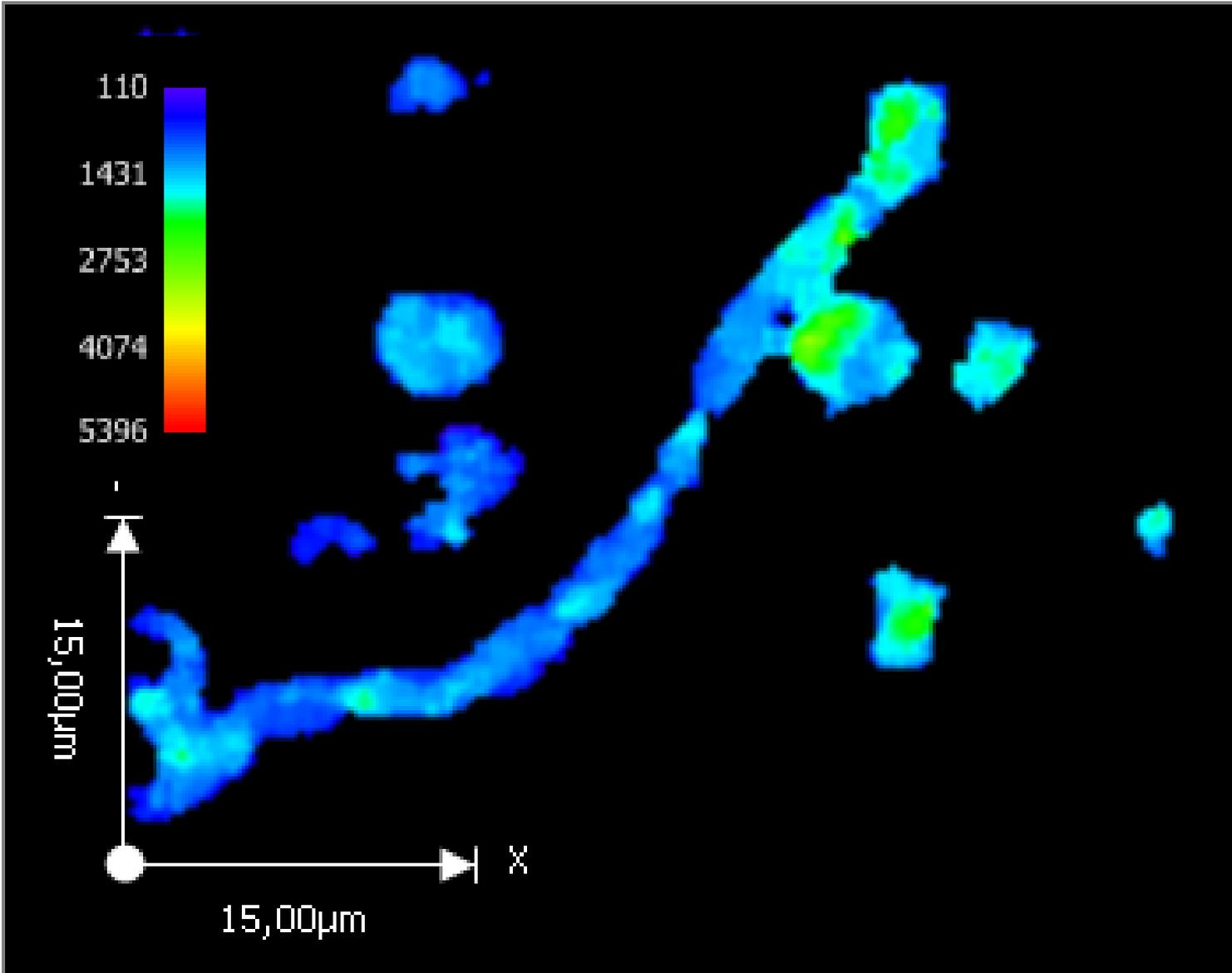
● Phagocytosis



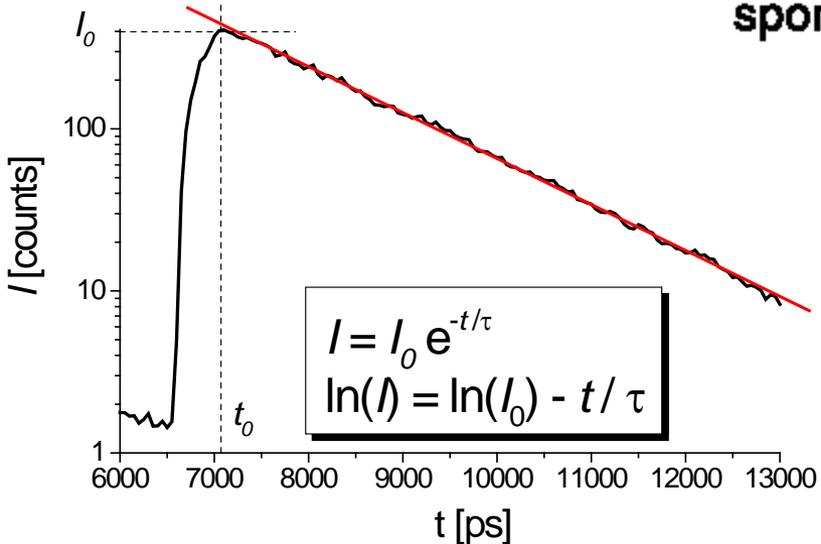
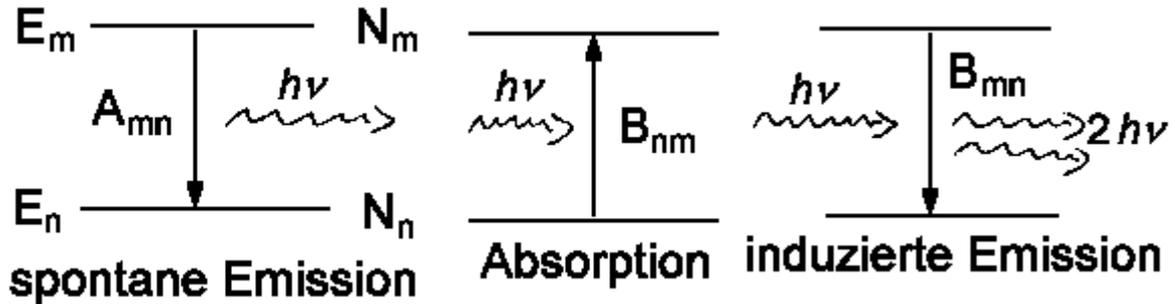
● **Phagocytosis** 2D + spectral discrimination + total real time 60 minutes



Phagocytosis



Zusammenhang zwischen R_{mn} , Emission A_{mn} , Lebensdauer τ 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 σ_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 CH_3I |
| 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: | $I_A \neq I_B \neq I_C, I_A \neq I_C$ $I_A < I_B < I_C$ | H_2O |

Linearer Kreisel

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

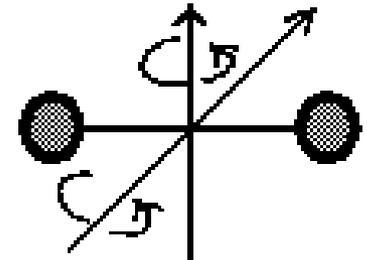
Lineare Moleküle wie z.B. HCCH, NCCN, CO₂; alle zweiatomigen Moleküle

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

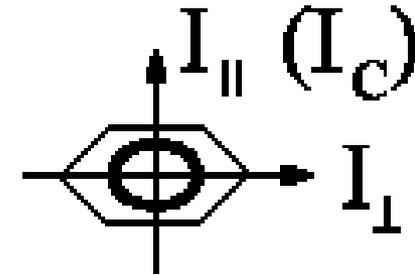
| Molekül | I / 10 ⁻⁴⁷ kgm ² | B / cm ⁻¹ | A / cm ⁻¹ |
|--------------------|--|----------------------|----------------------|
| H ₂ | 0,46 | 60,85 | |
| D ₂ | 0,92 | 30,44 | |
| HCl | 2,69 | 10,59 | |
| OH | 1,51 | 18,91 | |
| O ₂ | 1,98 | 1,44 | |
| N ₂ | 1,43 | 1,998 | |
| I ₂ | 771 | 0,037 | |
|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

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

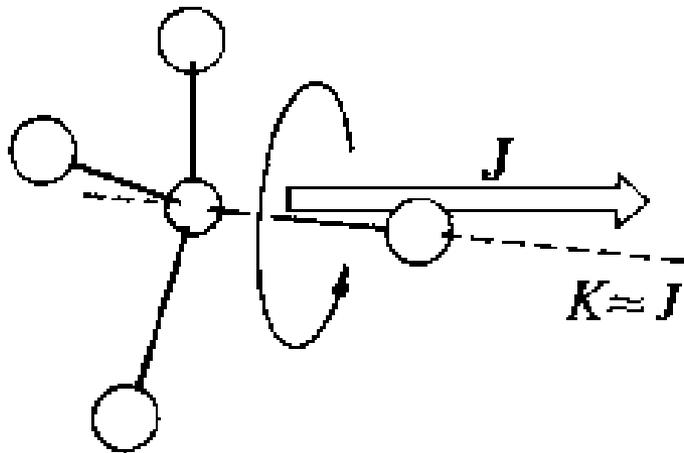


Der symmetrische Kreisel

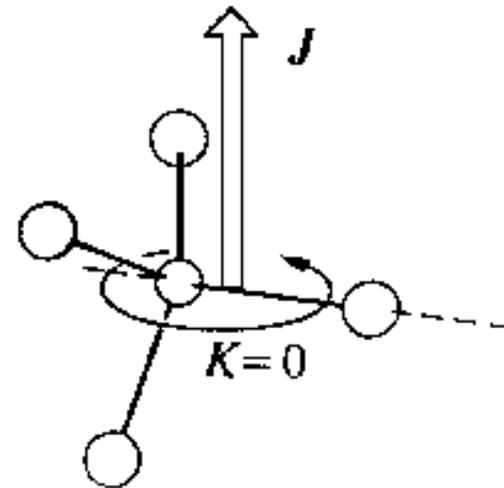
| | |
|--------------------------------------|--|
| $E_{JK} = B \cdot J(J+1) + (A-B)K^2$ | $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ $J = 0, 1, 2, \dots$ $B = \hbar / (4\pi c I_{\perp})$ $A = \hbar / (4\pi c I_{\parallel})$ |
|--------------------------------------|--|



Extremfälle der Rotation eines symmetrischen Kreisel



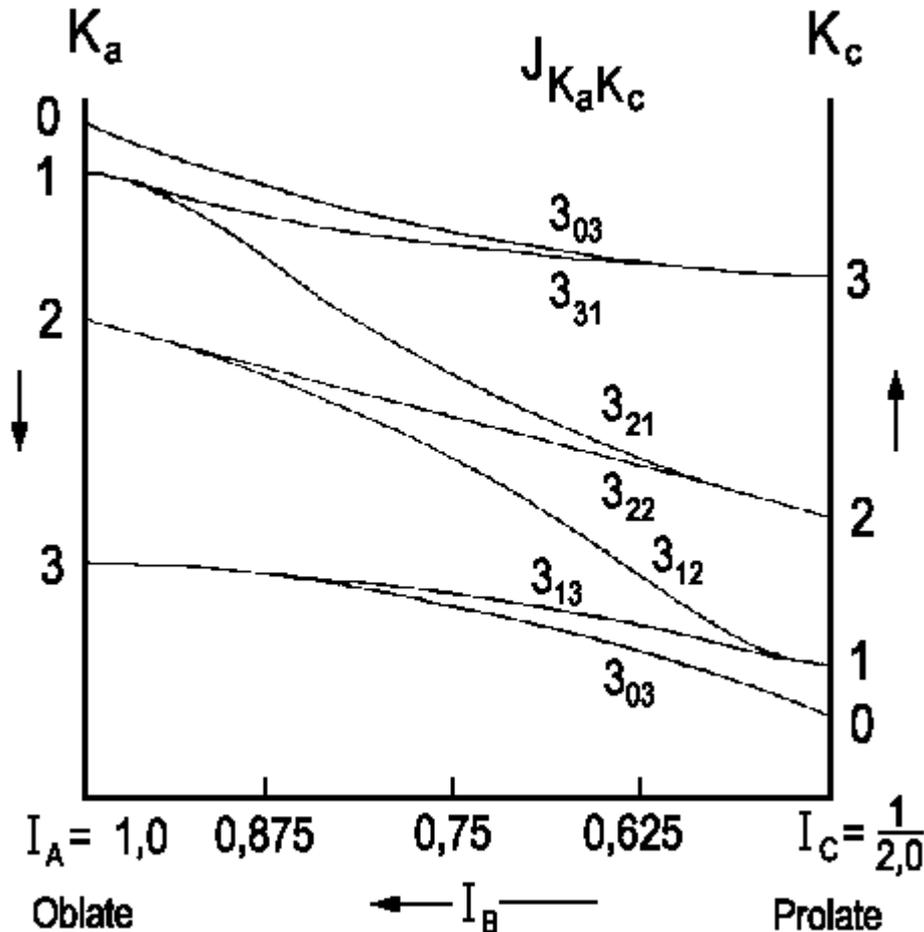
a) um Molekülachse



b) senkrecht zur Molekülachse

Asymmetrischer Kreisel

Beispiel: H_2O , OCIO



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:

| | |
|--------------------|-------------------------|
| $\Delta J = \pm 1$ | $\Delta M_J = 0, \pm 1$ |
|--------------------|-------------------------|

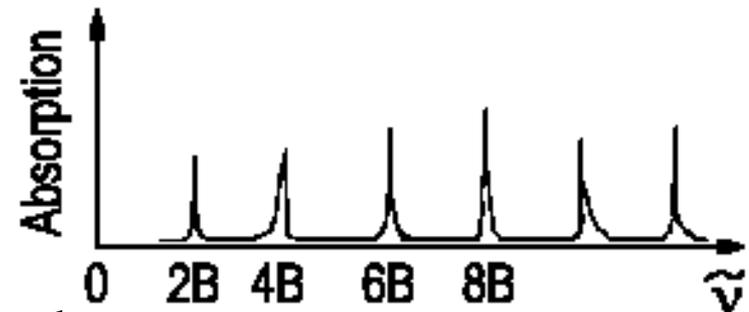
Für einen symmetrischen Kreisel liegt das Dipolmoment immer parallel zur Molekülachse, d.h. keine Änderung der Rotation um die Molekülachse ist möglich:

| |
|----------------|
| $\Delta K = 0$ |
|----------------|

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

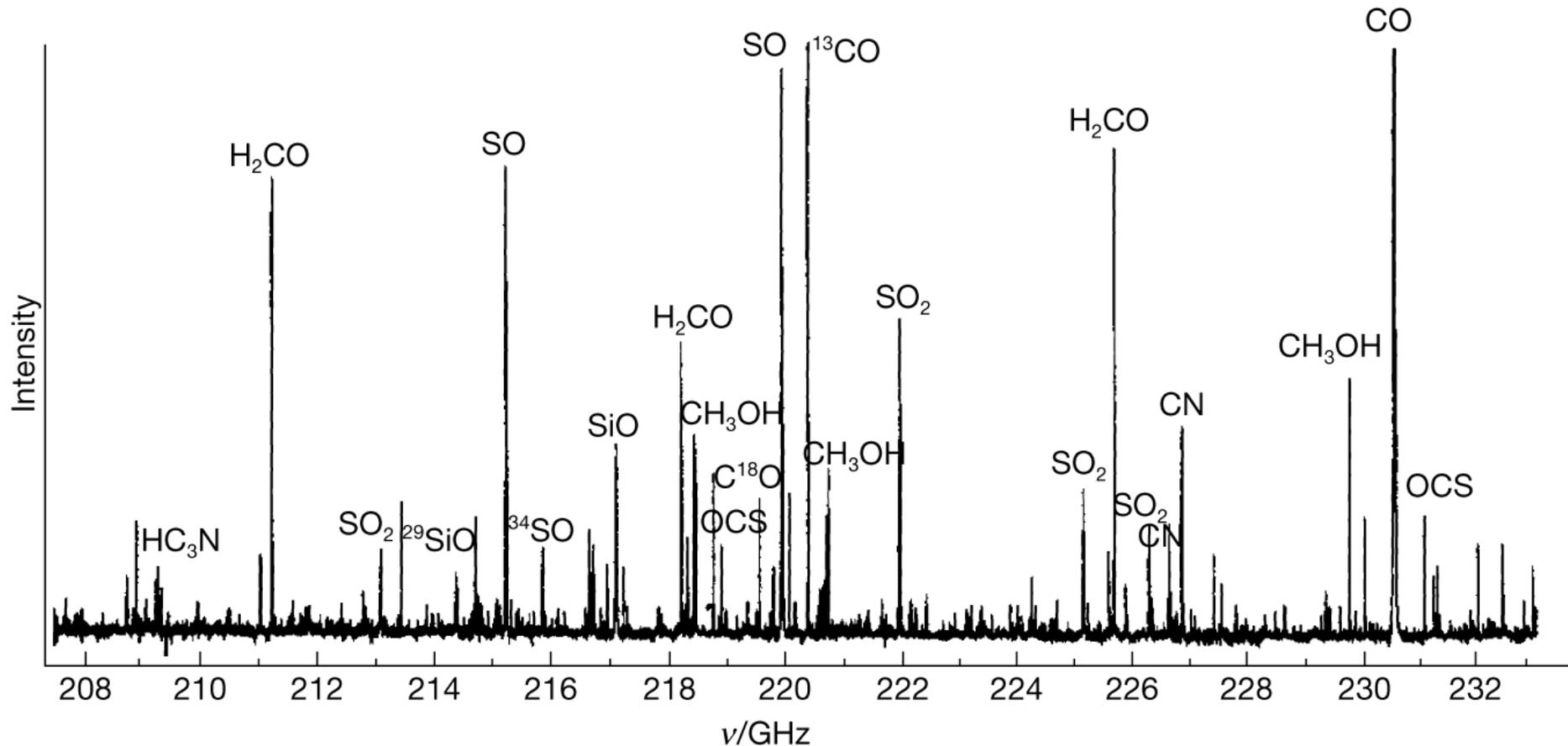
$$\nu = B(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1)$$

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



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

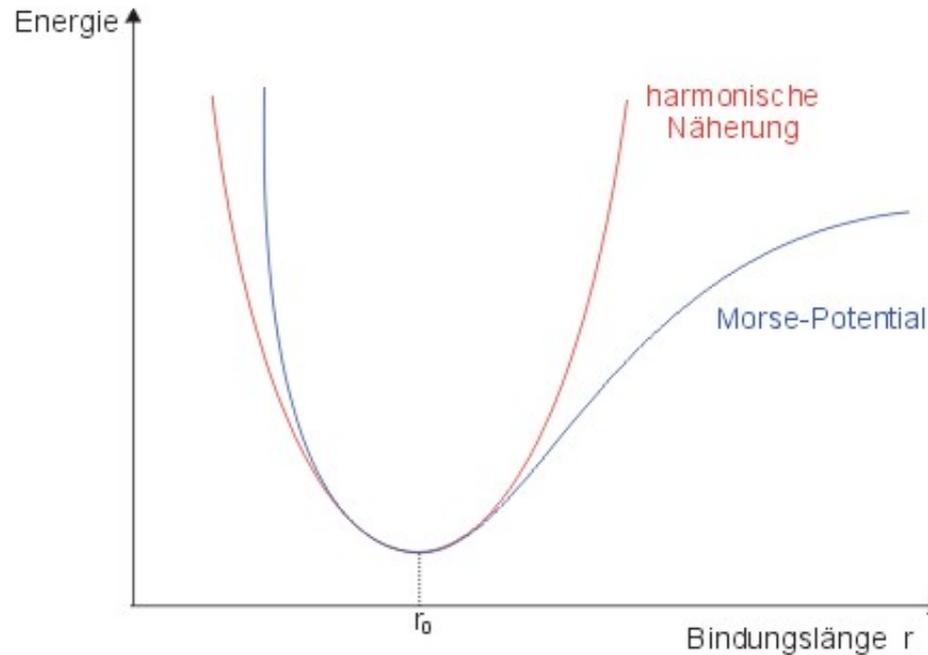
Reine Rotationsspektren - Mikrowellen



Das Rotationsspektrum des Orionnebel 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 μ ersetzt werden:

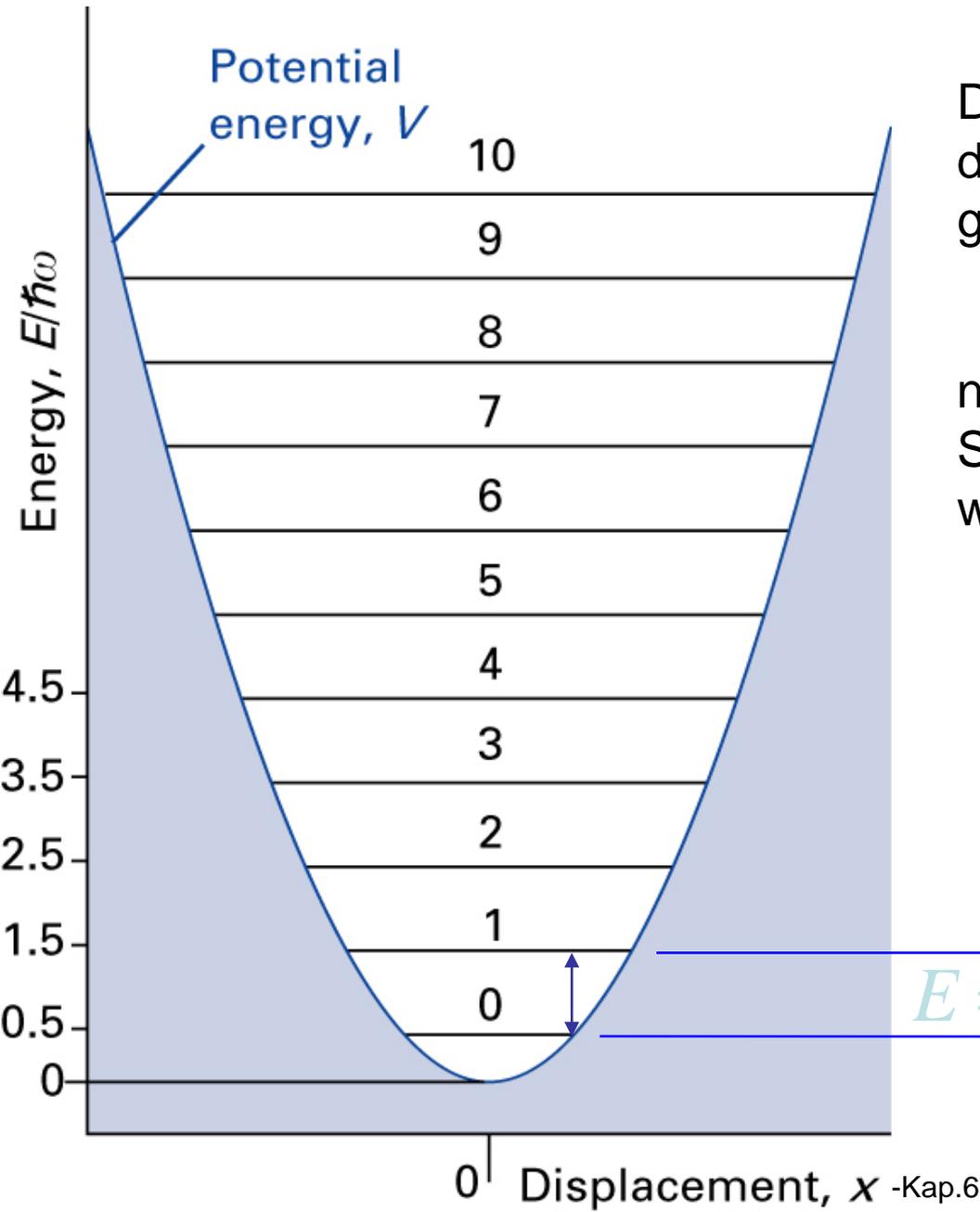
$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

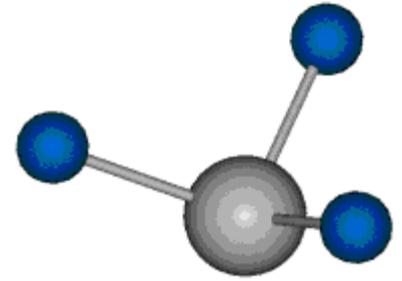
sein kann und dem Molekül nur jeweils dieser Betrag als Schwingungsenergie zugeführt werden kann (für $V(r)=-kr^2$).

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

Typische X-H, X=Y, X≡Y Bindungen

| Bond Type | k | μ | $\bar{\nu}$ |
|------------------|----------|----------|-------------------------------|
| 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

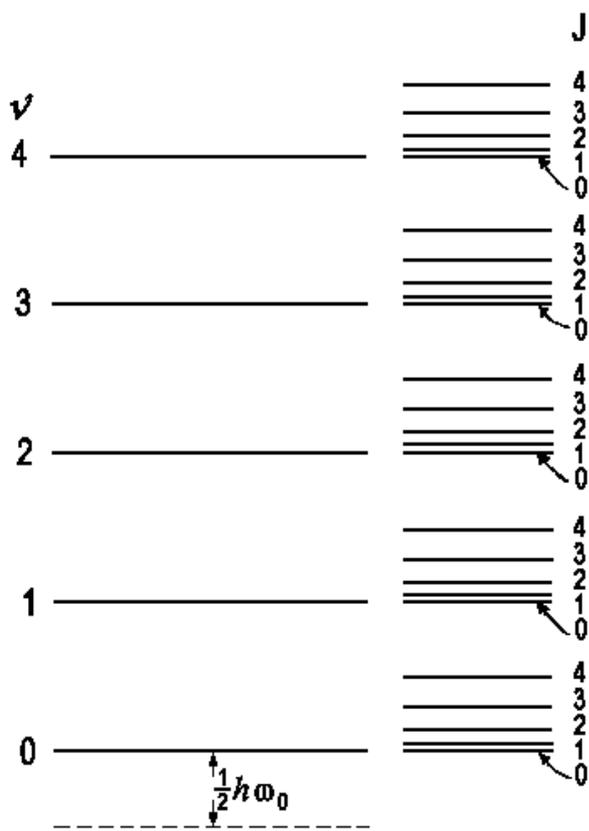
Wasser $\Rightarrow N = 3, 3 \cdot N - 6 = 3$ Schwingungen

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



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

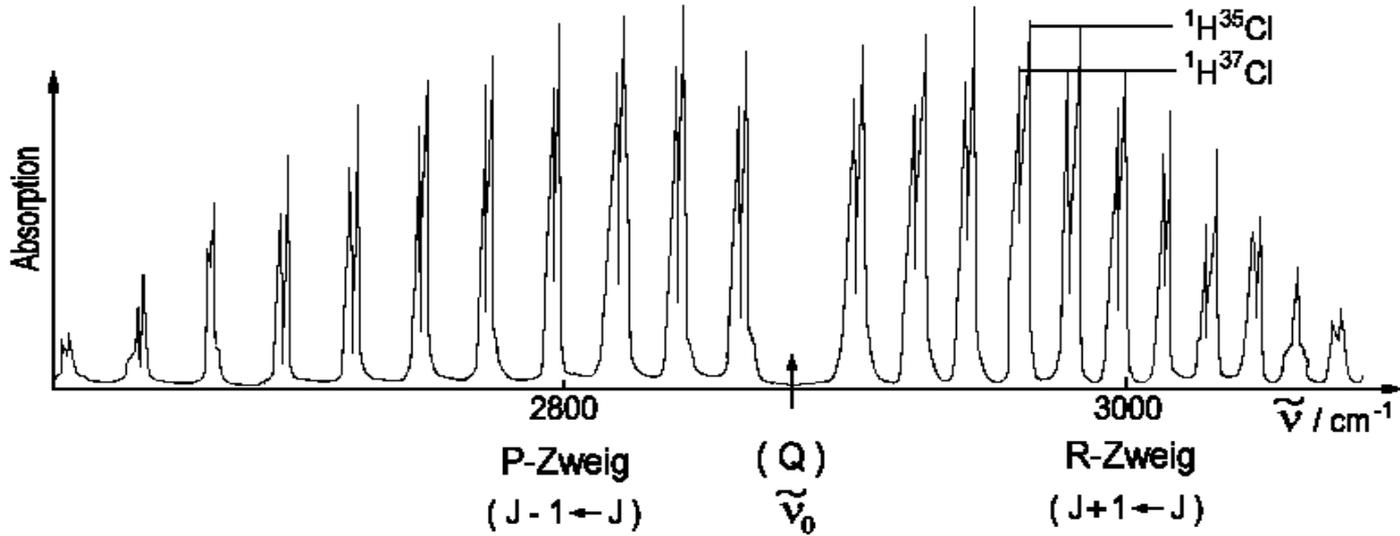
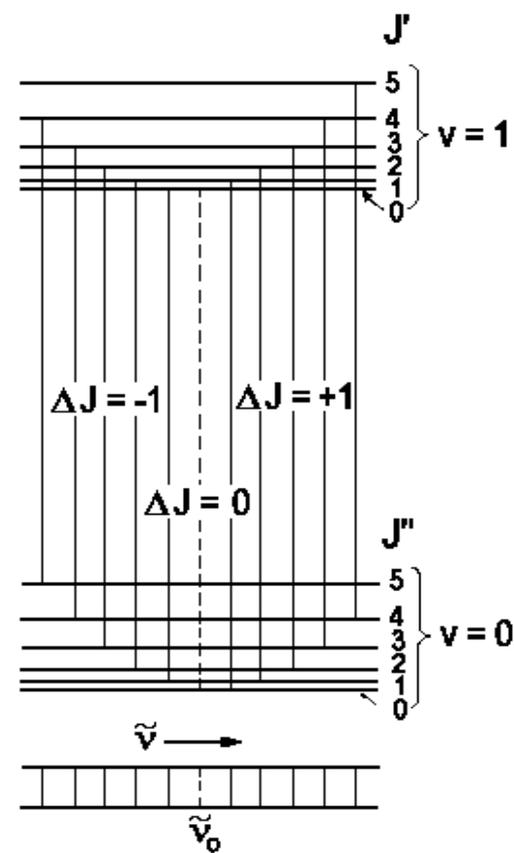
$$h\nu = (E_{v'} + E_{r'}) - (E_{v''} + E_{r''})$$

Vibrationsniveaus

$$E_v = (v + 1/2) h\omega_0$$

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.)

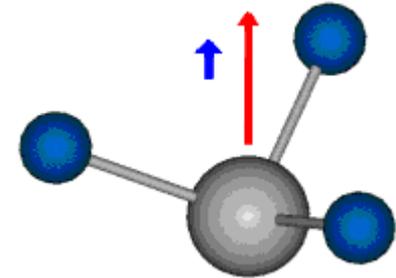
für $K \neq 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (wie 2atom. mit Elektr.)

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 Λ werden durch griechische Buchstaben gekennzeichnet:

| | | | | | | |
|-----------|----------|---------|----------|---------|----------|-----|
| Λ | ± 1 | ± 2 | ± 3 | ± 4 | ± 5 | ... |
| Term | Σ | Π | Δ | Φ | Γ | ... |

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

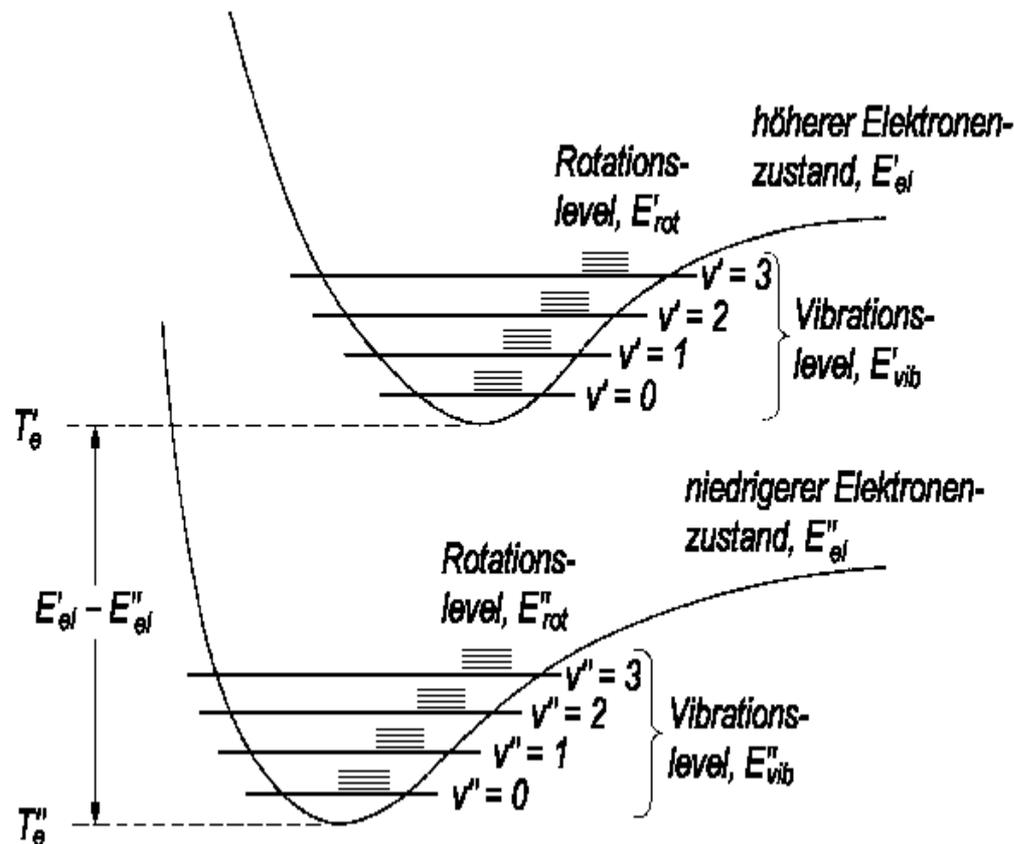
$$E = T_e + \omega_e(v + 1/2) + BJ(J+1),$$

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

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

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

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



Auswahlregeln

Welche Übergänge möglich sind, wird über die Auswahlregeln festgelegt.

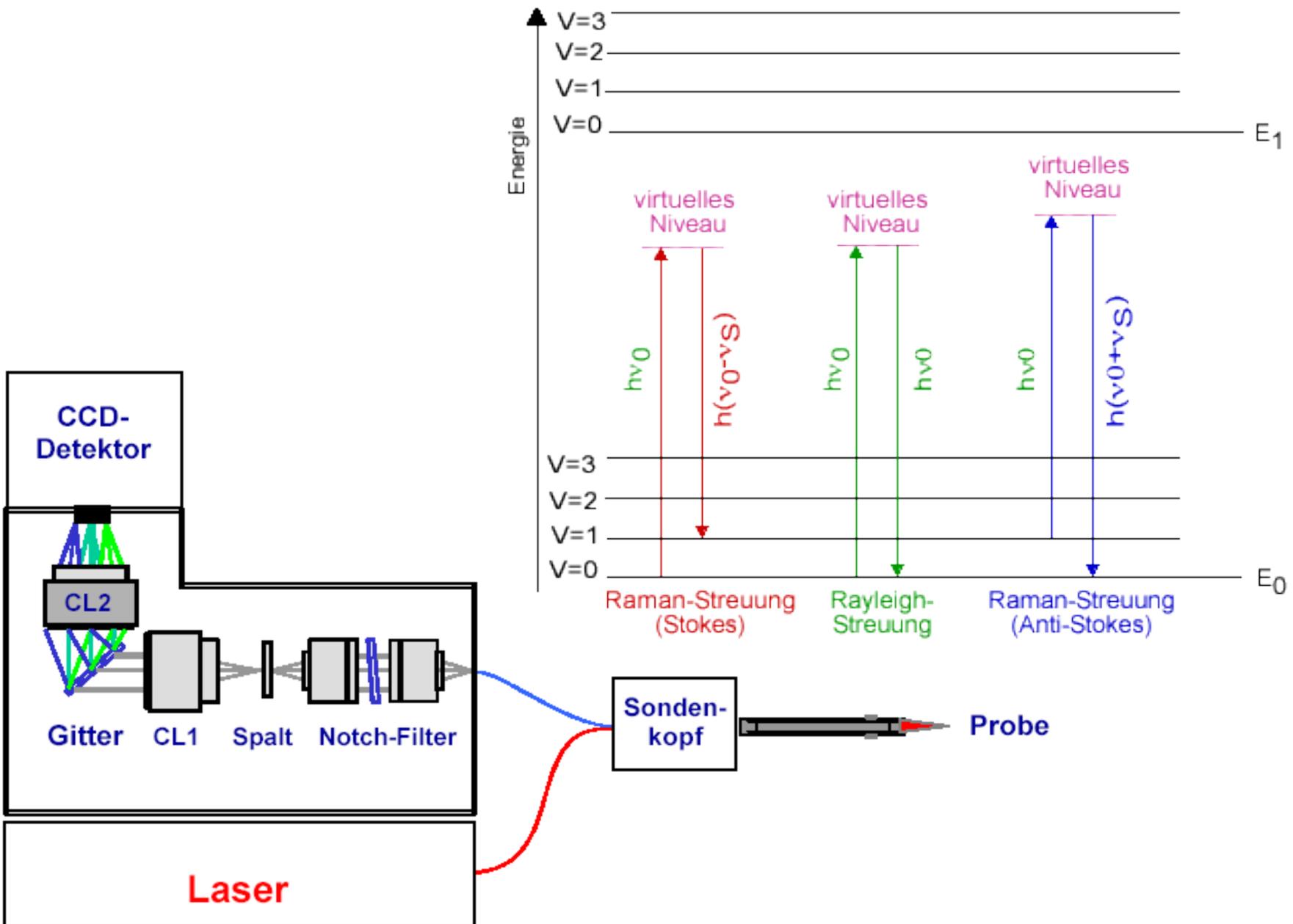
| | erlaubt $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ and $\Delta S = 0$ | verboten |
|-----------------|--|---|
| Beispiel | $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ | $^3\Pi \leftarrow ^1\Sigma$, da $\Delta S = 1$ |
| | $^1\Pi \leftarrow ^1\Pi$ | $^1\Pi \leftarrow ^1\Phi$, da $\Delta\Lambda = -2$ |
| | $^3\Delta \leftarrow ^3\Delta$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

$$\begin{aligned} \Delta J &= J' - J'' \\ &= +1 \text{ R-Zweig} \\ &= 0 \text{ Q-Zweig} \\ &= -1 \text{ P-Zweig} \end{aligned}$$

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

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

Raman-Spektroskopie



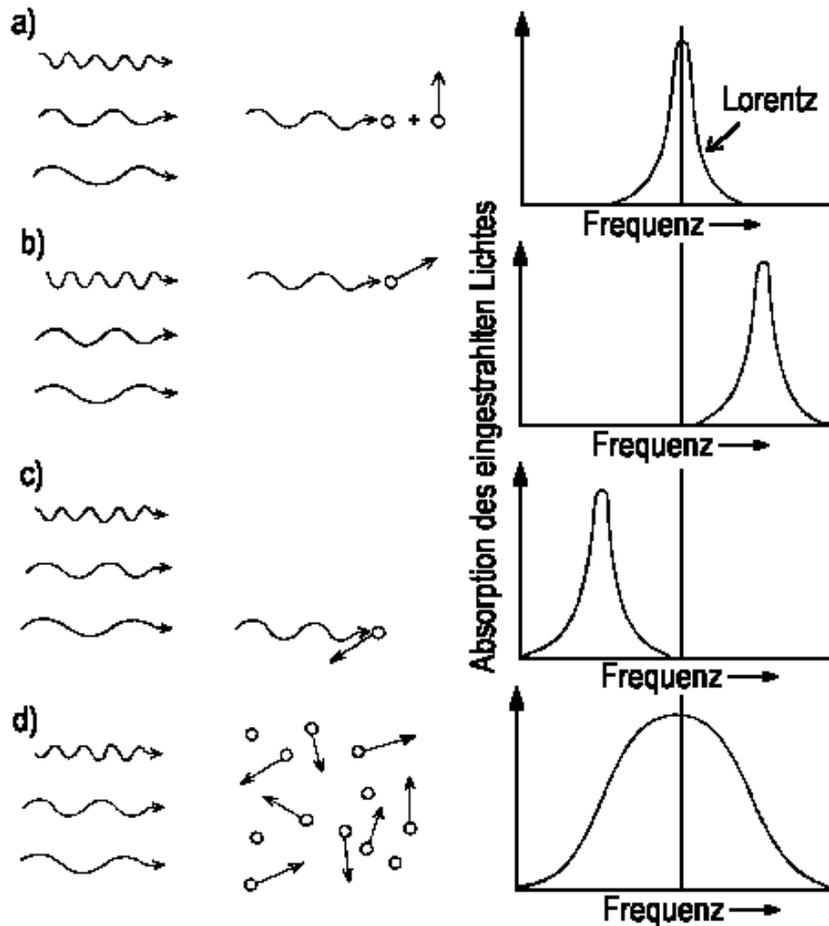
Chandrasekhara Venkata Raman



Chandrasekhara Venkata Raman

* 7. Nov. 1888 in Trichinopoly (Indien)
+ 21. Nov. 1970 Karnataka (Indien)
1930 Nobelpreis für Physik

Lorentz- und Dopplerprofil



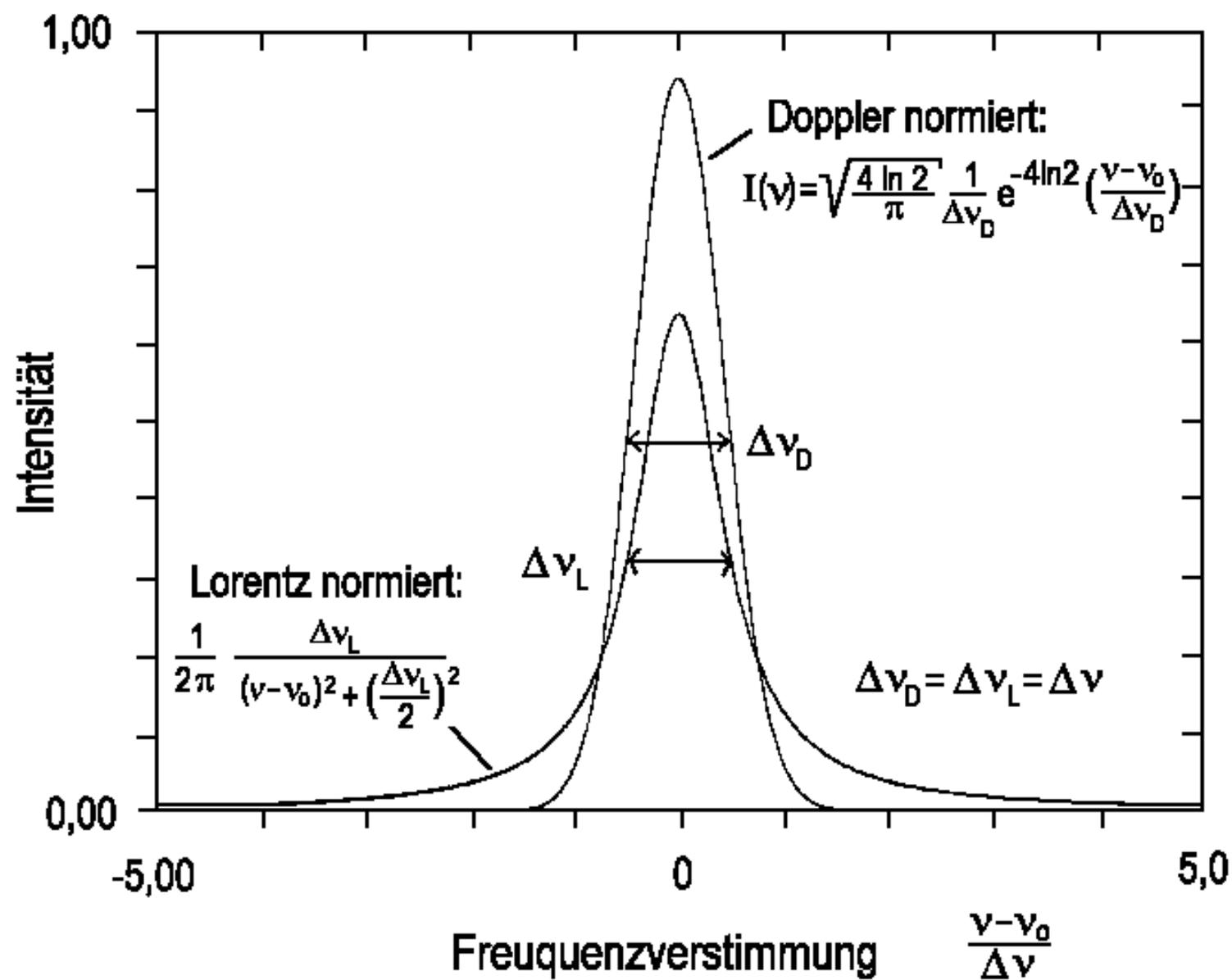
Lorentzprofil

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

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

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

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



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 cm^{-1}

Wellenzahlen

25 ... 2,5 μm

Mikrometer

12 ... 120 THz

Terahertz

50 ... 500 meV

Millielektronenvolt

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

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

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

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

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

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

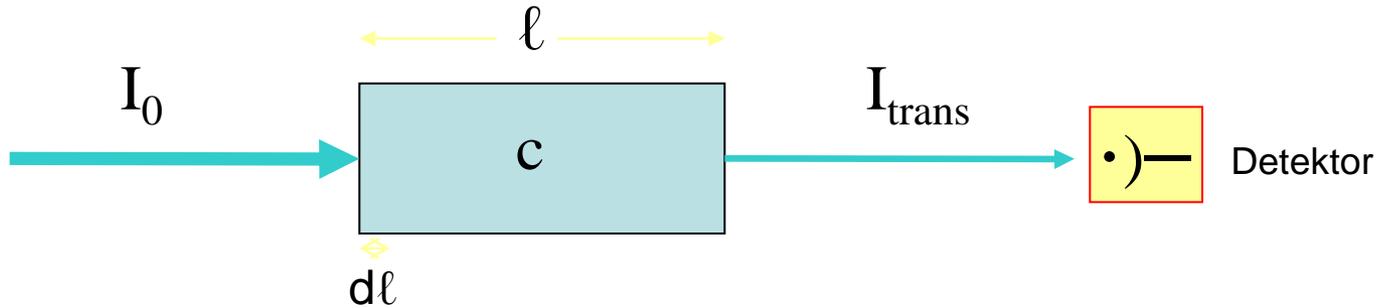
$$E = h \nu \quad (E = e U)$$

h : PLANCKsches Wirkungsquantum

e : Elementarladung

U : Spannung [Volt]; hier 1V

Absorption: Lambert-Beersches Gesetz

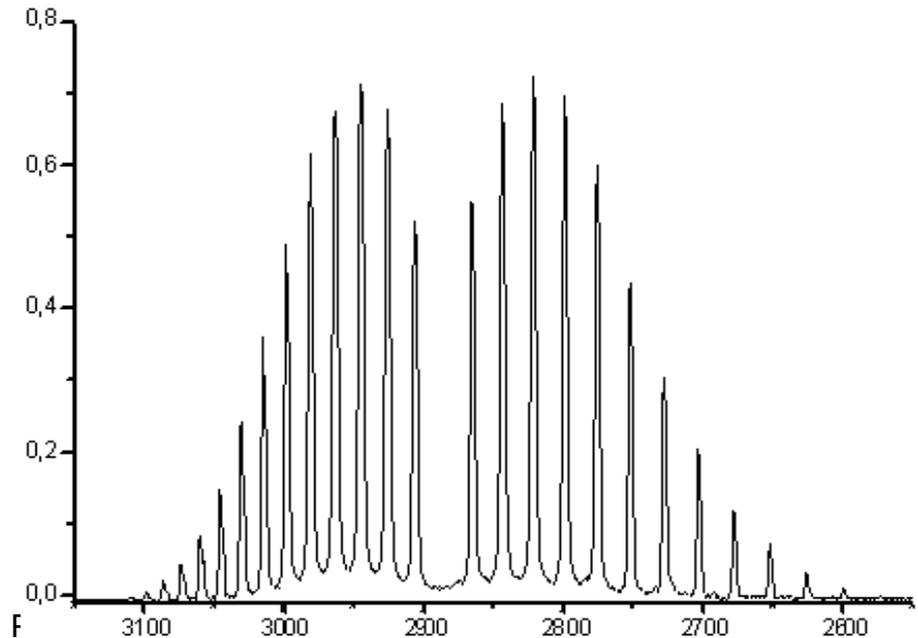


$$I(\nu) = I_0(\nu) 10^{-\epsilon c \ell}$$

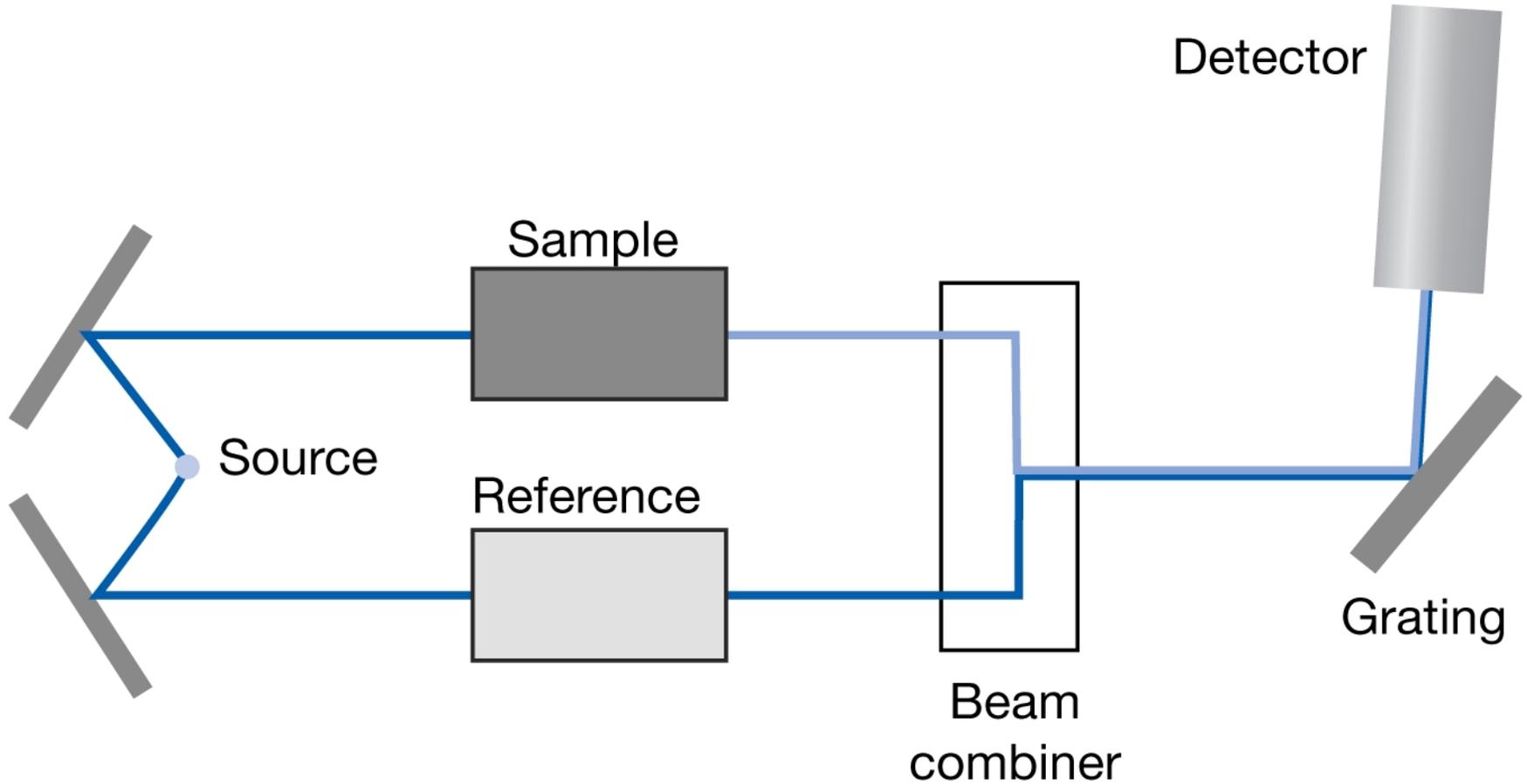
$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\sigma(\nu) N(\nu) \ell}$$

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

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



Absorptionsspektrometer



FTIR-Spektroskopie (Interferenz)

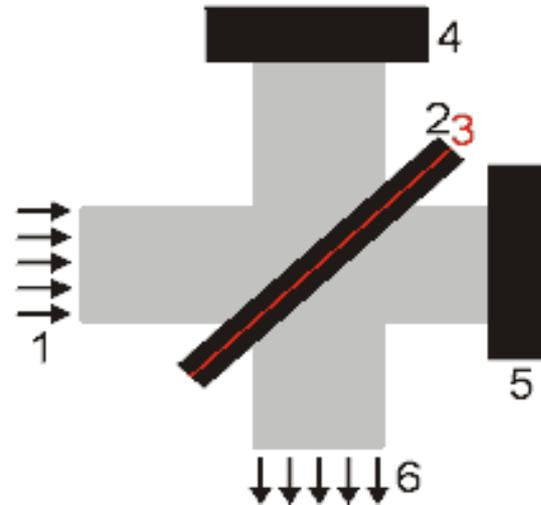
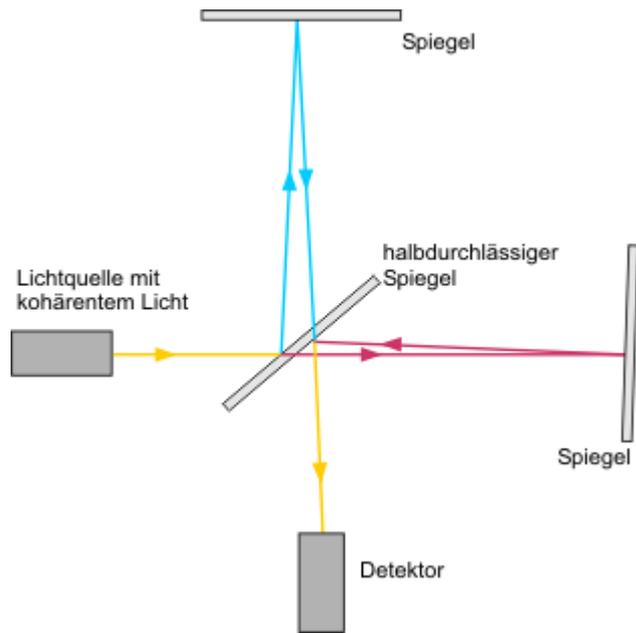
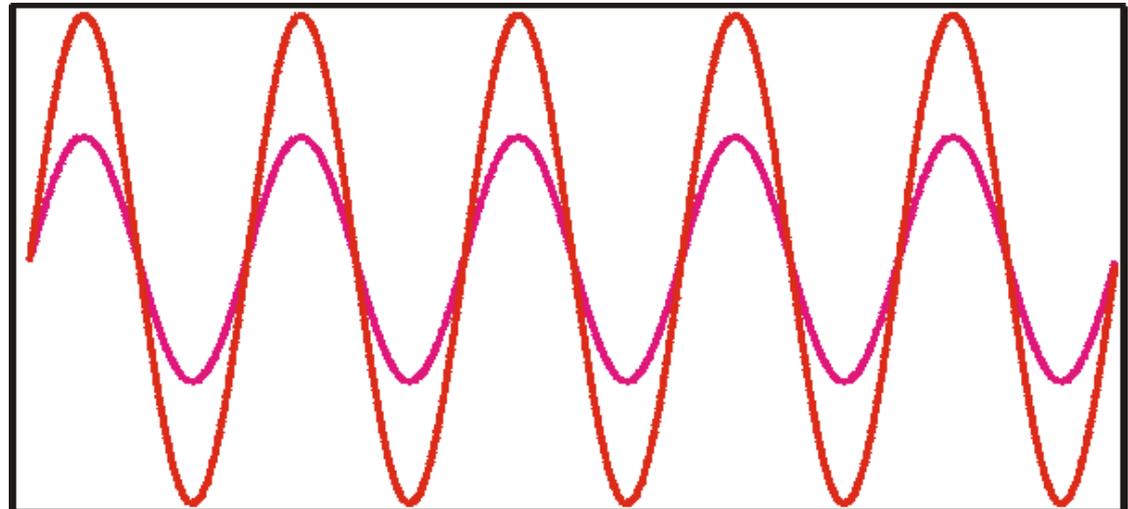


Abb. rechts:
 beide Wellen (grau und lila)
 interferieren (überlagern sich) zu
 einer resultierenden Welle (rot)

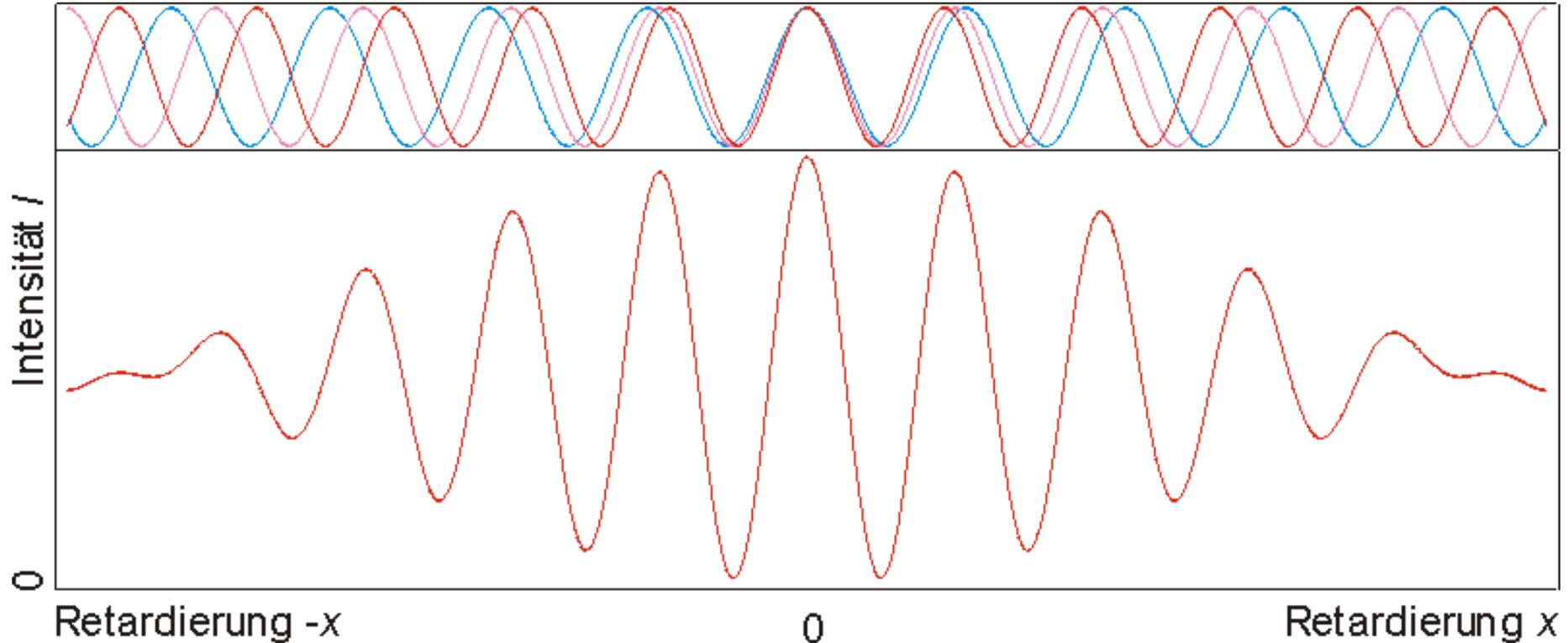
[Bemerkung: die graue sieht man nur als Animation]

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



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.

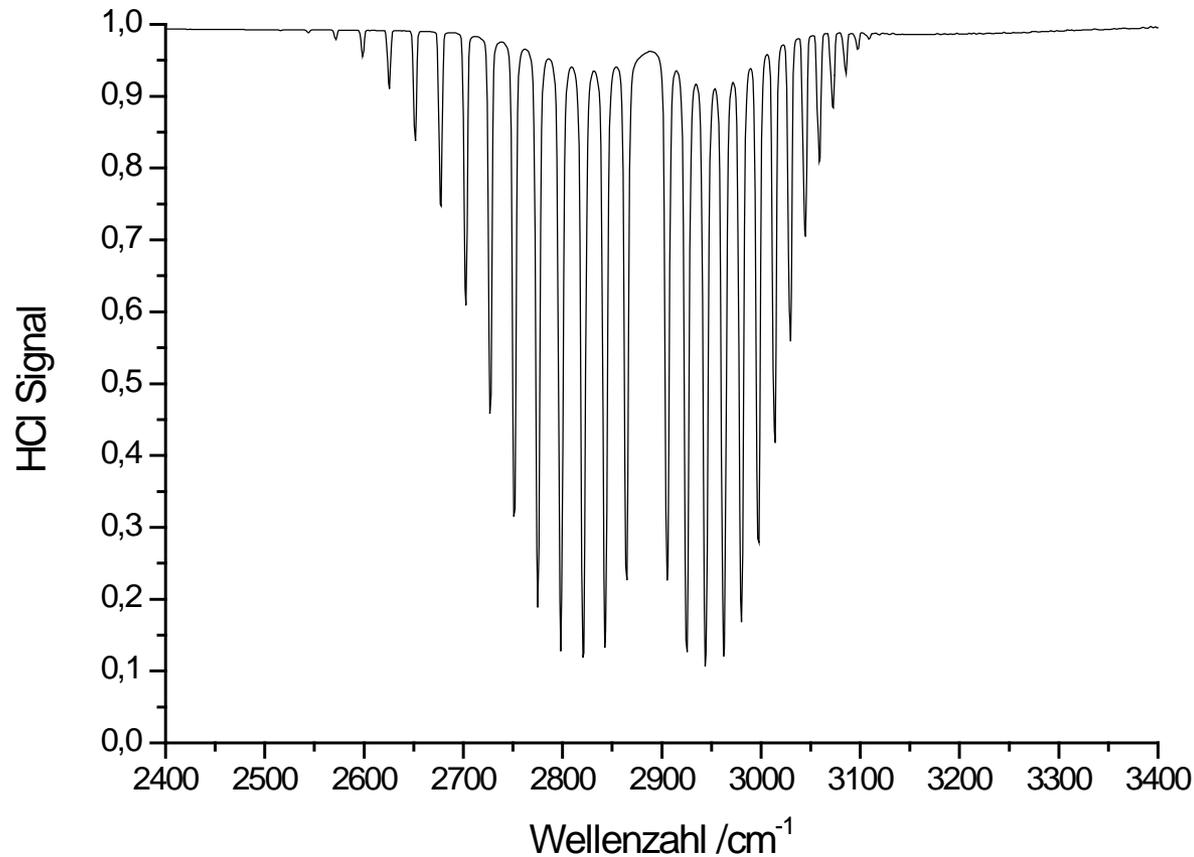


Überlagert man alle Wellenlängen (Kontinuum) des an der Messung beteiligten Lichts, so ergibt sich die vom Detektor erfasste Intensität; als Integral über die Bandbreite B der Anordnung:

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

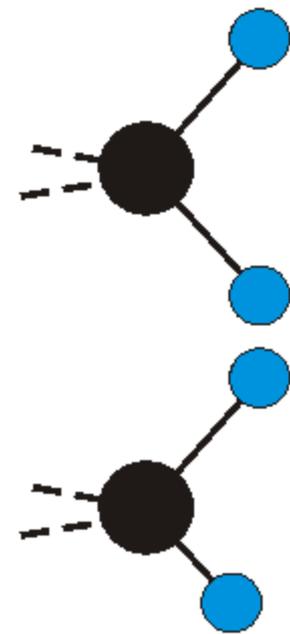
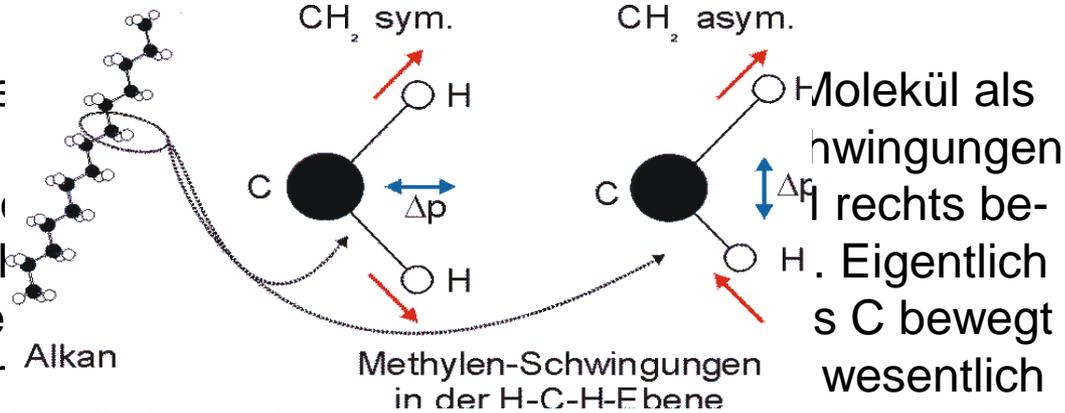
FTIR-Spektroskopie

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.



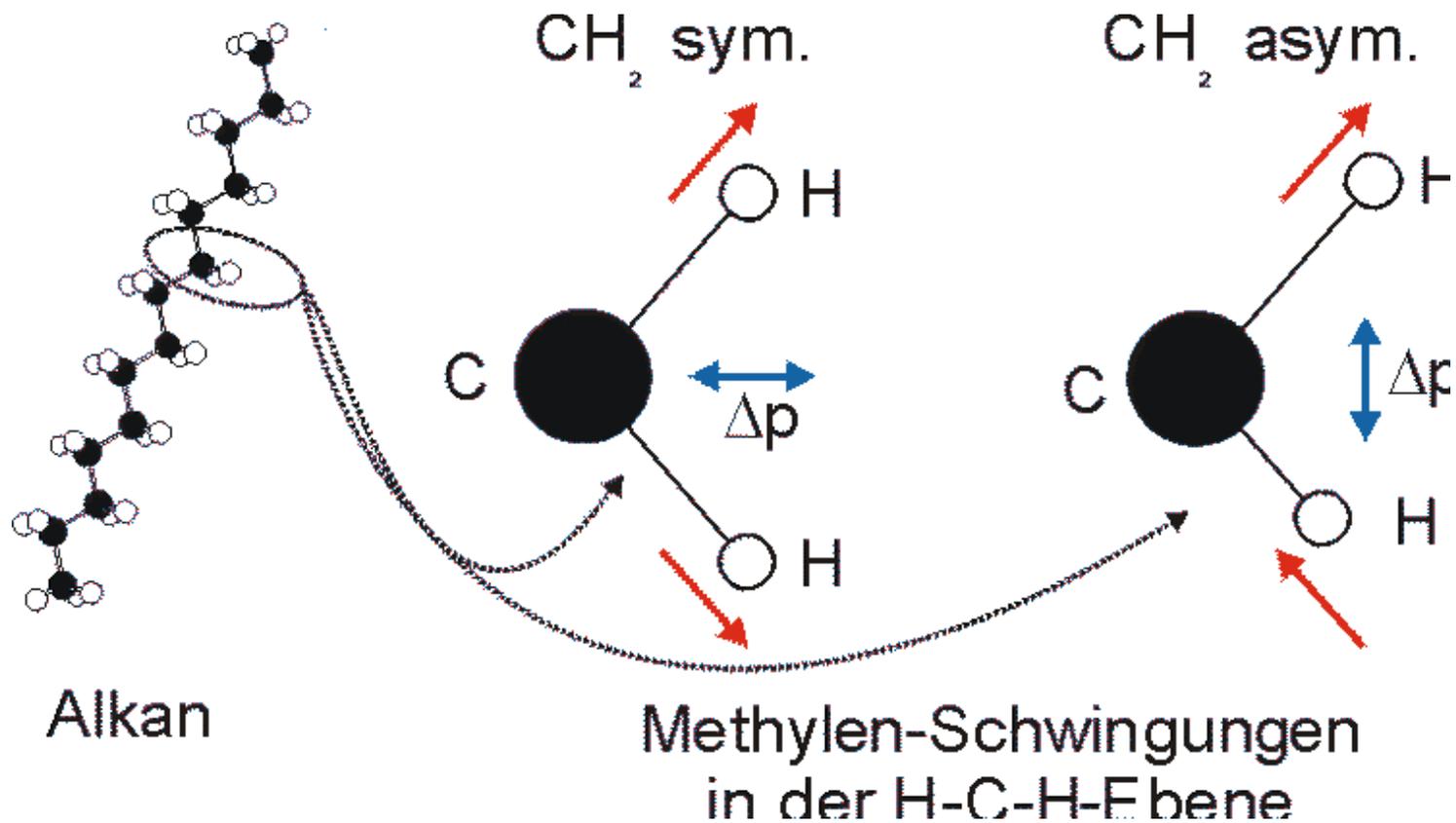
Gruppenfrequenzen

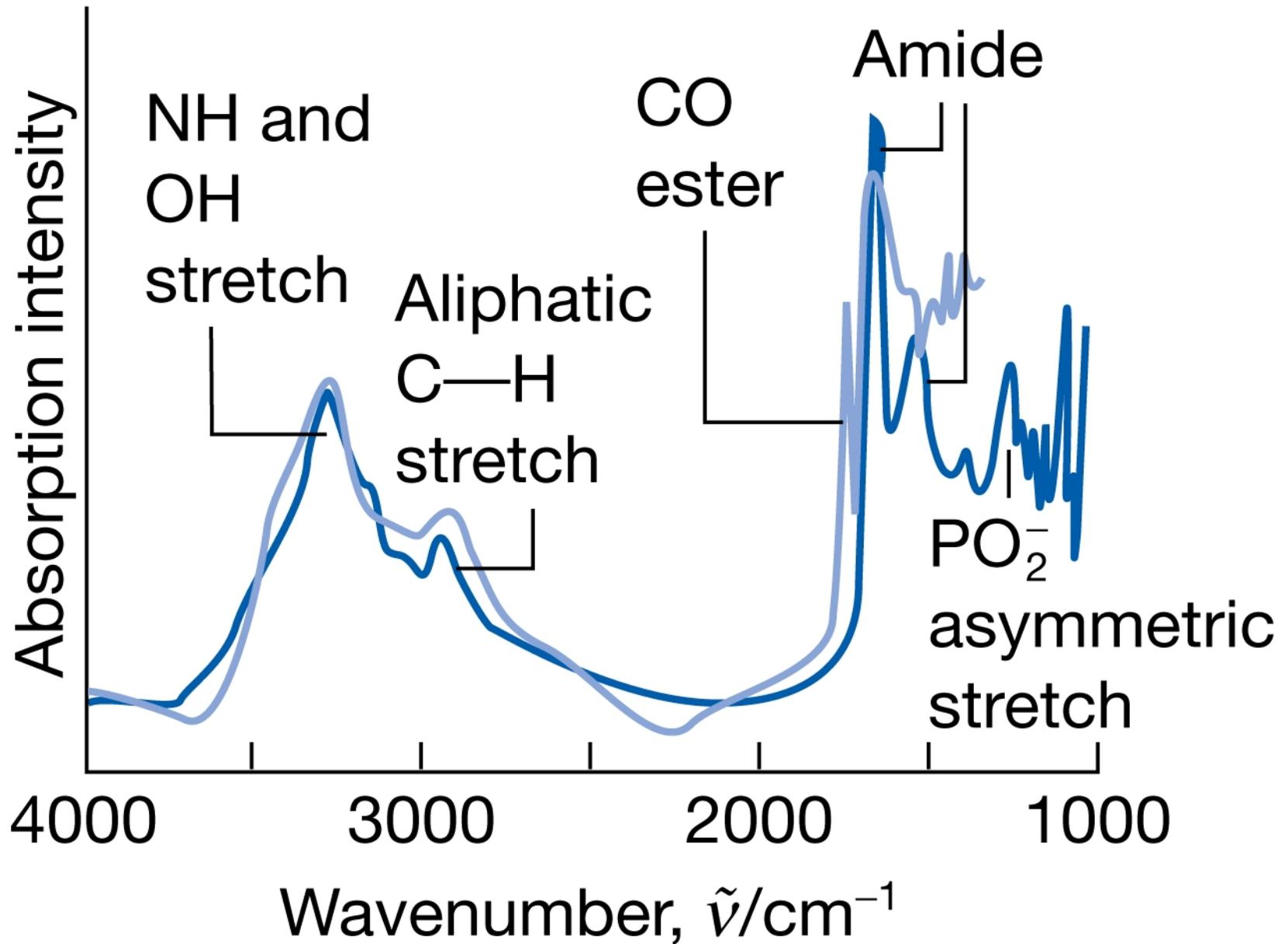
- Schwingungen be
Ganzes. In guter
eines Moleküls is
wegt sich das Kol
bewegen sich die
sich auch ein wer
leichter sind, als das C-Atom, bewegt sich das C-Atom viel weniger.
Es befindet sich *annähernd* in Ruhe.



- 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 cm^{-1} , wobei sie aber je nach Umgebung im Bereich $1680\text{...}1760\text{ cm}^{-1}$ liegen kann.

Gruppenfrequenzen





| Wellenzahl [cm ⁻¹] | Banden- stärke -form | Schwingungstyp | Verbindungs- klasse |
|---|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 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 |

ν Streckschwingung einer X-H-Bindung

δ Deformationsschwingung einer X-H-Bindung

| Wellenzahl [cm ⁻¹] | 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 |

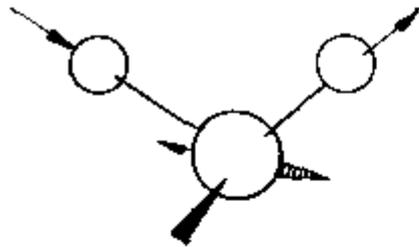
ν Streckschwingung einer X-H-Bindung

δ Deformationsschwingung einer X-H-Bindung

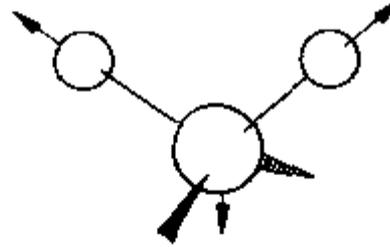
Symbol Bezeichnung der Schwingungsform

| | | |
|-----------------|---|--------------|
| α, β | i. p. Deformationsschwingung, allgemein | in plane |
| Γ | o. o. p. Deformationsschwingung von Gerüstatomen | out of plane |
| γ | o. o. p. Deformationsschwingung | |
| Δ | i. p. Deformationsschwingung von Gerüstatomen | |
| δ | i. p. Deformationsschwingung einer X-H-Bindung | |
| δ_s | symmetrische Deformationsschwingung (bending) | |
| δ_{as} | asymmetrische Deformationsschwingung (bending) | |
| δ' | Deformationsschwingung (twisting, rocking) | |
| κ | o. o. p. wagging Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X^1 C$) | |
| r | rocking Schwingung | |
| r_β | i. p. rocking Schwingung | |
| r_γ | o. o. p. rocking Schwingung | |
| ρ | i. p. rocking Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X^1 C$) | |
| ν | Streckschwingung einer X-H-Bindung | |
| ν_s | symmetrische Streckschwingung | |
| ν_{as} | asymmetrische Streckschwingung | |
| ν_β | i. p. Streckschwingung | |
| ν_γ | o. o. p. Streckschwingung | |
| t | twisting Schwingung | |
| τ | Torsion, twisting Schwingung einer XH_2 -Gruppe ($X^1 C$) | |
| Φ | o. o. p. Ring-Deformationsschwingung | |
| ω | wagging Schwingung | |
| ω | Streckschwingung von Gerüstatomen ohne H-Bindung | |

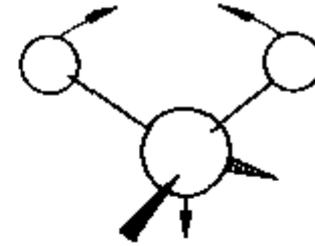
Schwingungen CH₂-Gruppe, CH₄



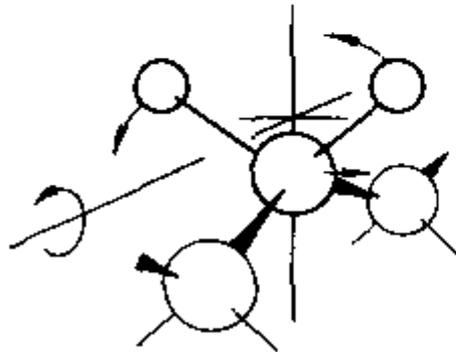
a) ν_{as} 2930 cm⁻¹



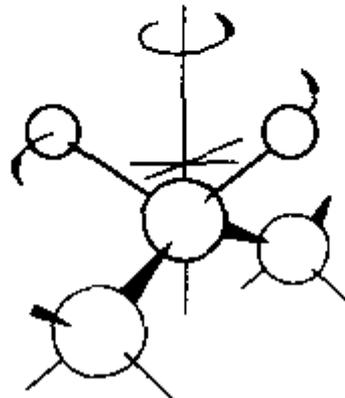
b) ν_s 2850 cm⁻¹



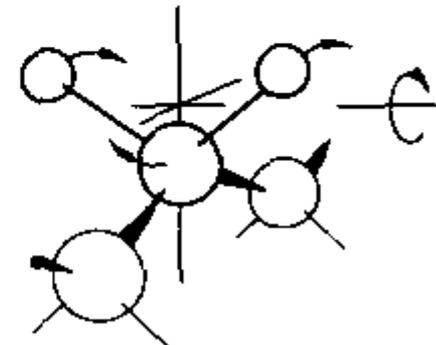
c) δ_s 1470 cm⁻¹



ρ rocking: 720 cm⁻¹



t twisting: \approx 1300 cm⁻¹



ω wagging: 1305 cm⁻¹

3 N – 5 oder Was schwingt noch?

Wasser hat als dreiatomiges nichtlineares Molekül
3 Schwingungsmoden

CO₂ 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.