

# Strukturaufklärung in der molekularen anorganischen Chemie

## 6. Rotations-Schwingunsspektroskopie

# Raman und IR Ro-Vibrationsspektroskopie

$\gamma$ -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
$< 0.1 \text{ \AA}$	$5 \text{ \AA}$	$100 \text{ \AA}$ $10 \text{ nm}$	$2000 \text{ \AA}$ $200 \text{ nm}$	$400 \text{ nm}$	$0.7 \text{ \mu m}$ $700 \text{ nm}$	$2.5 \text{ \mu m}$ $2500 \text{ nm}$	$25 \text{ \mu m}$		$1 \text{ mm}$		$10 \text{ cm}$	
$> 10^9$	$2 \times 10^7$	$10^6$	$5 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	$4000$	$400$		$10$		$0.1$	
$1.2 \times 10^7$	$2.4 \times 10^5$	$1200$	$600$	$300$	$170$	$48$	$4.8$		$0.12$		$1.2 \times 10^{-3}$	
$120\,000$	$2400$	$120$	$6$	$3$	$1.7$	$0.5$	$0.05$		$0.001$		$0.00001$	
$3 \times 10^{19}$	$6 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{15}$	$7.5 \times 10^{14}$	$4 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^{13}$		$3 \times 10^{11}$		$3 \times 10^9$	

# 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

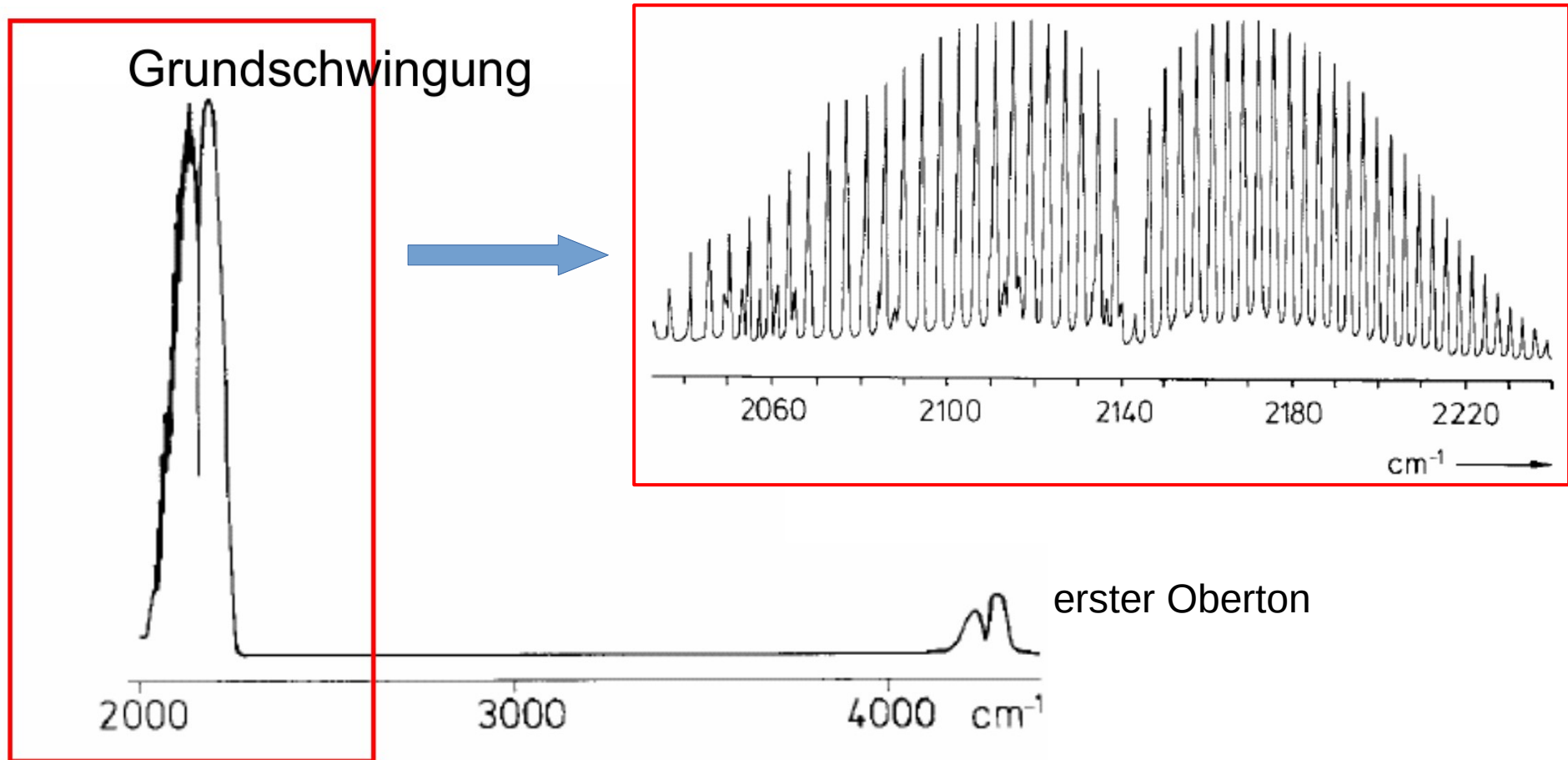
## Charakteristische Zeit:

- 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.)

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

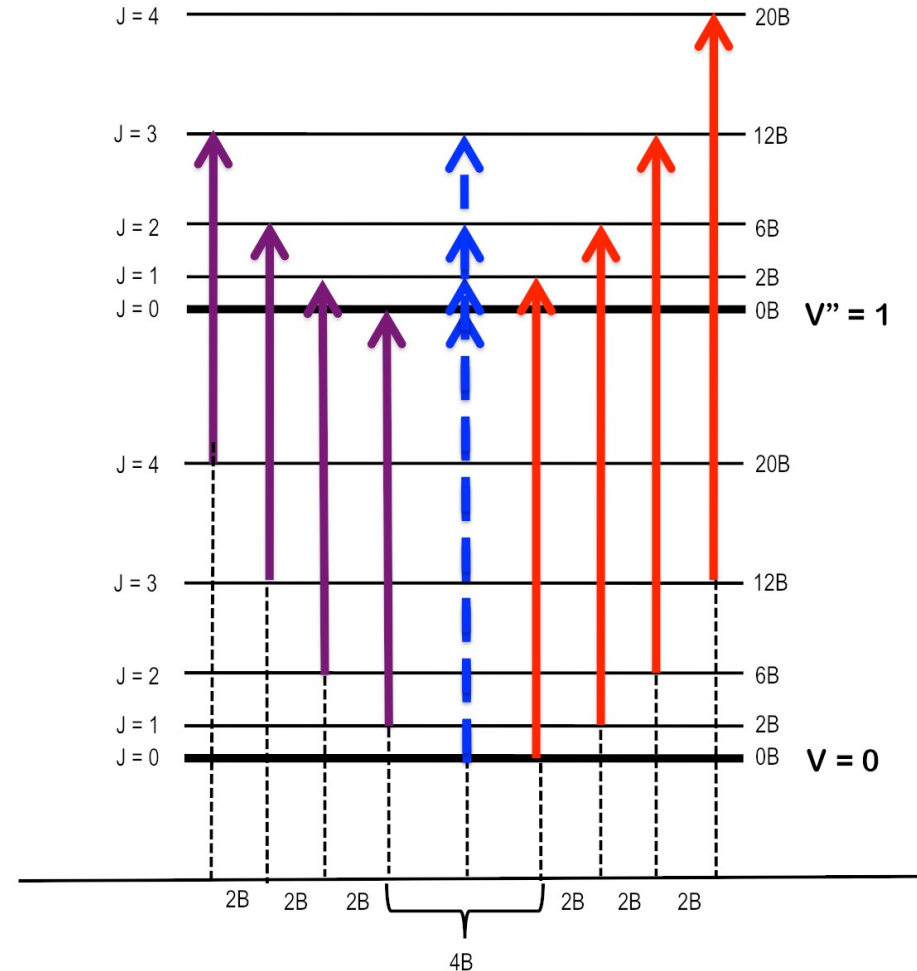
R-Zweig:  $\Delta J = +1$

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

P-Zweig  $\Delta J = -1$

Q-Zweig  $\Delta J = 0$

R-Zweig  $\Delta J = +1$

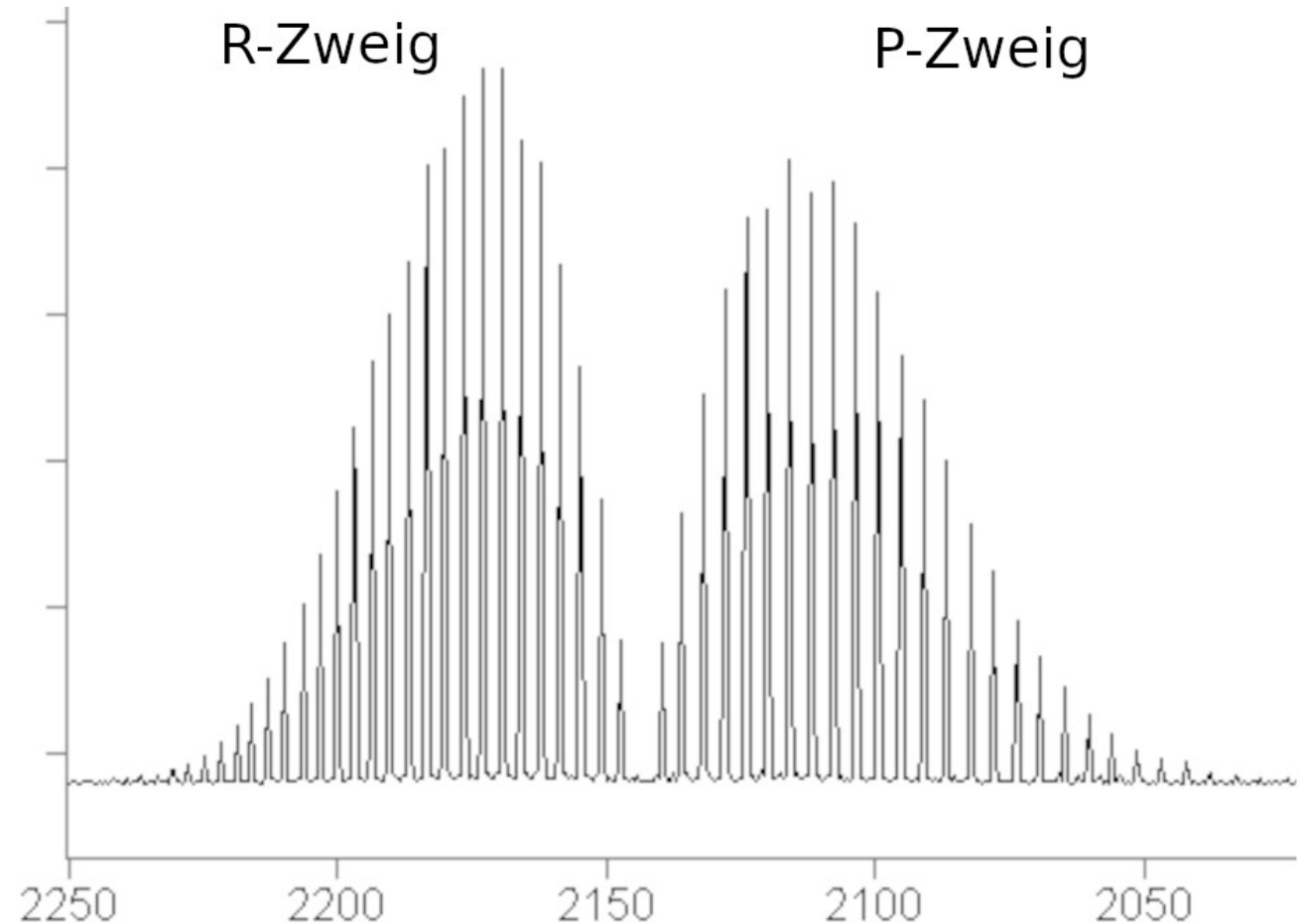


# IR Ro-Vibrationsspektroskopie

Kohlenstoffmonoxid CO

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

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

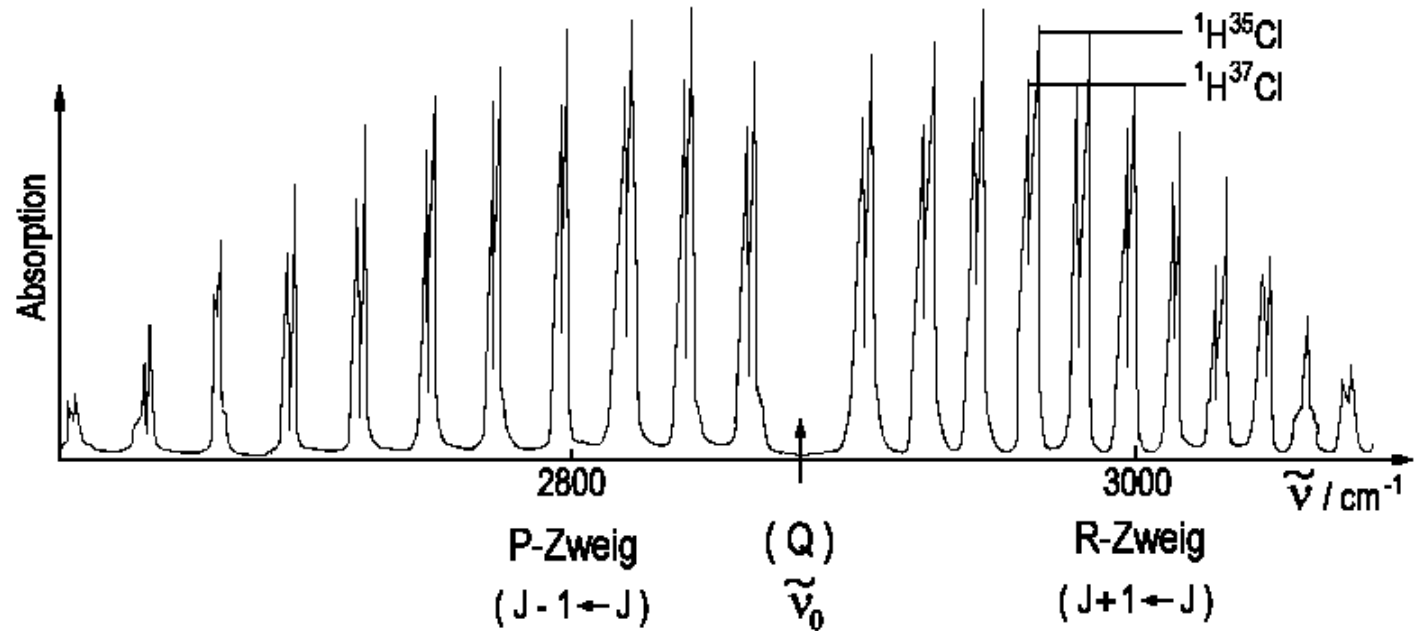


# IR Ro-Vibrationsspektroskopie

Chlorwasserstoff HCl

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

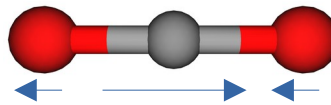
$$B_e = 10.593416 \text{ cm}^{-1}$$



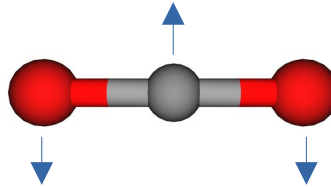
# IR Parallel- und Senkrechtbanden

Relativ zur Hauptachse

CO<sub>2</sub>,  $\nu_3$   
Parallelb.



CO<sub>2</sub>,  $\nu_2$   
Senkrechtb.



Lineare mehratomige  
und symmetrische Kreisel:

Rotations-Spektroskopie

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

Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

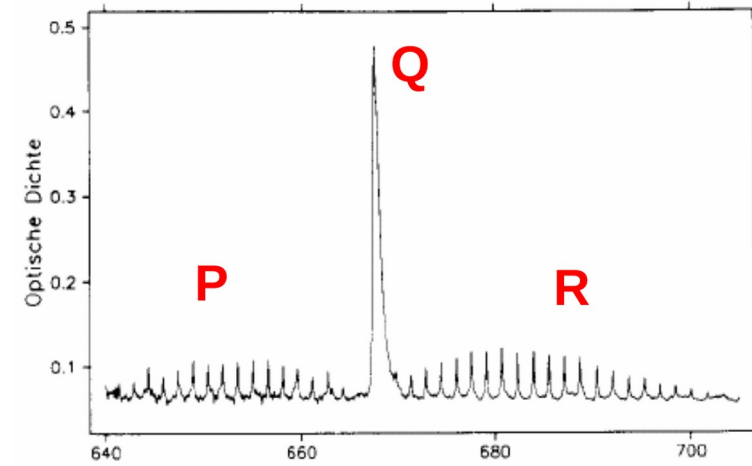
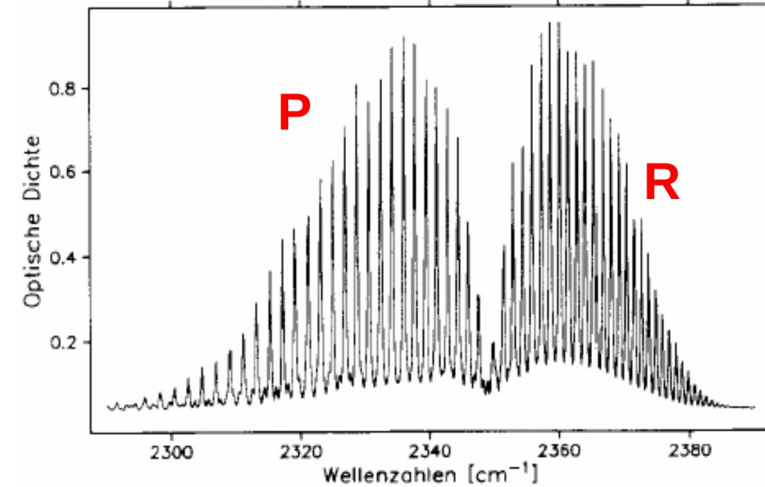
$$\Delta v=\pm 1$$

Parallelbande

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

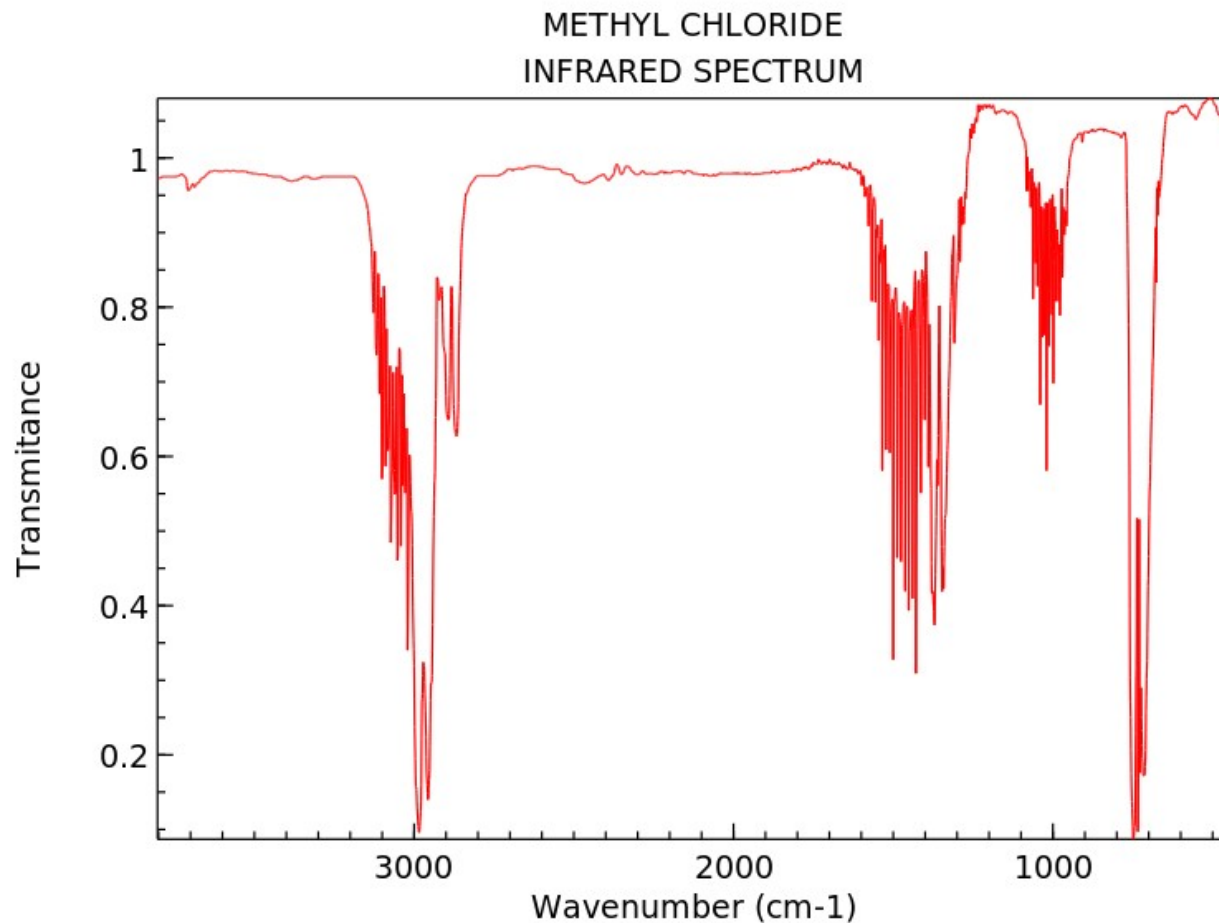
Senkrechtbande

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





# CH<sub>3</sub>Cl: ein reales IR-Spektrum



# IR, symmetrischer Kreisel: CH<sub>3</sub>Cl

Senkrechtbande  $\nu_6$  (E)  $\approx 1017 \text{ cm}^{-1}$

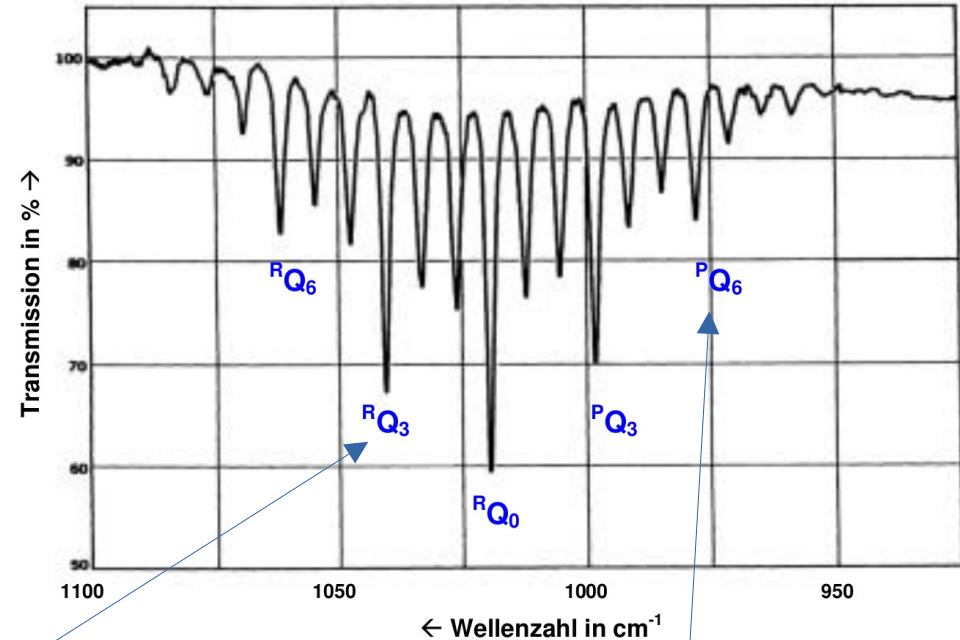
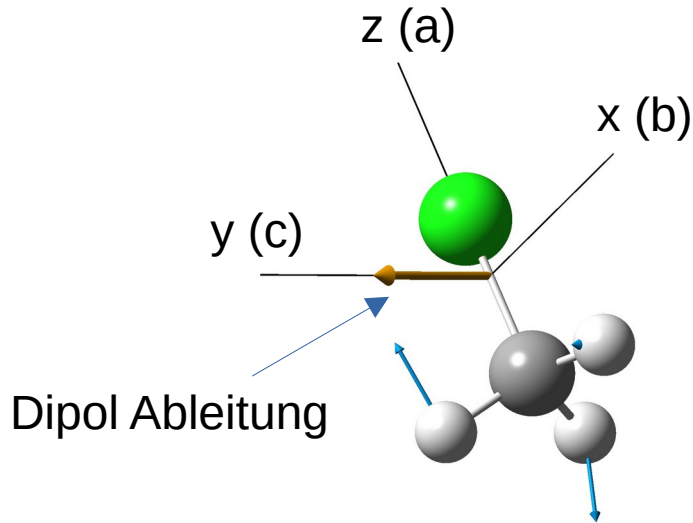
$$\Delta K \Delta J_{K''}(J'')$$

gestreckt  
(prolate)

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

$$I_z = I_{\parallel}$$

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



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

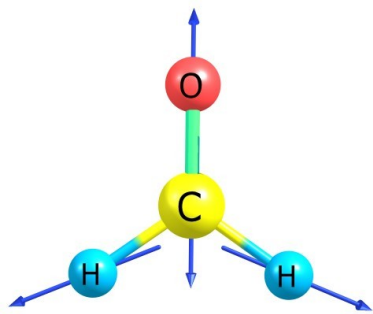
$$\Delta J = 0, \Delta K = +1, K'' = 3$$

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

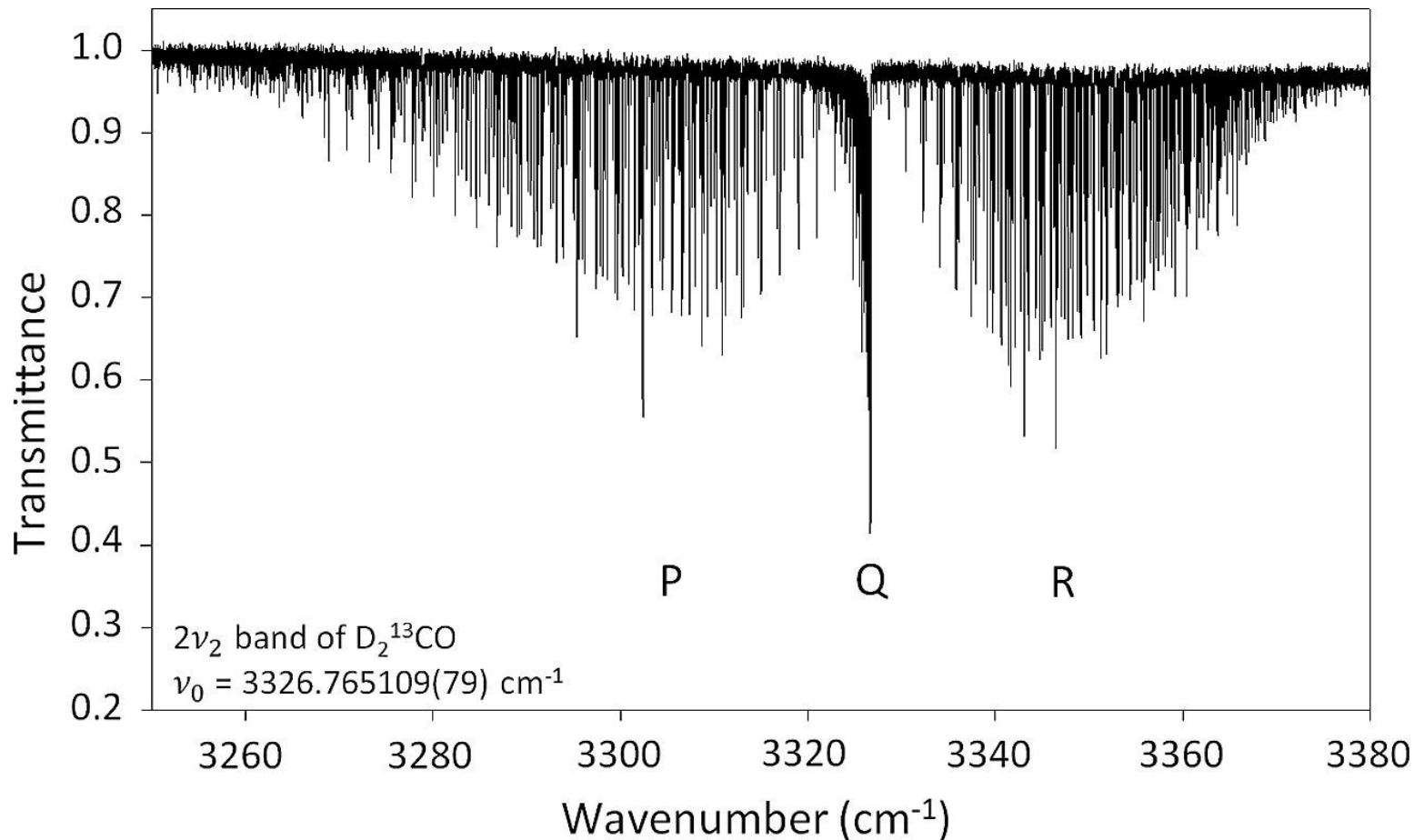
# IR, asymmetrischer Kreisel: $D_2^{13}CO$

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!

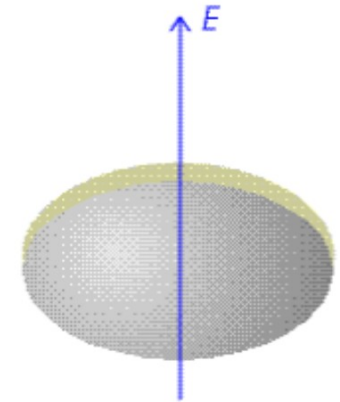
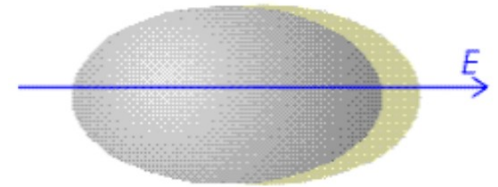
$D_{\infty h}$  Moleküle ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  usw.):

- Aktiv in Raman-Rotationsspektren.
- Keine (IR) MW Spektren.

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

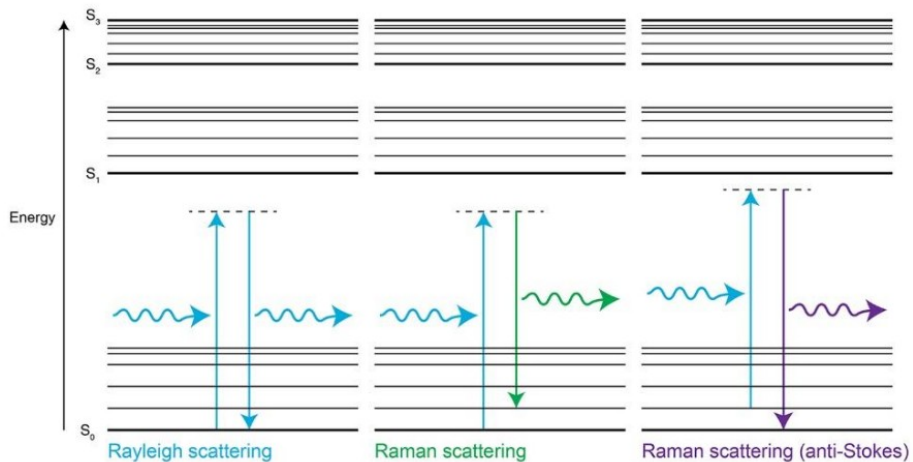
- Keine reine Raman-Rotationsspektren
- Keine MW Spektren

Ladung Verteilung in E:

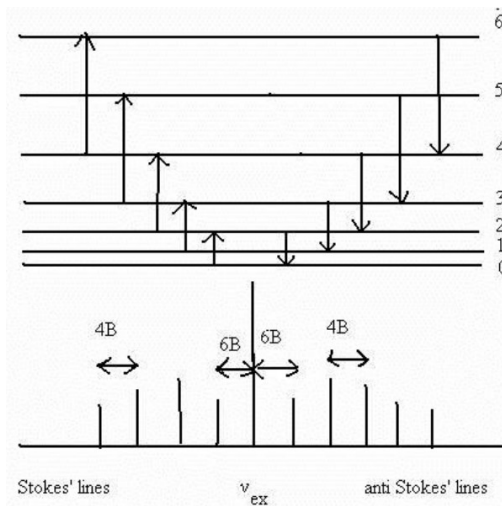


# Energieniveaus/Auswahlregeln

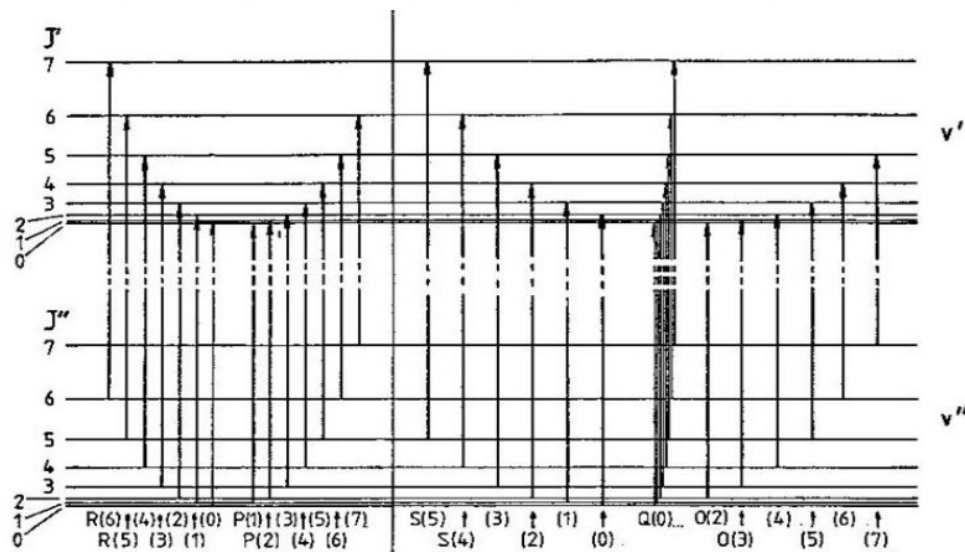
Raman Vib-Spek.:  
 $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$   
 $\Delta v = \pm 1$



Raman Rot-Spek.:  
 $\partial\alpha/\partial\varphi \neq 0$   
 $\Delta J = \pm 2$  (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 Raman-Rotationspektrum

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

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = 2Bhc$$

$$E_2 = 6Bhc$$

$$E_3 = 12Bhc$$

$$E_4 = 20Bhc$$

$$E_5 = 30Bhc$$

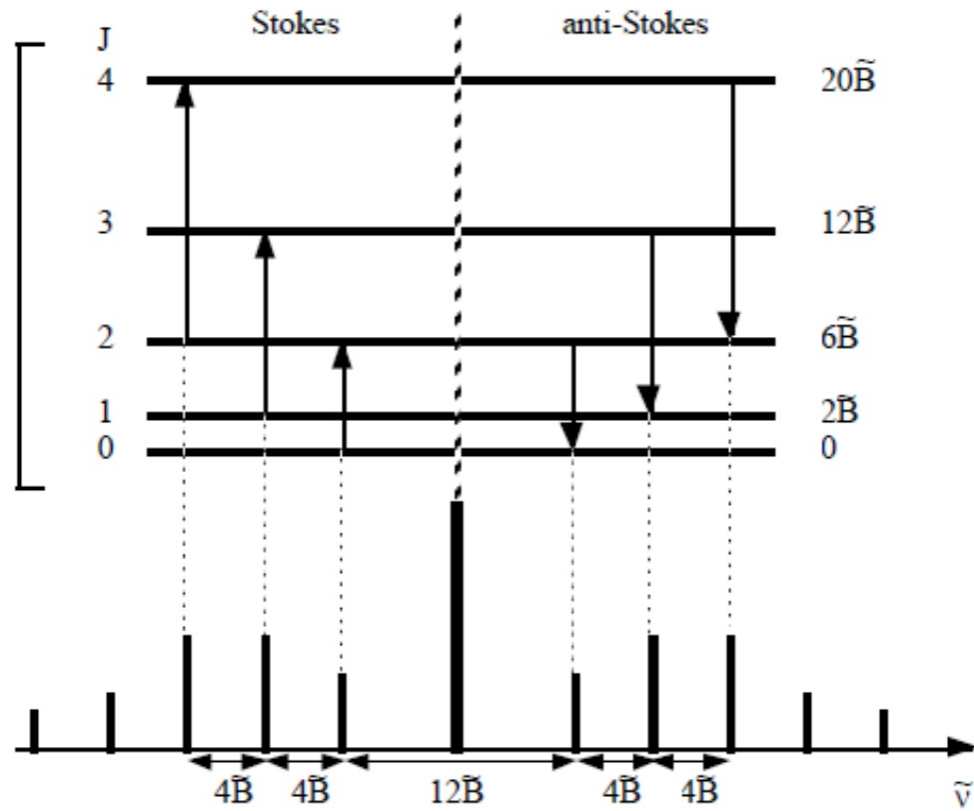
Rot. E-Niveaus:

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 Raman-Rotationsspektrum

Lineare Kreisel:  $E_J = hcBJ(J+1)$

Raman Verschiebung:

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

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

Raman Wellenzahl:

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

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

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

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

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

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

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

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

# Reines Raman-Rotationsspektrum

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

Auswahlregeln:

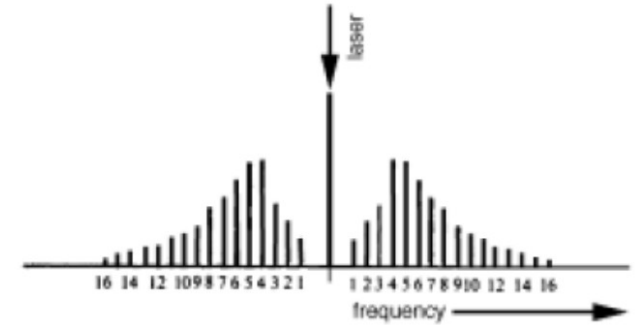
$$\Delta K = 0$$

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

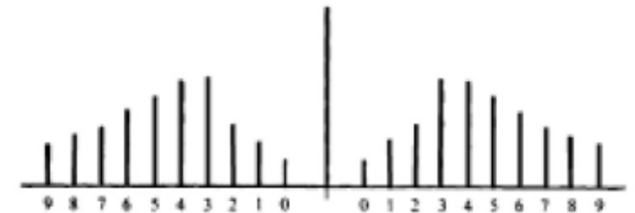
- R-Zweig:  $\Delta J = \pm 1$   
 $\Delta E_R = 2B(J + 1)$     $J = 1, 2, \dots$
- S-Zweig:  $\Delta J = \pm 2$   
 $\Delta E_S = 2B(2J + 3)$     $J = 0, 1, 2, \dots$

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

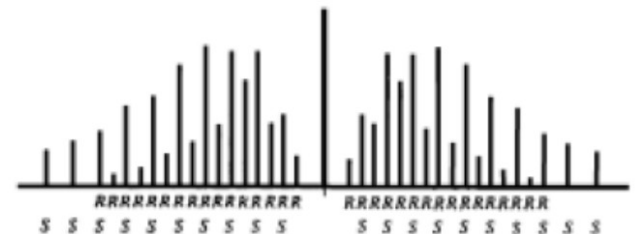
R-Zweig



S-Zweig



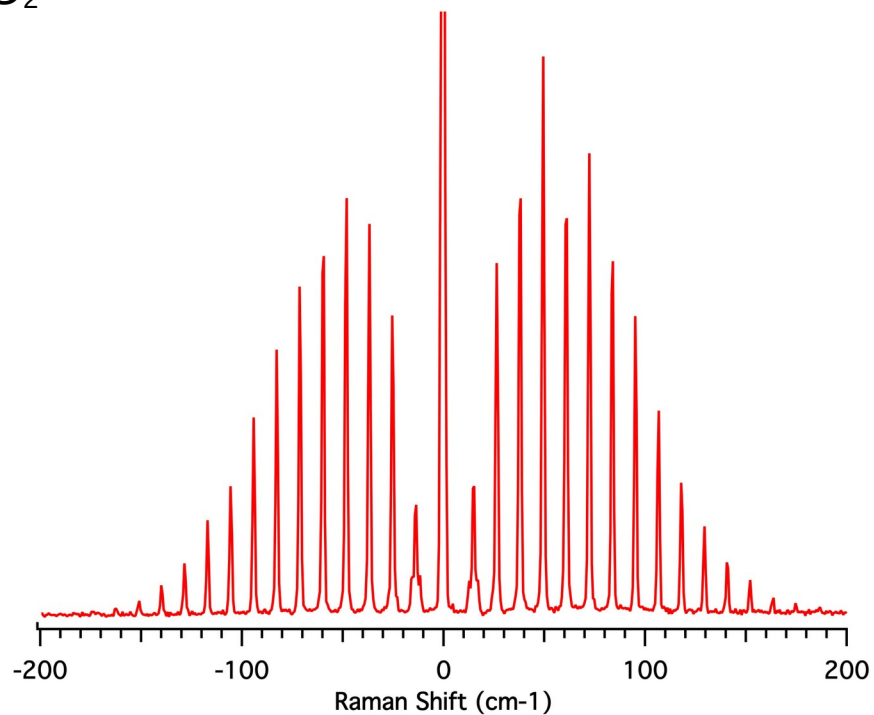
Spektrum



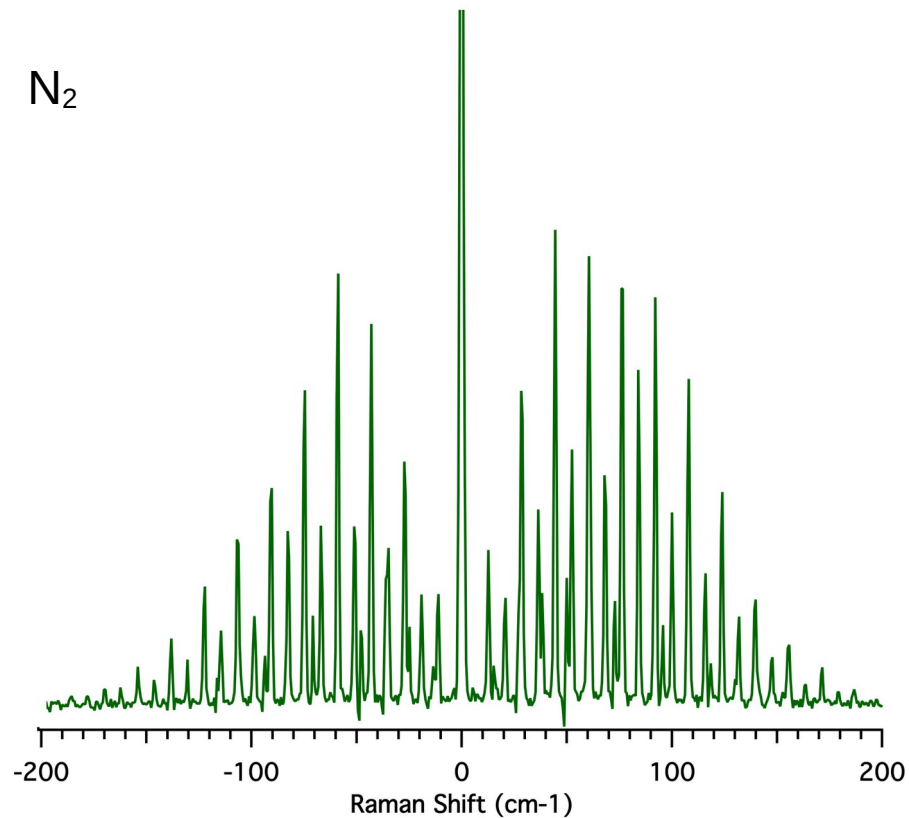


# Reine Raman-Rotationsspektren: N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>



N<sub>2</sub>



# Raman-Rotationsschwingungs-Niveaus

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

d.h. **P, Q, R**

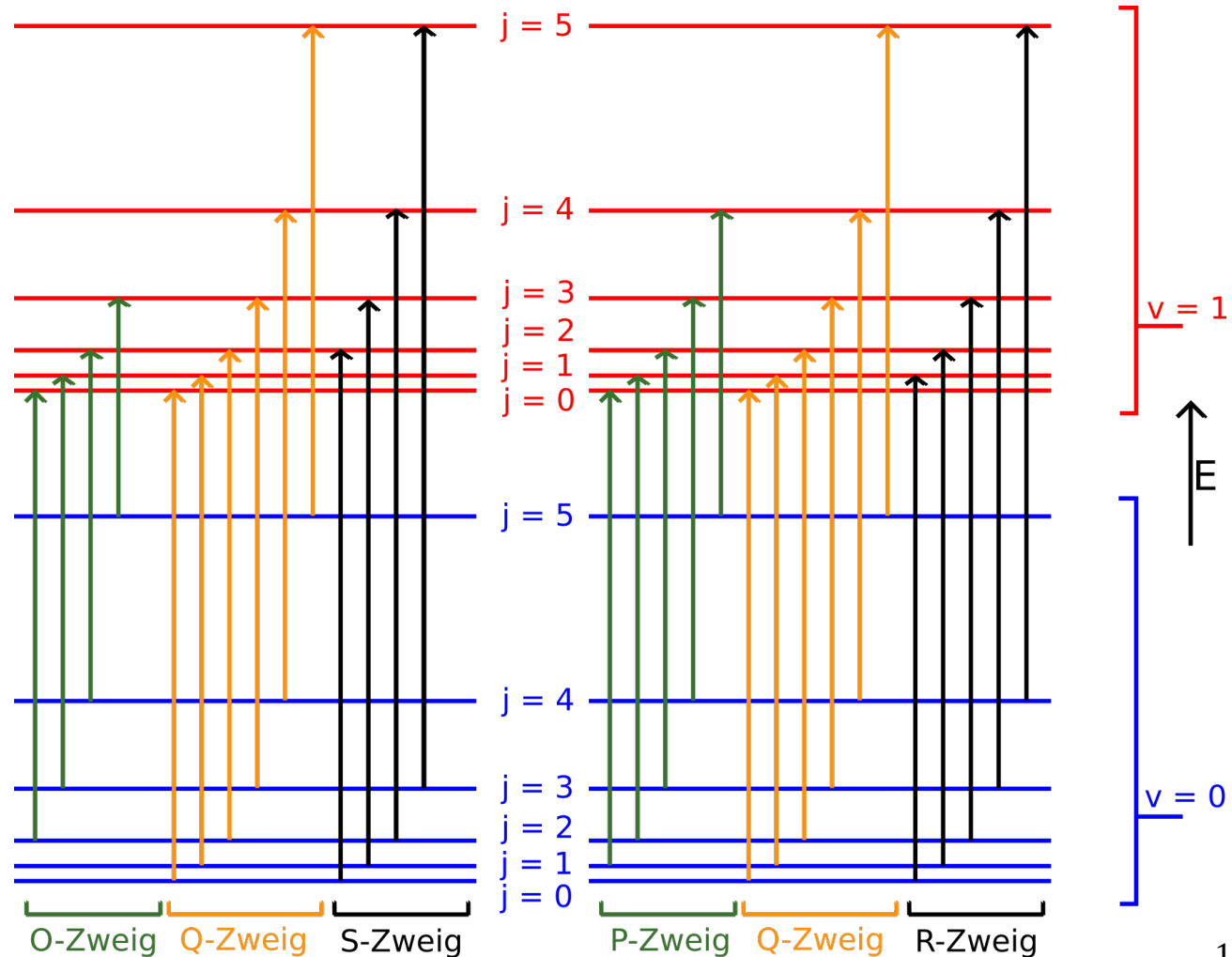
(IR: nur P und R f. zw.-at. M.)

Für Raman auch zusätzlich:

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

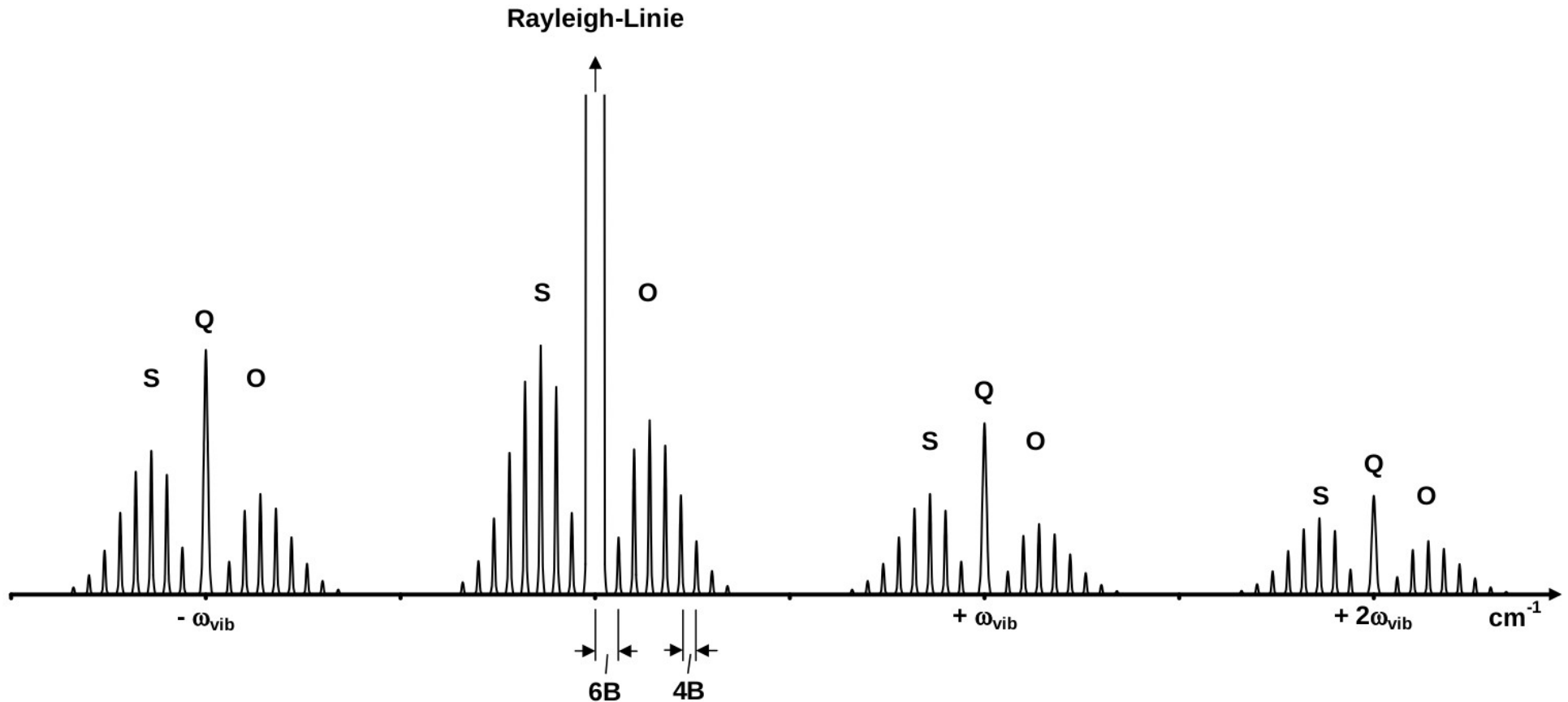
d.h. **O, Q, S**

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



# Raman-Rotationsschwingungsspektren

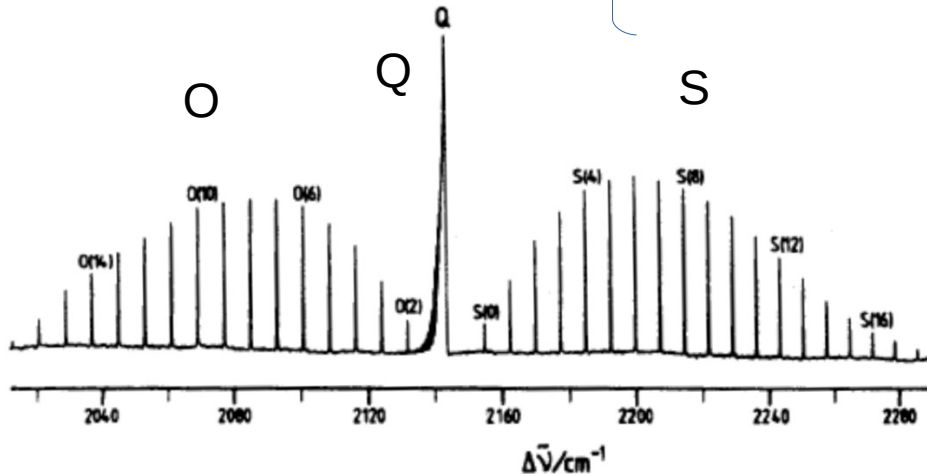
Zweiatomige Moleküle:



# 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: $\bar{\nu}_{S_{sc}} = \bar{\nu}_{exc} - \bar{\nu}_v - B(4J + 6)$

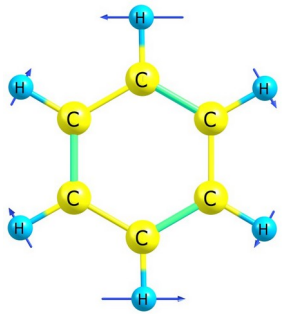


Ein Beispiel: CO

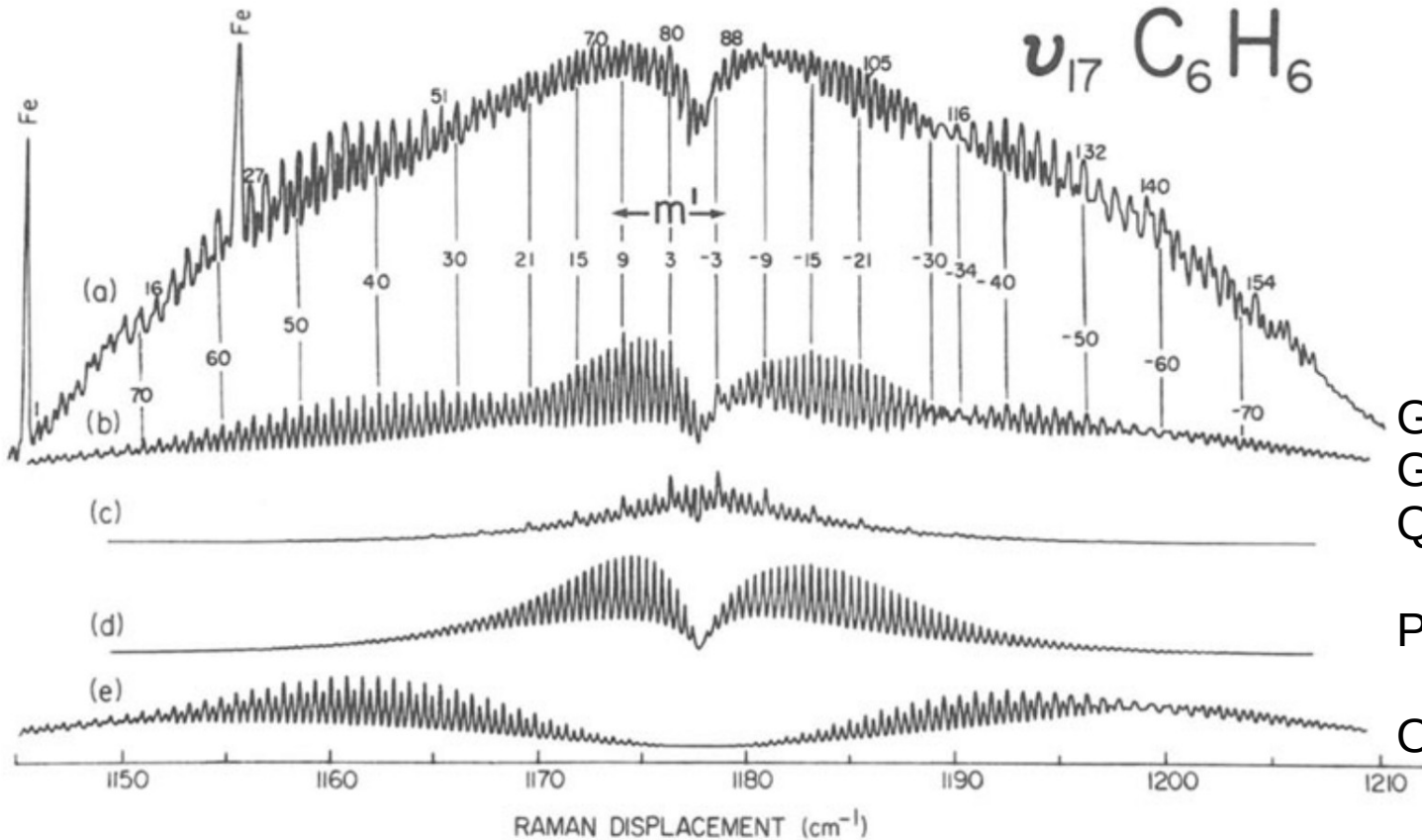
$$\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$$

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

# Ein symmetrischer Kreisler: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> $\nu_{17}$



$E_{2g}$  1178 cm<sup>-1</sup>



Gemessen  
Gerechnet  
Q  
P R  
O S

# Spektren-Analyse

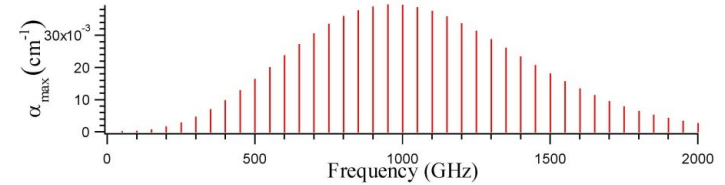
# MW: Molekülgröße

Besetzung der Niveaus

Molekülgröße

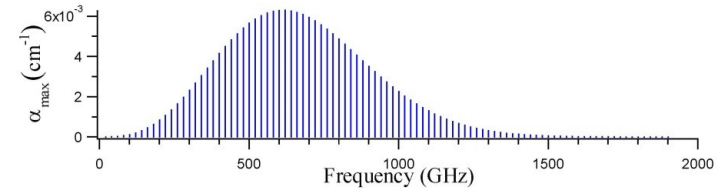
$$A = B = C = 25 \text{ GHz}$$

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



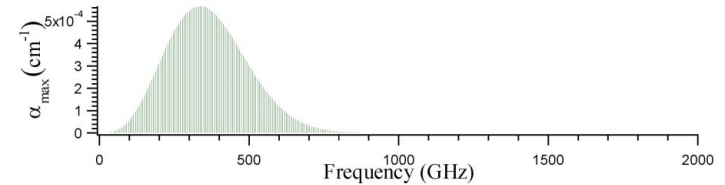
$$A = B = C = 10 \text{ GHz}$$

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



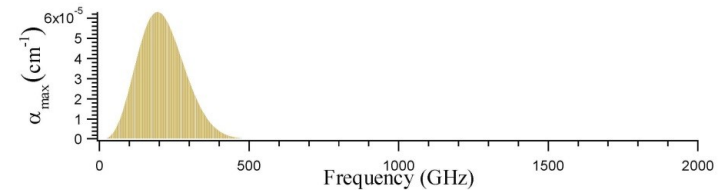
$$A = B = C = 3 \text{ GHz}$$

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



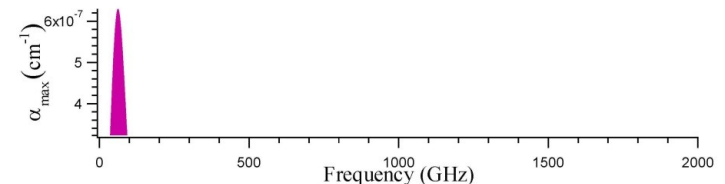
$$A = B = C = 1 \text{ GHz}$$

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

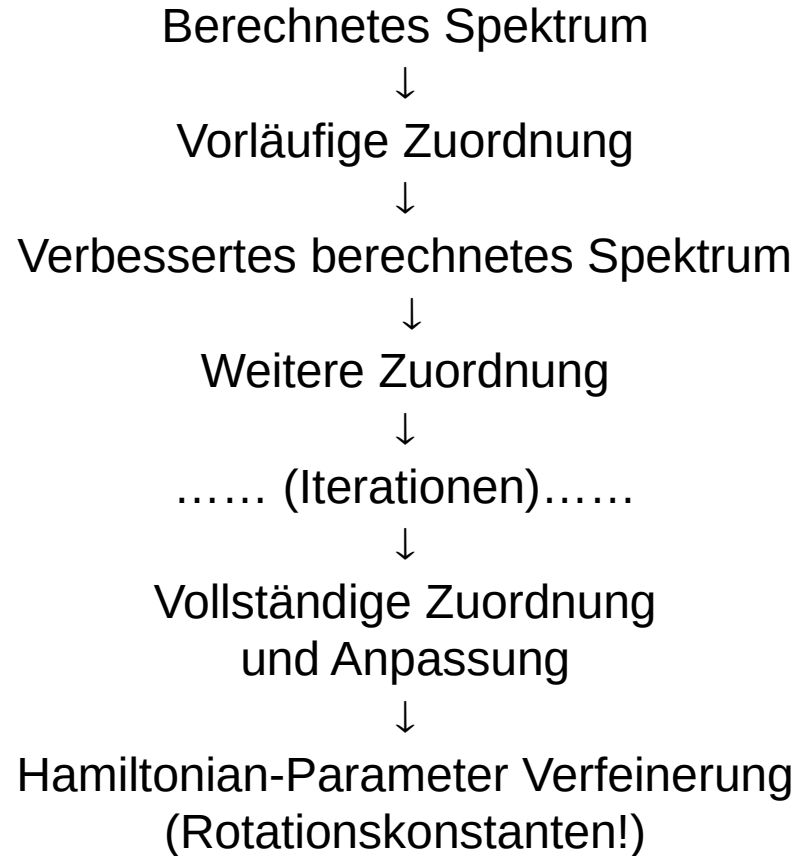


$$A = B = C = 0.1 \text{ GHz}$$

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

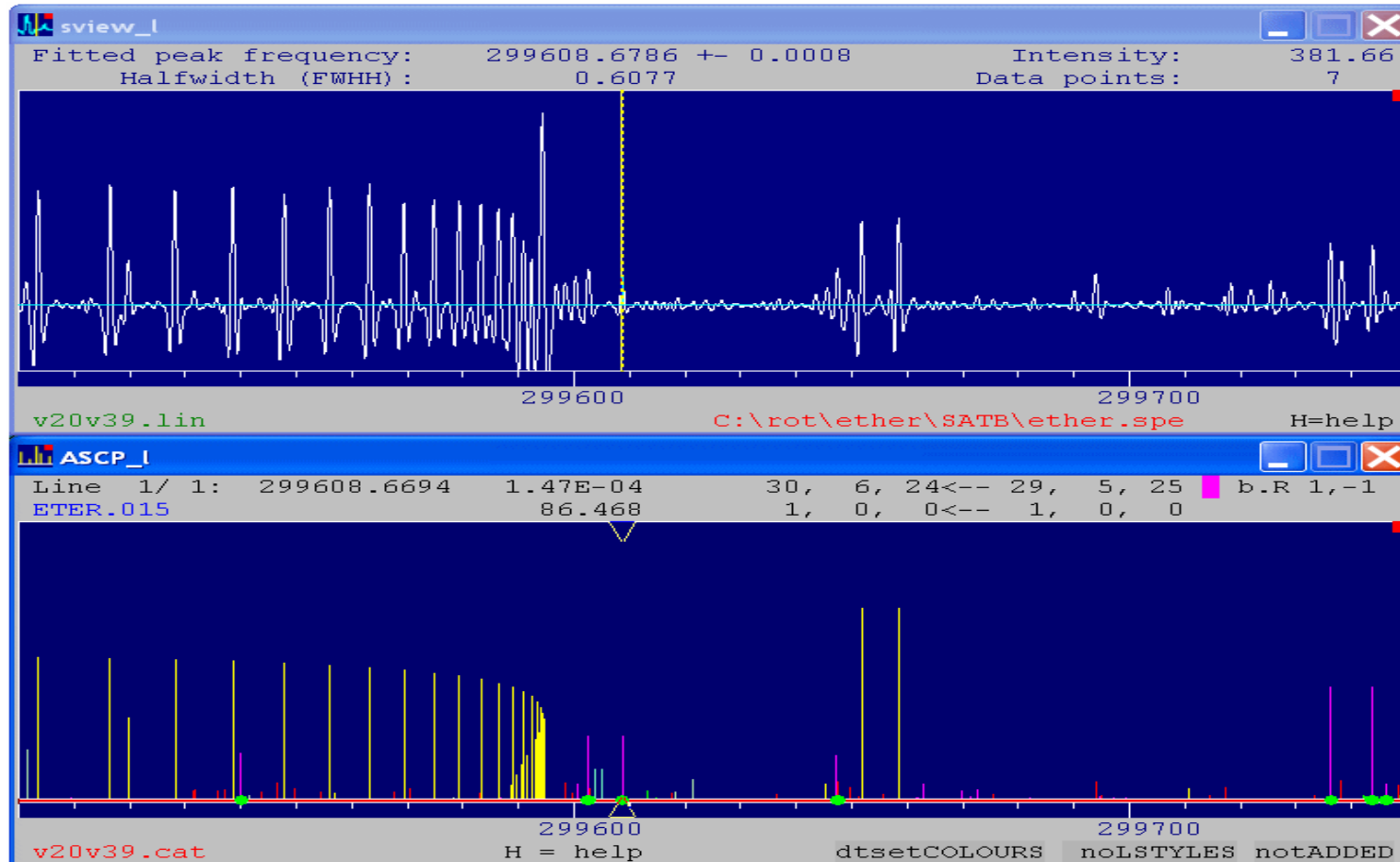


# Iteratives Vorgehen





# Software/Zuordnung



# Strukturanalyse

# Zweiatomige Moleküle

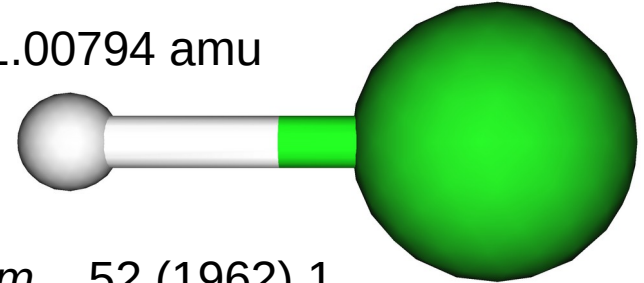
Beispiel: HCl

<sup>1</sup>H

$m = 1.00794 \text{ amu}$

<sup>35</sup>Cl

$m = 34.96885 \text{ amu}$



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

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

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

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

$$\pi = 3.14159$$

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

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

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

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

# Struktur? $r_0$ vs. $r_e$

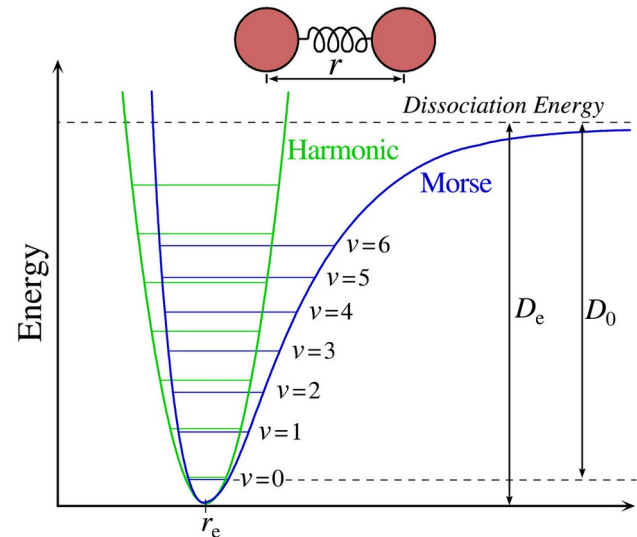
Für  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

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

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

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

$$r_0 > r_e$$

**SO<sub>2</sub>**

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

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

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

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  $N > 3$ )



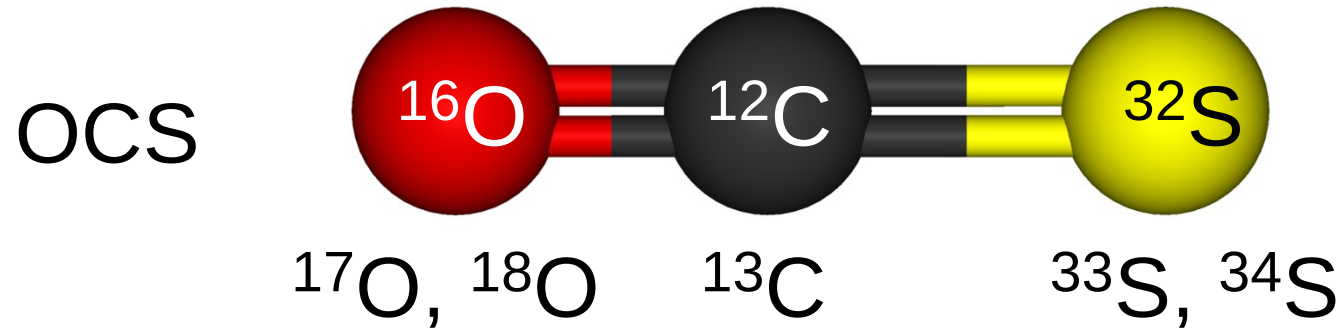
Rotationskonstanten  $A, B, C$

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



Mehr unbekannte Parameter als Daten!  
(maximal 3 Rotationskonstanten)

# Isotopensubstitution



entweder in natürlicher Häufigkeit  
oder isotonenangereichert

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

$\Delta m$     Massenänderung bei Substitution

$M$       Masse des urspr. Moleküls

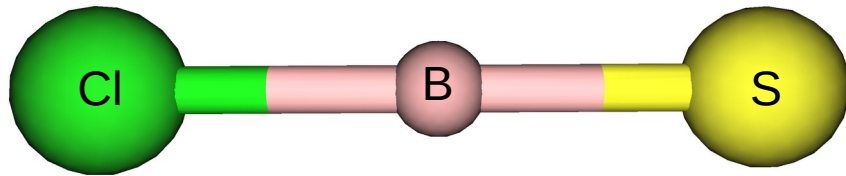
$M^*$      Masse des subst. Moleküls

# 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

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

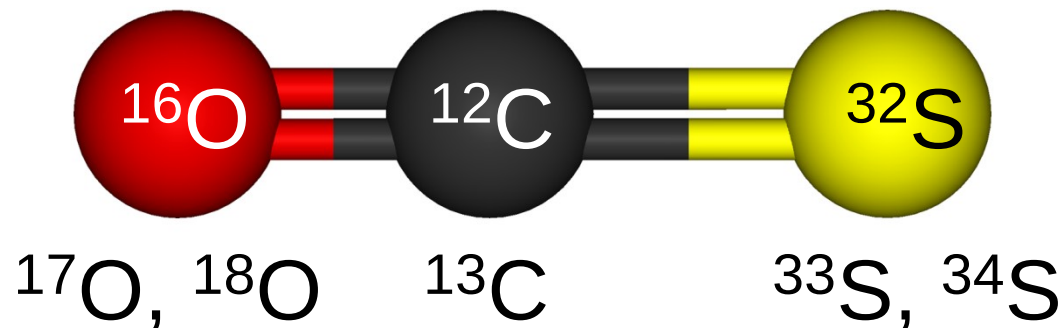
$\alpha, d$ :  
Konstanten  
die Schwingung  
korrigieren

Probleme:

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

# Massen-abhängige-Struktur $r_m$

Struktur von OCS

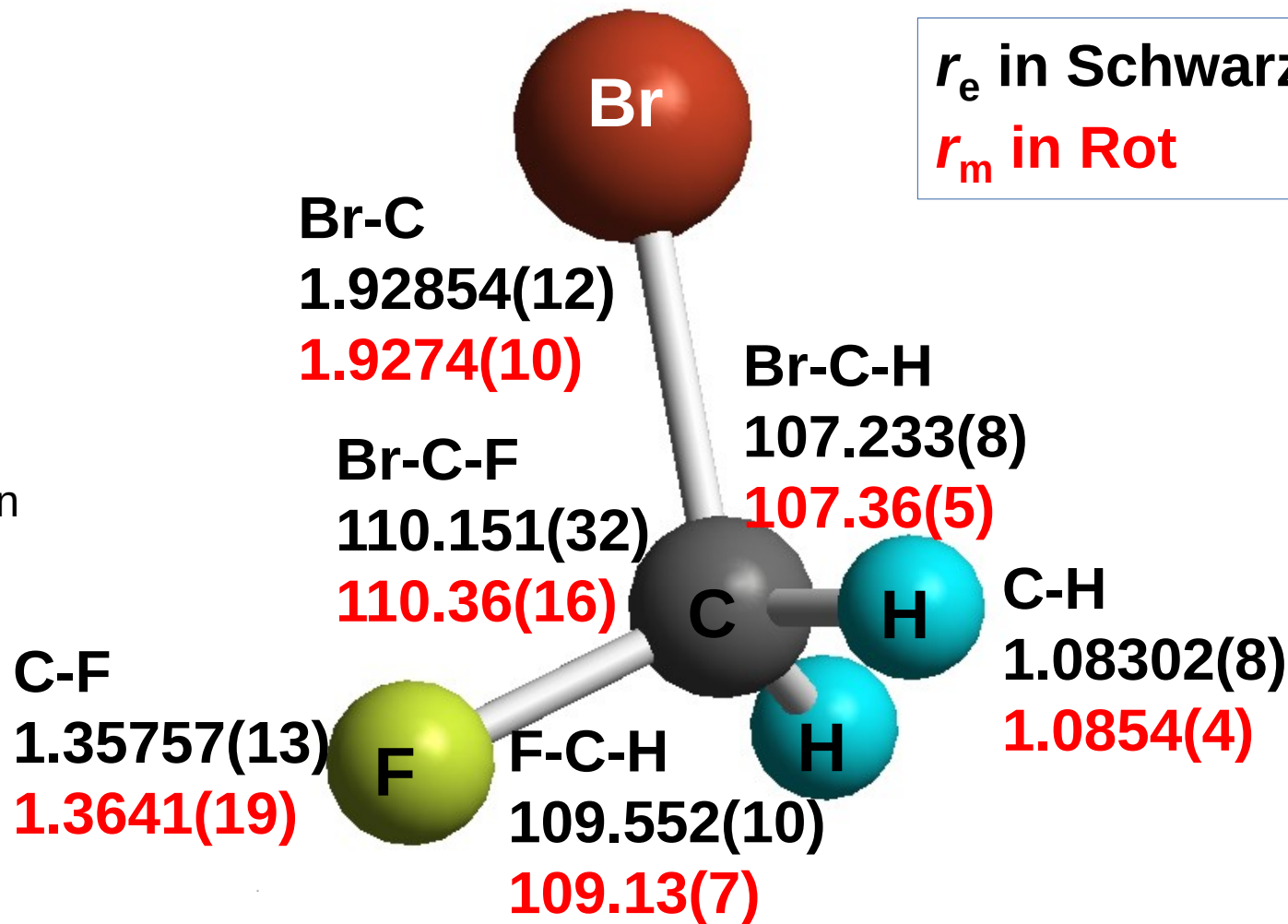


OCS	$r(\text{C-O})$	$r(\text{C-S})$	
$r_0$	1.15638(113)	1.56488(92)	Watson et al. <i>J. Mol. Spectrosc.</i> <b>1999</b> , 196, 102
$r_s$	1.15842(76)	1.56150(93)	
$r_m$	1.15764(66)	1.56045(116)	Foord et al. <i>Mol. Phys.</i> <b>1975</b> , 29, 1685
$r_e$	1.155386(21)	1.562021(17)	

# Massen-abhängige-Struktur $r_m$

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

Beispiel für das Versagen



# Gleichgewichts-Struktur $r_e$

Vorgehen (alt):

- 1) Experimentell:  $r_0, r_s, r_m, \dots$
- 2) QM-Rechnungen:  $r_e$  (daraus Korrekturen für 1)
- 3) Gemischt experimentell/berechnet:  $r_e$  (empirisch)

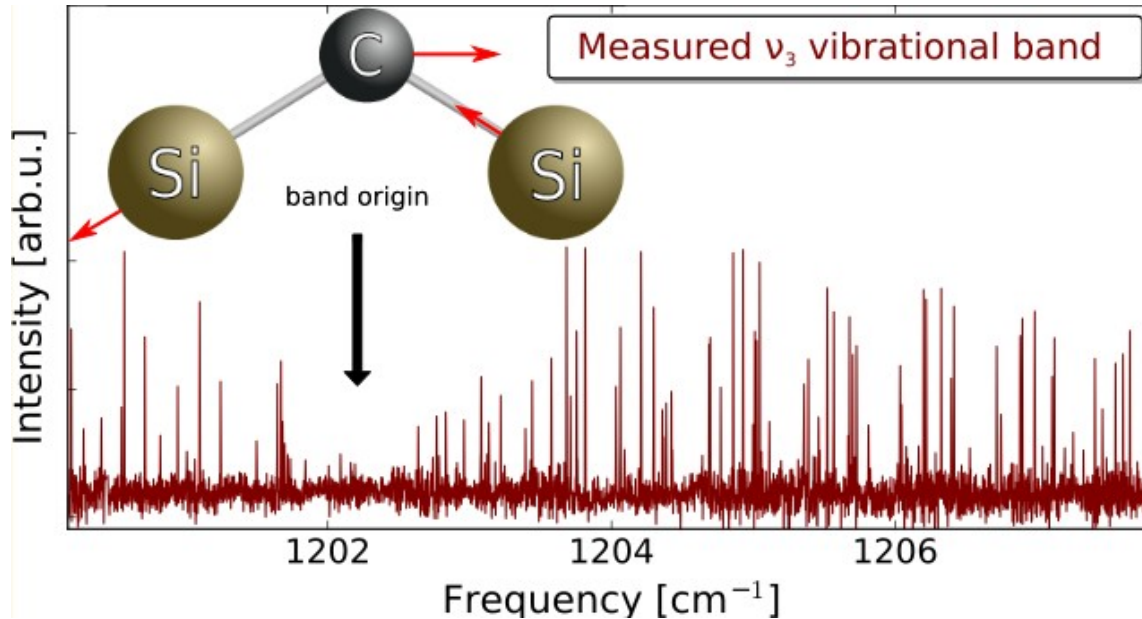
Vorgehen (neu):

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^B$$

- 1) Spektren messen,  $B_0$  verfeinern.
- 2) QM-Rechnungen: Rotations-vibrations-konstanten  $\alpha$  rechnen.
- 3) Experimentelle  $B_0$  in semi-experimentelle  $B_e^{(se)}$  umrechnen.
- 4) Aus  $B_e^{(se)}$  semi-experimentelle  $r_e^{(se)}$  verfeinern.

Beispiel: siehe  $\text{CH}_2\text{BrF}$

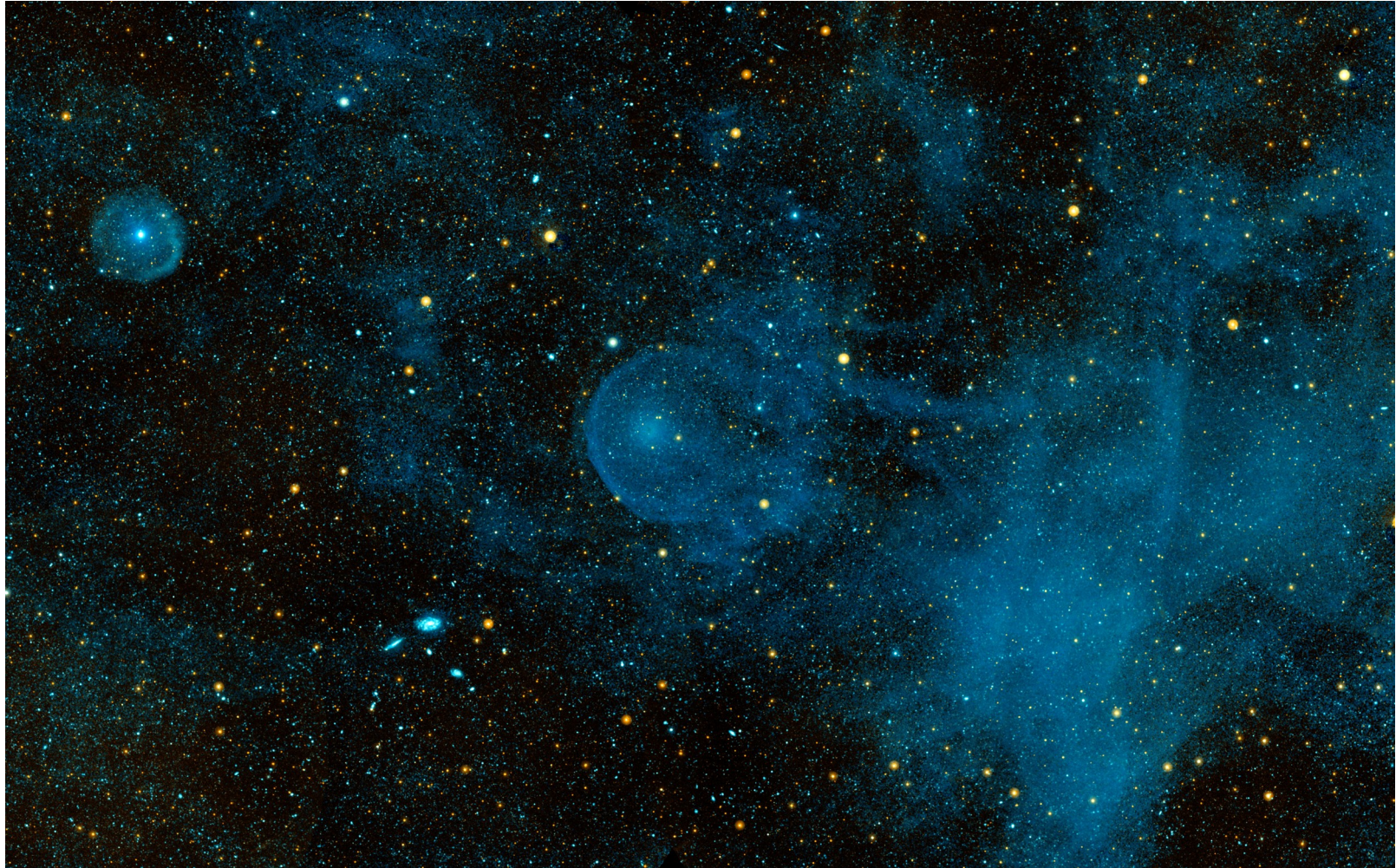
# Molekül(e) des Tages



## Infrared Spectroscopy of Disilicon-Carbide, $\text{Si}_2\text{C}$ : The $\nu_3$ Fundamental Band

Daniel Witsch,<sup>\*,†</sup> Volker Lutter,<sup>†</sup> Alexander A. Breier,<sup>†</sup> Koichi M. T. Yamada,<sup>‡</sup> Guido W. Fuchs,<sup>†</sup>  
Jürgen Gauss,<sup>§</sup> and Thomas F. Giesen<sup>\*,†</sup>

# Kohlenstoffstern IRC +10216 (CW Leonis): UV



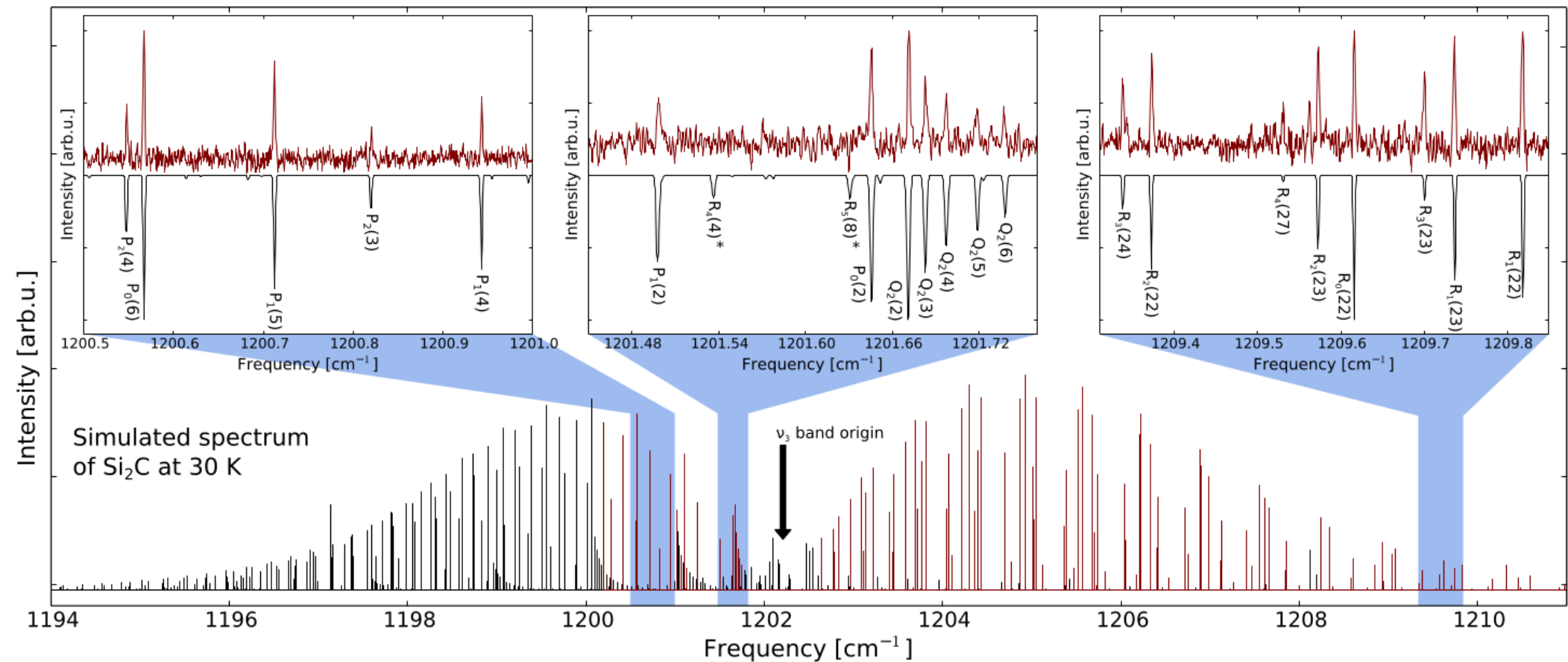
310 Lj



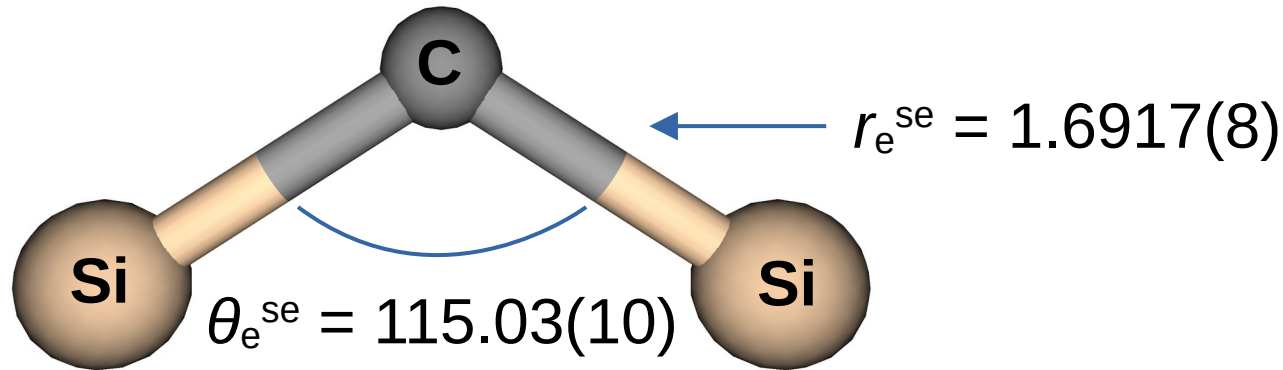
# IRC +10216 (CW Leonis) in IR



# Si<sub>2</sub>C: v<sub>3</sub>



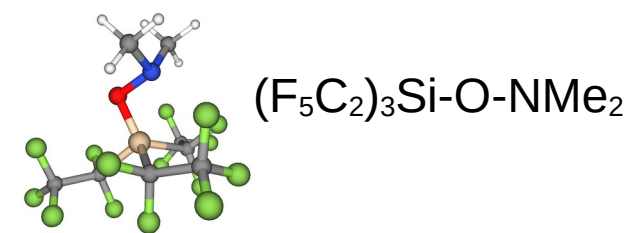
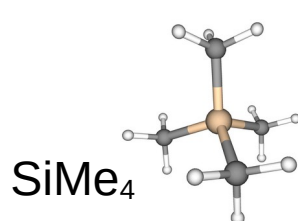
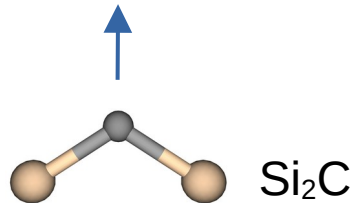
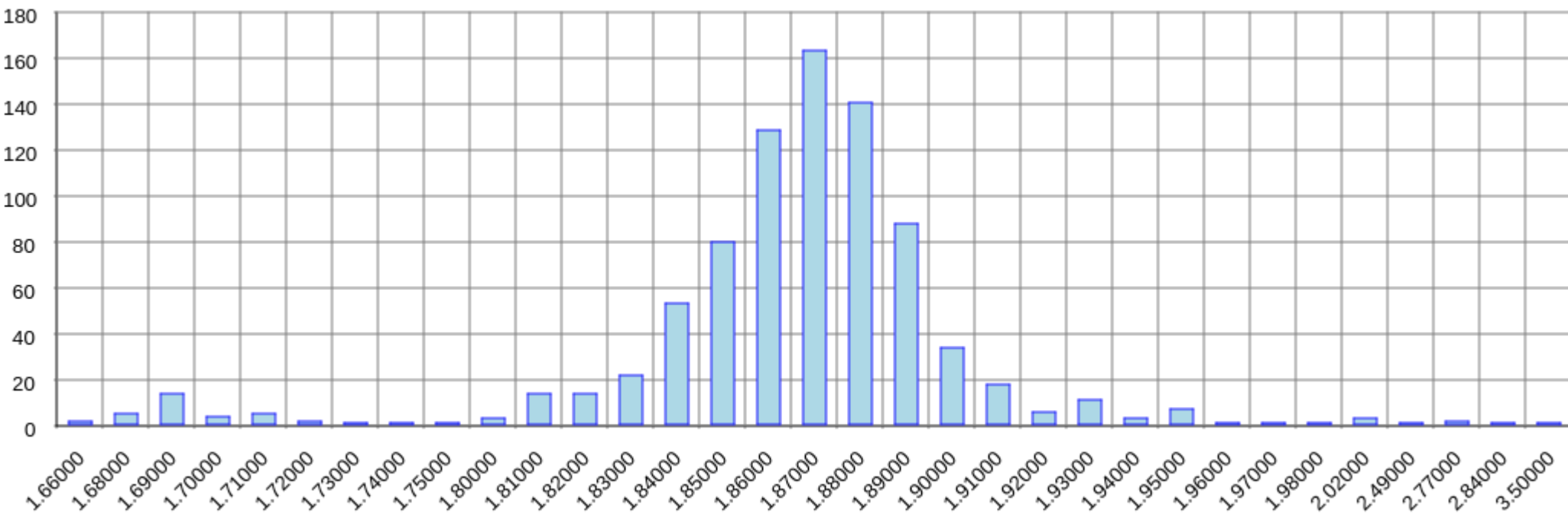
# Si<sub>2</sub>C: Struktur



	semiexperimental	theory	other work <sup>a</sup>
$A_e$ [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
$\theta$ [deg]	115.03(10)	114.709	114.871(3)
$r_e$ [Å]	1.6917(8)	1.69248	1.69272(2)
$\Delta_e$ [ $\mu\text{Å}^2$ ]	0.06460(42)	0.0037	0.0053
$\zeta_{13}$	0.676892(12)	0.655	
$\zeta_{23}$	-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.