

## 4. Molekülspektroskopie

- Einführung
- Aufbau eines Spektrometers
- Quantisierung der Molekülbewegungen
- Rotation, MW-Spektroskopie
- Vibration, IR-Spektroskopie
- Elektronenanregung, UV/VIS-Spektroskopie
- Nullpunktenergie

Lit.: P. Atkins, J. de Paula, "Atkins' Physical Chemistry", Oxford Univ. Press, Oxford, 7th ed., 2002, Teile der Kapitel 16 und 17.

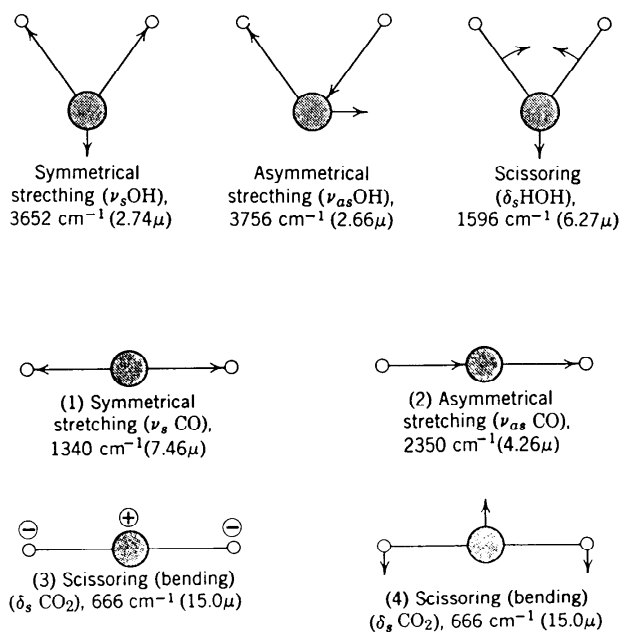
I. Tinoco, K. Sauer, J.C. Wang, J.D. Puglisi "Physical Chemistry, Principles and applications in biological sciences", Prentice-Hall, New Jersey, 4th ed., 2002, Chapter 10

Ergänzendes Material:

Blätter: K4-1 bis K4-11

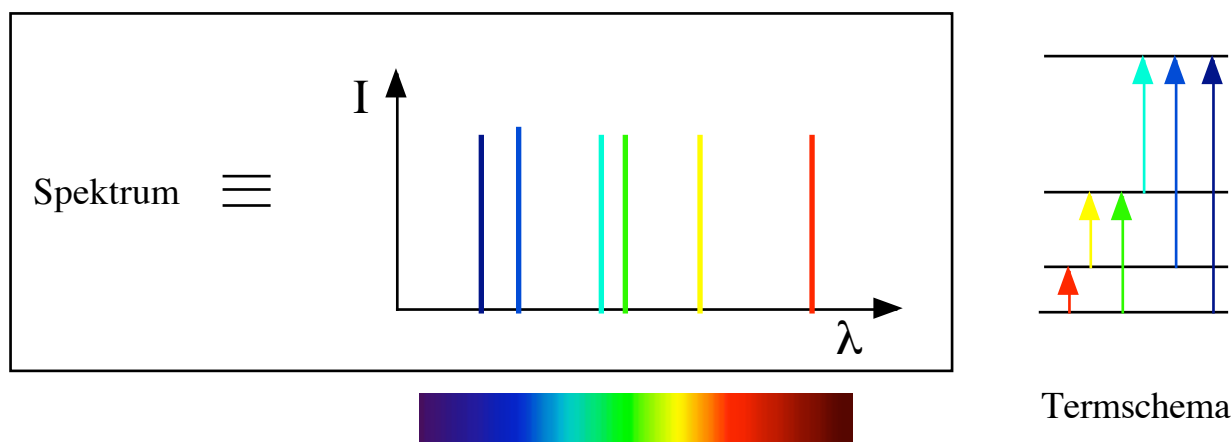
Web: Molekülalerie (Vibrationen von Kohlendioxid und Wasser)

Computerraum: Programm "MacSPARTAN"



⊕ and ⊖ indicate movement perpendicular to the plane of the page.

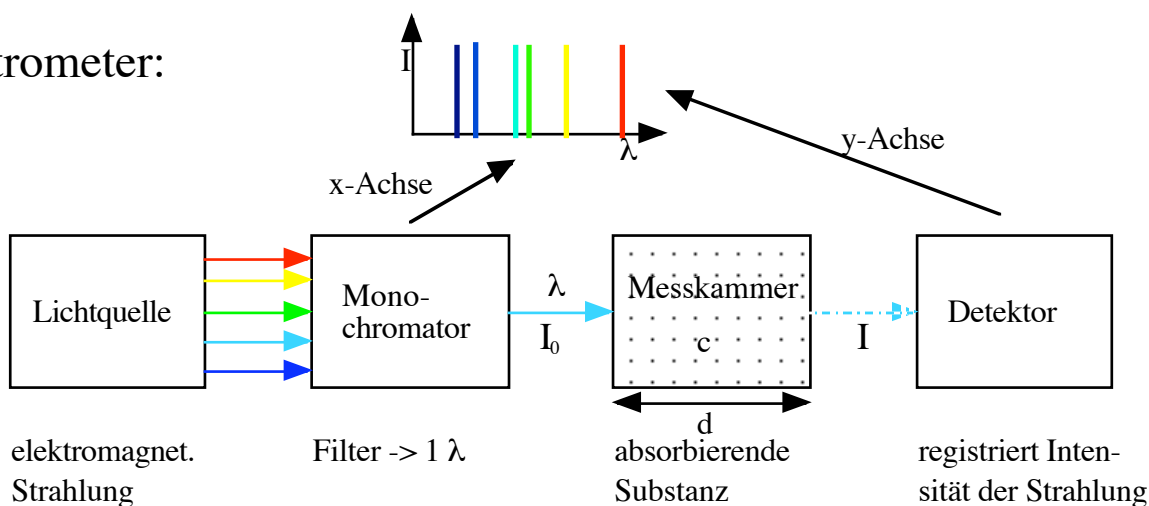
# Spektrum und Spektrometer



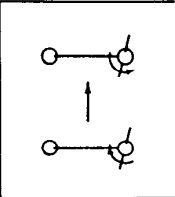
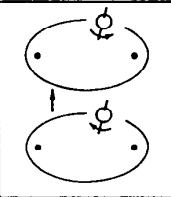
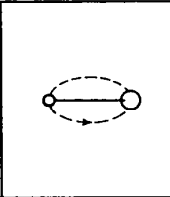
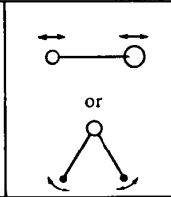
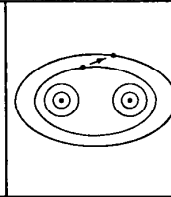
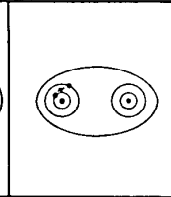
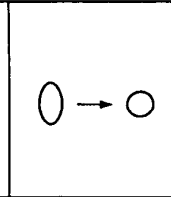
In einem Spektrum wird die Intensität einer elektromagnetischen Strahlung gegen eine Wellenlänge aufgezeichnet. Kommen alle Wellenlängen mit gleicher Intensität vor, handelt es sich um ein Spektrum von "weissem Licht". Dies ist näherungsweise beim Emissionsspektrum der Sonne der Fall.

In der Praxis sind Linienspektren (s. Abb.) häufiger und interessanter. Die Linien kommen durch Übergänge zwischen gequantelten Zuständen (s. Termschema) zustande. Wenn der Energieabstand zwischen 2 Niveaux  $\Delta E$  beträgt, dann gilt nach Planck  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$  (da  $\lambda\nu = c$ ), wo  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\nu$  die Frequenz des absorbierten (s. Abb.) oder emittierten Lichts ist. Anstelle der Wellenlänge kann auf der x-Achse auch die Frequenz aufgetragen werden, dann kehrt sich die Richtung um (rot links, blau rechts). Auf der y-Achse wird häufig nicht die absolute Intensität  $I$  aufgetragen, da sie nicht bekannt ist, sondern eine relative  $I/I_0$ .

## Spektrometer:



## Molekülspektroskopie: Wellenlängenbereiche und Effekte

Change of Spin		Change of Orientation	Change of Configuration	Change of Electron Distribution		Change of Nuclear Configuration
n.m.r.	e.s.r.	Microwave	Infra-red	Visible and ultra-violet	X-ray	$\gamma$ -ray
						
$10^{-4}$	$10^{-2}$	1	100	$10^4$	$10^6$	$10^8$
$10^4 \text{ m}$	100 cm	1 cm	100 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	10 nm	100 pm
$3 \times 10^4$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{18}$
$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$	$10^7$	$10^9$
				Hz	frequency	
				joules/mole	energy	

Wellenlängenbereich: Bezeichnung (Abkürzung): "Name" der Spektroskopie;  
physikalischer Effekt.

$10^2 \text{ m}$  bis  $10^2 \text{ m}$ : Radiowellen: "Kernspinresonanz" NMR;  
Spinrichtung von Kernen im Magnetfeld wird geändert.

$10^{-2} \text{ m}$  bis  $10^{-4} \text{ m}$ : Mikrowellen (MW): "Rotationsspektroskopie";  
Rotation von Molekülen wird angeregt.  
"Elektronenspinresonanz" (ESR, EPR):  
Spinrichtung von Elektronen im Magnetfeld wird geändert.

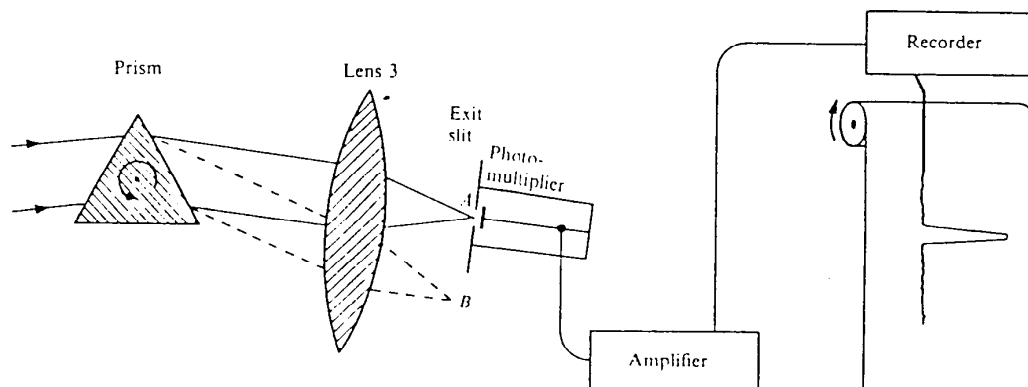
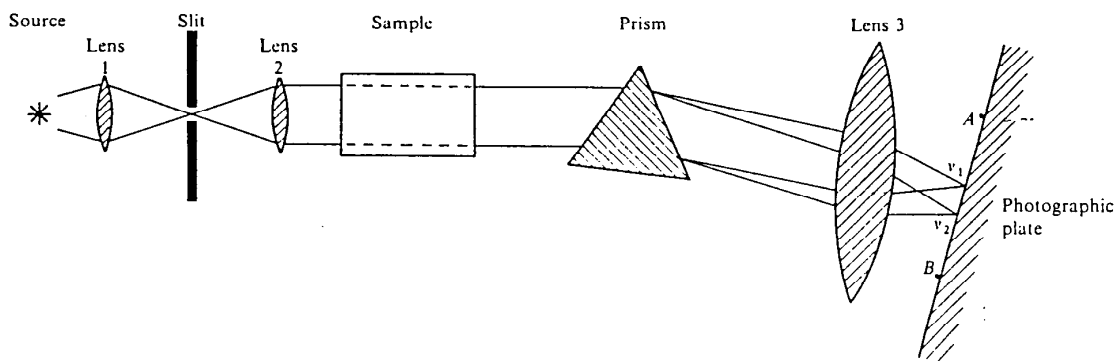
$10^{-4} \text{ m}$  bis  $10^{-6} \text{ m}$ : Infrarot (IR): "Vibrationsspektroskopie";  
Schwingungen des Molekülgerüsts werden angeregt.

$10^{-6} \text{ m}$  bis  $10^{-8} \text{ m}$ : Ultraviolett und Sichtbar (UV/VIS): "Elektronenspektroskopie";  
Valenzelektronen werden angeregt, ev. ionisiert.

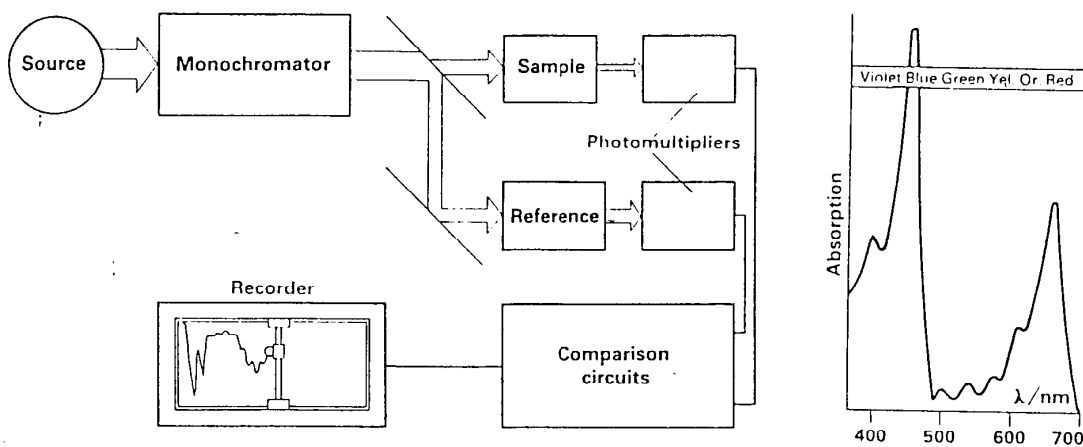
$10^{-8} \text{ m}$  bis  $10^{-10} \text{ m}$ : Röntgenstrahlung (X-Ray): "Elektronenspektroskopie";  
Innere Elektronen werden angeregt, ev. ionisiert.

# Spektrometer

Schema eines Absorptions-Spektrometers mit photographischer (oben) resp. elektrischer Signalaufzeichnung (unten)



Zweistrahl-Spektrometer (links) und Absorptions-Spektrum von Chlorophyll (rechts)



“Source”= Lichtquelle, “Sample”= Probe, “Reference”= Vergleichsmessung ohne Probensubstanz,  
“Photomultiplier”= Gerät zur Umsetzung von Lichtintensität in elektrische Stromstärke

## Die Quantisierung der Molekülbewegungen

Die Quantelung der verschiedenen Molekülbewegungen (Translation, Rotation, Vibration und Elektronenanregung) ist sehr unterschiedlich gross:

Zur Abschätzung der Grössenordnung verwenden wir die Formel für das Teilchen im Kasten:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \quad \text{bzw. für den kleinsten Übergang } n = 1 \rightarrow 2: \Delta E = \frac{3h^2}{8mL^2} \quad \text{bzw. mit } \Delta E = h\nu$$

$$\nu = \frac{3h}{8mL^2} \quad \text{und da } \lambda \cdot \nu = c \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{8mL^2c}{3h} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{3h}{8mL^2c}$$

Damit erhalten wir für die verschiedenen Molekülbewegungen (angenommene Werte in Klammern):

Translation:  $\lambda = 2 \cdot 10^{15} \text{ m}$ ;  $\tilde{\nu} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-1}$  **praktisch kontinuierlich**

(Molekülmasse  $m = 0.1 \text{ kg} / N_A$ ; Behälterlänge  $L = 0.1 \text{ m}$ )

Rotation:  $\lambda = 0.008 \text{ m}$ ;  $\tilde{\nu} = 1.25 \text{ cm}^{-1}$  **Mikrowellen**

(Molekülmasse  $m = 0.1 \text{ kg} / N_A$ ; Molekülgrösse  $L = 200 \text{ pm}$ )

Vibration:  $\lambda = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ;  $\tilde{\nu} = 2218 \text{ cm}^{-1}$  **Infrarot**

(red. Masse X-H  $m = 0.01 \text{ kg} / N_A$ ; 10% von Bindung  $L = 15 \text{ pm}$ )

Elektronenanregung:  $\lambda = 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ;  $\tilde{\nu} = 224600 \text{ cm}^{-1}$  **UV/VIS**

(Elektronenmasse  $m = 0.001/1800 \text{ kg} / N_A$ ; Molekülgrösse  $L = 200 \text{ pm}$ )

d.h. die Quantelung von Bewegungsart zu Bewegungsart ist jedesmal um mehr als einen Faktor 100 verschieden! Die Graphik gibt das symbolisch

wieder. Die Änderung ist aber so gross, dass

eine massstäbliche Zeichnung gar nicht

möglich ist.



rotatorische Zustände

Da die Grössenordnungen so verschieden sind,

sind die Bewegungen weitgehend unabhängig

und können je einzeln behandelt werden (vgl.

Weltall).



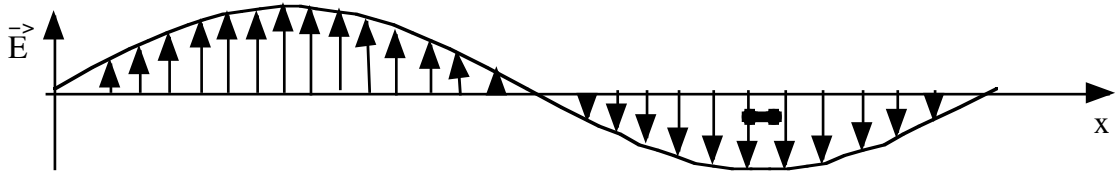
vibratorische Zustände



elektronischer Grundzustand

## Übersicht zur Rotationspektroskopie (Mikrowellenspektroskopie, MW)

Mikrowellen: typische Wellenlänge  $\lambda \approx 10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  m  $\gg$  Moleküldurchmesser



typische Frequenz  $\nu \approx c/\lambda = 10^8 / (10^{-2} \text{ bis } 10^{-4}) \text{ s}^{-1} = 10^{10} \text{ bis } 10^{12} \text{ Hz}$

Typische Drehfrequenz von Molekülen:  $10^{10}$  bis  $10^{12}$  Hz

⇒ Mikrowellen können mit der Molekülrotation in Resonanz treten

Bedingung damit elektromagnetische Wellen am Molekül überhaupt angreifen können:

Permanentes Dipolmoment

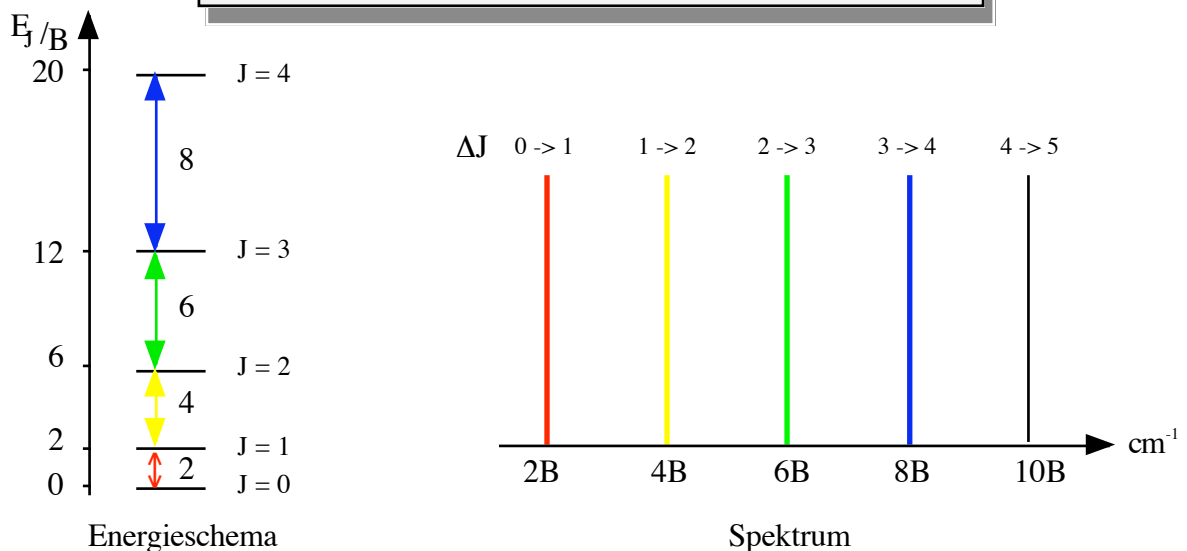
Infolge der **Quantisierung** werden nur folgende Energieniveaux beobachtet:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

mit dem Trägheitsmoment  $I = \mu R^2$ , wo  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  die reduzierte Masse und R der Gleichgewichtsabstand ist. J ist die Rotationsquantenzahl.

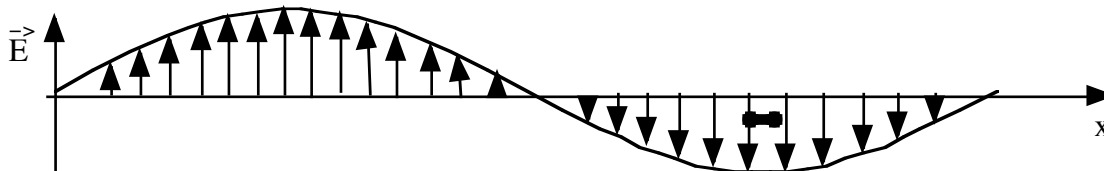
$$E_J = B \cdot J(J+1) \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} = \text{Rotationskonstante}$$

Quantenmechanische Auswahlregel:  $\Delta J = \pm 1$



## Übersicht zur Vibrationspektroskopie (Infrarotspektroskopie, IR)

IR: typische Wellenlänge  $\lambda \approx 10^{-6} \text{ m} \gg$  Moleküldurchmesser



typische Frequenz  $\nu \approx c/\lambda = 10^8/10^{-6} \text{ s}^{-1} = 10^{14} \text{ Hz}$

Typische Schwingungsfrequenz von Molekülen:  $\approx 10^{14} \text{ Hz}$

⇒ IR-Wellen können mit der Molekülvibration in Resonanz treten

Bedingung damit elektromagnetische Wellen am Molekül überhaupt angreifen können:

Änderung des Dipolmoments

Infolge der **Quantisierung** werden nur folgende Energieniveaux beobachtet:

$$E_v = h\nu \cdot (v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

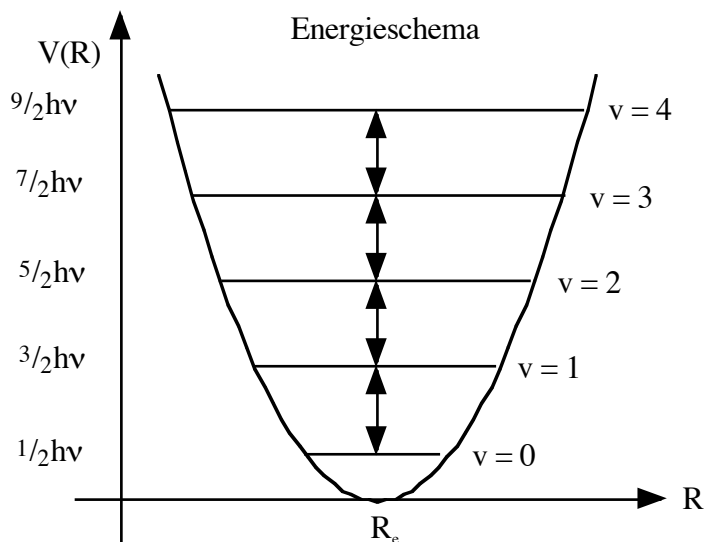
Quantenmechanische Auswahlregel:  $\Delta v = \pm 1$

$v$  ist die Vibrationsquantenzahl. Die Frequenz  $\nu$  der elektromagnetischen Welle ist bei Resonanz gleich der Frequenz der Schwingung  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  wo  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  die reduzierte Masse und  $k$  die Kraftkonstante ist.

$v = 0$ :  $E = h\nu/2$  Nullpunktsenergie !

Spektrum: eine Linie bei  $\nu$  !

(zusätzlich schwache Obertöne, da die Auswahlregel nicht exakt gilt)



## Spektren von CO in der Gasphase

### Vibrationspektrum (IR)

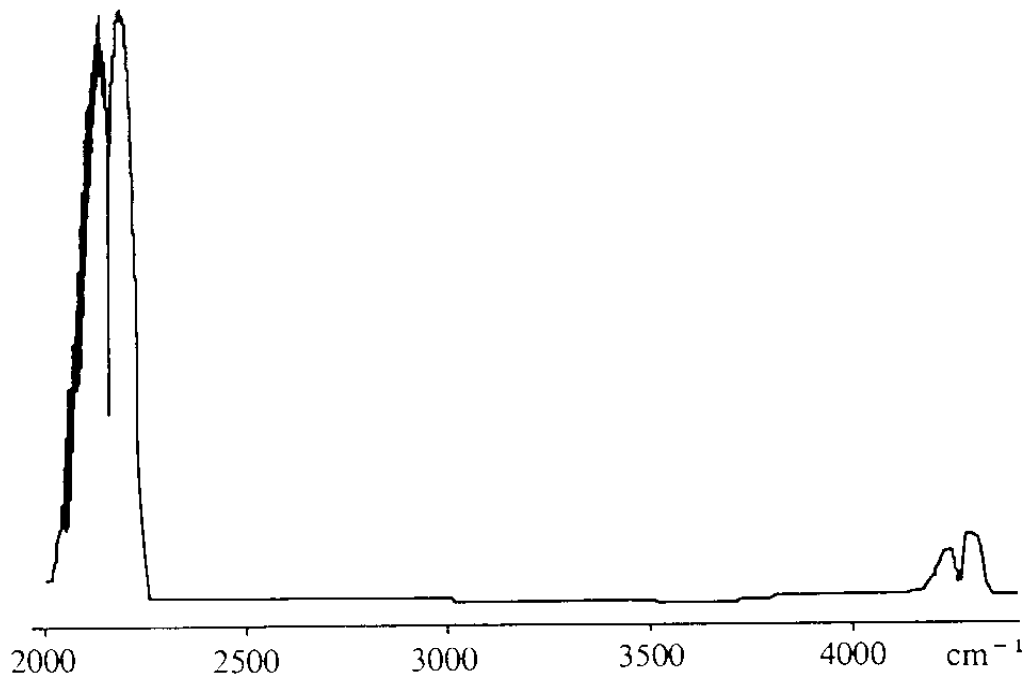
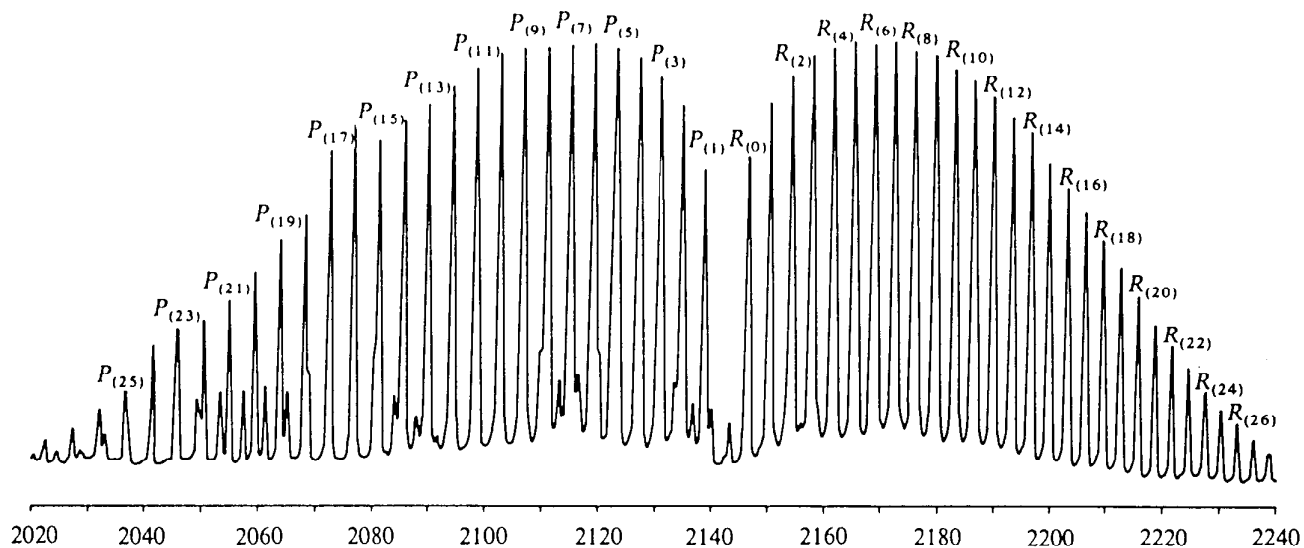


Fig. 3.7(a): The fundamental absorption (centred at about  $2143 \text{ cm}^{-1}$ ) and the first overtone (centred at about  $4260 \text{ cm}^{-1}$ ) of carbon monoxide; the fine structure of the P branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mm Hg in a 10 cm cell.)

### Rotationsauflösung der Fundamentalschwingung





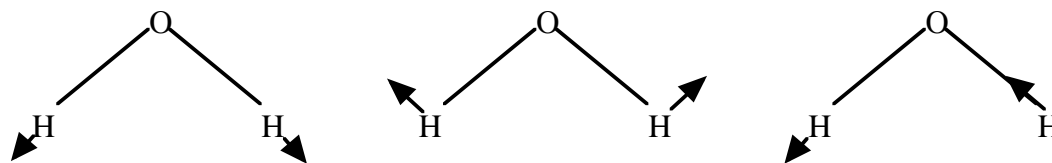
# Normalschwingungen

## Schwingungen kleiner mehratomiger Moleküle

Die Zahl der unabhängigen *Schwingungsmoden* wird aus der Zahl  $N$  der Kerne im Molekül ermittelt:  $3N-6$  (resp.  $3N-5$  bei linearen Molekülen). Knickschwingungen linearer Moleküle sind *entartet*, d.h. es gibt jeweils zwei Schwingungen gleicher Frequenz in zueinander senkrecht stehenden Ebenen. Bei Eigenschwingungen mehratomiger Moleküle bewegen sich (in der Regel) alle Kerne gleichzeitig und im Takt der angeregten Eigenfrequenz. Oft lassen sich solche Eigenschwingungen aber qualitativ einer bestimmten Bindung (*Streckschwingung*), einem Valenzwinkel (*Knickschwingung*) oder einem Dihedralwinkel (*Torsionsschwingung*) zuordnen, wo die Kerne mit besonders grosser Amplitude schwingen: Hierauf beruht die Eignung der IR-Spektroskopie als analytische Methode.

Wenn jedoch mehrere identische Bindungen oder Valenzwinkel des Moleküls miteinander gekoppelt sind (z.B. die drei N-H-Bindungen oder die drei H-N-H-Winkel im  $\text{NH}_3$ ), können Resonanzphänomene ähnlich den Schwebungen der Akustik auftreten. Es schwingen dann alle beteiligten Kerne mit grosser Amplitude und charakteristischen Phasen (z.B. ‘symmetrisch’ resp. ‘antisymmetrisch’).

Die Figur zeigt mit Pfeilen die Kernbewegungen der Normalmoden von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3N-6=3$ ); die Rückbewegung läuft jeweils gerade in umgekehrter Richtung. Es gibt zwei Streckschwingungen und eine Knickschwingung. (Als weiteres Beispiel finden Sie das lineare Molekül  $\text{CO}_2$  auf dem Titelblatt).



Symmetrische  
Streckschwingung

$$\nu_1 = 3651.7 \text{ cm}^{-1}$$

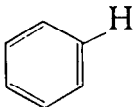
Symmetrische  
Knickschwingung  
(oder Beugeschwingung)

$$\nu_2 = 1595.0 \text{ cm}^{-1}$$

Antisymmetrische  
Streckschwingung

$$\nu_3 = 3755.8 \text{ cm}^{-1}$$

TABLE 3.4: Characteristic Stretching Frequencies of some Molecular Groups

Group	Approximate Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Group	Approximate Frequency (cm <sup>-1</sup> )
—OH	3600	>C=O	1750–1600
—NH <sub>2</sub>	3400	>C=C<	1650
≡CH	3300	>C=N<	1600
	3060	>C—C<	1200–1000
=CH <sub>2</sub>	3030	>C—N<	
—CH <sub>3</sub>	2970 (asym. stretch) 2870 (sym. stretch) 1460 (asym. deform.) 1375 (sym. deform.)	>C—O<	
—CH <sub>2</sub> —	2930 (asym. stretch) 2860 (sym. stretch) 1470 (deformation)	>C=S	1100
—SH	2580	>C—F	1050
—C≡N	2250	>C—Cl	725
—C≡C—	2220	>C—Br	650
		>C—I	550

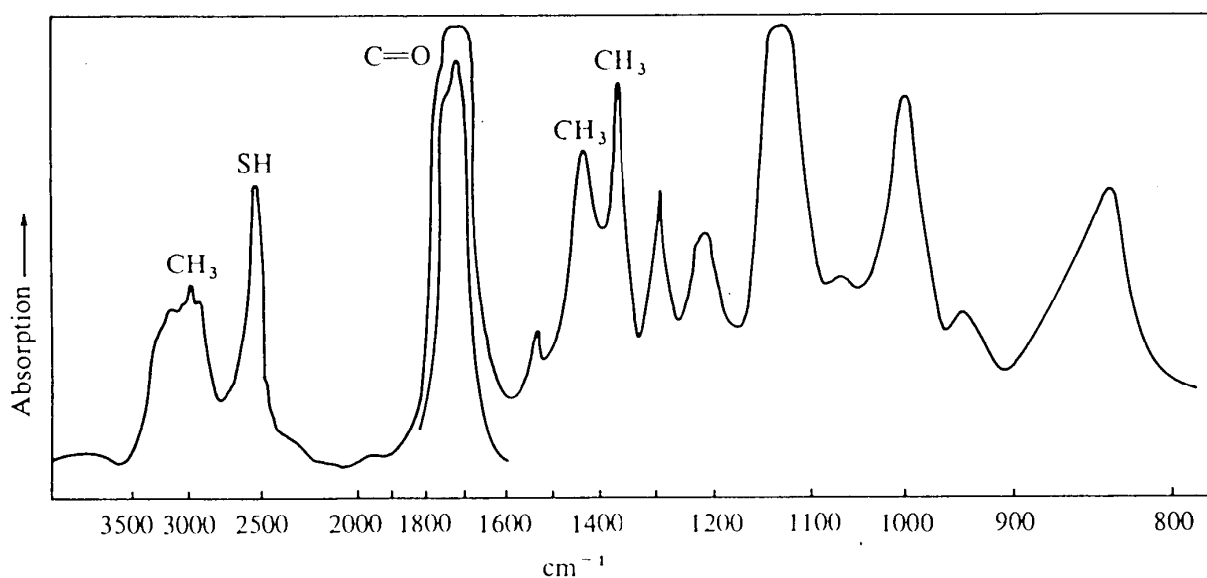


Fig. 3.19(b): The spectrum of thioacetic acid, CH<sub>3</sub>CO.SH.

## Lernziele Kapitel 4

- Was ist ein Spektrum?
- Was ist der Unterschied zwischen einem Absorptions- und einem Emissionsspektrum?
- Aus welchen 4 Haupteinheiten ist ein Spektrometer aufgebaut?
- Geben Sie 4 Beispiele von "Lichtquellen"! Was bedeuten die Abkürzungen NMR, ESR, MW, IR?
- Geben Sie 2 Beispiele von Monochromatoren!
- Geben Sie 2 Beispiele von Detektoren!
- Was ist der Unterschied zwischen einem Ein- und einem Zweistrahlenspektrometer? Eichung?
- Nennen Sie 2 grundsätzlich verschiedene Anwendungen der Spektroskopie!
- Nennen Sie 2 Spektroskopiearten benannt nach den Bewegungsarten der Moleküle!
- Warum gibt es keine Translationsspektren?
- Erklären Sie das Resonanzphänomen bei der Rotations- und der Vibrationsspektroskopie!
- Was sind die typischen Strahlungsarten (Wellenlängenbereiche) für diese Spektroskopien?
- Was sind die typischen Frequenzbereiche für diese Spektroskopien?
- Was sind die typischen Bewegungszeiten der Moleküle bei der Rotation bzw. Vibration?
- Welche Bedingung muss erfüllt sein, dass ein Molekül ein MW-Spektrum aufweist?
- Welche quantenmechanische Auswahlregel gilt für Rotations- bzw. Vibrationsspektren?
- Was ist die Rotationskonstante (qualitativ in Worten)?
- Wie lautet die Formel für die rotatorischen Energieniveaux, ausgedrückt mit der Rotationskonstanten?
- Machen Sie diese Formel plausibel mit Hilfe der Energieformel des Teilchens im Kasten!
- Wie steht es mit der Nullpunktenergie bei der Rotation bzw. Vibration?
- Was ist die reduzierte Masse? Formel?
- Zeichnen Sie ein MW-Spektrum und beschriften Sie es mit Hilfe der Rotationskonstanten!
- Geben Sie die Formel für das Trägheitsmoment eines zweiatomigen Moleküls!
- Welche strukturelle Größe eines zweiatomigen Moleküls "misst" ein MW-Spektrum?
- Was passiert in einem Mikrowellenofen? Warum lassen sich Tiefkühlprodukte nicht leicht auftauen?
- Was hat MW-Spektroskopie mit Astronomie zu tun?
- Was ist die Bedingung, dass eine Schwingung im IR-Spektrum zu sehen ist?
- Wie lautet die Formel für die Energieniveaux der Vibration (harmon. Näherung)?
- Wie gross ist die Schwingungs-Frequenz ausgedrückt durch Kraftkonstante und reduzierte Masse?
- Wieviele Eigenschwingungen haben H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub>? Wie sehen diese aus und welche sind IR-aktiv?
- Erklären Sie den Treibhauseffekt!
- Warum zeigt das IR-Spektrum von CO (s. Kopie) eine Absorption oberhalb 4000 cm<sup>-1</sup>? Wieso ist die Fundamentalschwingung bei etwa 2000 cm<sup>-1</sup> aufgespalten?
- Erklären Sie qualitativ die relative Lage von typischen Schwingungsfrequenzen (Formel dazu)?
- Berechnen Sie die Kraftkonstante von CO aus der Fundamentalschwingung (2143 cm<sup>-1</sup>)!
- Was ist die typische Zeit für einen elektronischen Übergang?