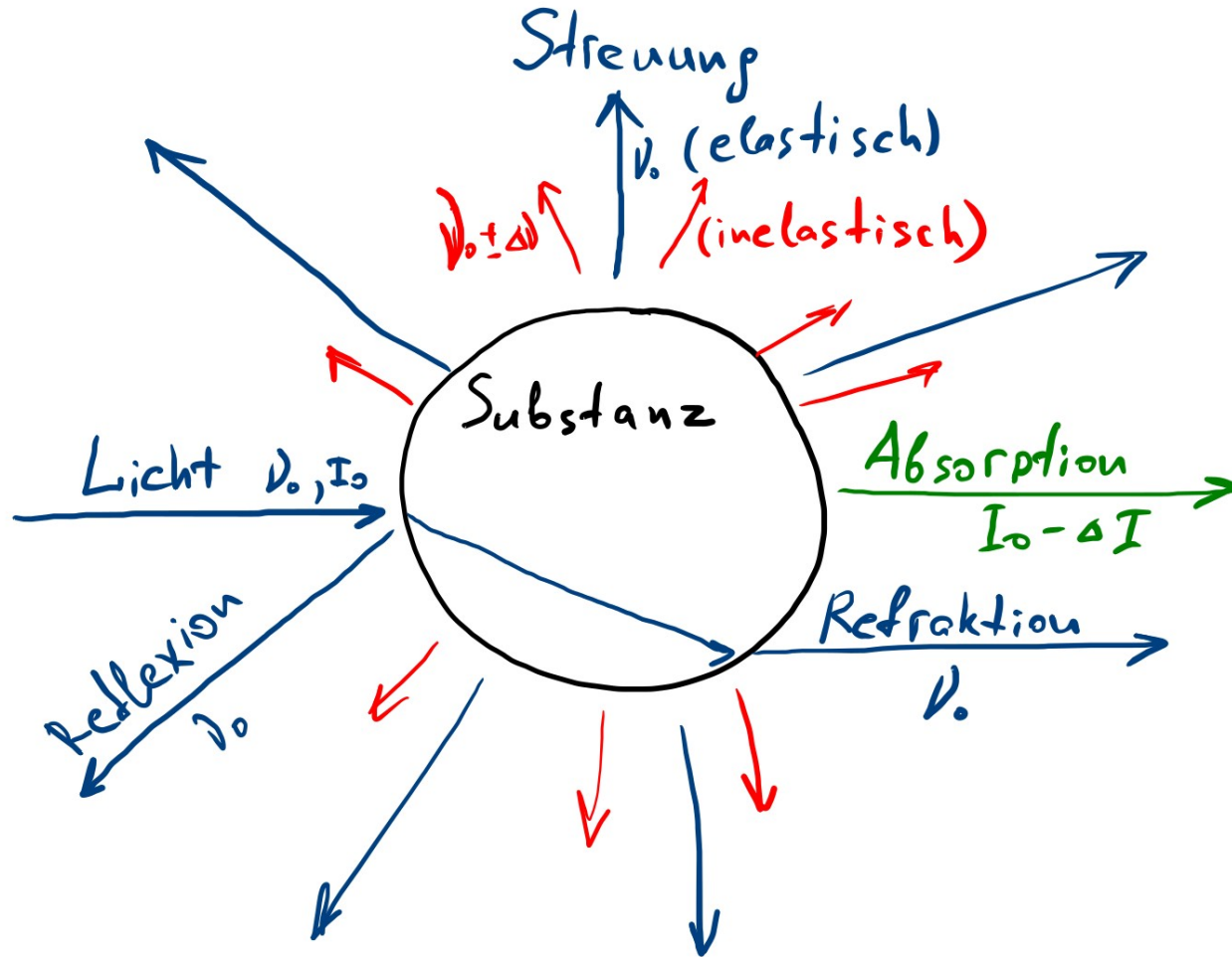


Strukturaufklärung in der molekularen anorganischen Chemie

4. Raman-Spektroskopie

Streuung



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

Raman-Streuung

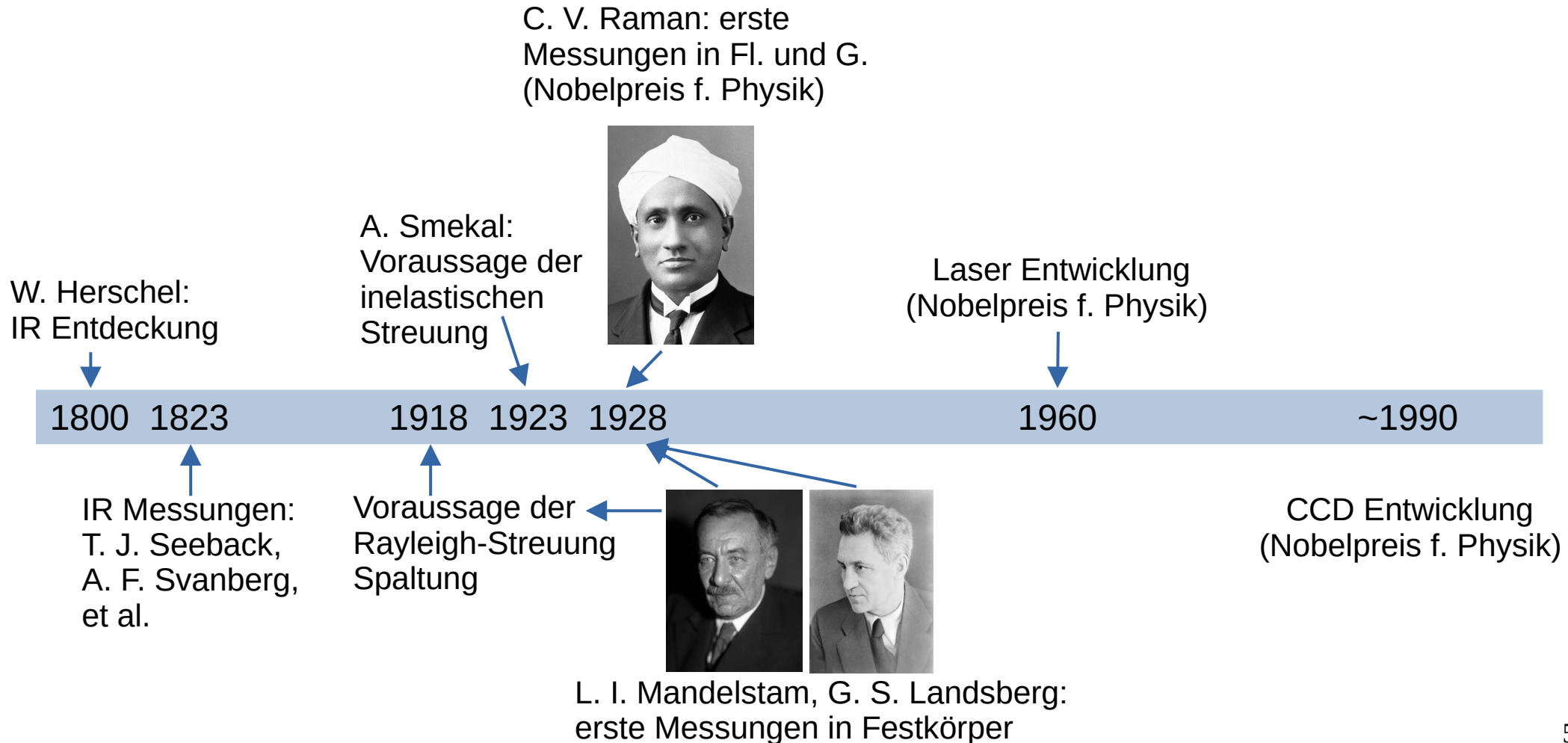
γ -ray	Hard X-ray	Soft X-ray	Vacuum UV	Near UV	Visible blue red	Near IR	Mid IR	Far IR	Sub-mmwave	mm-wave	Micro-wave	Radio-wave
$< 0.1 \text{ \AA}$	5 \AA	100 \AA 10 nm	2000 \AA 200 nm	400 nm	0.7 \mu m 700 nm	2.5 \mu m 2500 nm	25 \mu m			1 mm		10 cm
$> 10^9$	2×10^7	10^6	5×10^4	2.5×10^4	1.4×10^4	4000	400			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

$\left. \begin{array}{l} \lambda \\ \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \\ E / \text{kJ mol}^{-1} \\ E / \text{eV} \\ \nu / \text{Hz} \end{array} \right\}$

rot	$\approx 790\text{--}630$
orange	$\approx 630\text{--}580$
gelb	$\approx 580\text{--}560$
grün	$\approx 560\text{--}480$
blau	$\approx 480\text{--}420$
violett	$\approx 420\text{--}390$

$$\lambda_{\text{Raman}} = \sim 200 \text{ nm bis } \sim 1100 \text{ nm}$$

Geschichte



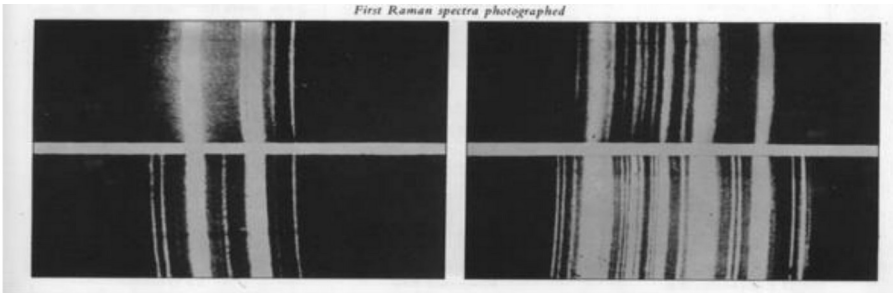
Geschichte



A New Type of Secondary Radiation.

IF we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wave-length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and

First Raman spectra photographed



shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sunlight was converged successively by a telescope objective of 18 cm. aperture and 230 cm. focal length, and by a second lens of 5 cm. focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation *in vacuo*) or its dust-free vapour. To detect the presence of a modified scattered radiation, the method of complementary light-filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the track of the light through the liquid or vapour. The reappearance of the track when the yellow filter is transferred to a place between it and the observer's eye is proof of the existence of a modified scattered radiation. Spectroscopic confirmation is also available.

Some sixty different common liquids have been examined in this way, and every one of them showed the effect in greater or less degree. That the effect is a true scattering and not a fluorescence is indicated in the first place by its febleness in comparison with the ordinary scattering, and secondly by its polarisation, which is in many cases quite strong and comparable with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive febleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

C. V. RAMAN.
K. S. KRISHNAN.

210 Bowbazar Street,
Calcutta, India,
Feb. 16.

Geschichte

Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen.

Bei dem Studium der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern, welches zur Klärung der Frage vorgenommen wurde, ob dabei eine Wellenlängenänderung stattfindet, was man nach der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärme vermuten kann, haben wir eine neue Erscheinung gefunden, die, wie es uns scheint, ein bedeutendes Interesse beansprucht.

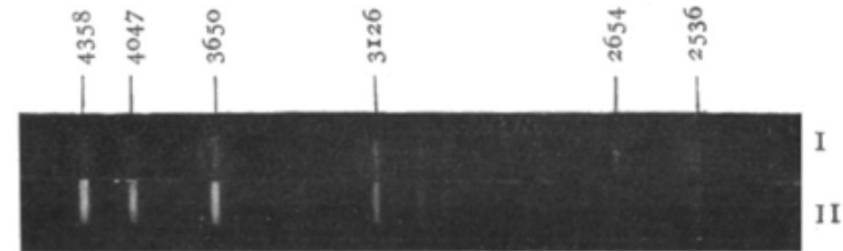
Diese Erscheinung besteht in der Wellenlängenänderung, welche aber von anderer Größenordnung ist, als die von uns erwartete und welche einen ganz anderen Ursprung hat.

Ein intensives Lichtbündel von einer Quecksilberquarzlampe wurde durch ein Quarzkrystall gesandt, und das senkrecht zu dem primären Bündel zerstreute Licht wurde mittels eines Quarzspektrographen aufgenommen. Die gewöhnlichen Maßregeln gegen fremdes Licht wurden getroffen¹. Als Vergleichsspektrum diente eine Aufnahme des von schwarzem Samtreflektierten Lichtes. Expositionszeit von 2–14 Stunden. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Quarzstücken ausgeführt. Es erwies sich, daß auf allen Spektrogrammen alle Quecksilberlinien von je

Tabelle 1.

λ in Å	$\Delta \lambda$	
	beobachtet	berechnet
2536	ca. 30	30,8
3126	„ 47	47,0
3650	„ 63	64,0

Wir haben verschiedene Kontrollversuche angestellt, um festzustellen, daß die beobachteten Linien nicht von einem zufälligen falschen Licht herrühren. Der folgende Versuch scheint uns entscheidend zu sein. Zwischen dem zerstreuenen Quarzkrystall und dem Spektrographspalt wurde ein Quarzgefäß mit Quecksilberdampf eingeschaltet, welcher die Linie 2536 Ång-



I. Das Spektrum des zerstreuten Lichtes.
II. Das Vergleichsspektrum.

Geschichte

Über die Lichtzerstreuung in Kristallen.

Von Gr. Landsberg und L. Mandelstam in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1928.)

Bei der spektralen Untersuchung der Lichtzerstreuung im Quarz und Kalkspat wurde folgende Erscheinung beobachtet. Jede Grundlinie des einfallenden Lichtes (Quecksilberlampe) ist von mehreren Trabanten begleitet. Man findet sowohl nach Rot verschobene wie symmetrisch dazu gelegene nach Violett verschobene Trabanten. Die Gesamtheit aller Trabanten läßt sich in Systeme anordnen. In jedem System ist die Differenz $\Delta \nu_i$ der Frequenzen des Trabanten und der entsprechenden Grundlinie konstant für alle Grundlinien. Diese Tatsache wird dahin gedeutet, daß $\Delta \nu_i$ eines jeden Systems einer Eigenfrequenz ν_i des Kristalls entspricht. Bis jetzt sind für den Quarz fünf solche Trabantensysteme und für den Kalkspat zwei festgestellt worden. Für die entsprechenden Wellenlängen findet man dann:

für den Quarz . . . $\lambda_1 = 21,5 \mu$; $\lambda_2 = 48 \mu$; $\lambda_3 = 81 \mu$; $\lambda_4 = 13,5 \mu$; $\lambda_5 = 9 \mu$,
für den Kalkspat . $\lambda_1 = 9,1 \mu$; $\lambda_2 = 34 \mu$.

Der Zusammenhang der so gefundenen Eigenfrequenzen mit den infraroten Frequenzen des Kristalls wird diskutiert. Es ist weiter gefunden worden, daß die Intensität der violetten Trabanten, relativ zu den roten, mit steigender Temperatur zunimmt.

Raman-Streuung an Gasen

Achtung, falsche Info in Wiki (Nov. 2023) [1]:

„The first observation of Raman spectra in gases was in 1929 by Franco Rasetti.“

and by a second lens of 5 cm. focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation *in vacuo*) or its dust-free vapour.

C. V. Raman, K. S. Krishnan,
Nature 1928, 121, 501–502

with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive feebleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy

Klassische Theorie, Hertzscher Dipol

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} |\vec{P}|^2 \quad \text{Streuintensität}$$

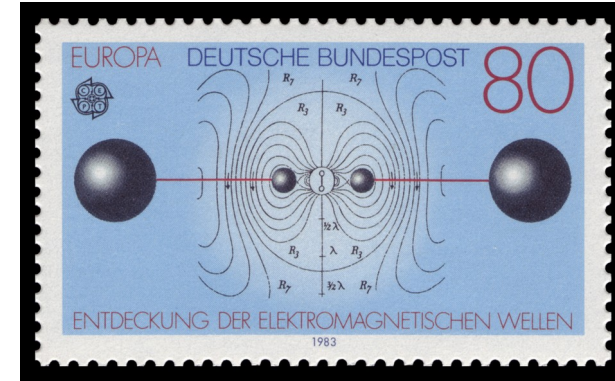
$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{induziertes Dipolmoment (\alpha Polarisierbarkeit)}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{Lichtwelle (el. Komponente)}$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{oszillierendes induziertes Dipolmoment}$$

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad \text{Normalkoordinate (Schwingung)}$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q \quad \text{oszillierende Polarisierbarkeit (Taylorreihe 1er Ordnung)}$$

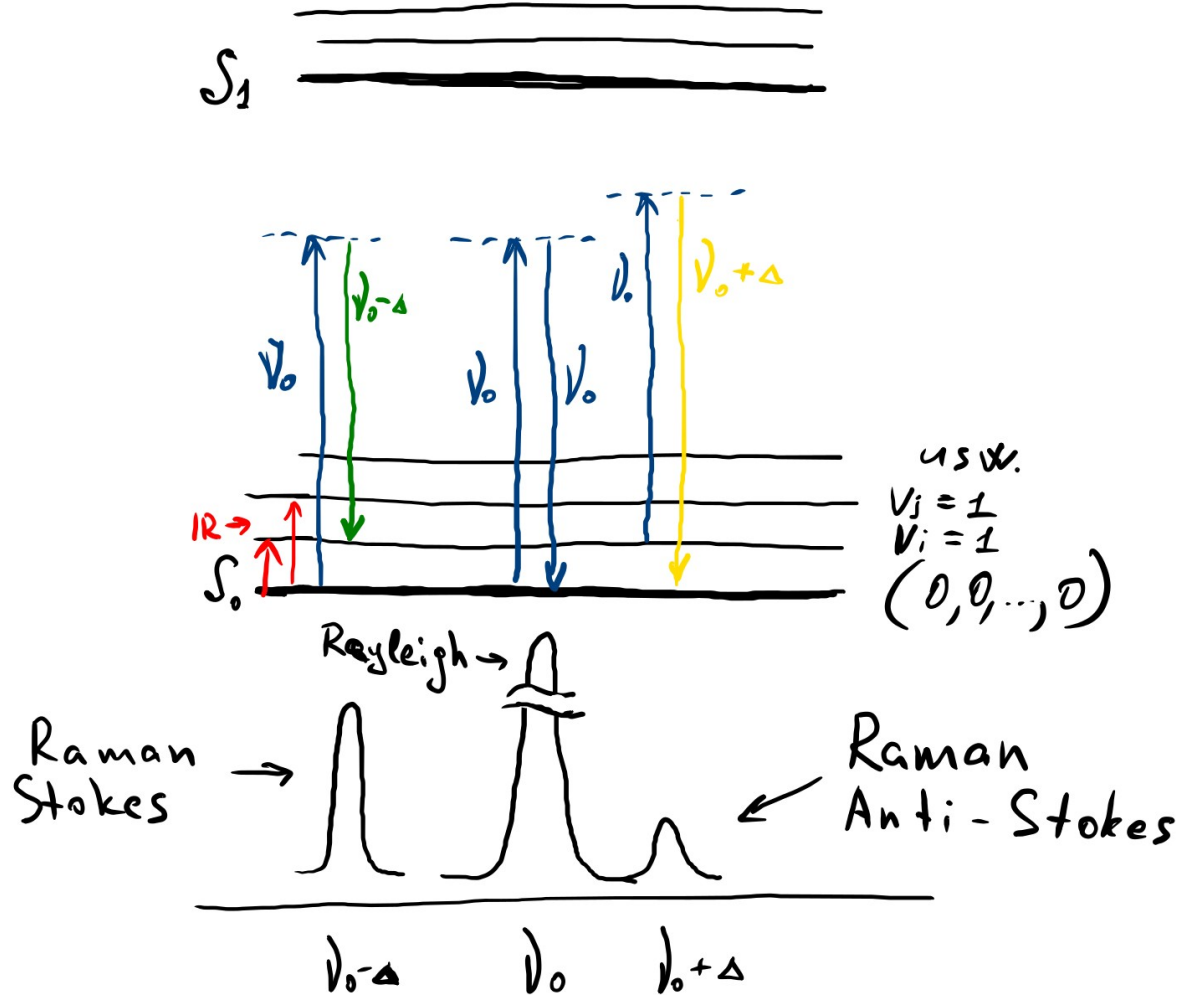


(s. Animation)

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_1 t) = \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \left\{ \cos [2\pi (\nu_0 + \nu_1) t] + \cos [2\pi (\nu_0 - \nu_1) t] \right\} \end{aligned}$$

Oszillierendes
induziertes
Dipolmoment
emittiert ν_0 , $(\nu_0 + \nu_1)$
und $(\nu_0 - \nu_1)$.

Quantentheorie, Energieniveaus



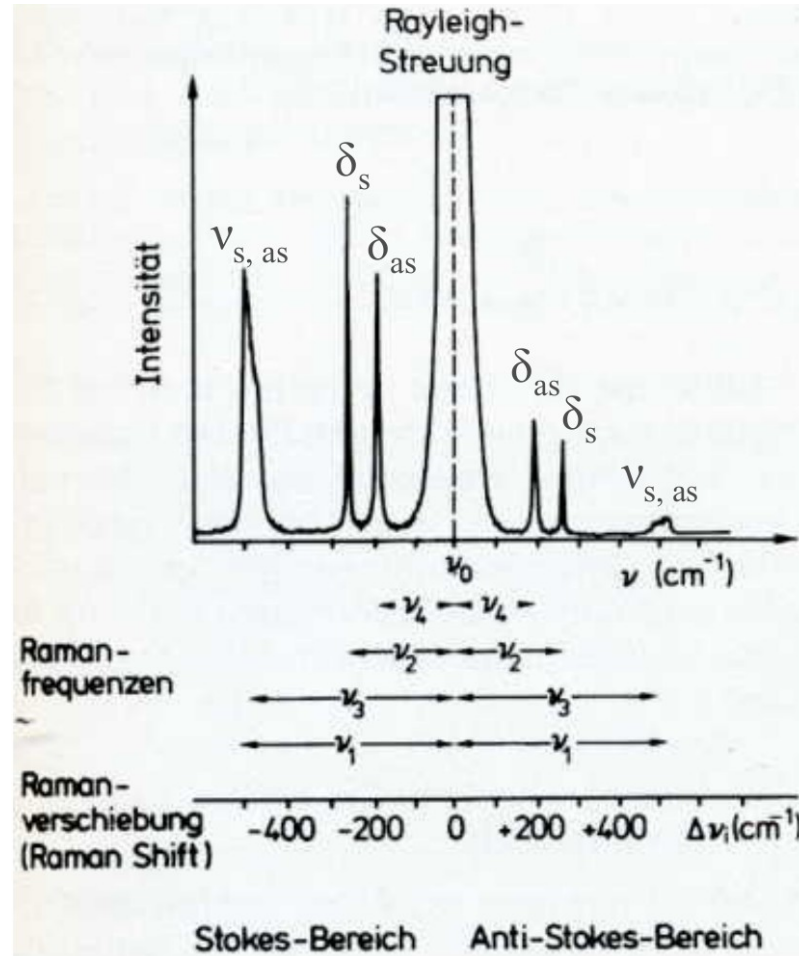
Raman-Spektrum von PCl_3

$$\delta_{\text{as}} = 190 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{s}} = 257 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{as}} = 480 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{s}} = 510 \text{ cm}^{-1}$$



Flüssiges PCl_3

Anregung:

Ar-Laser @

$\lambda = 514.4 \text{ nm} \rightarrow 19436 \text{ cm}^{-1}$

Quantentheorie, Auswahlregeln

$$\text{IR: } M_x = \left(\frac{\partial M_x}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \psi_i | Q_k | \psi_j \rangle_{Q_k}$$

$$\text{Raman: } M_v = A E$$

$$A = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{Tensor der Polarisierbarkeit})$$

$$A_{mn} = \langle \psi_i | \alpha_{mn} | \psi_j \rangle \quad (m, n = x, y, z)$$

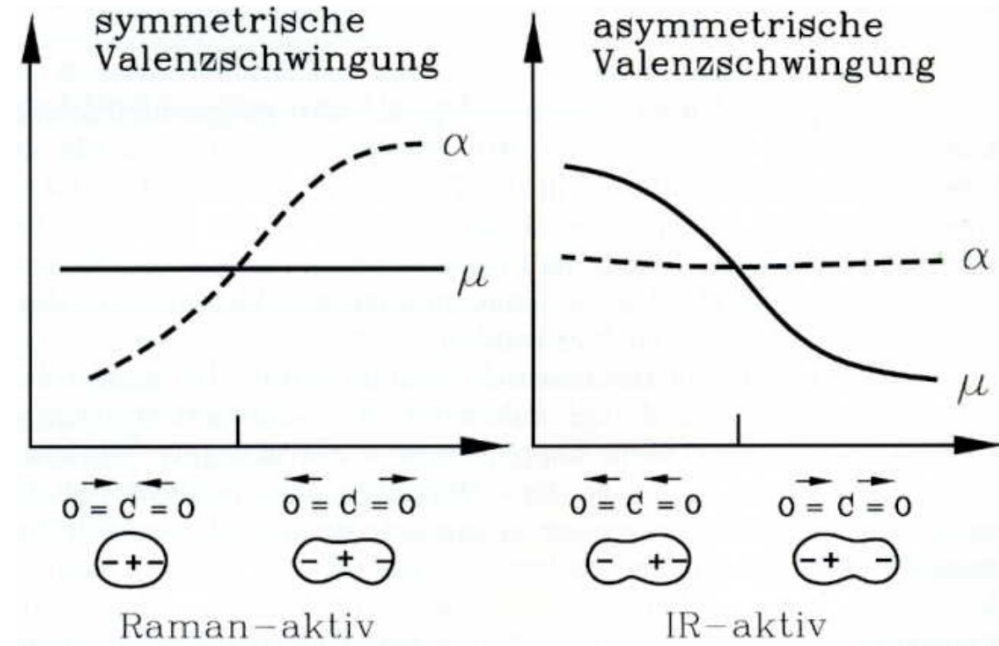
$$A_{mn} = \underbrace{\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0}_{\neq 0} \underbrace{\langle \psi_i | Q_k | \psi_j \rangle_{Q_k}}_{\Delta v = \pm 1}$$

z.B. SO₂: $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

A_1 -Schwingungen sind Raman-aktiv!
(genauso wie B_2)

IR- vs. Raman-aktive Moden



$\text{CO}_2, D_{\infty h}$:

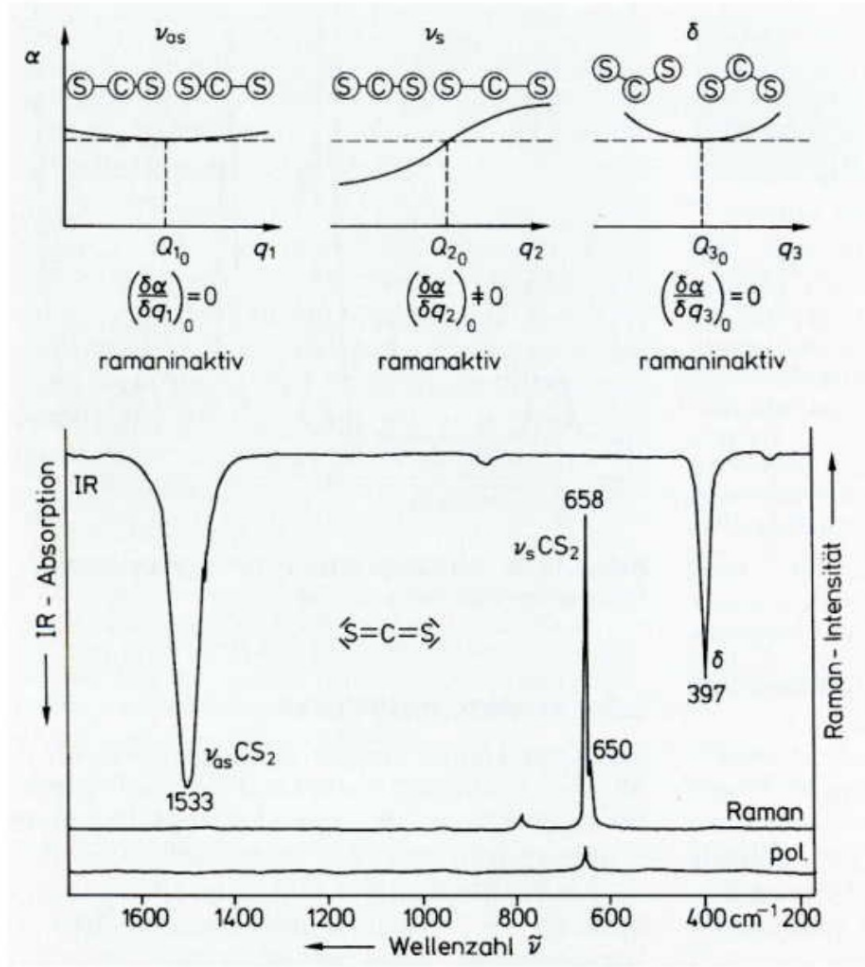
$$n = 3N - 5 = 4, \Gamma_{\text{vib}} = \Pi_u + \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	R_z (R_x, R_y)	x^2, y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1		(xz, yz)
Π_g	2	$2c\Phi$...	0	2	$-2c\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_g	2	$2c2\Phi$...	0	2	$2c2\Phi$...	0		
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2c\Phi$...	0	-2	$2c\Phi$...	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2c2\Phi$...	0	-2	$-2c2\Phi$...	0		
...		

^a c stands for cos.

Alternativverbot

Beispiel CS₂:



Eine Normalschwingung eines Moleküls mit Inversionszentrum entweder nur Infrarot-aktiv oder nur Raman-aktiv ist.

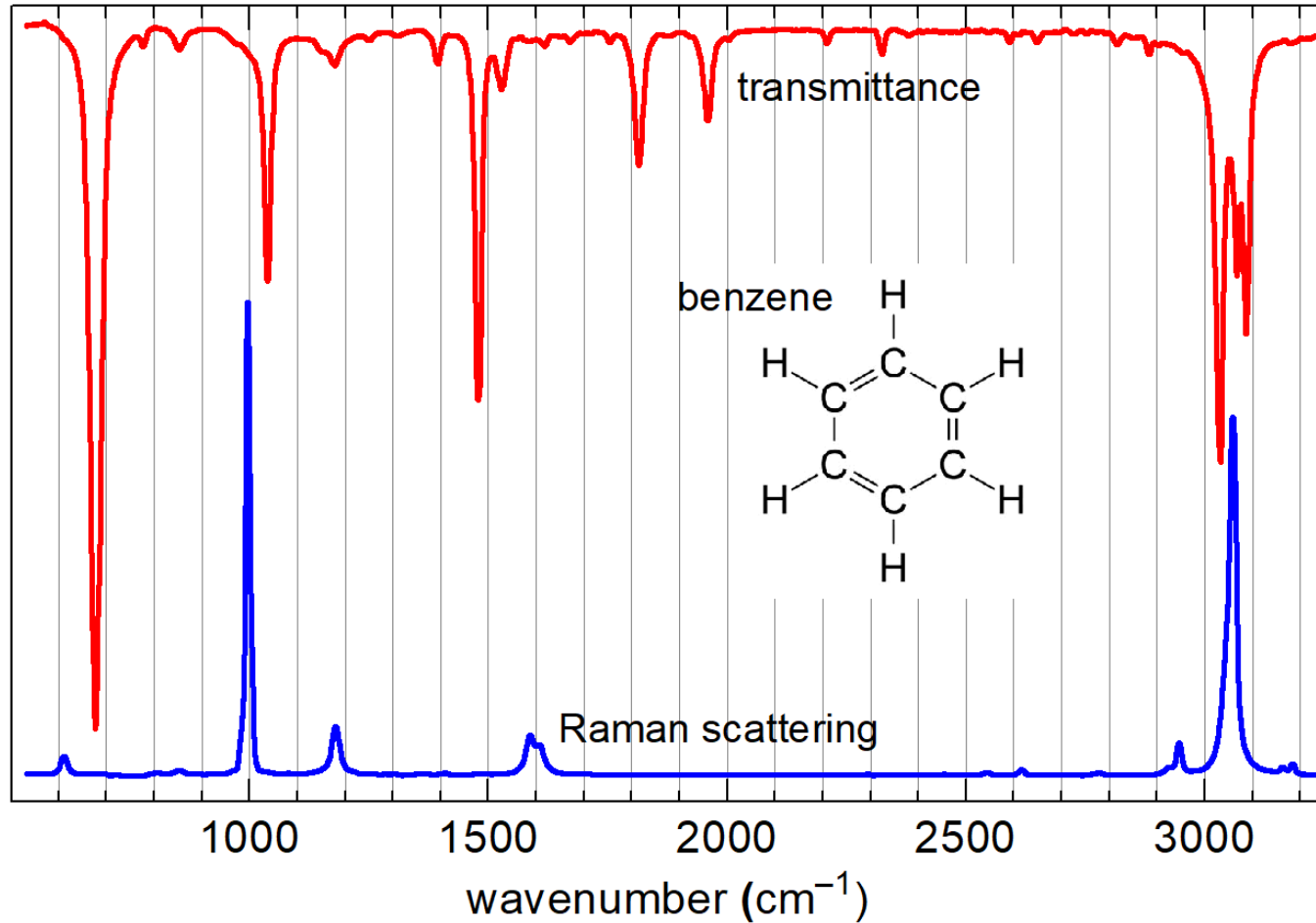
Erweiterte Variante:

Eine Normalschwingung eines Moleküls mit Inversionszentrum oder von Symmetrie D_{4d} , C_{5h} , D_{5h} , D_{6d} , entweder nur Infrarot-aktiv oder nur Raman-aktiv oder gar nicht aktiv ist.

Beispiel: τ Mode (A_u) in C₂H₄ (s. Animation)

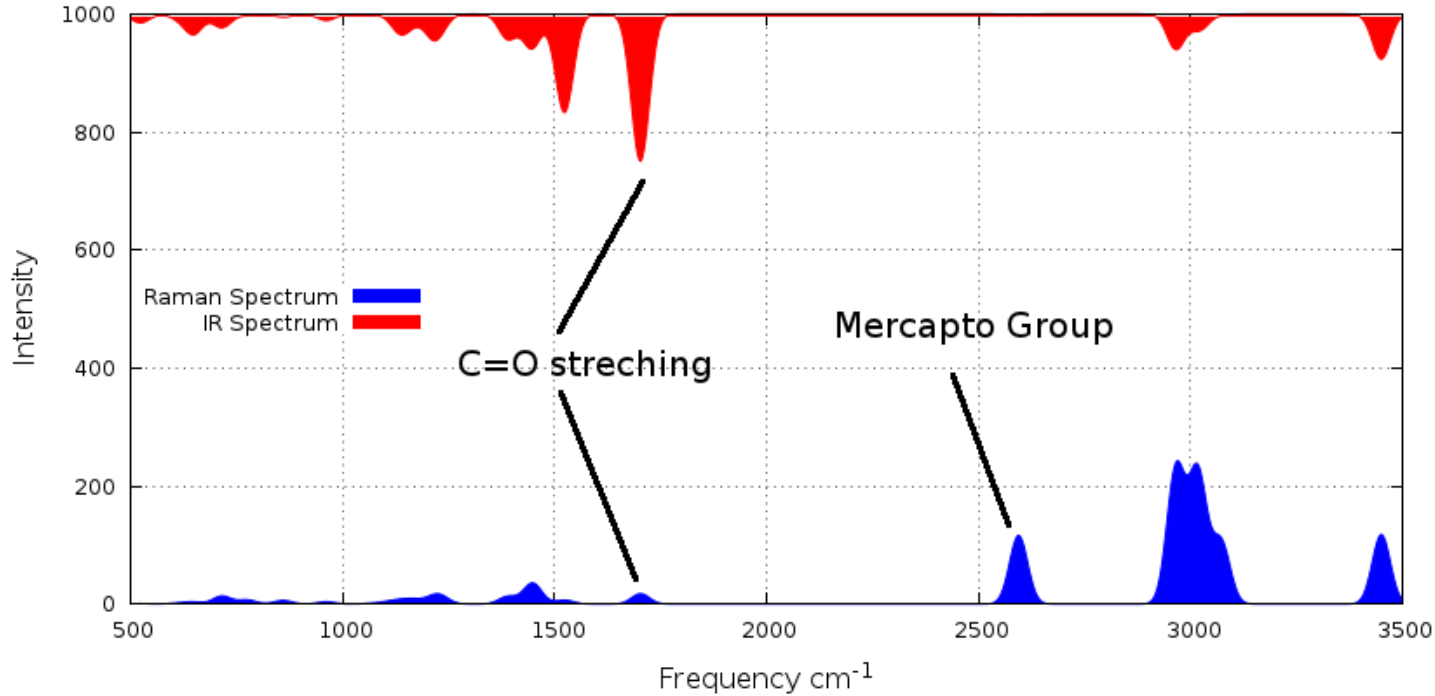
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Alternativverbot: Benzol

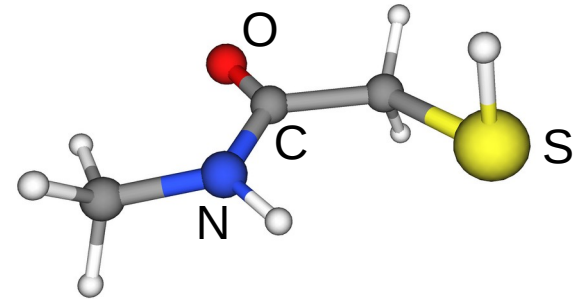


IR- vs. Raman-Intensität

N-(methyl)mercapto acetamide Spectrums



N-(Methyl)mercaptoacetamide:



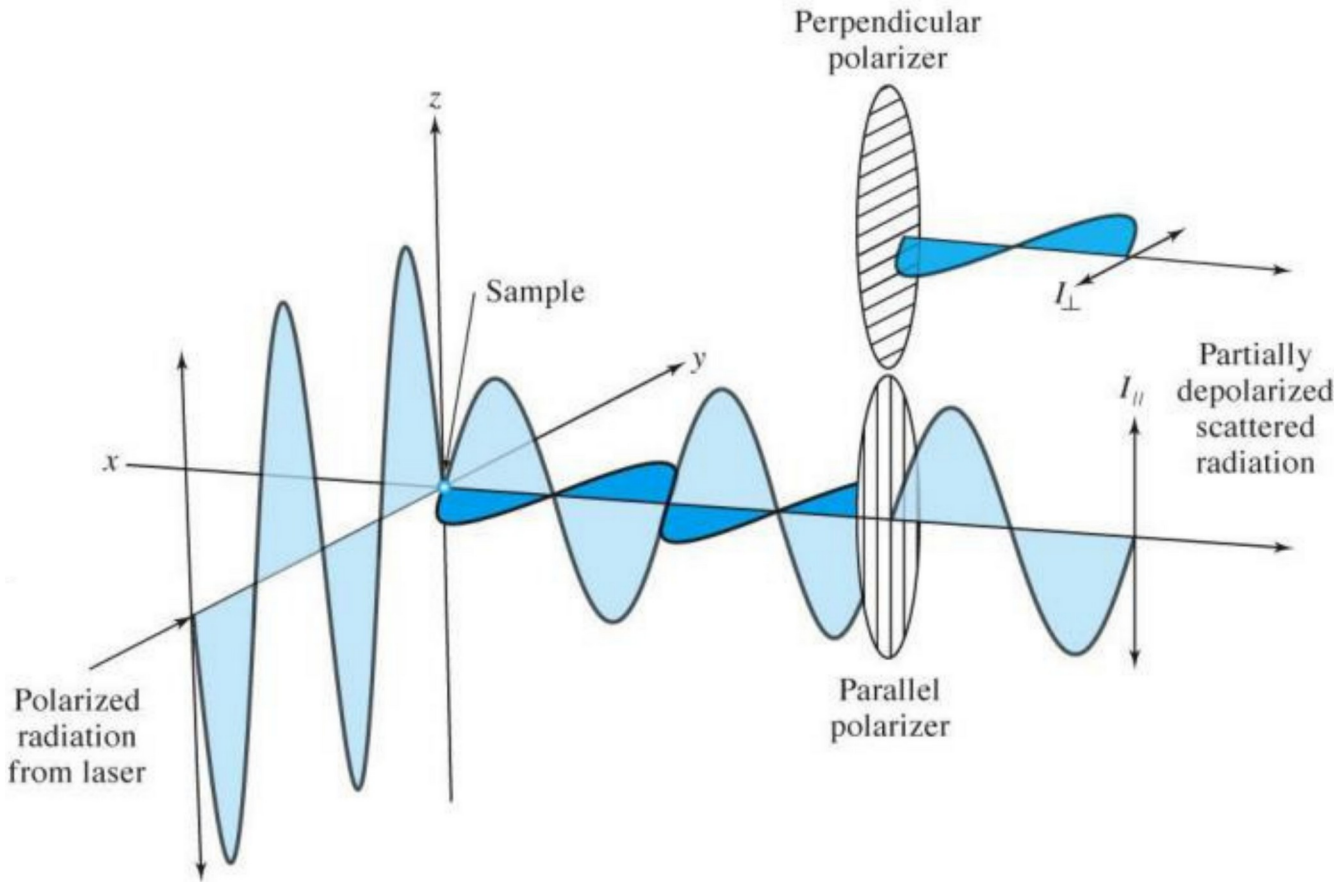
(s. Animation)

Depolarisierung

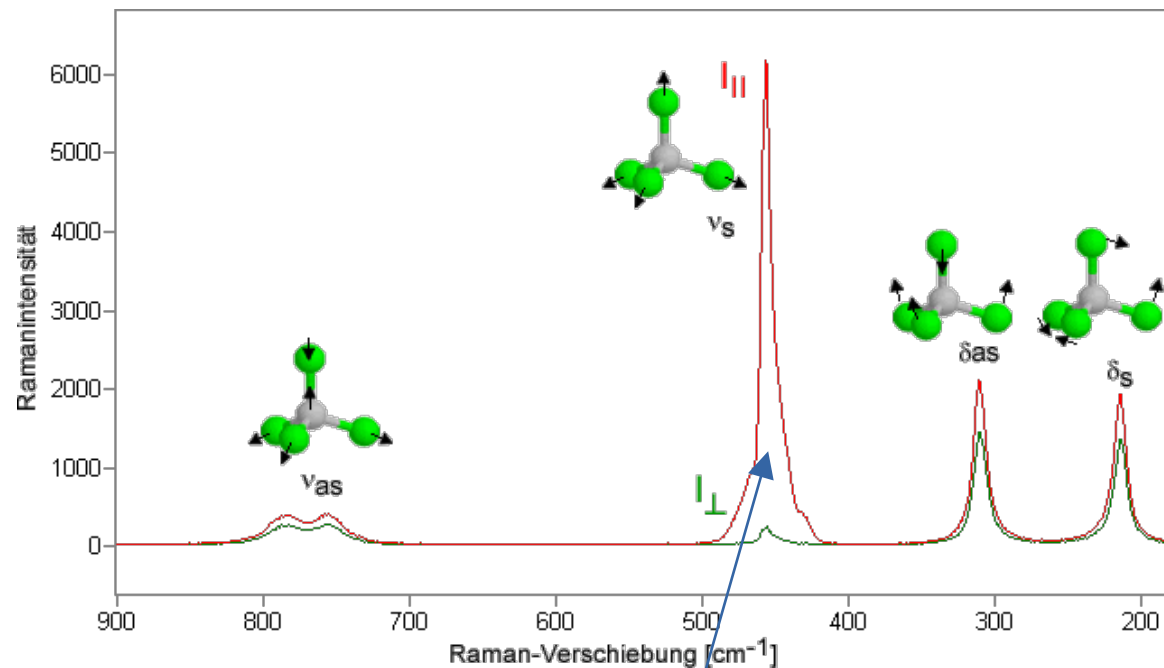
Depolarisationsgrad

$$p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

- $p = 0$ (totalpolarisiert):
totalsymmetrische
Schwingungen in optisch
isotropen Molekülen
- $0 < p \leq 0.75$ (polarisiert)
totalsymmetrische
Schwingungen in optisch
anisotropen Molekülen
- $p = 0.75$ (depolarisiert) nicht
totalsymmetrische
Schwingungen in optisch
anisotropen Molekülen



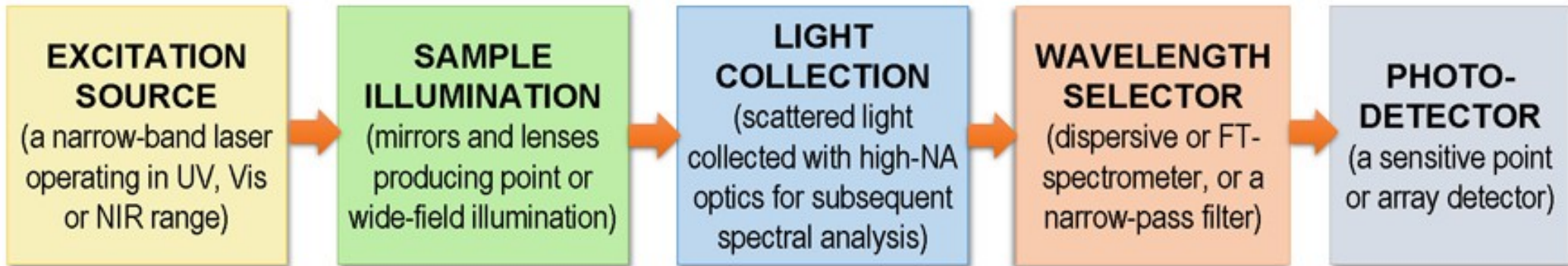
Depolarisierung: CCl₄



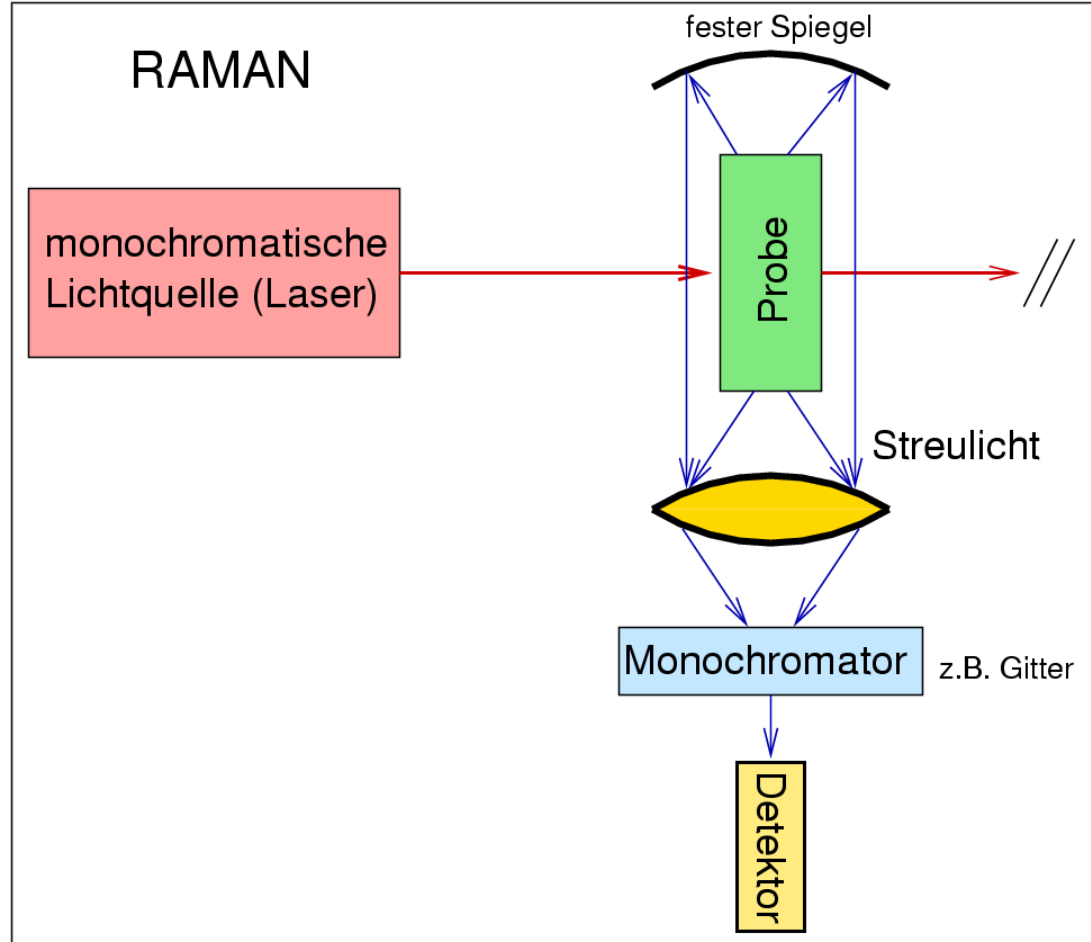
Schwingung	Wellenzahl in cm ⁻¹	Depolarisationsgrad
ν_{as}	790/762	$p=0,75 \rightarrow dp$
ν_s	460	$p=0 \rightarrow tp$
δ_{as}	315	$p=0,75 \rightarrow dp$
δ_s	217	$p=0,75 \rightarrow dp$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$(h = 24)$
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
E	+2	-1	+2	0	0	
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)

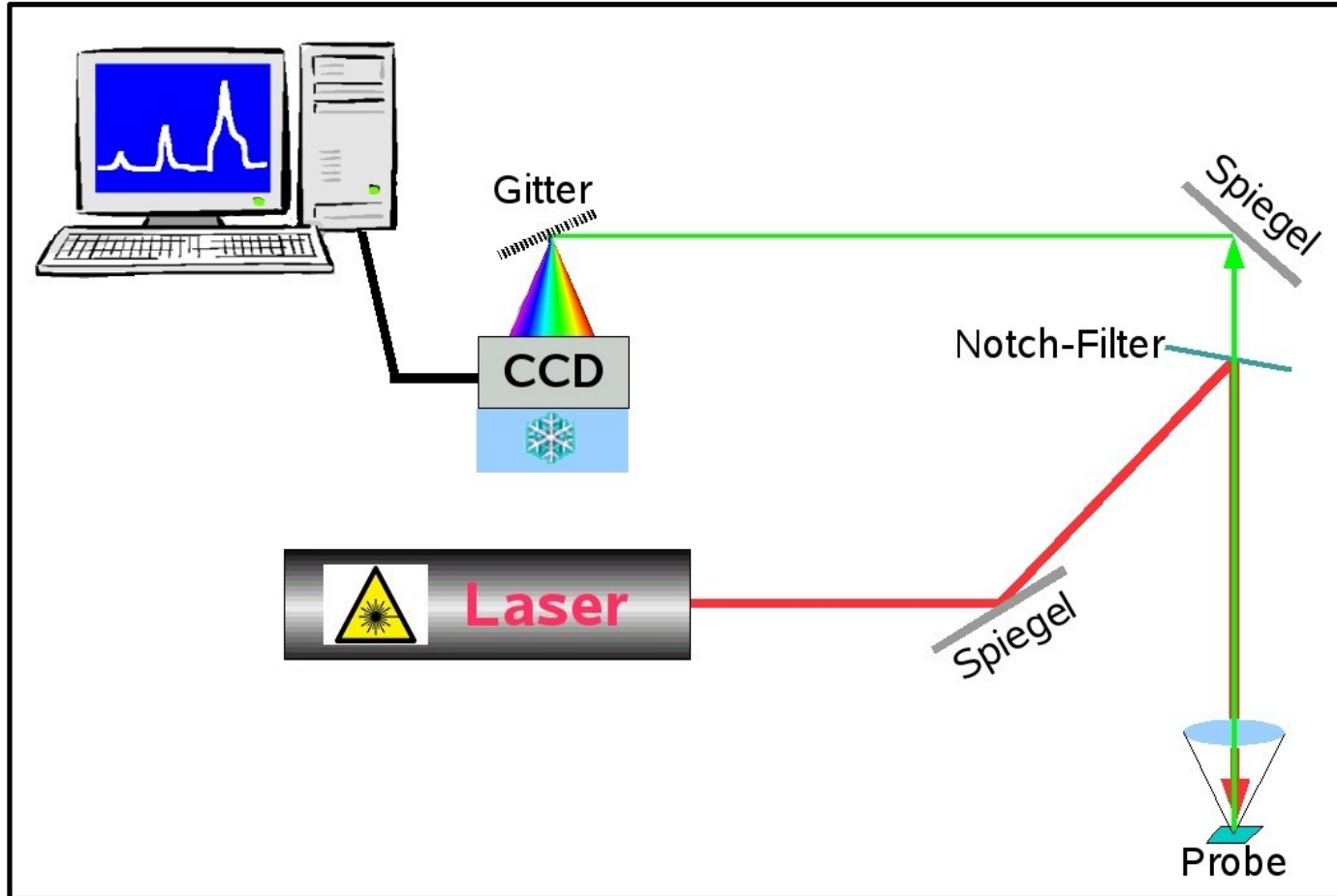
Technik



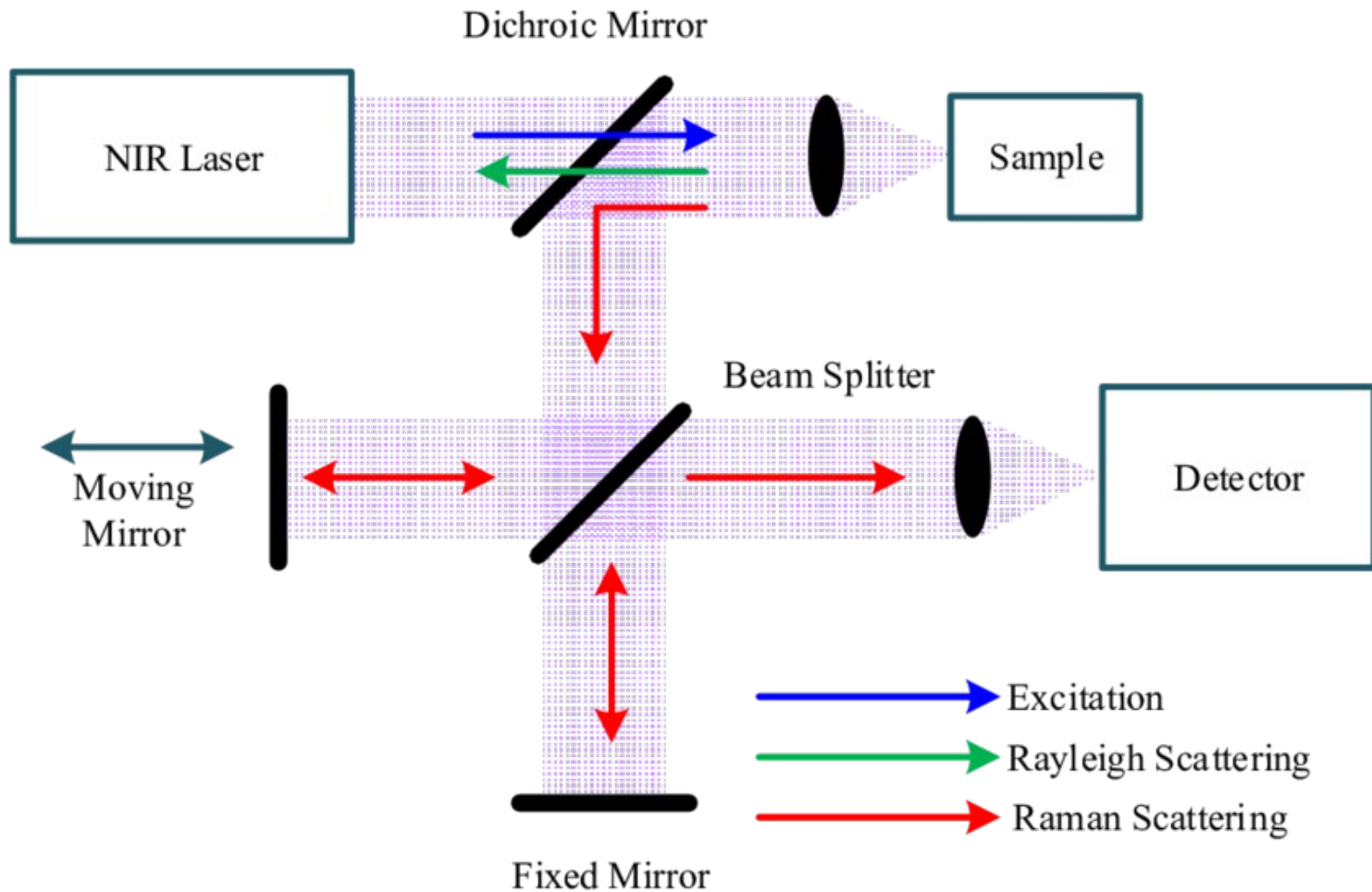
Technik: klassisch



Technik: modern



Technik: FT-Raman

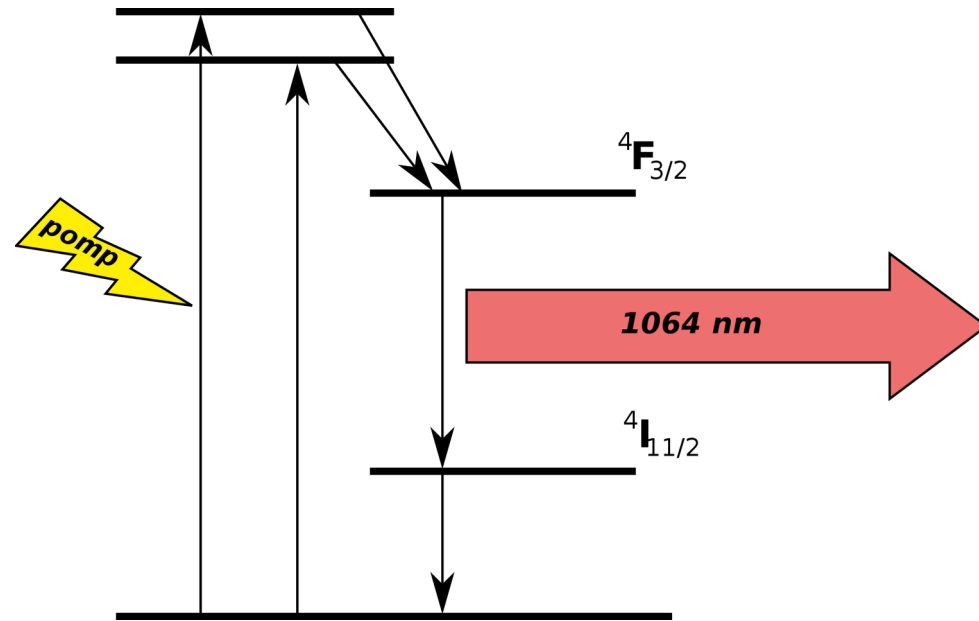


Technik



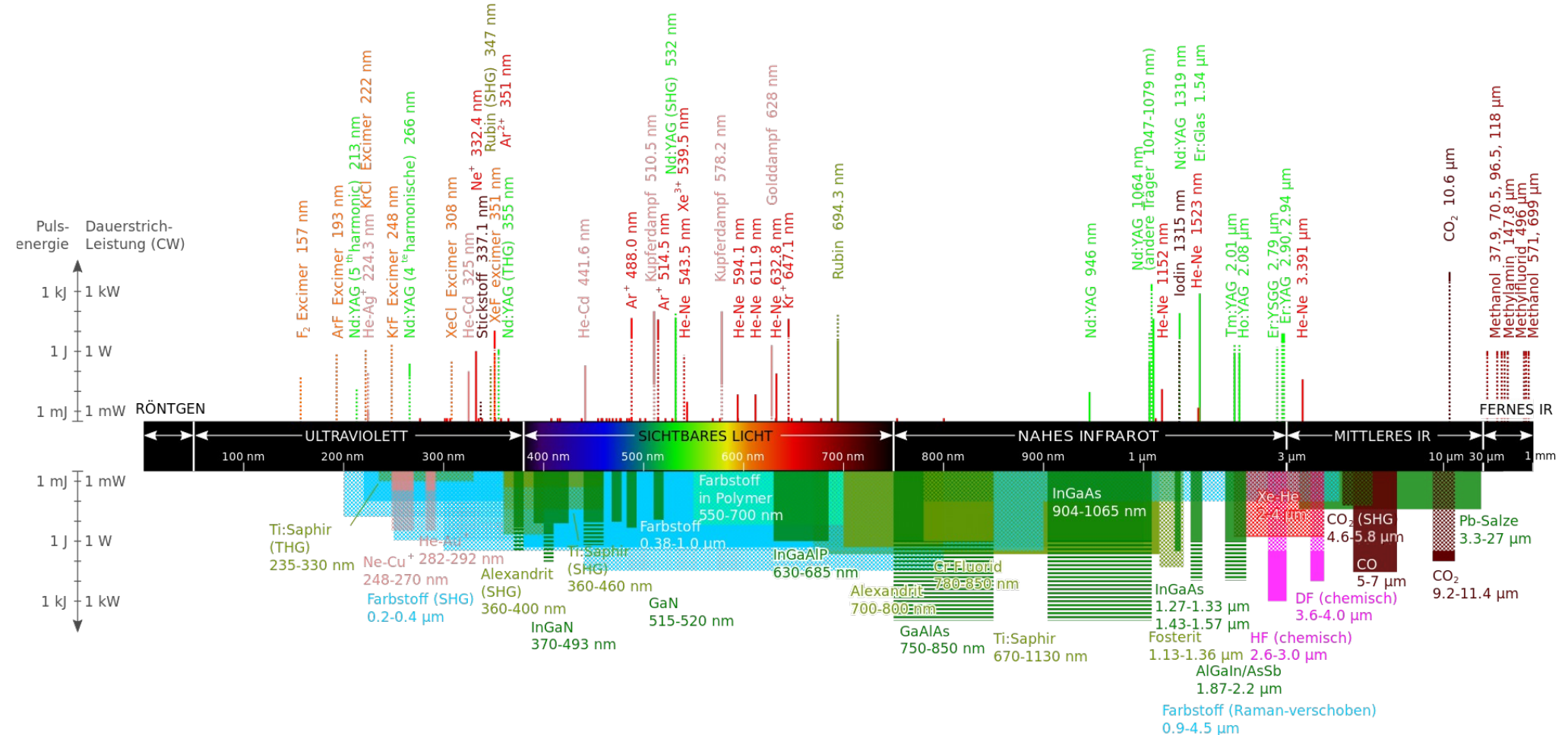
Technik: Laser

Lasertyp	λ , nm
Argon Ion (Ar^+)	364, 457, 488, 514.5 (VIS)
Nd^{3+} :YAG oder Nd^{3+} :YVO ₄	1064 (NIR) or 532 (verdoppelte-v) (VIS)
He-Ne	632.8 (VIS)
Laserdiode	785 oder 830 (NIR)

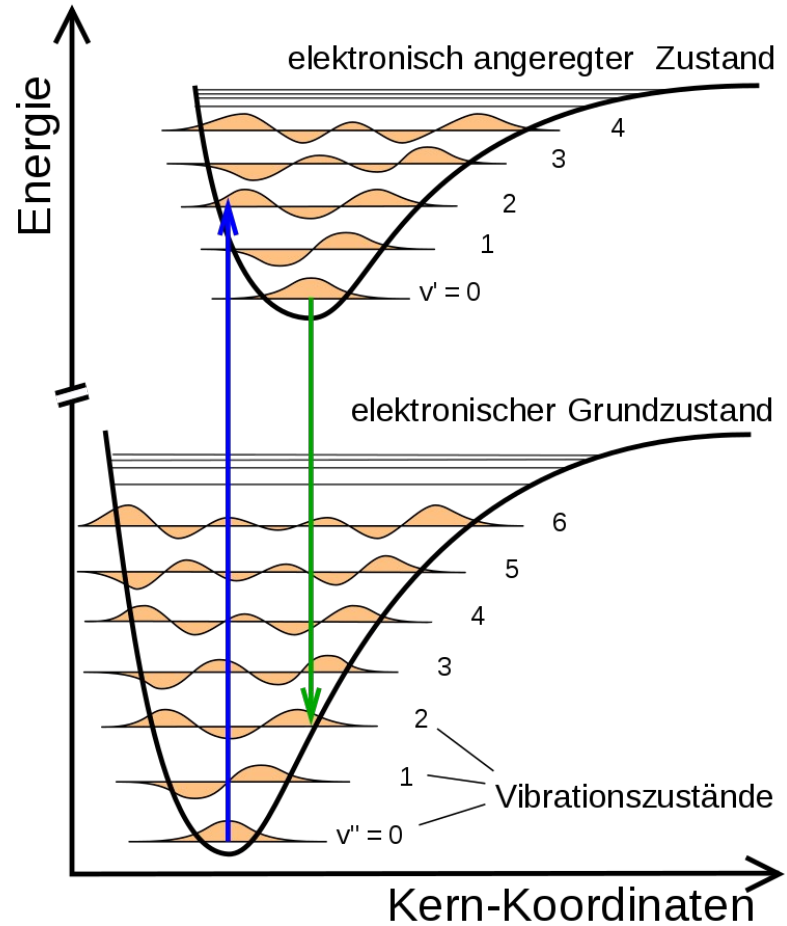


Achtung, Streuquerschnitt $\propto \lambda^{-4}$

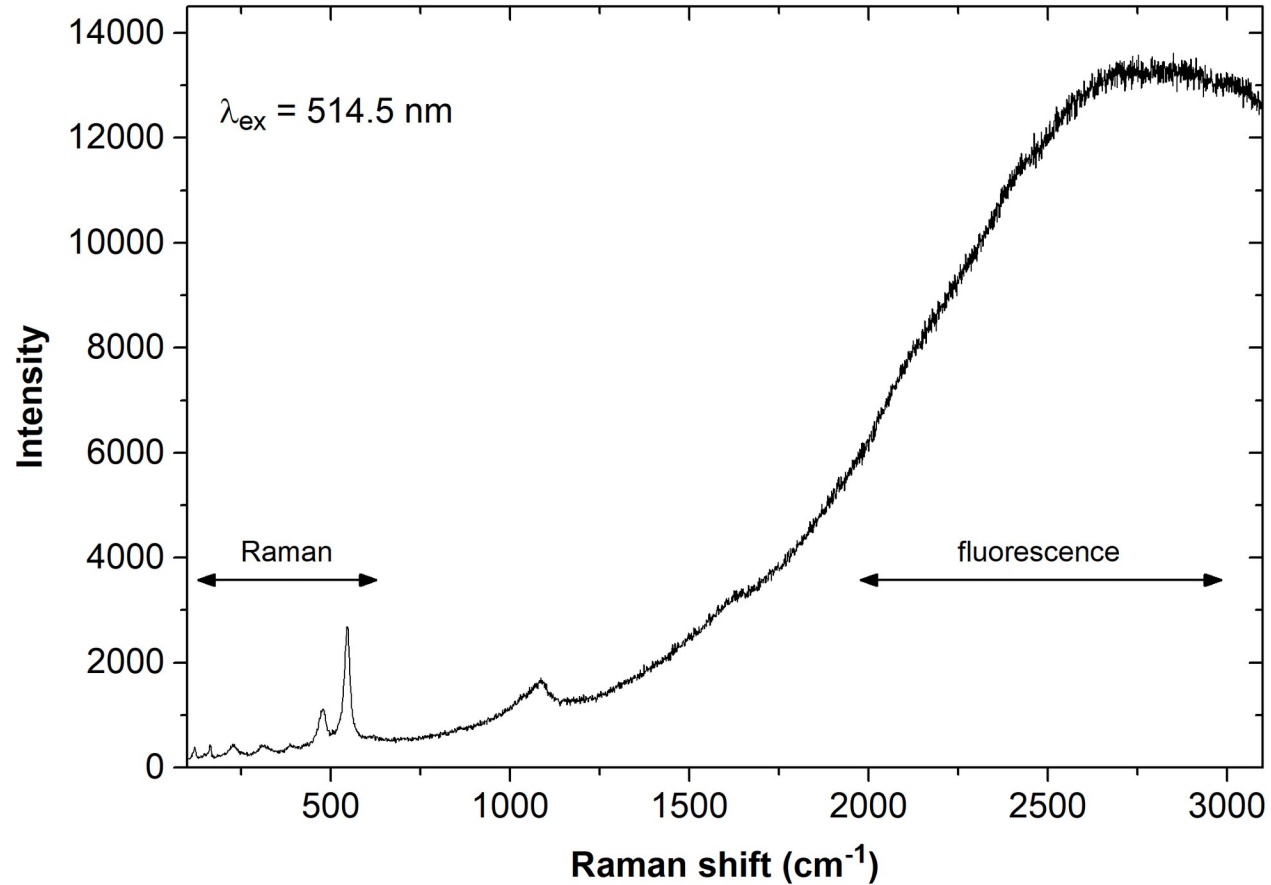
Technik: Laser



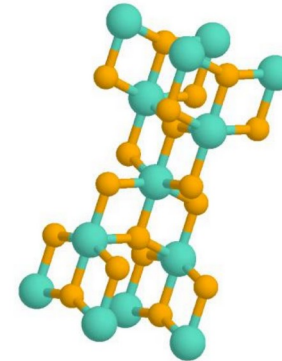
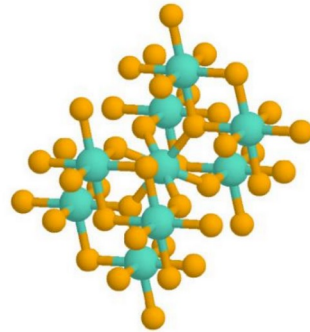
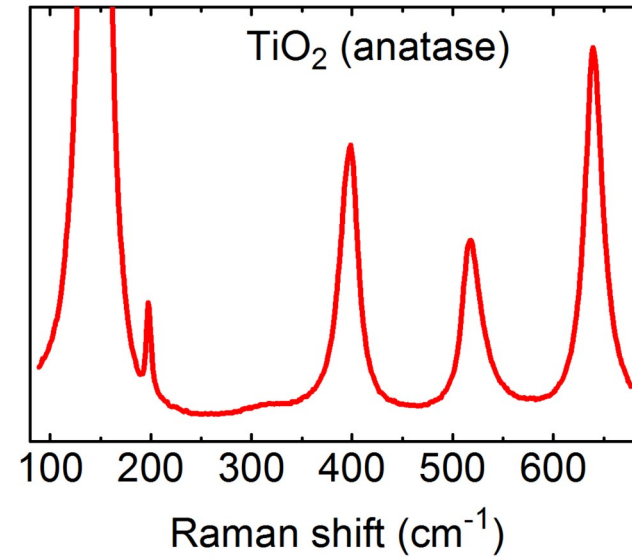
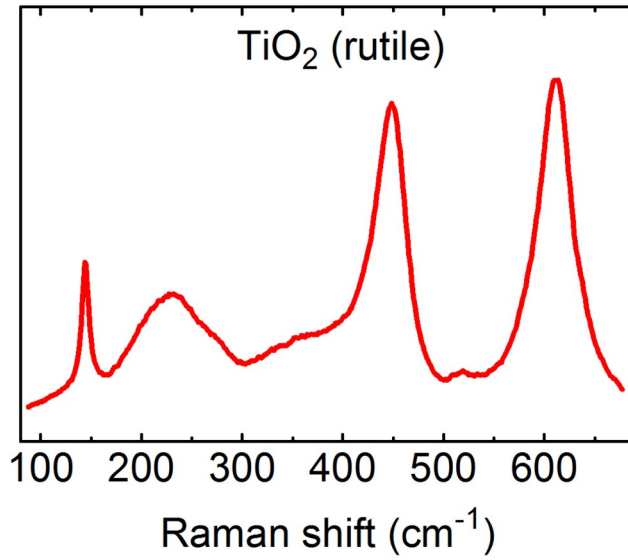
Fluoreszenz



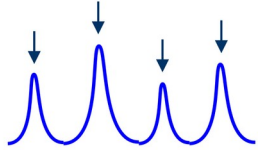
Fluoreszenz



Raman für Kristalle



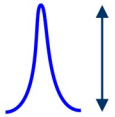
Raman für Kristalle



peak positions



molecular frequencies,
chemical and phase content



intensities



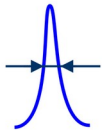
amount of substance (film thickness,
crystalline/amorphous ratio, ...)



peak shifts



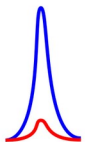
mechanical stresses



linewidths



crystal quality
(crystallinity, defects, impurities)



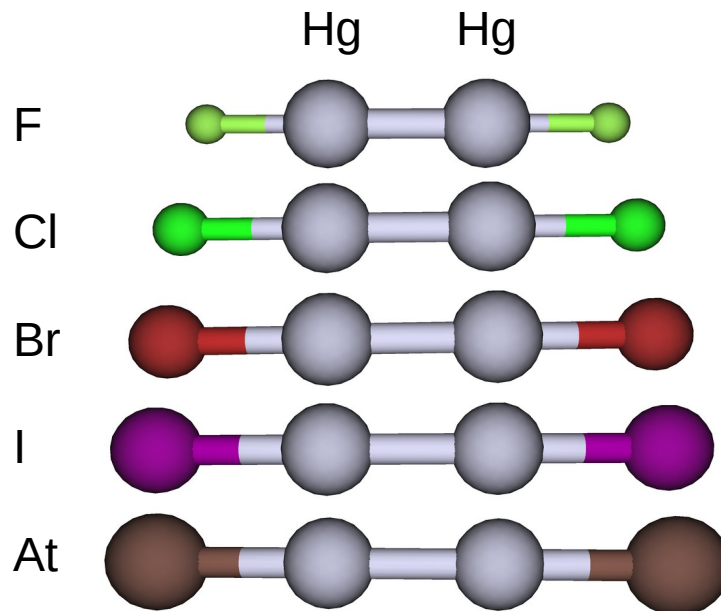
polarization



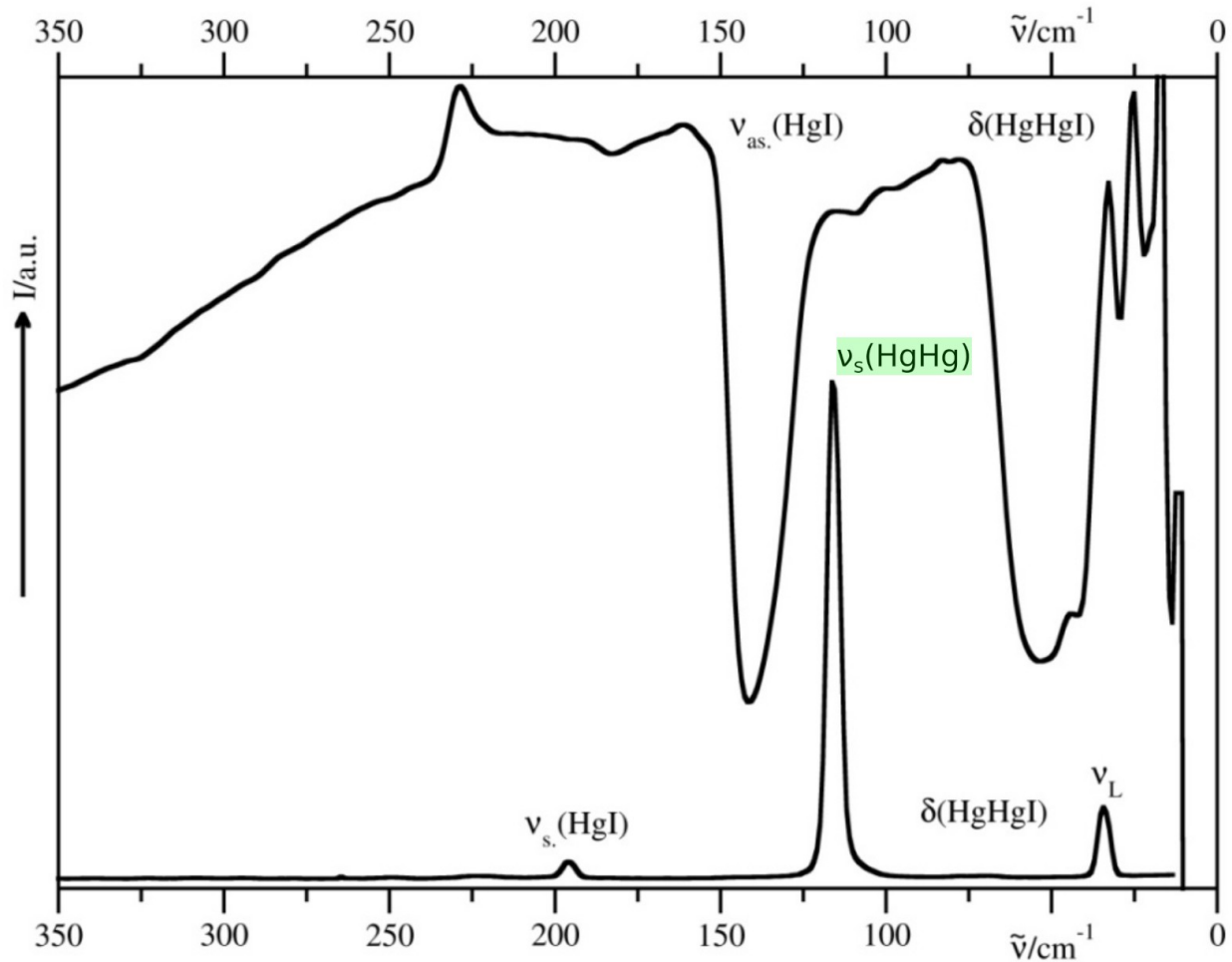
symmetry and orientation

Molekül(e) des Tages: Hg_2X_2

Quecksilber(I)-Halogenide



Hg₂I₂



$$D_{\infty\text{h}}: n = 3N - 5 = 7$$

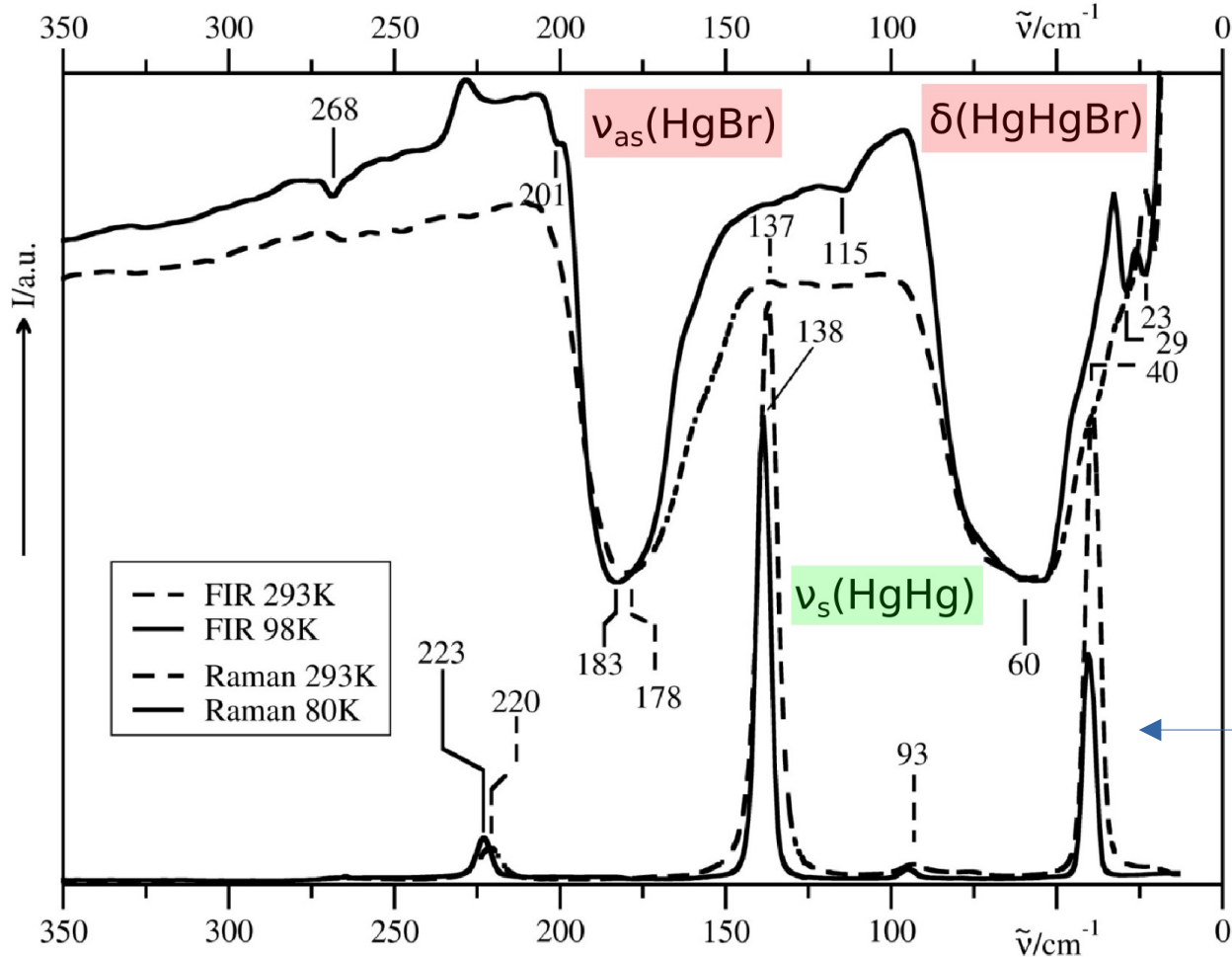
$$\Gamma_{\text{vib}} = \Pi_{\text{u}} + \Pi_{\text{g}} + 2\Sigma_{\text{g}}^{+} + \Sigma_{\text{u}}^{+}$$

Alternativverbot (u vs. g)!

[s. Animation f. Moden]

$$\nu_{\text{s}}(\text{HgHg}) = 113 \text{ cm}^{-1}$$

Hg₂Br₂



$$\nu_s(\text{HgHg}) = 137 \text{ cm}^{-1}$$

$\nu_s(\text{HgHg})$ in Hg_2Br_2 ist höher als in Hg_2I_2 (113 cm^{-1})

Gitterschwingung-Mode

Badgersche Regel

M. J. Ware, *Vibrational Studies of Metal-Metal Bonding*, in *Essays in Structural Chemistry* (A. J. Downs, Ed.), Springer, New York, 1971.

Frequenz (s. IR-Vorlesung):

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

Mode	Hg ₂ F ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ I ₂
$\nu_1 a_{1g} \nu(\text{HgX})$	387	277	220	193
$\nu_2 a_{1g} \nu(\text{HgHg})$	185	167	134	113
$\nu_3 e_g \delta(\text{HgHgX})$	196	139	92	65
$\nu_4 e_g$ lattice	49	42	37	31
$\nu_5 a_{2u} \nu(\text{HgX})$	—	252	180	138
$\nu_7 e_u \delta(\text{HgHgX})$	—	109	71	49
Other weak	400, 230	292	266	224
Raman features	138, 108			
$r(\text{Hg—Hg}) \text{ \AA}$	2.43 ^a	2.53 ^b	2.58 ^b	2.69 ^b

The frequencies, in cm⁻¹, quoted here are average values of the data obtained by many workers; see references 6, 10, 13, 14, 15.

^a Grdenić, D., and Djordjević, C., *J. Chem. Soc.*, 1956, 316.

^b Havighurst, R. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2113.

Badgersche Regel: empirische Korrelation zwischen der harmonischen Kraftkonstante k und der Bindungslänge r_e bei zweiatomigen Molekülen: $k(r_e - d_{ij})^3 = 1.86 \times 10^5$

R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 128–131.

Quellen/Literatur

- D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2013.
- E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, Hoboken, NJ, 2019.
- A. J. Downs, Ed., *Essays in Structural Chemistry*, Springer, New York, 1971.