

Strukturaufklärung in der molekularen anorganischen Chemie

6. Rotations-Schwingunsspektroskopie

Raman und IR Ro-Vibrationsspektroskopie

γ -ray	Hard X-ray	Soft X-ray	Vacuum UV	Near UV	Visible blue red	Near IR	Mid IR	Far IR	Sub-mmwave	mm-wave	Micro-wave	Radio-wave
$< 0.1 \text{ \AA}$	5 \AA	100 \AA 10 nm	2000 \AA 200 nm	400 nm	0.7 \mu m 700 nm	2.5 \mu m 2500 nm	25 \mu m		1 mm		10 cm	
$> 10^9$	2×10^7	10^6	5×10^4	2.5×10^4	1.4×10^4	4000	400		10		0.1	
1.2×10^7	2.4×10^5	1200	600	300	170	48	4.8		0.12		1.2×10^{-3}	
$120\,000$	2400	120	6	3	1.7	0.5	0.05		0.001		0.00001	
3×10^{19}	6×10^{17}	3×10^{16}	1.5×10^{15}	7.5×10^{14}	4×10^{14}	1.2×10^{14}	1.2×10^{13}		3×10^{11}		3×10^9	

Klassifizierung

Wechselwirkung mit Strahlung:

- (Optische/Radio) Spektroskopie
- Streuung/Diffraktion
- Resonanzmethode
- Elektrische Methode
- Ionisation

Probe Beeinflussung:

- Destruktiv
- Nicht destruktiv

Anwendung:

- Identifizierung/Sauberkeit
- Elementaranalyse
- Chemische Gruppen
- Chemische Konnektivität
- Konformations-Eigenschaften
- Symmetrie
- Geometrie (Längen, Winkel)
- Schwingungen
- Elektronische Struktur (/Dichte)
- (Elektrische) Dipolmomente

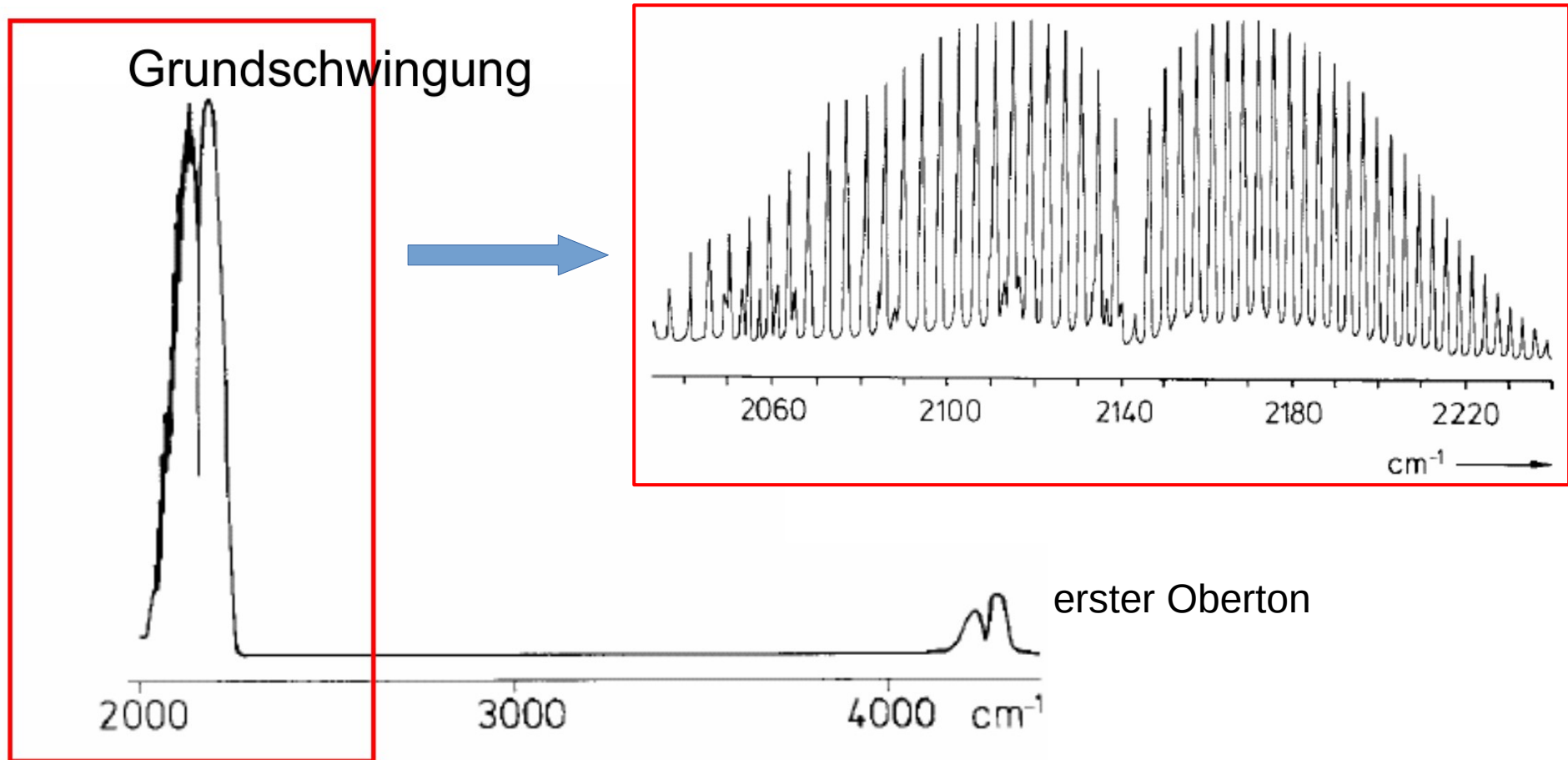
Charakteristische Zeit:

- Langsame Methode
- Mittelschnelle Methode
- Schnelle Methode

Aggregatzustand der Probe:

- Gas
- Flüssigkeit
- Feststoff

IR-Spektrum: CO-Molekül in der Gasphase



IR Rotationsschwingungsspektren

IR: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$

P-Zweig: $\Delta J = -1$

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_0 + hB[J(J+1) - J'(J'+1)] \\ &= h\nu_0 + hB[J(J-1) - J(J+1)] \\ &= h\nu_0 - 2hBJ\end{aligned}$$

Q-Zweig: $\Delta J = 0$ (verboten in zw.-at. M.)

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_0 + hB[J(J+1) - J'(J'+1)] \\ &= h\nu_0\end{aligned}$$

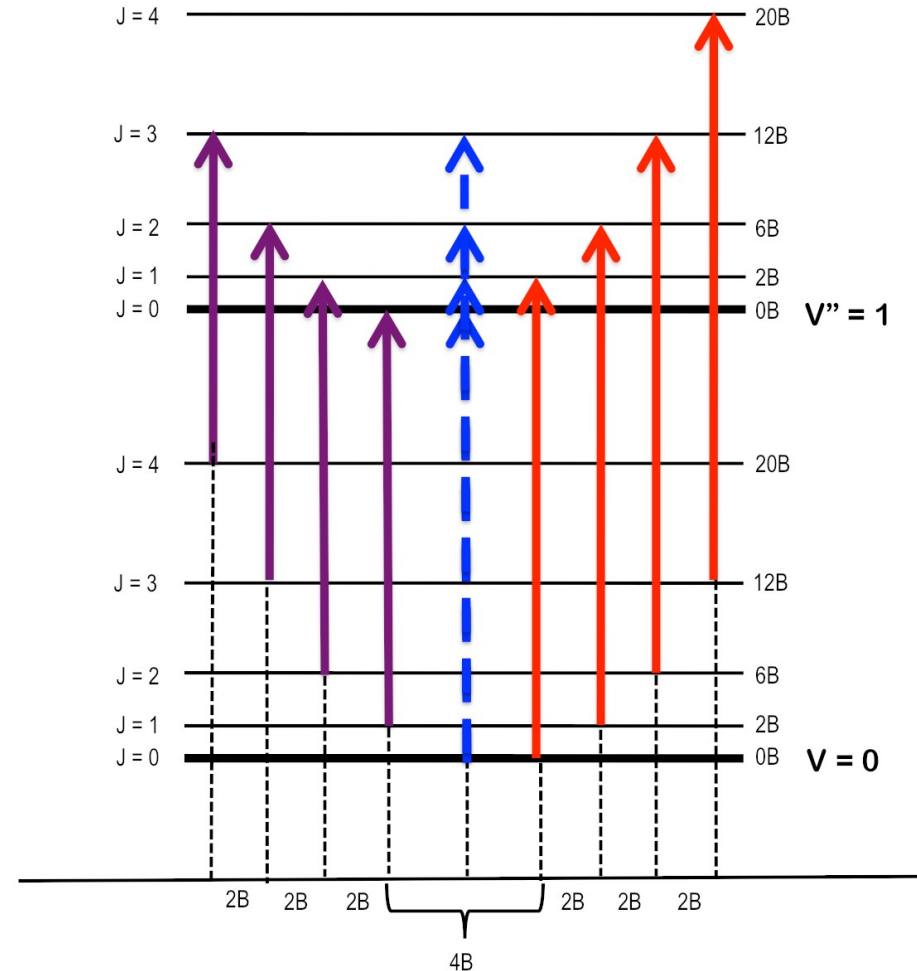
R-Zweig: $\Delta J = +1$

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_0 + hB[J(J+1) - J'(J'+1)] \\ &= h\nu_0 + hB[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= h\nu_0 + 2hB(J+1)\end{aligned}$$

P-Zweig $\Delta J = -1$

Q-Zweig $\Delta J = 0$

R-Zweig $\Delta J = +1$

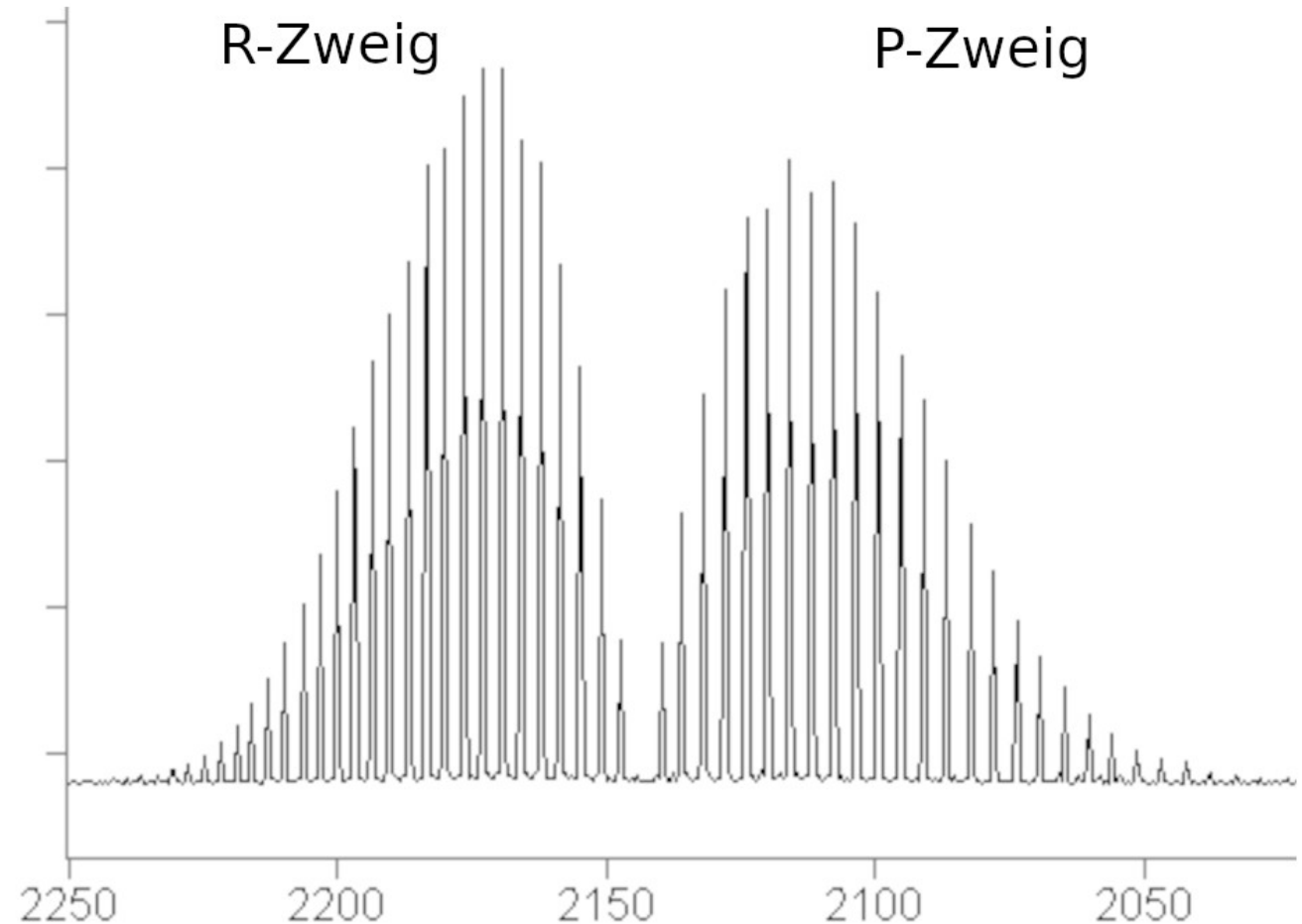


IR Ro-Vibrationsspektroskopie

Kohlenstoffmonoxid CO

$\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

$B_e = 1.93128087 \text{ cm}^{-1}$

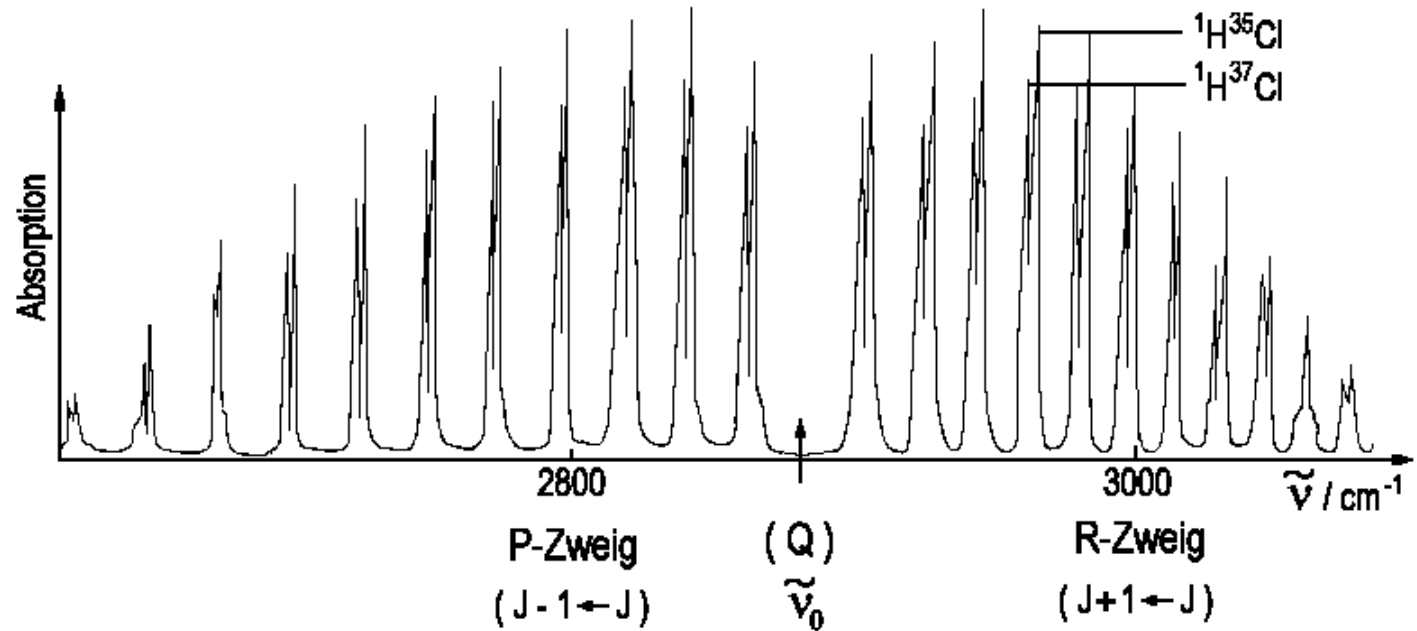


IR Ro-Vibrationsspektroskopie

Chlorwasserstoff HCl

$$\nu = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

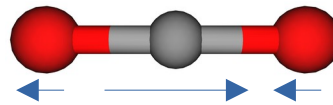
$$B_e = 10.593416 \text{ cm}^{-1}$$



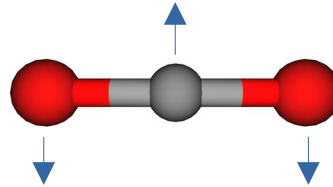
IR Parallel- und Senkrechtbanden

Relativ zur Hauptachse

CO₂, ν_3
Parallelb.



CO₂, ν_2
Senkrechtb.



Lineare mehratomige
und symmetrische Kreisel:

Rotations-Spektroskopie

$$\Delta v=0; \Delta J=\pm 1$$

Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

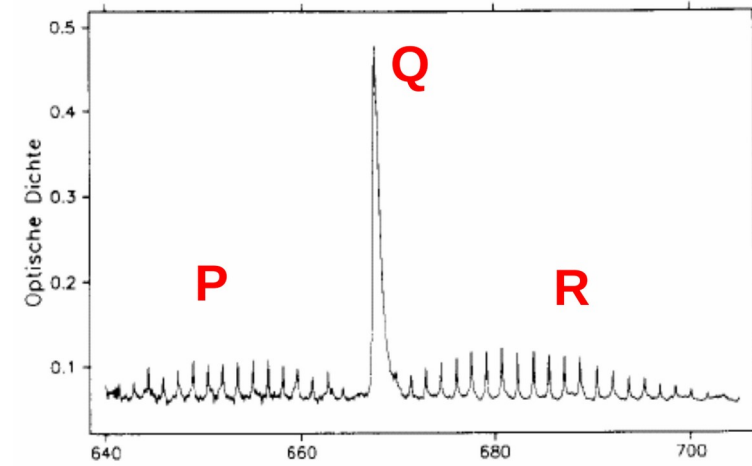
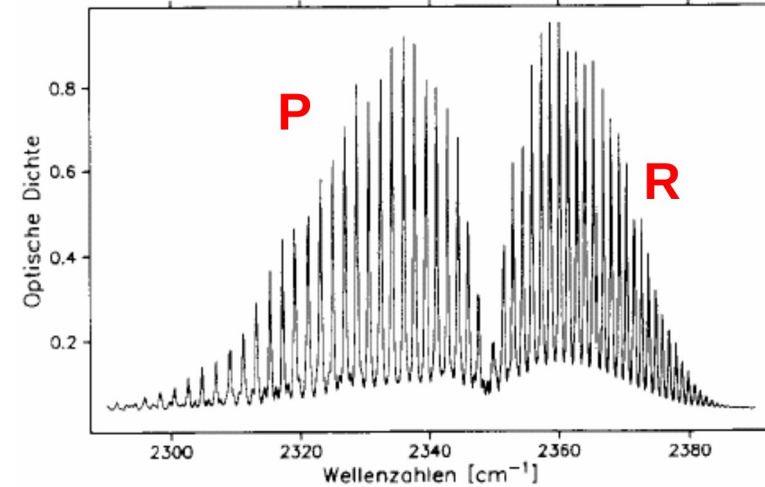
$$\Delta v=\pm 1$$

Parallelbande

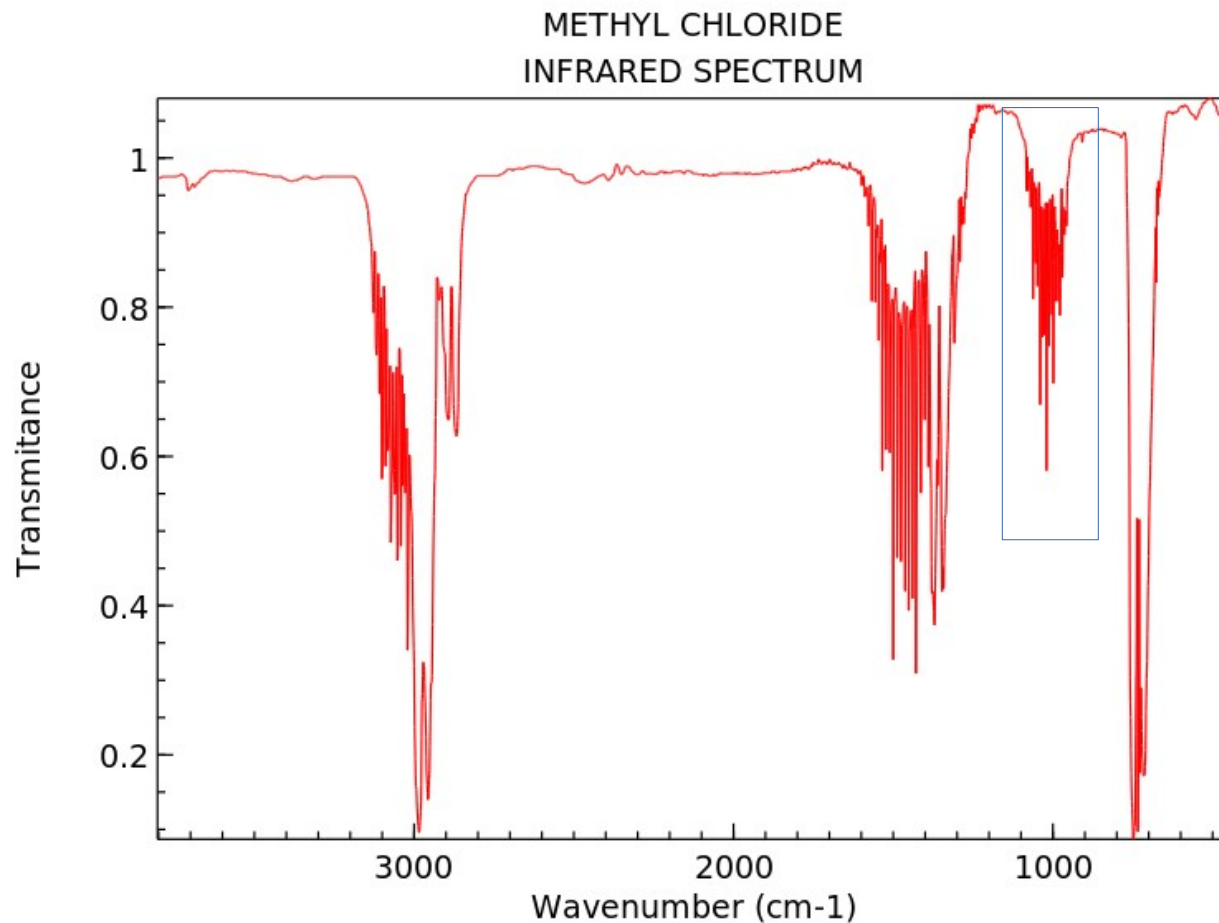
$$\Delta K=0; \Delta J=(0), \pm 1$$

Senkrechtbande

$$\Delta K=\pm 1; \Delta J=0, \pm 1$$



CH₃Cl: ein reales IR-Spektrum



IR, symmetrischer Kreisel: CH₃Cl

Senkrechtbande ν_6 (E) $\approx 1017 \text{ cm}^{-1}$

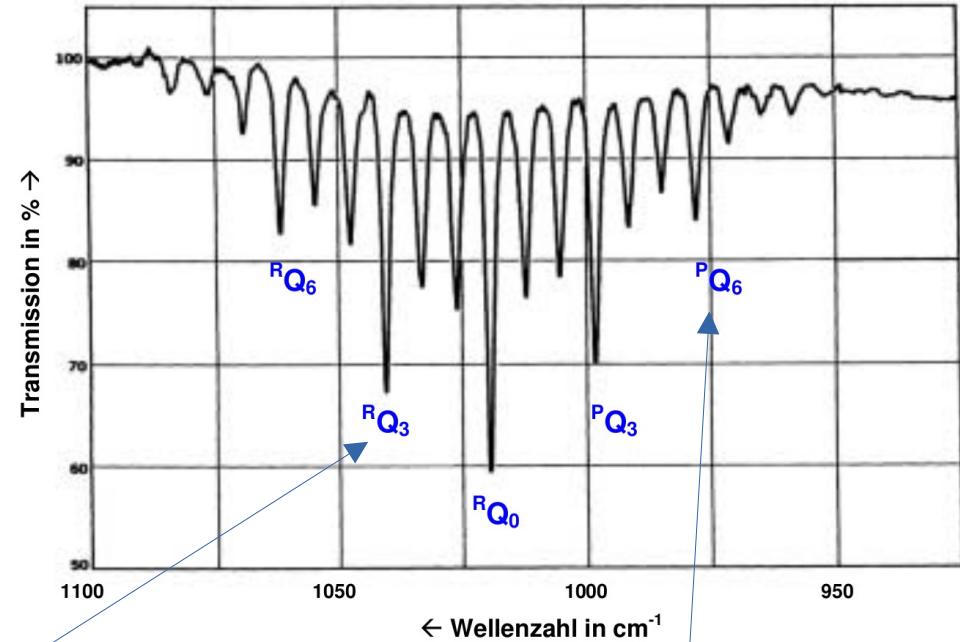
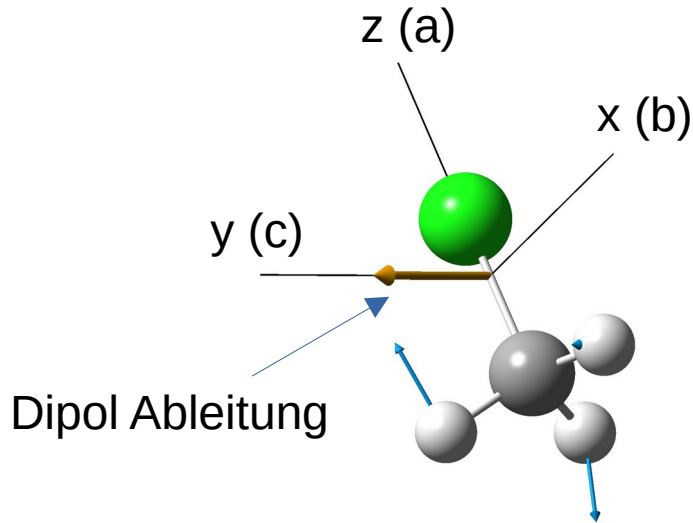
$$\Delta K \Delta J_{K''}(J'')$$

gestreckt
(prolate)

$$I_x = I_y = I_{\perp}$$

$$I_z = I_{\parallel}$$

$$I_{\perp} > I_{\parallel}$$



$$E_{\text{rot}}/hc = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

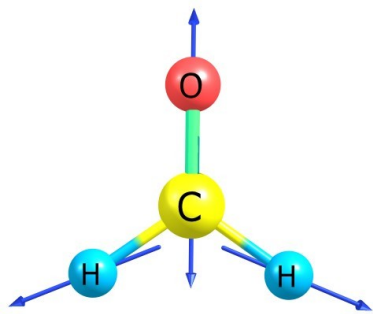
$$\Delta J = 0, \Delta K = +1, K'' = 3$$

$$\Delta J = 0, \Delta K = -1, K'' = 6$$

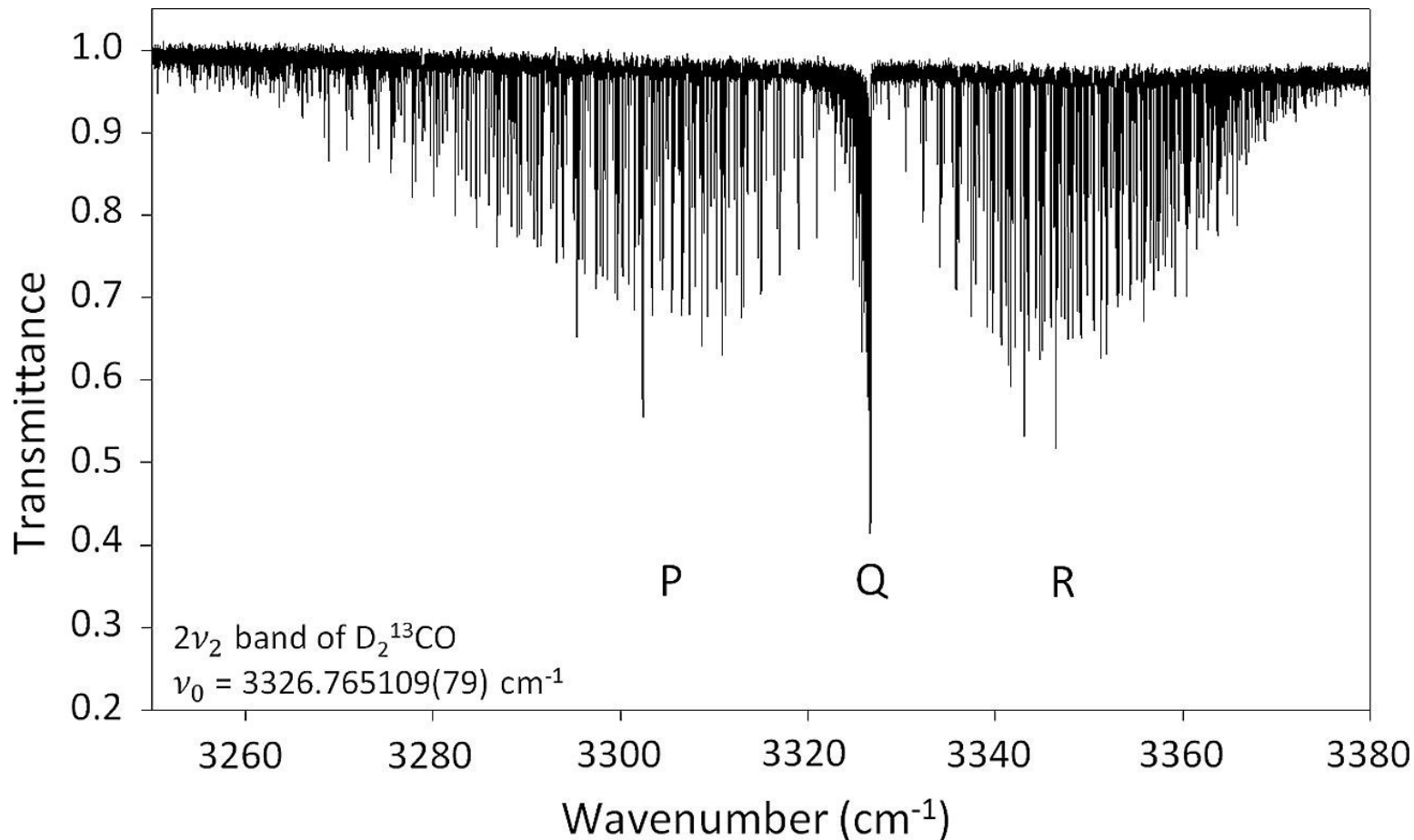
IR, asymmetrischer Kreisel: $D_2^{13}CO$

Formaldehyd

Asym. Rotor: $\kappa = -0.9$



$\nu_2 (A_1) \approx 1663 \text{ cm}^{-1}$



Rotations-Raman-Spektroskopie

Raman:

- reine Rotationsspektren
- Rotationsschwingungsspektren

Polarisierbarkeit muss anisotropisch sein!

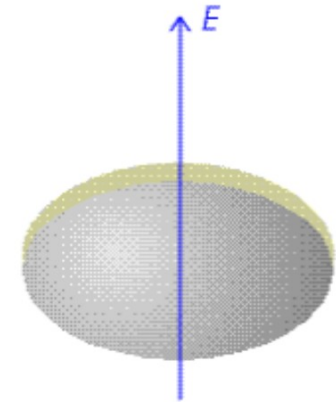
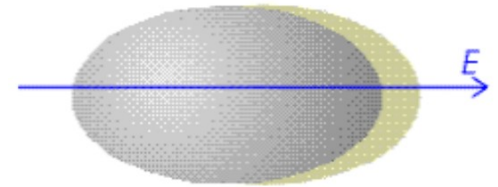
$D_{\infty h}$ Moleküle (O_2 , N_2 , CO_2 usw.):

- Keine MW Spektren.
aber
- Aktiv in Raman-Rotationsspektren.

Sphärische Kreisel [T , T_d , T_h , O , O_h , I , I_h] (SiH_4 , SF_6 , usw.):

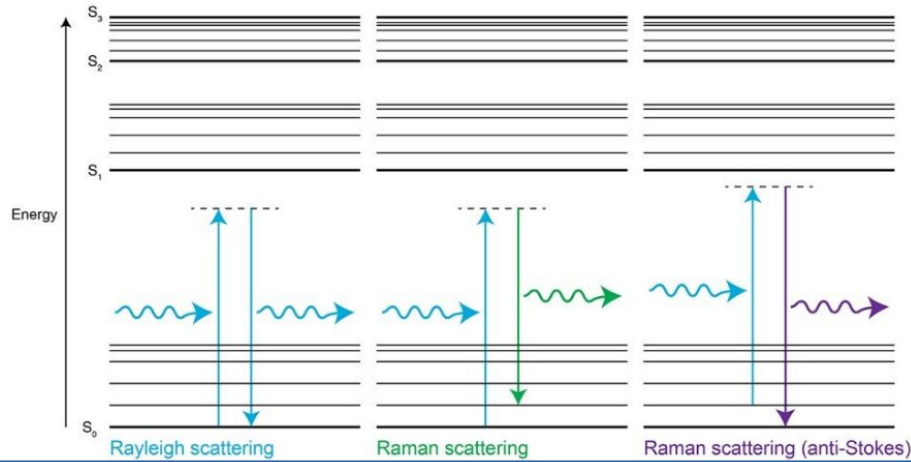
- Keine MW Spektren.
und
- Keine reine Raman-Rotationsspektren.

Ladung Verteilung in el. Feld:

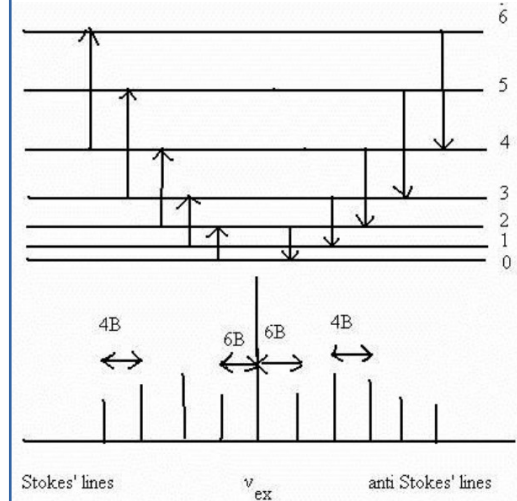


Energieniveaus und Auswahlregeln

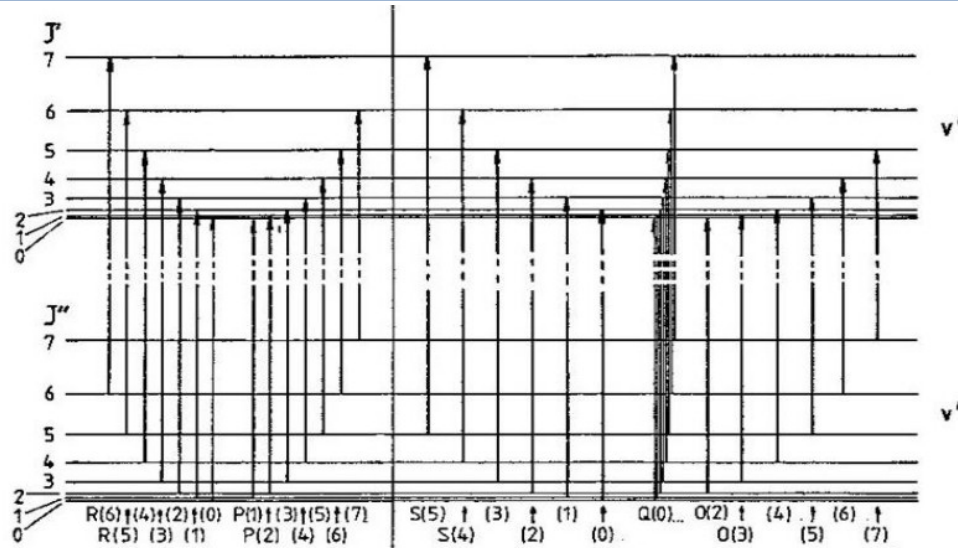
Raman Vib-Spek.:
 $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$
 $\Delta v = \pm 1$



Raman Rot-Spek.:
 $\partial\alpha/\partial\phi \neq 0$
 $\Delta J = \pm 2$ (lin. M.)



Raman Rovib-Spek.:
 $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$
 $\Delta v = \pm 1$
 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ (lin. M.)



Reines Rot.-Raman: Lineare Kreisel

$$E_J = hcBJ(J+1) \quad (\text{lin. Mol.})$$

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = 2Bhc$$

$$E_2 = 6Bhc$$

$$E_3 = 12Bhc$$

$$E_4 = 20Bhc$$

$$E_5 = 30Bhc$$

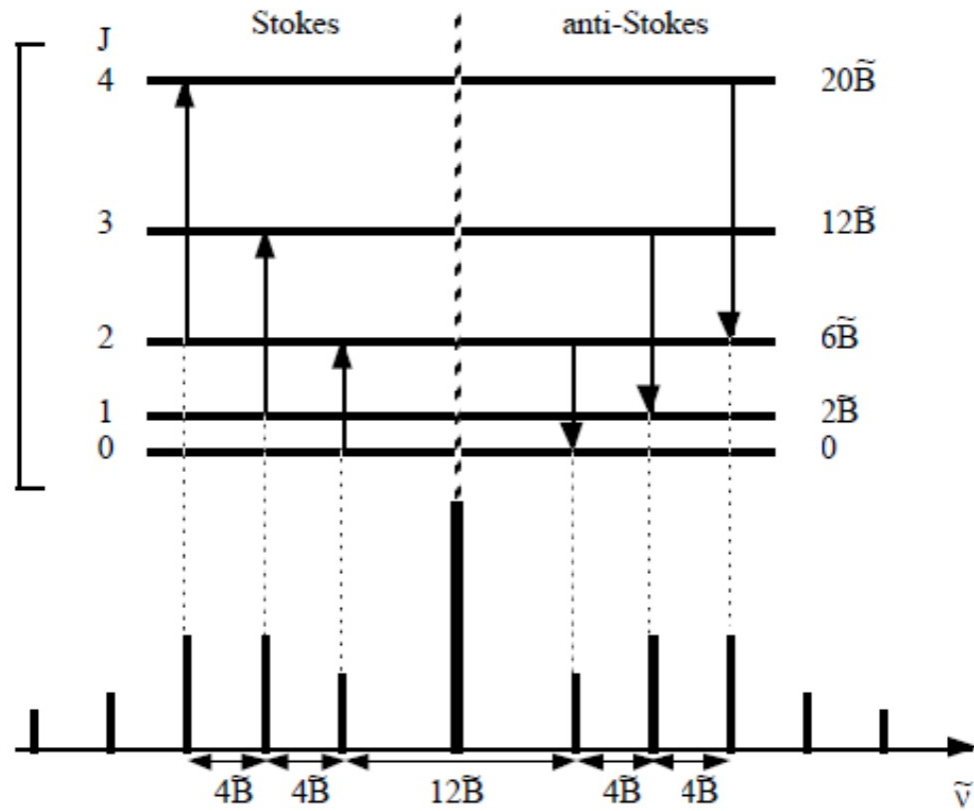
Rot. E-Niveaus:

Spektrum:

Rayleigh: $\nu_{\text{Ray}} = \nu_{\text{laser}}$

Stokes: $\nu_{\text{Stokes}} = \nu_{\text{laser}} - \nu_{\text{rot}}$

Anti-Stokes: $\nu_{\text{AntiStokes}} = \nu_{\text{laser}} + \nu_{\text{rot}}$



Reines Rot.-Raman: Lineare Kreisel

$$\text{Lineare Kreisel: } E_J = hcBJ(J+1)$$

Raman Verschiebung:

$$\text{Stokes } (\Delta J = +2): \quad \bar{\nu}_{\text{Rot}} = \frac{1}{hc} (E_{J+2} - E_J) = 2B(2J+3) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Anti-Stokes } (\Delta J = -2): \quad \bar{\nu}_{\text{Rot}} = \frac{1}{hc} (E_J - E_{J-2}) = 2B(2J-1) \quad J = 2, 3, 4, \dots$$

Raman Wellenzahl:

$$\text{Stokes } (\Delta J = +2): \quad \bar{\nu}_{(J \rightarrow J+2)} = \bar{\nu}_{\text{laser}} - 2B(2J+3) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Anti-Stokes } (\Delta J = -2): \quad \bar{\nu}_{(J \rightarrow J-2)} = \bar{\nu}_{\text{laser}} + 2B(2J-1) \quad J = 2, 3, 4, \dots$$

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_{\text{laser}} - 6B$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_{\text{laser}} + 6B$$

$$\text{Stokes: } \bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_{\text{laser}} - 10B$$

$$\text{Anti-Stokes: } \bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_{\text{laser}} + 10B$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_{\text{laser}} - 14B$$

$$\bar{\nu}_4 = \bar{\nu}_{\text{laser}} + 14B$$

Reines Rot.-Raman: Symmetrische Kreisel

Symm. Kreisel: $E_{JK} = BJ(J+1) + (a-B)K^2$ $J = 0, 1, 2, \dots$ $K = -J, \dots, +J$

Auswahlregeln:

$$\Delta K = 0$$

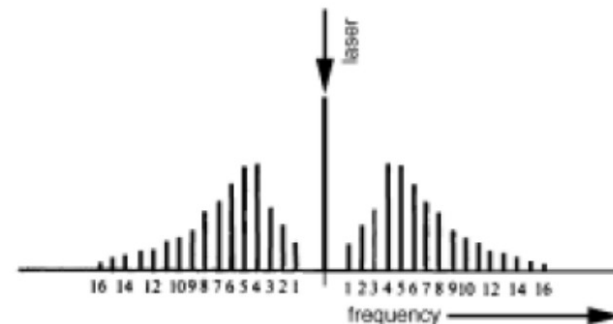
$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ (f. } K = 0 \text{ nur } \pm 2)$$

- R-Zweig: $\Delta J = \pm 1$
 $\Delta E_R = 2B(J + 1) \quad J = 1, 2, \dots$

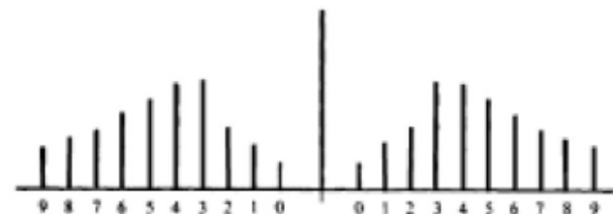
- S-Zweig: $\Delta J = \pm 2$
 $\Delta E_S = 2B(2J + 3) \quad J = 0, 1, 2, \dots$

Abstand zwischen Linien: $2B$ (in lin. M. $4B$)

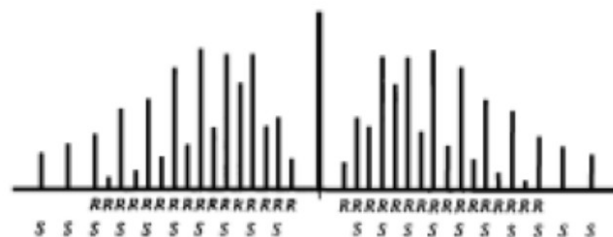
R-Zweig



S-Zweig

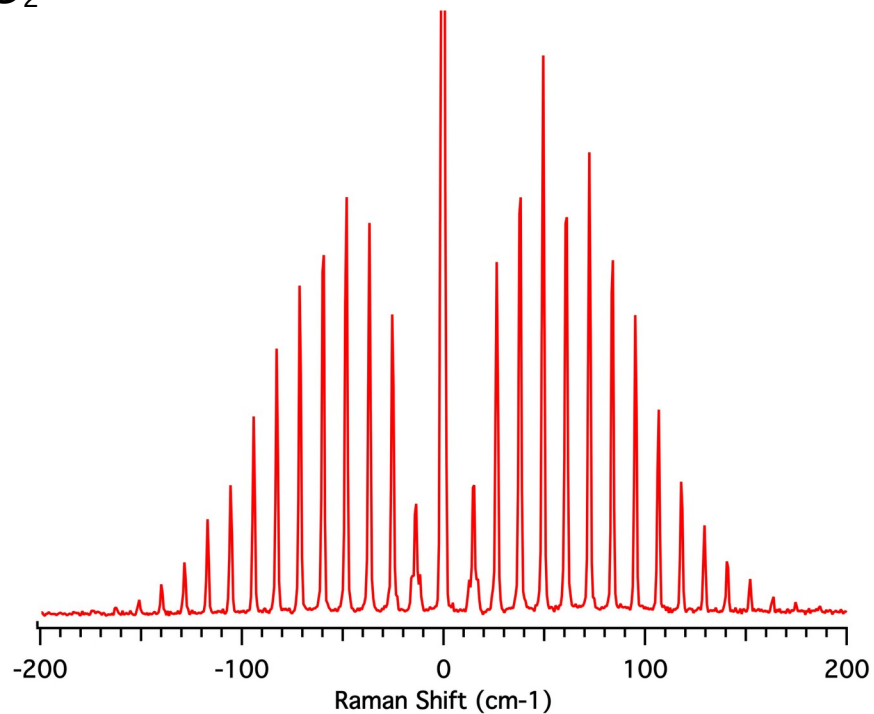


Spektrum

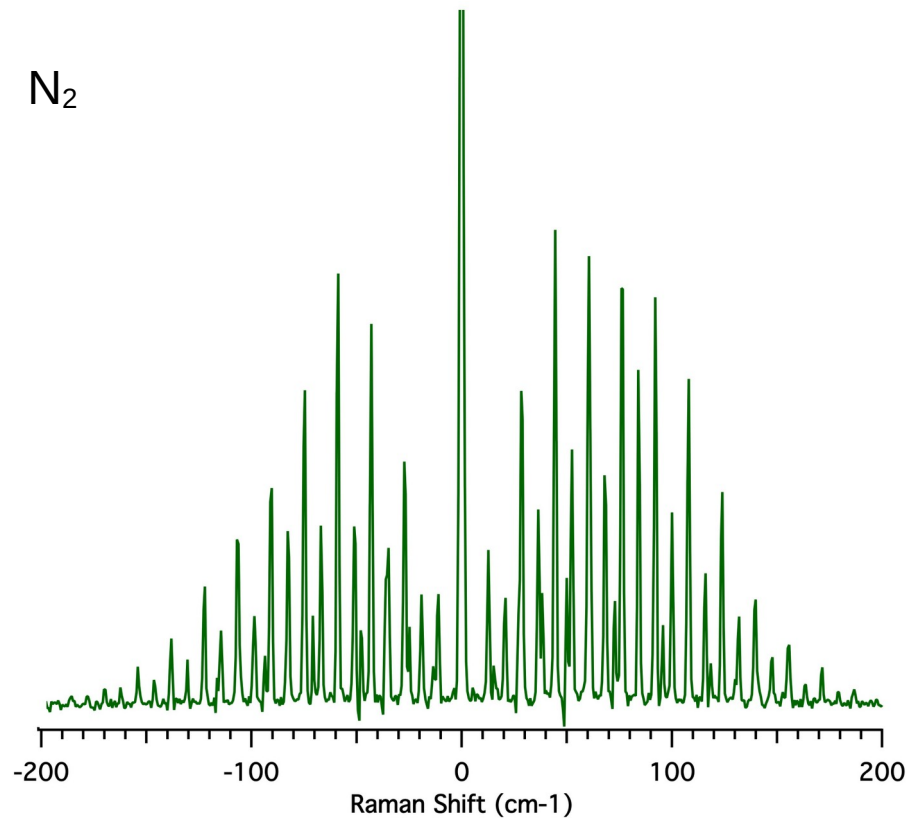


Reine Raman-Rotationsspektren: N₂ und O₂

O₂



N₂



Raman-Rotationsschwingungs-Niveaus

$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$

d.h. P, Q, R

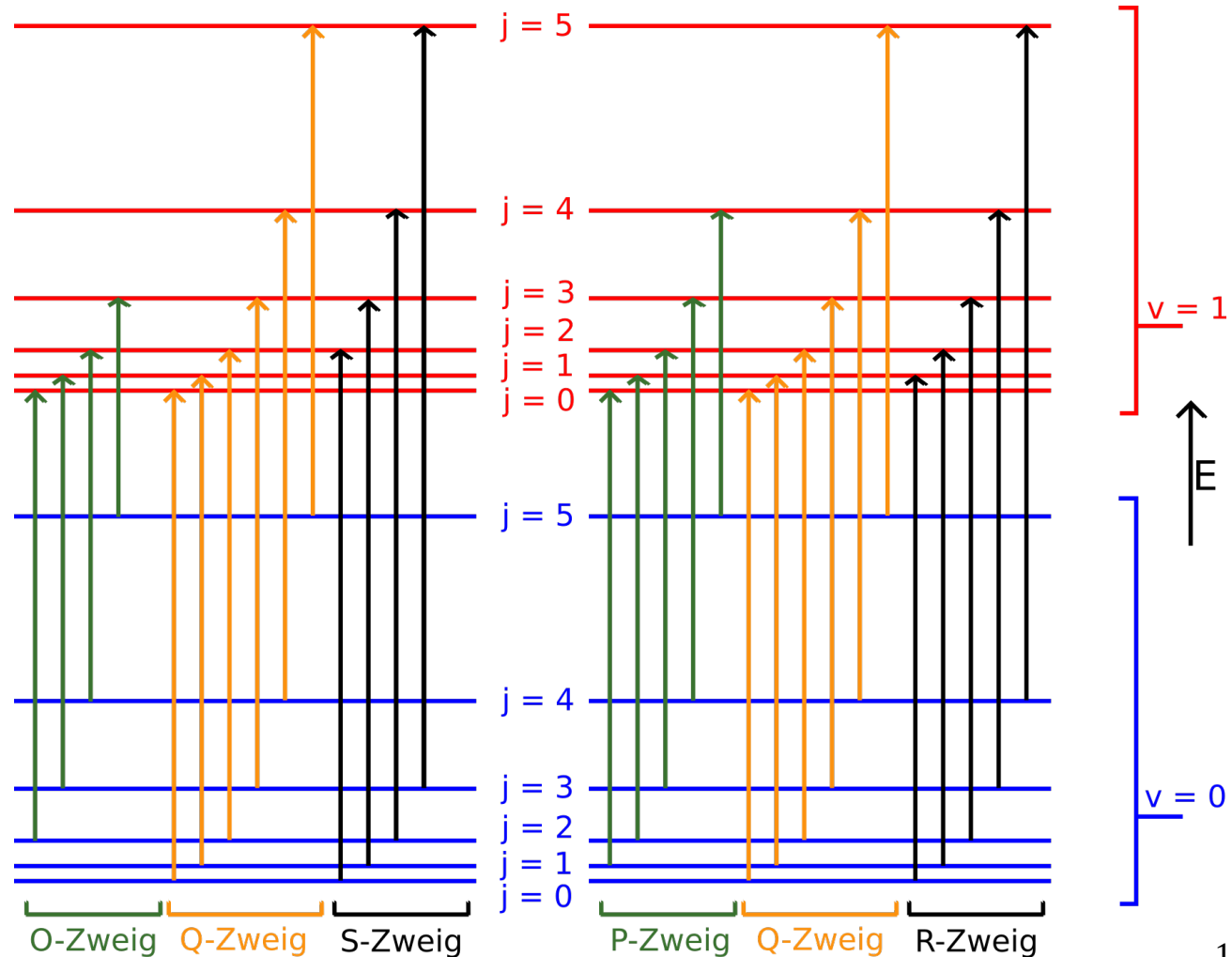
(IR: nur P und R f. zw.-at. M.)

Für Raman auch zusätzlich:

$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 2$

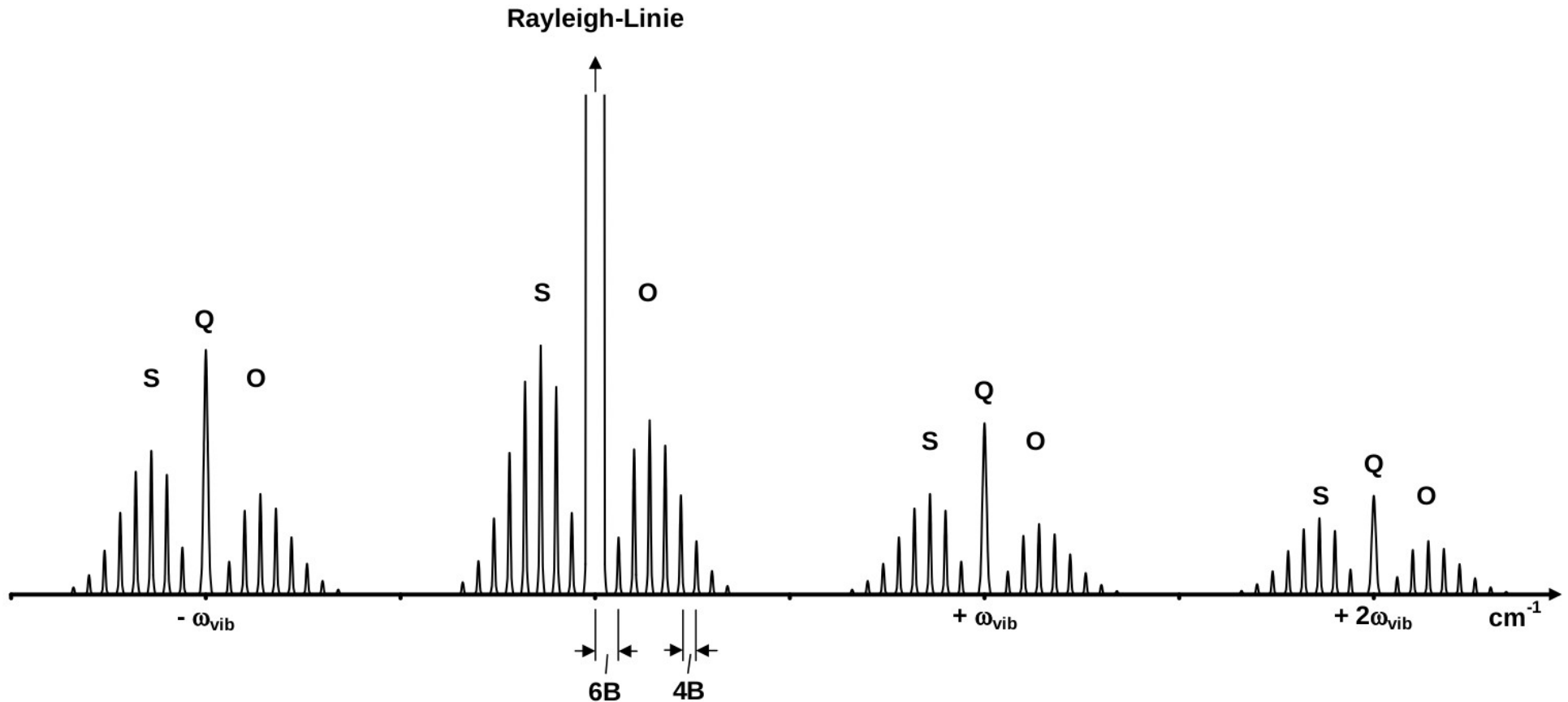
d.h. O, Q, S

(Raman: nur diese f. zw.-at. M.)



Raman-Rotationsschwingungsspektren

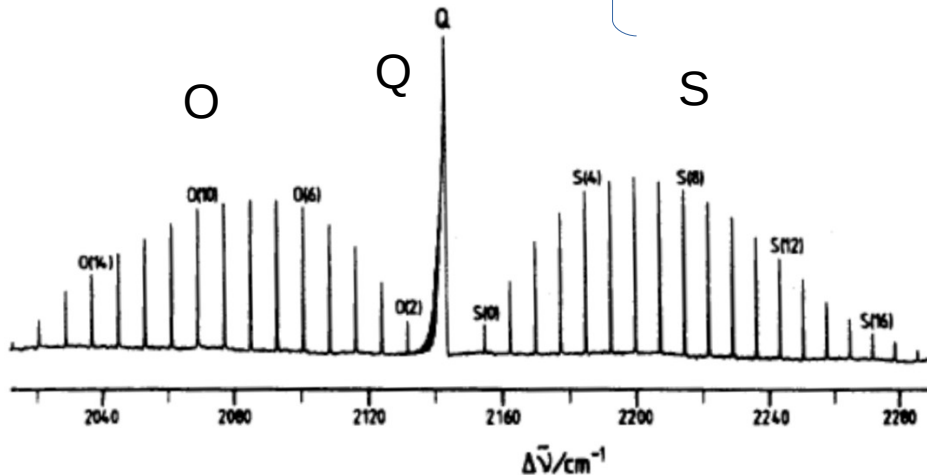
Zweiatomige Moleküle:



Zweiatomige Moleküle

Für Stokes:

}	O-Zweig	Raman-Versch.: $\bar{\nu}_{O(\Delta v=1, \Delta J=-2)} = hc(E_{(v=1, J-2)} - E_{(v=0, J)}) = \bar{\nu}_v - B(4J - 2)$
		Wellenzahl: $\bar{\nu}_{O_{sc}} = \bar{\nu}_{exc} - \bar{\nu}_v + B(4J - 2)$
	Q-Zweig	Raman-Versch.: $\bar{\nu}_{Q(\Delta v=1, \Delta J=0)} = hc(E_{(v=1, J)} - E_{(v=0, J)}) = \bar{\nu}_v$
	Wellenzahl: $\bar{\nu}_{Q_{sc}} = \bar{\nu}_{exc} - \bar{\nu}_v$	
}	S-Zweig	Raman-Versch.: $\bar{\nu}_{S(\Delta v=1, \Delta J=2)} = hc(E_{(v=1, J+2)} - E_{(v=0, J)}) = \bar{\nu}_v + B(4J + 6)$
		Wellenzahl: $\bar{\nu}_{S_{sc}} = \bar{\nu}_{exc} - \bar{\nu}_v - B(4J + 6)$

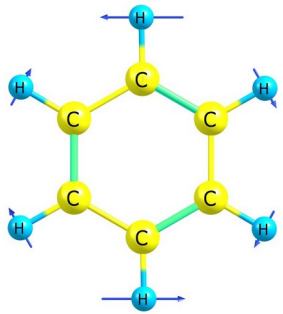


Ein Beispiel: CO

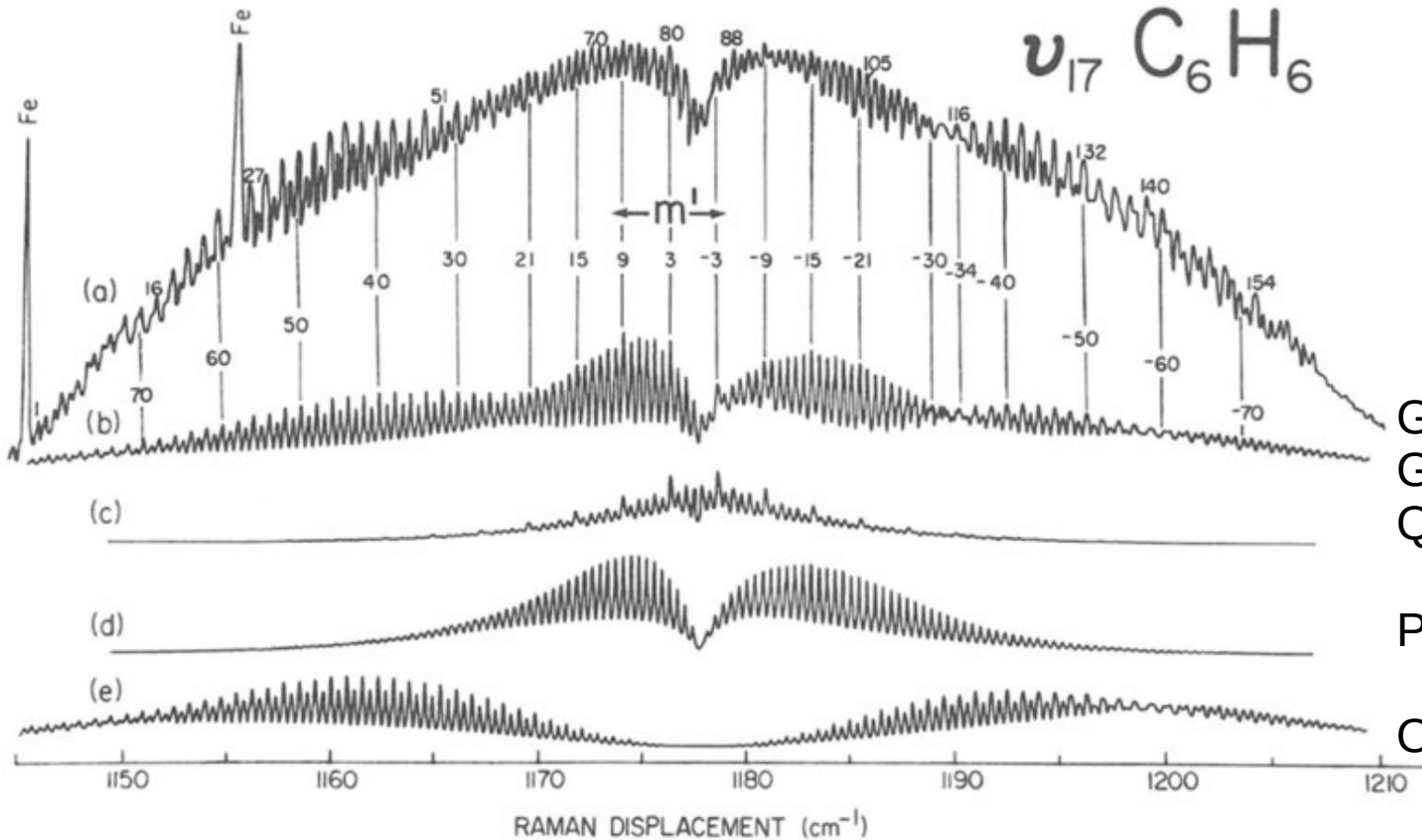
$$\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_e = 1.93128087 \text{ cm}^{-1}$$

Ein symmetrischer Kreisler: C₆H₆ ν_{17}



E_{2g} 1178 cm⁻¹



Gemessen
Gerechnet
Q
P R
O S

Spektren-Analyse

und

Strukturanalyse

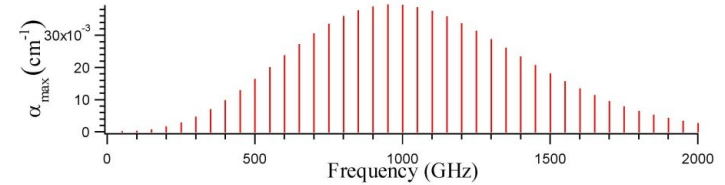
MW: Molekülgröße

Besetzung der Niveaus

Molekülgröße

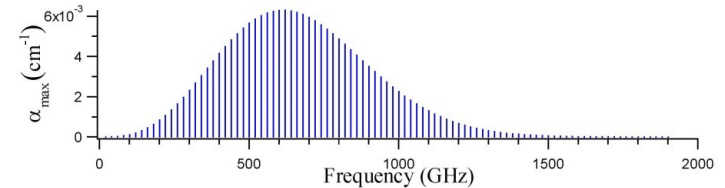
$$A = B = C = 25 \text{ GHz}$$

$$J_{\max} \approx 18$$



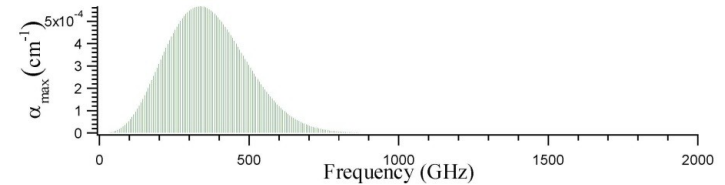
$$A = B = C = 10 \text{ GHz}$$

$$J_{\max} \approx 30$$



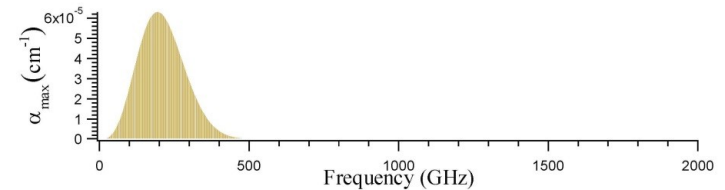
$$A = B = C = 3 \text{ GHz}$$

$$J_{\max} \approx 55$$



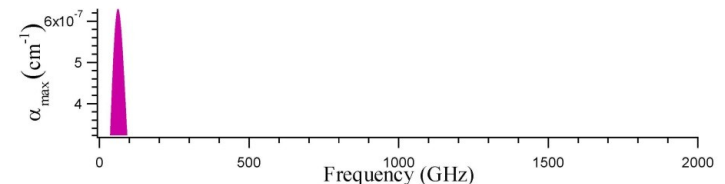
$$A = B = C = 1 \text{ GHz}$$

$$J_{\max} \approx 96$$

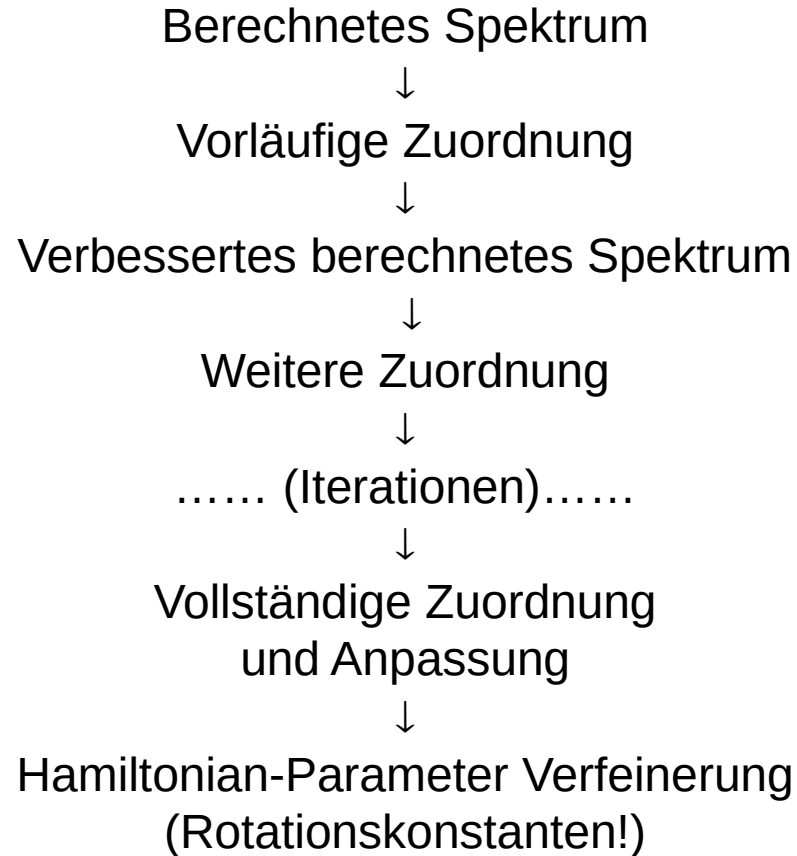


$$A = B = C = 0.1 \text{ GHz}$$

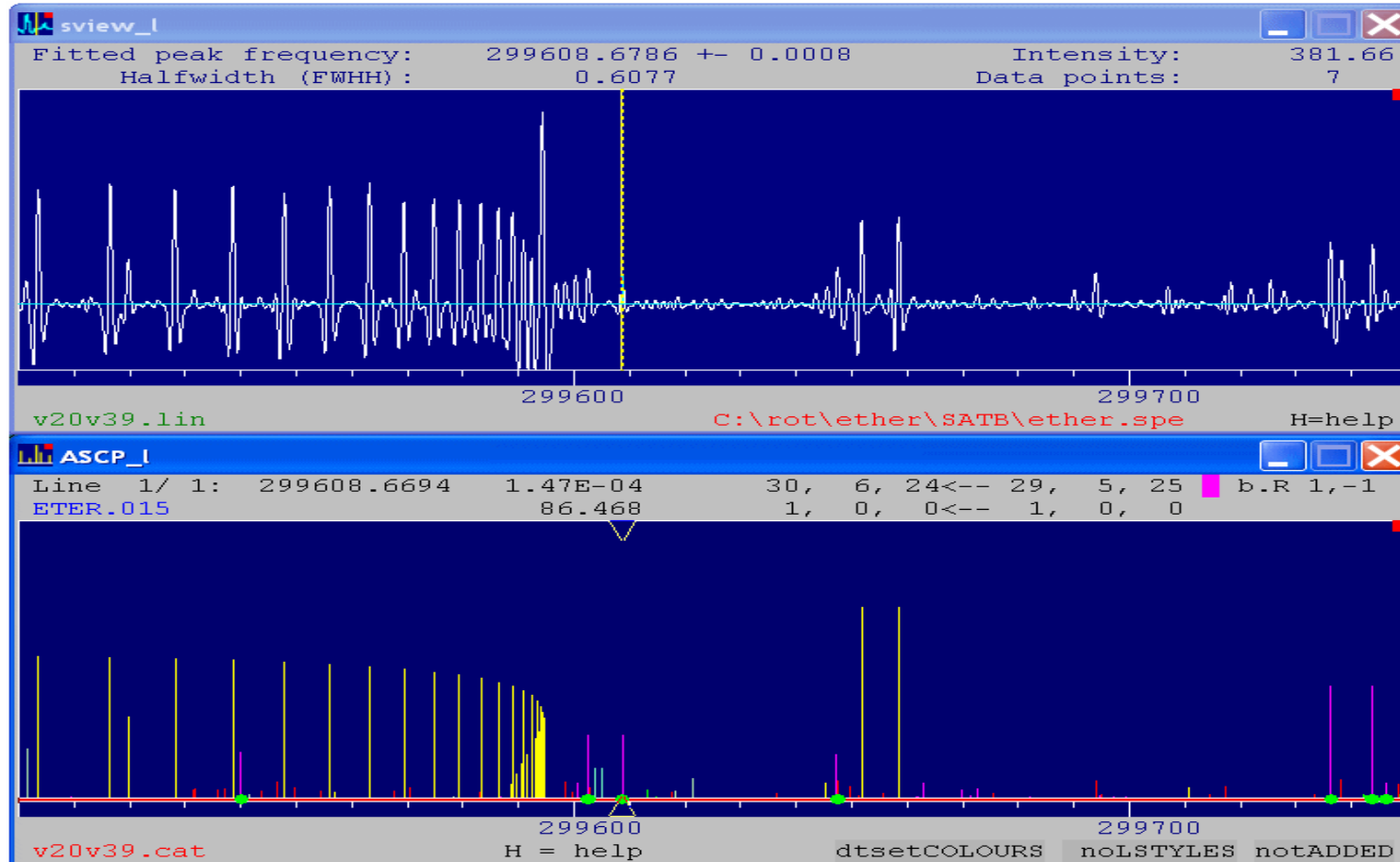
$$J_{\max} \approx 305$$



Iteratives Vorgehen



Software/Zuordnung



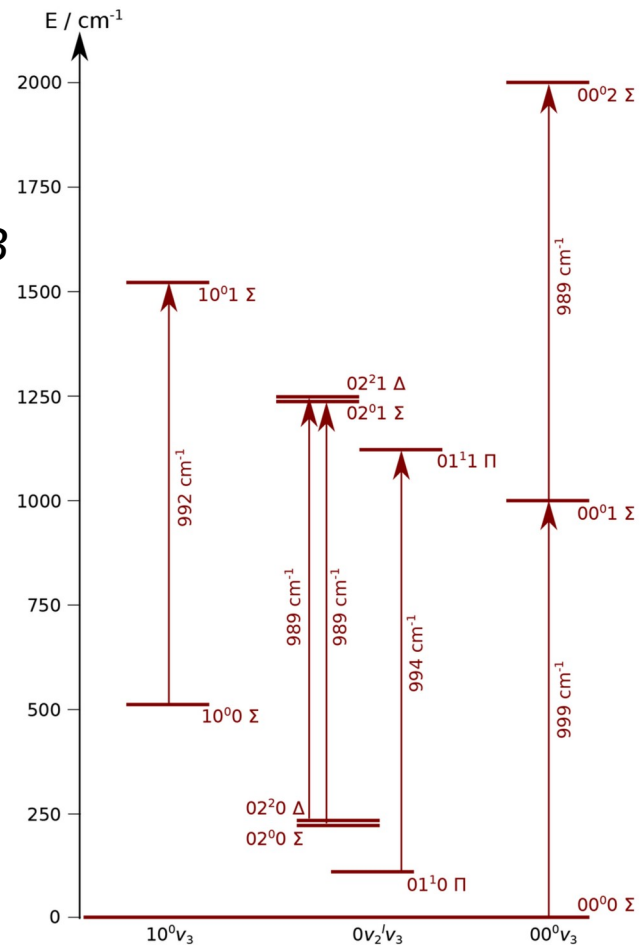
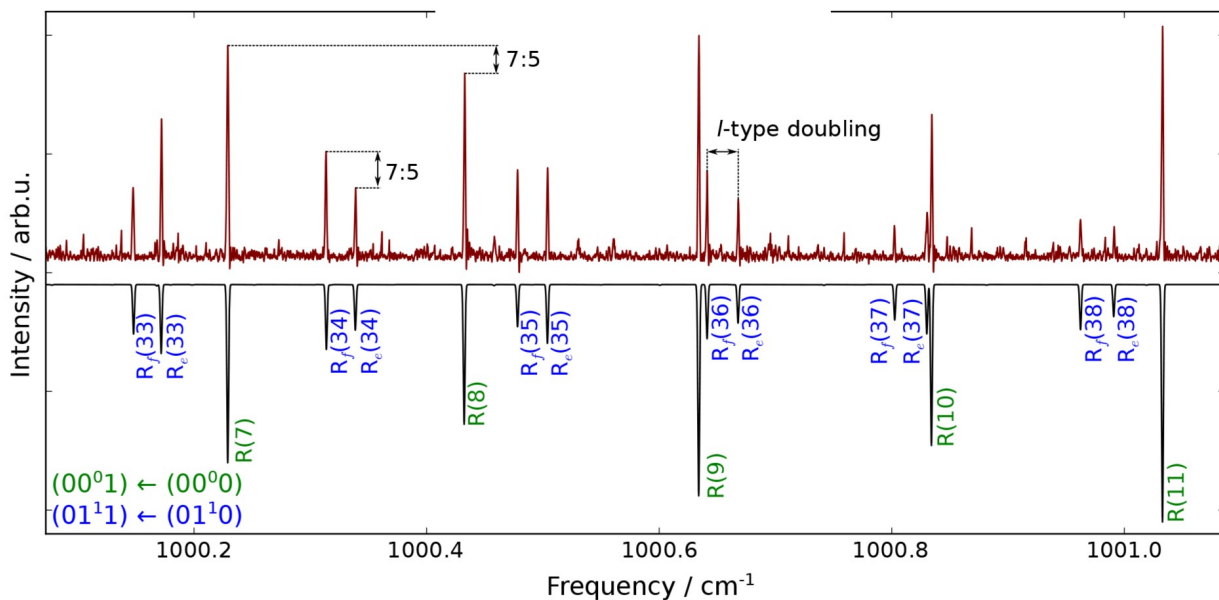
Hamiltonian-Parameter Verfeinerung

Beispiel: Al₂O

Model für E-Niveaus (Qz. J, l):

$$E_{\text{rot}} = B[J(J + 1) - l^2] - D[J(J + 1) - l^2]^2$$

KQ-Methode → B und D Verfeinerung → Strukturverfeinerung aus B



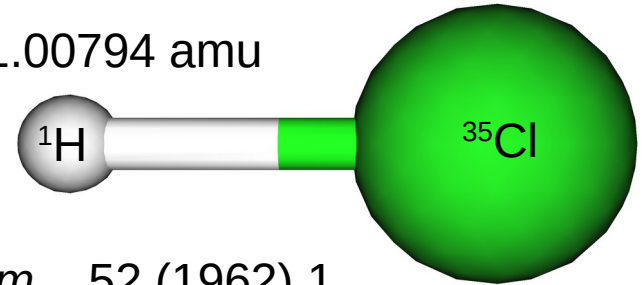
Strukturanalyse: Zweiatomige Moleküle

Beispiel: HCl

$m = 34.96885$ amu

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad I = \mu r^2$$

$m = 1.00794$ amu



$$B = 10.440254 \pm 0.000010 \text{ cm}^{-1}$$
$$= 1044.0254 \text{ m}^{-1}$$

Rank et al., *J. Opt. Soc. Am.*, 52 (1962) 1.

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\pi = 3.14159$$

$$c = 299792458 \text{ m/s}$$

$$\mu = (m_1 * m_2) / (m_1 + m_2) = 0.9797 \text{ (amu)} * 1.660539 \times 10^{-27} = 1.626832 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$I = h / (8 * \pi^2 * c * B) = 2.681237 \times 10^{-47} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

$$r = (I/\mu)^{1/2} = (2.681237 \times 10^{-47} / 1.626832 \times 10^{-27})^{1/2} = (1.648134 \times 10^{-20})^{1/2} = 1.283 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.283 \text{ \AA}$$

Struktur? r_0 vs. r_e

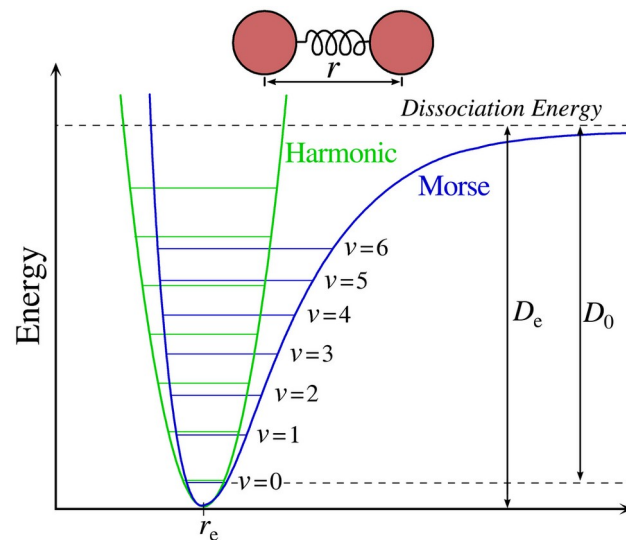
Für $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

$$B = 10.440254 \text{ cm}^{-1} \rightarrow r = 1.283 \text{ \AA}$$

aber die beste Rechnungen: $r_e = 1.274 \text{ \AA}$ [ae-CCSDTQ/cc-pwCV5Z]

Harmonisch vs. Anharmonisch

↓
 r_e vs. r_0
↓
 B_e vs. B_0



Typen von Molekülstrukturen

- Gleichgewichts-Struktur r_e
- Effektive Struktur für $v = 0$ r_0 (r_1 für $v = 1$ usw.)
- Substitutions-Struktur r_s
- Massen-abhängige Struktur r_m
- (+ noch mehr aus Diffraktionsmethoden)

Effektive Struktur r_0

Least-Squares-Fit:

$$\chi^2 = \sum (I_i^{\text{calc}} - I_i^{\text{exp}})^2 \rightarrow \min$$

oder

$$\chi^2 = \sum (B_i^{\text{calc}} - B_i^{\text{exp}})^2 \rightarrow \min$$

$$r_0 > r_e$$

SO₂

$r(\text{S-O})$ $\alpha(\text{O-S-O})$

$r_e = 1.4308 \text{ \AA}$ $119^\circ 19'$

$r_0 = 1.4336 \text{ \AA}$ $119^\circ 25'$

Morino et al.

J. Mol. Spectrosc. **1964**, 13, 95

FCP

$r(\text{F-C})$ $r(\text{C-P})$

$r_e (\text{\AA})$ 1.2759(4) 1.5445(2)

$r_0 (\text{\AA})$ 1.28456 1.54097

Bizzocchi, Degli Esposti, Puzzarini

Mol. Phys. **2006**, 104, 2627

Schlecht gestelltes inverses Problem

Mehratomiges Molekül (Freiheitsgraden $N > 3$)



Rotationskonstanten A, B, C

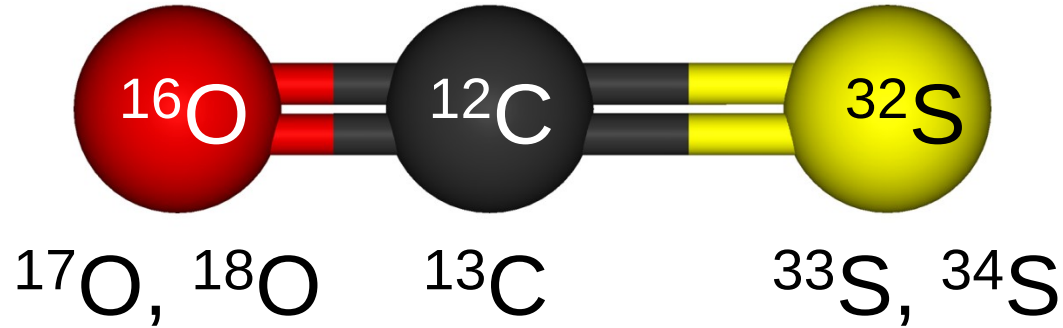
$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_B}$$



Mehr unbekannte Parameter als Daten!
(maximal 3 Rotationskonstanten)

Isotopensubstitution

Carbonylsulfid



- Entweder in natürlicher Häufigkeit oder isotopenangereichert.
- Jedes Isotopomer und jeder Isotopologe gibt ein eigenes Spektrum.
- Hier (lin. M.): eine Rotationskonstante je Isotopologe;
d.h. mindestens zwei nötig,
um 2 Bindungslängen unabhängig zu bestimmen,
aber mehr ist besser für Statistik!

N.B.: Isotopomer \neq Isotopologe

Substitutions-Struktur r_s

macht Gebrauch von mehr Daten aus unterschiedlichen Isotopomeren und Isotopologen, um Koordinaten von mehr Atomen verfeinern zu können. Insbesondere sensitiv für die Position des substituierten Atoms.

$$I'_{xx} = I_x + \mu(y^2 + z^2)$$

$$I'_{yy} = I_y + \mu(x^2 + z^2)$$

$$I'_{zz} = I_z + \mu(x^2 + y^2)$$

$$I'_{xy} = -\mu xy$$

$$I'_{xz} = -\mu xz$$

$$I'_{yz} = -\mu yz$$

$$\mu = \frac{M\Delta m}{M + \Delta m}$$

Kraitchman-Gleichungen

C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 864

$$z = \frac{\Delta I \cdot M^*}{\Delta m \cdot M}$$

z Koordinate

Δm Massenänderung bei Substitution

M Masse des urspr. Moleküls

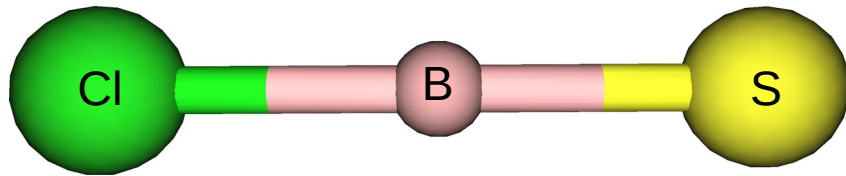
M^* Masse des subst. Moleküls

Substitutions-Struktur r_s

1) Genauigkeit: $r_e > r_s > r_0$

Näherung: Nullpunkt-Schwingungs-Effekte mitteln sich bei der Benutzung der Kraitchman-Gleichungen aus

2) Alle nicht-äquivalente Atome müssen substituiert werden



(Å)	Cl-B	B=S
r_0	1.6819(22)	1.6063(22)
r_s	1.6815(10)	1.6040(10)
r_e	1.680567(89)	1.604923(90)

Massen-abhängige-Struktur r_m

Erweiterung der Substitutions-Methode:

die Massenabhängigkeit der Schwingungsbeiträge wird bis zur ersten Ordnung mit einbezogen

... erste Ordnung

$$I_b^m = I_b^e + \frac{1}{M} \sum_i \left(\frac{\partial^2 (M\varepsilon)}{\partial m_i^2} \right) \Delta m_i + \dots$$

I_b^m massenabhängiges Trägheitsmoment

für lineare Moleküle

$$\varepsilon = \frac{I_b^e}{2B_e} \sum_s \alpha_s^b d_s$$

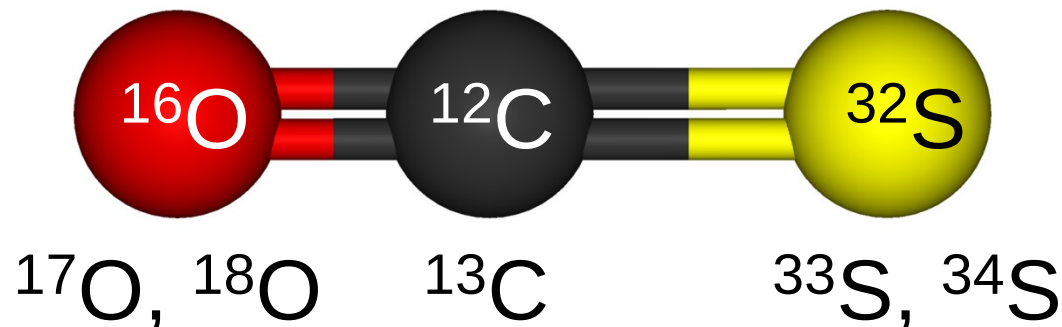
α, d :
Konstanten
die Schwingung
korrigieren

Probleme:

leichte Atome, fehlende Subst.-Möglichkeit (z. B. bei F)

Massen-abhängige-Struktur r_m

Carbonylsulfid

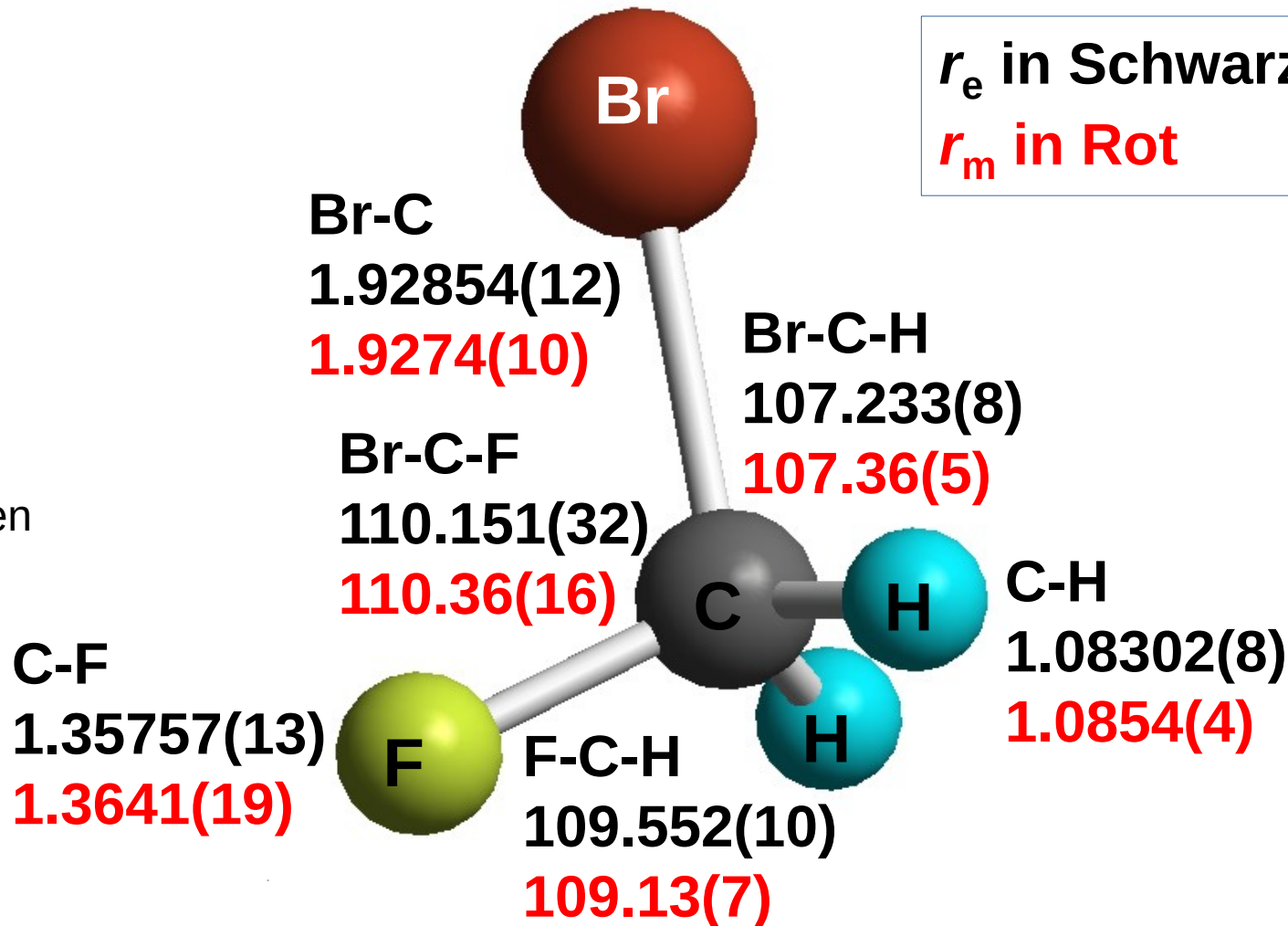


OCS	$r(\text{C}-\text{O})$	$r(\text{C}-\text{S})$	
r_0	1.15638(113)	1.56488(92)	Watson et al. <i>J. Mol. Spectrosc.</i> 1999 , 196, 102
r_s	1.15842(76)	1.56150(93)	
r_m	1.15764(66)	1.56045(116)	Foord et al. <i>Mol. Phys.</i> 1975 , 29, 1685
r_e	1.155386(21)	1.562021(17)	

Massen-abhängige-Struktur r_m

Puzzarini et al.
J. Chem. Phys.
2007, 127, 164302

Beispiel für das Versagen



Gleichgewichts-Struktur r_e

- Voll-experimentell:
 - 1) B_0 und alle $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ aus Rovib-Spekren verfeinern.
 - 2) Experimentelle B_e rechnen.
 - 3) r_e aus B_e verfeinern.
 - Semi-experimentell (alt):
 - 1) r_0 aus experimentellen B_0 verfeinern.
 - 2) QM-Rechnungen: $\Delta^{(\text{thr})} = r_e^{(\text{thr})} - r_0^{(\text{thr})}$
 - 3) r_0 korrigieren: $r_e^{(\text{se})} = r_0 + \Delta^{(\text{thr})}$
 - Semi-experimentell (modern):
 - 1) Spektren messen, B_0 verfeinern.
 - 2) QM-Rechnungen: $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ rechnen.
 - 3) Experimentelle B_0 in semi-experimentelle $B_e^{(\text{se})}$ umrechnen.
 - 4) Aus $B_e^{(\text{se})}$ semi-experimentelle $r_e^{(\text{se})}$ verfeinern.
- Beispiel: siehe CH₂BrF

Störungstheorie:

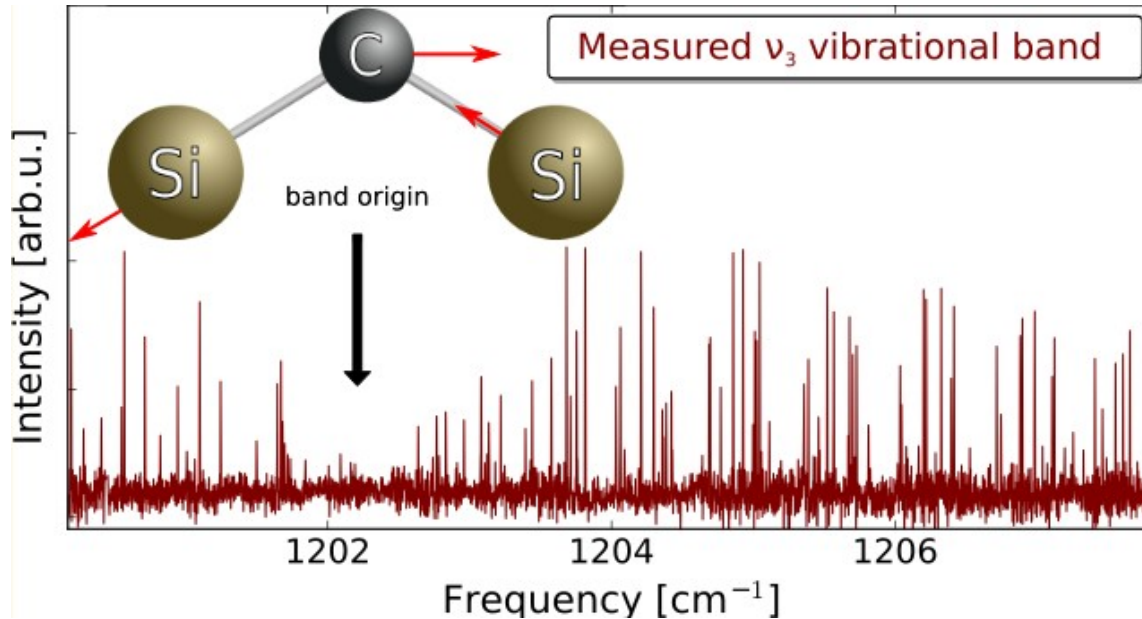
$$B_e = B_0 + \sum_i \alpha_i \frac{d_i}{2} + \sum_i \sum_j \beta_{i,j} \frac{d_i}{2} \frac{d_j}{2} + \sum_i \sum_j \sum_k \gamma_{i,j,k} \frac{d_i}{2} \frac{d_j}{2} \frac{d_k}{2} + \dots$$

Summierung über Normalmoden.

α, β, γ – ro-vib. Konstanten.

d – Entartungsgrade.

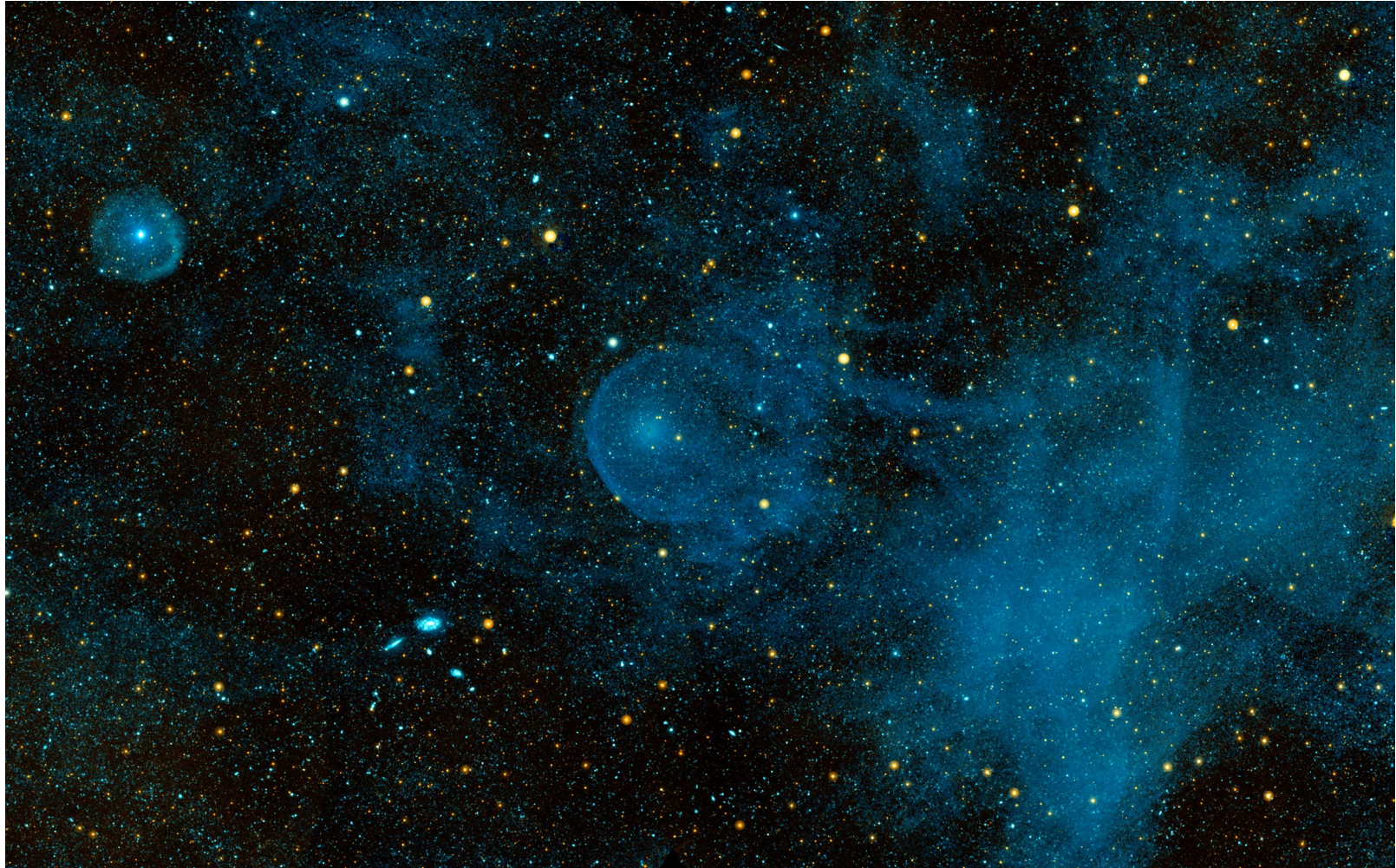
Molekül(e) des Tages



Infrared Spectroscopy of Disilicon-Carbide, Si_2C : The ν_3 Fundamental Band

Daniel Witsch,^{*,†} Volker Lutter,[†] Alexander A. Breier,[†] Koichi M. T. Yamada,[‡] Guido W. Fuchs,[†] Jürgen Gauss,[§] and Thomas F. Giesen^{*,†}

Kohlenstoffstern IRC +10216 (CW Leonis): UV

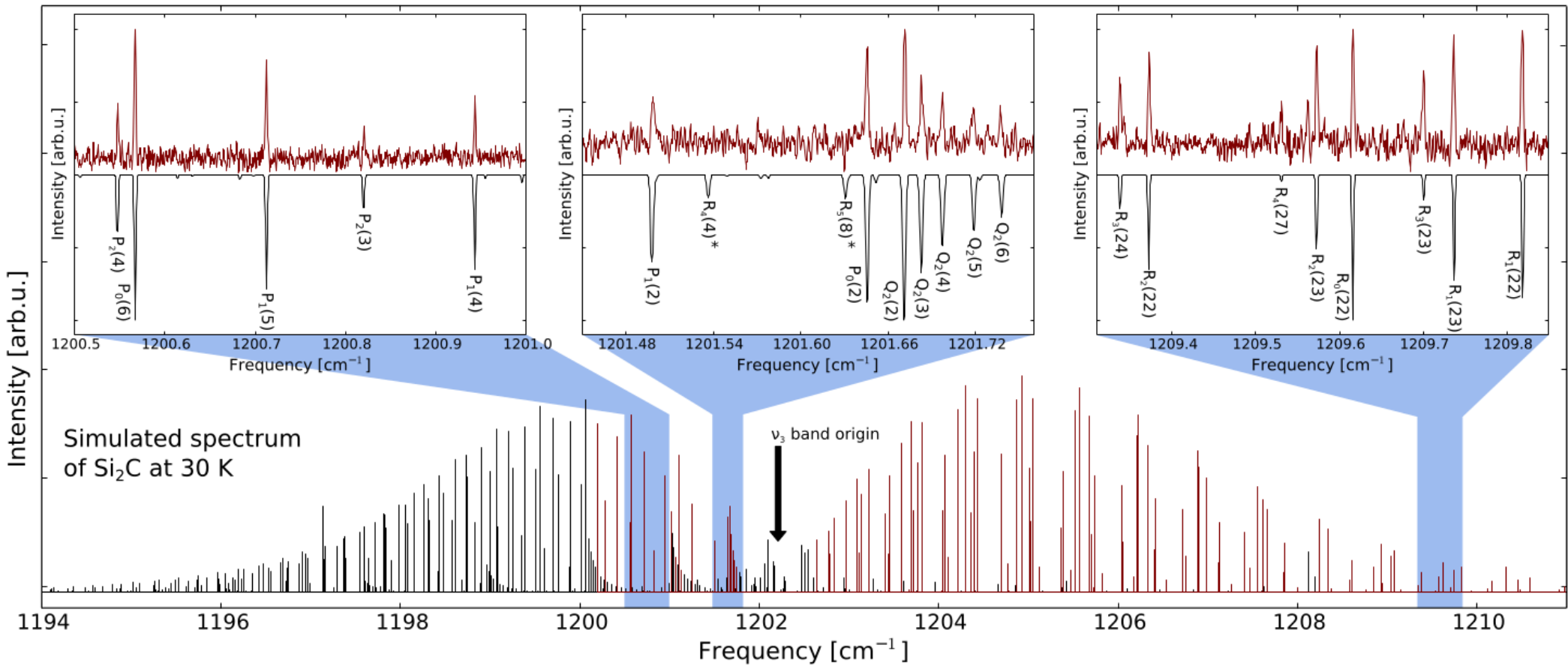


310 Lj

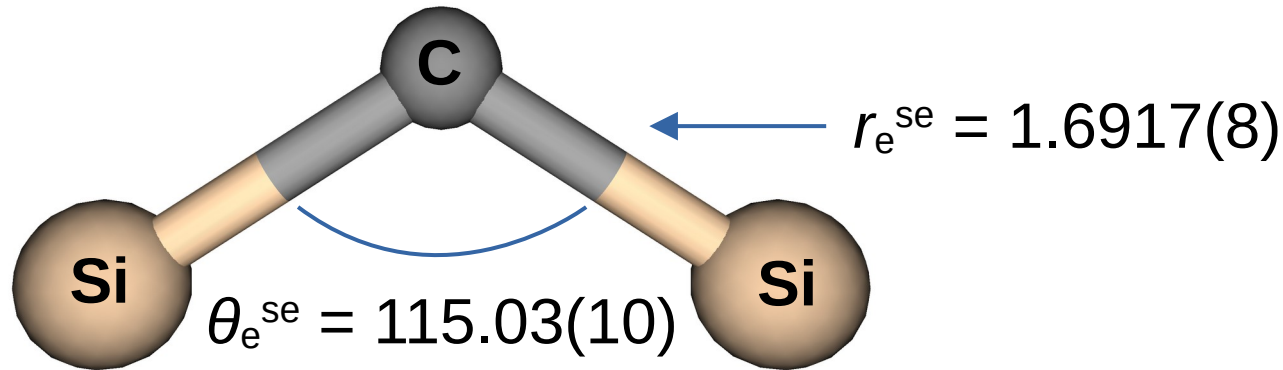
IRC +10216 (CW Leonis) in IR



Si₂C: ν_3



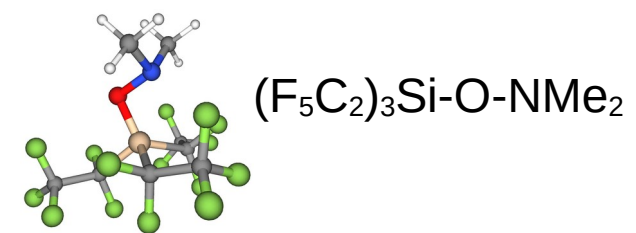
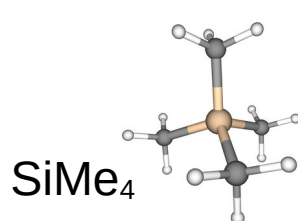
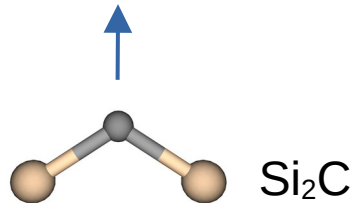
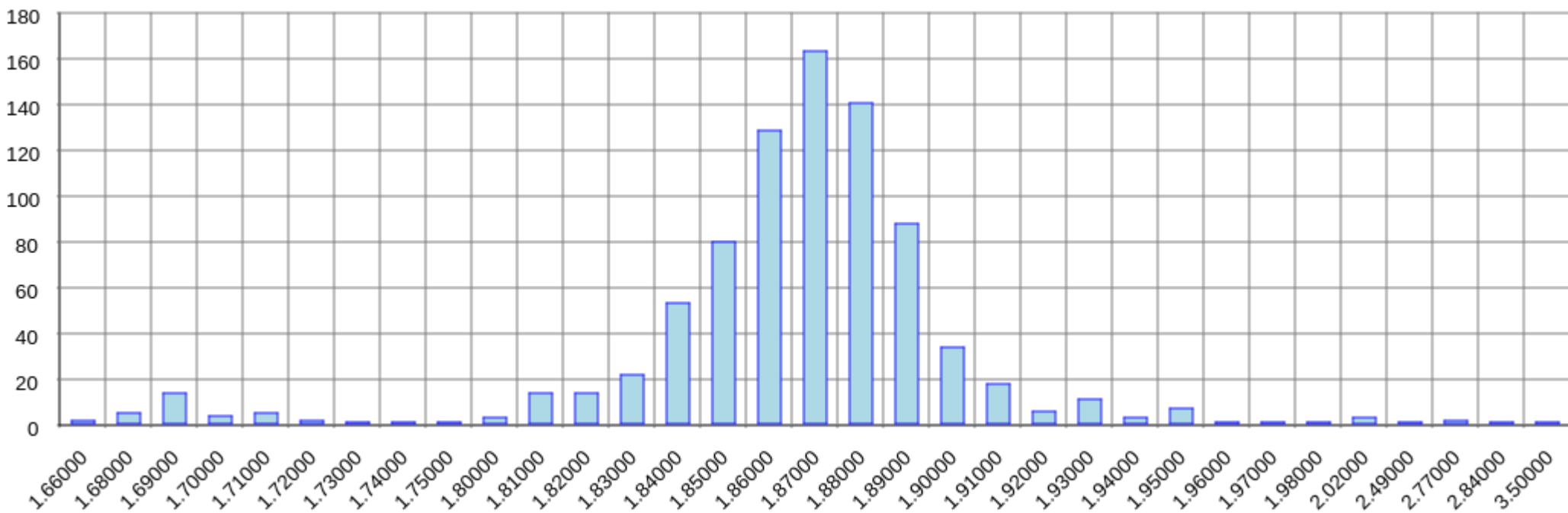
Si₂C: Struktur



	semiexperimental	theory	other work ^a
A_e [MHz]	62119.6(11)	61 361.1	61 627.30
B_e [MHz]	4435.743(11)	4447.3	4438.01
C_e [MHz]	4137.9225(89)	4146.7	4139.70
θ [deg]	115.03(10)	114.709	114.871(3)
r_e [Å]	1.6917(8)	1.69248	1.69272(2)
Δ_e [$\mu\text{Å}^2$]	0.06460(42)	0.0037	0.0053
ζ_{13}	0.676892(12)	0.655	
ζ_{23}	-0.736082(11)	-0.756	

$r(\text{Si}-\text{C})$

MOGADOC (2021):



Quellen/Literatur

- D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2013.
- A. Weber, Ed., *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Springer, Berlin, 1979.
- D. Papoušek, M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra: Theory and Applications of High Resolution Infrared, Microwave, and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules*, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1982.