

Kemisk Institut



Noter

Spektroskopi og Struktur

Maj 2007 Rolf W. Berg

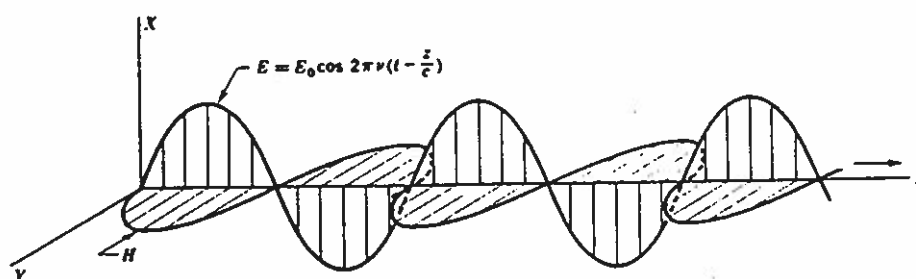
2.2. INTRODUKTION TIL SPEKTROSKOPI

(R.W. Berg)

Elektromagnetisk stråling er en generel form for "lys", som er grundlaget for al spektroskopi. Dette "lys" har nogle velkendte egenskaber: Frekvensen ν og bølgelængden λ er forbundet ved hjælp af relationen: $\lambda \cdot \nu = v$, hvor v er hastigheden. I vacuum er $v = c = \text{ca. } 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ = lyshastigheden i vacuum. I andre medier reduceres hastigheden med en faktor n , som er mediets brydningsindex:

$$c = n v \lambda_{\text{vac}} = n v = v \cdot (n \lambda) = v \lambda_{\text{medium}}$$

Lysets hastighed og bølgelængde, men ikke dets frekvens, ændres ved indtrængen i et stof. Derfor bruges i spektroskopi frekvensen til at karakterisere lyset.



Figur. 1. Lysets bølgenatur illustreres ved dets svingende elektriske E-felt og dets magnetiske H-felt, som begge svinger som en funktion af såvel tiden t som stedet z . Billedet viser en langs x plan-polariseret bølge, som udbreder sig efter z -aksen.

Spektroskopiske metoder er baseret på, at der sker en vekselvirkning mellem stof og elektromagnetisk stråling. Denne vekselvirkning kan resultere i absorption, emission, spredning eller fluorescens. Her vil især absorption af IR lys og såkaldt Raman spredning af laserlys i molekyler blive omtalt.

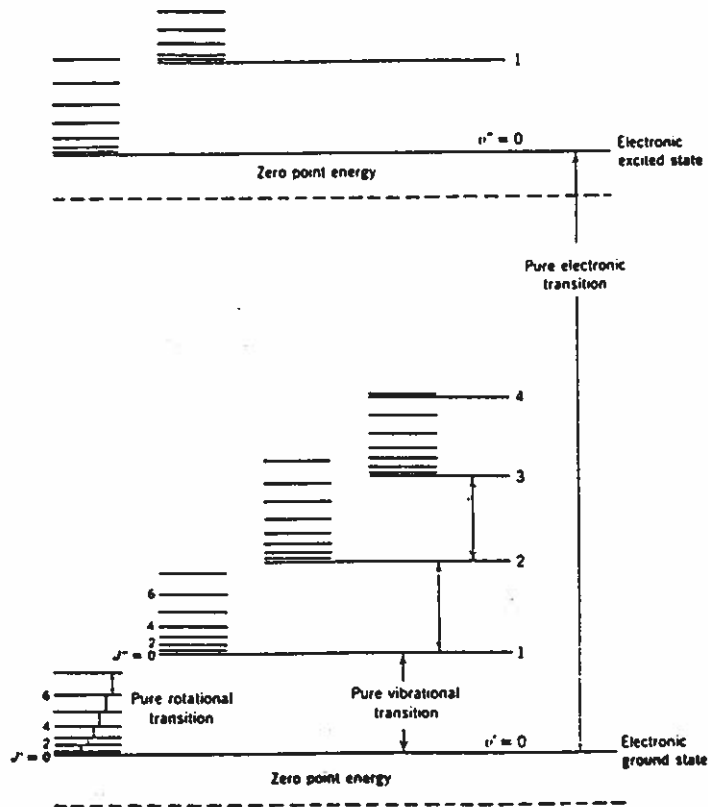
Molekyler eksisterer i kvantiserede energiniveauer. Ved stuetemperatur befinder de fleste molekyler sig i deres laveste energiniveau, kaldet grundtilstanden*. Hvis et molekyle bliver udsat for elektromagnetisk stråling, vil systemet kunne foretage et spring til et højere niveau, såfremt frekvensen ν har en sådan størrelse, at energien $E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \sigma = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ svarer til energiforskellen mellem de to niveauer (h = Plancks konstant, c = lyshastigheden

i vacuum). Energiniveauer er vist på figur 2. Bølgetallet σ med enheden cm^{-1} bruges ofte som mål for E (enhed = J), idet man underforstår, at der er divideret med naturkonstanten hc (enhed $\text{J}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Når stof absorberer stråling svarende til et energispring, vil intensiteten I , af den stråling, der passerer stoffet, være svækket i forhold til intensiteten, I_0 , af den benyttede stråling, (hvis energien genudsendes vil det sandsynligvis ske i en anden retning).

* Ved stuetemperatur er kT ca. 300 cm^{-1} . Udsagnet gælder forudsat niveauet ligger væsentligt over 300 cm^{-1} .

Frekvensen ν , eller bølgelængden λ eller bølgetallet $\sigma = \nu/c$ af den absorberede stråling er karakteristisk for stoffet, og mængden af den stråling der absorberes, er afhængig af det kvantitative indhold af det pågældende stof i analysen.



Figur. 2. Energiniveauer i et molekyle.

Absorbansen A , defineret som det logaritmiske intensitetsforhold nedenfor, følger Lambert's og Beer's love, der kan sammenfattes til:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

ϵ er den molære absorbans eller extinktionskoefficient, en konstant, der er afhængig af såvel det undersøgte stof som bølgelængden af den benyttede stråling. C er koncentrationen (sædvanligvis i M) af det undersøgte stof, og l er længden (sædvanligvis i cm) af strålens vej gennem det undersøgte stof.

Transmittansen T , er den brøkdel af strålingen, der passerer systemet:

$$T = \frac{I}{I_0} ; A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

Et stof, der har absorberet stråling og derved foretaget et energispring, er kommet i en anslået tilstand, men det vil normalt hurtigt afgive sit overskud af energi, f.eks. ved genudsendelse af stråling eller ved varmeafgivelse eller begge dele.

I spektralområdet, $\lambda = 200 - 1000$ nm, har lyskvanterne en energi, der normalt er tilstrækkeligt til at bringe et partikelsystem i en elektronanslået tilstand.

I det infrarøde område, $\lambda = 2,5 - 50$ μm eller $\sigma = 4000 - 200$ cm^{-1} , er energien tilstrækkelig til at bringe molekyler i en vibrationsanslået tilstand, se Fig. 2.

Svingningsspektroskopi omfatter metoderne IR og Raman, som vi her vil beskrive.

Typisk spektrum af saltsmelte ved 200 °C vises på figur 4 og prøveholdere til væsker på figur 5a og b. Bemærk, at stoflaget i cellen skal være meget tyndt, ellers absorberes alt lyset.

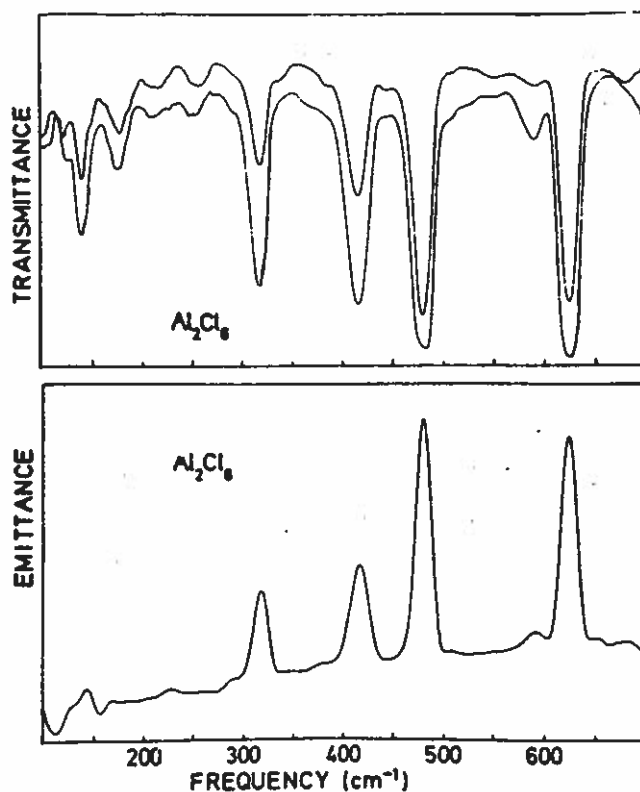
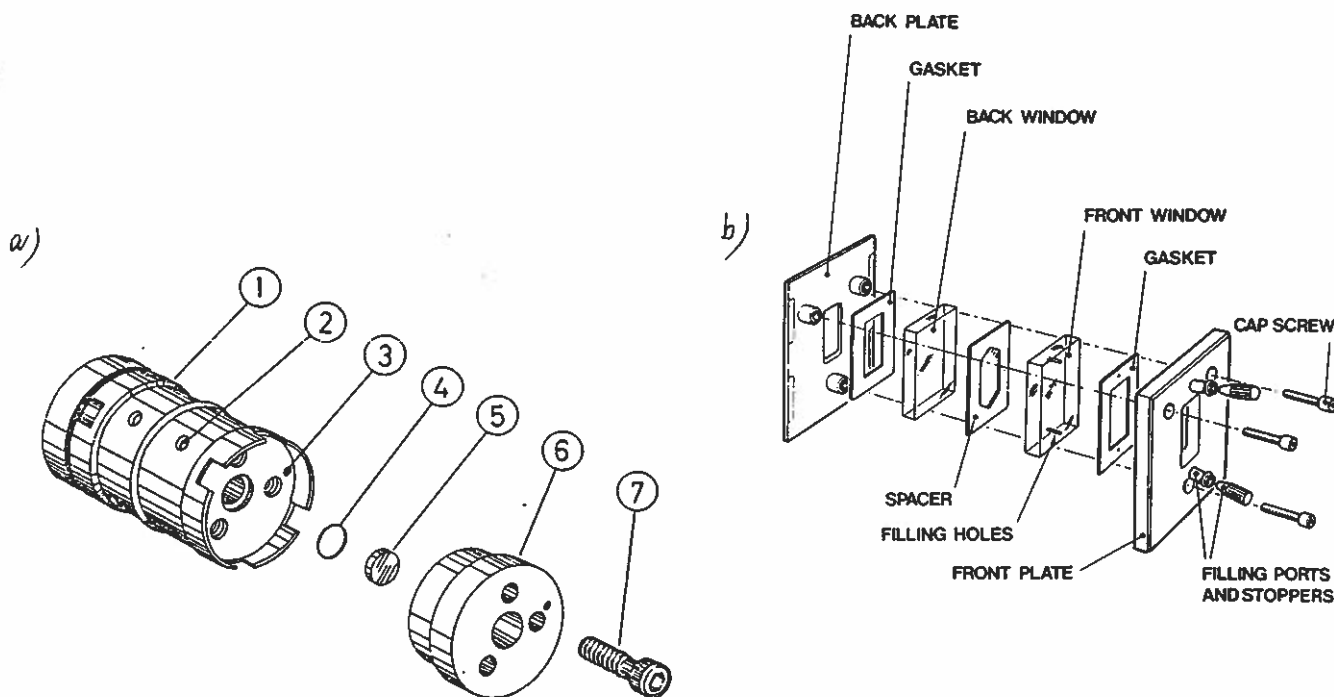


Fig. 4. IR-spektrum af Al_2Cl_6 gas målt ved transmission og emission ved 200 °C.



Absorption cell: (1) nickel cell body, (2) hole for positioning the cell in the vacuum box, (3) thermocouple well, (4) gold gasket, (5) diamond window, (6) stainless steel cell cover, and (7) mild steel bolts.

Fig. 5a) IR-gascelle. Selve kammeret udgøres af et rør af nikkel og to diamantvinduer tætnet med guldringe. Til sammenligning vises en konventionel IR-væskecelle (b).

Fourier Transform Infrarød Spektroskopi (FTIR)

I et traditionelt spektrometer måler man spektret lidt efter lidt, skanderende. Det tager tid. Med et Fourier Transform apparat måler man alle bølgelængder på en gang. Man kan altså måle hurtigere, eller om vil, bedre. Men det har sin pris i form af regnetid.

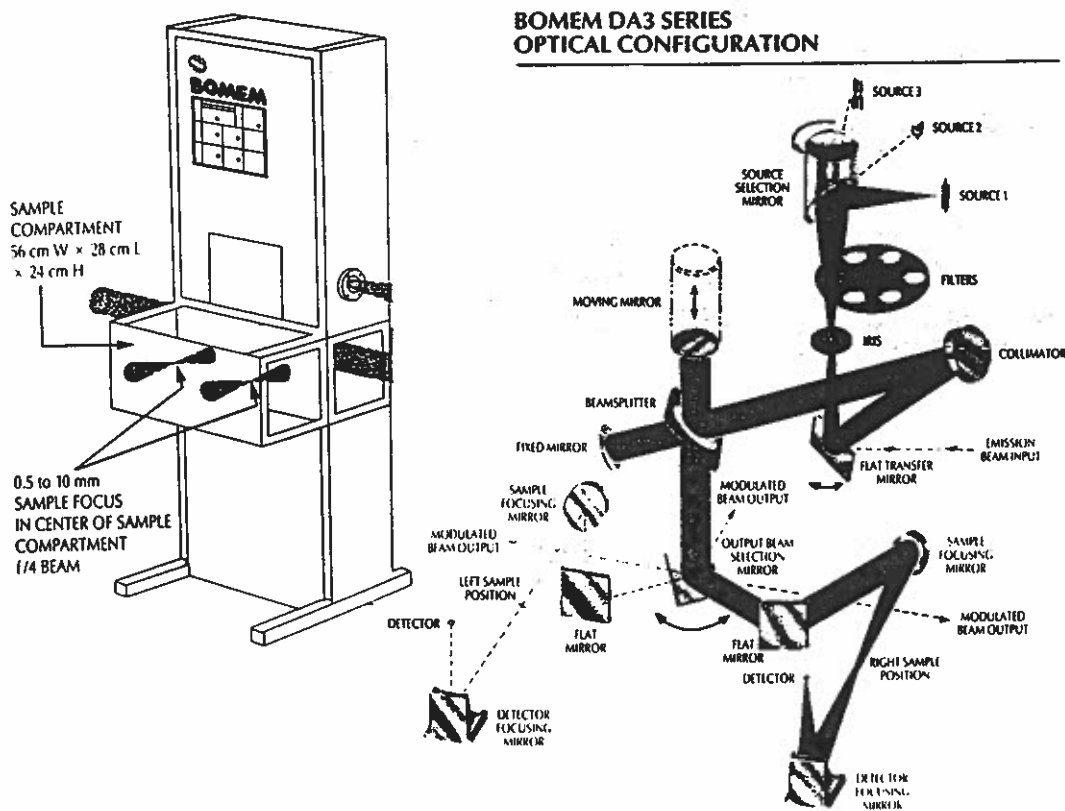
Et eksempel på et FTIR apparat er vist på figur 6. Man har en strålekilde (øverst til højre), noget optik, som laver et parallelbunt, en beamsplitter, et fast og et bevægeligt spejl, mere optik og en detektor. Signalet måles totalt, mens spejlet flyttes. De to stråler fra beamsplitteren interfererer når de igen mødes som funktion af en længde i cm, den optiske vejlængdeforskel x . Det vises i teorien for Fourier spektroskopi, at vi kan beregne spektret således:

- $I(x)$ er intensiteten ved spejlposition x (måles)
- $I(\infty)$ er værdien for $x = \infty$
- $F(x)$ er interferogramfunktionen (se figur 7) (beregnes)
- $S(\nu)$ er spektret som funktion af bølgetal.

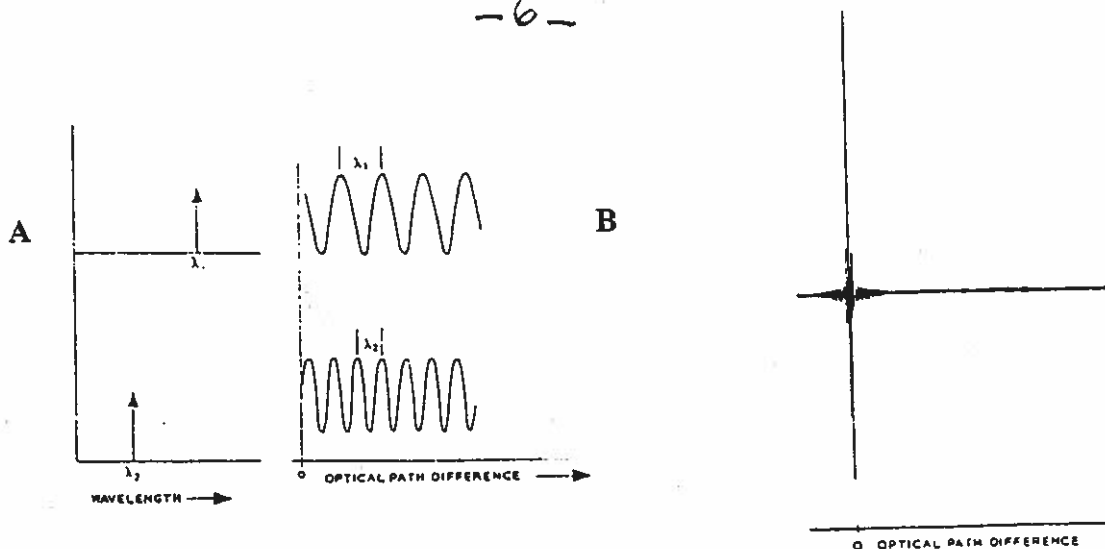
$$F(x) = I(x) - I(\infty) \quad \text{og} \quad S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos 2\pi\nu x \, dx.$$

Det ses, at for at beregne spektret ved en enkelt position i cm^{-1} , må man kende hele $F(x)$.

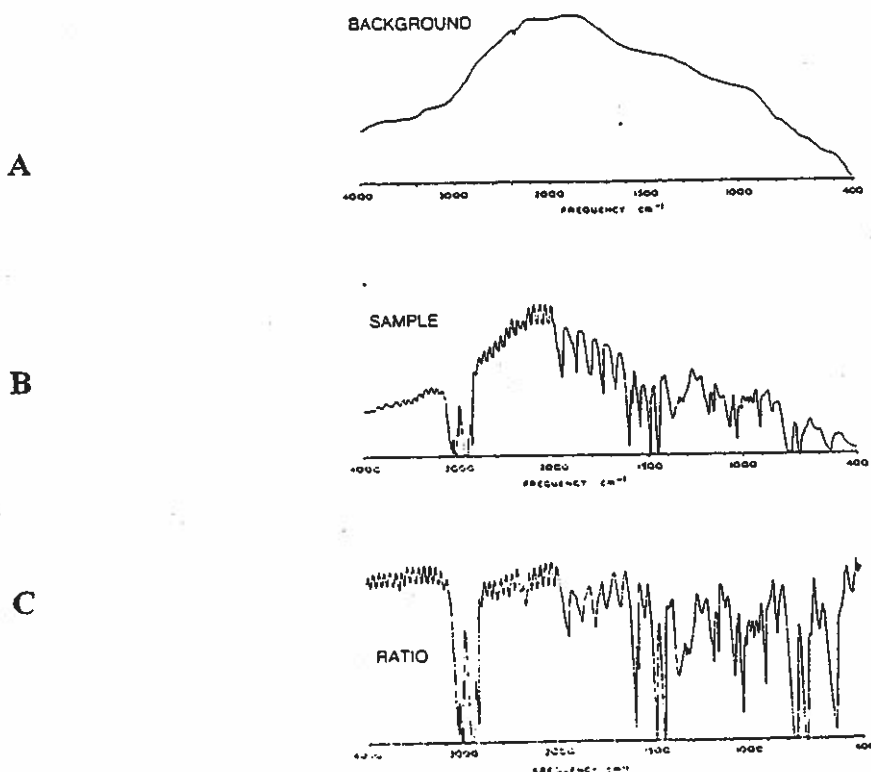
Dette giver et problem, for normalt har man i apparatet 1) endelig vejlængdeforskel og 2) man måler kun $I(x)$ og derfor $F(x)$ med mellemlum. Endelig har man problemer med støj og drift, etc. Problem 1) løses ved apodisering (fodafhugning), et trick, hvor $F(x)$ sættes til nul under og over det målte område i x . Der opstår imidlertid falske bånd (fodder) fra stedet, hvor $F(x)$ pludselig bliver sat til nul. Derfor må $F(x)$ gradvis gøres nul for store og små x , en ting man gør ved at gange $F(x)$ i det kendte område med en passende valgt funktion. Problem 2) må også behandles med omhu. Den diskontinuerte måling af $F(x)$ sætter en grænse for, hvor høj en frekvens man kan behandle pålideligt. Derfor må man med filtre fjerne alt lys af med frekvenser over $1/(2x)$. Asymmetri i målepunkternes beliggenhed omkring nulpunktet i x fjernes ved tilføjelse af sinus-led (kompleks Fourier-transformation).



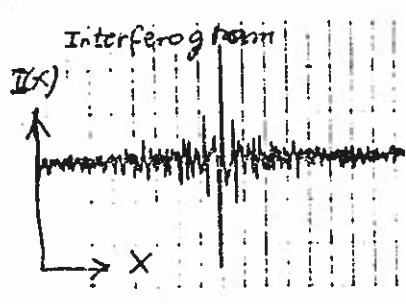
Figur 6. Bomem Fourier Transform Infrarød Spektrometer.



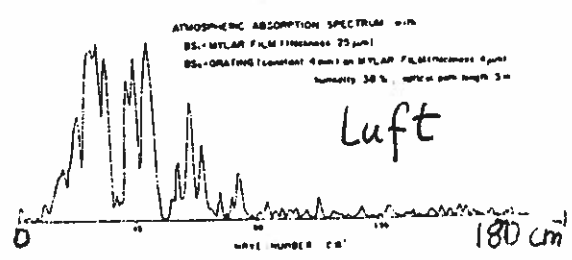
Figur 7. (A) Ethvert "element" (= et lille interval) i et spektrum giver i interferometeret et signal, der varierer med spejlvandringen som f.eks. en sinus-funktion. Hele spektret giver en sum af mange sinus-funktioner. Dette kaldes et interferogram, $I(x)$ = funktion af x (position af spejlet eller "den-optiske-vejlængdeforskel" som er 2 gange spejlvandringen (B)). Ved Fourier-transformation beregnes spektret i computeren.



Figur 8. Når der måles uden en prøve i kammeret fås et "baggrunds-interferogram". Efter Fourier-transformation fås et "single-beam" spektrum, hvis udseende overvejende er bestemt af beamsplitteren (A). Når en prøve er indsat, fås igen et interferogram og et "single-beam"-spektrum, men nu med prøven "overlejret" ovenpå baggrunden, det såkaldte prøve-spektrum (B). Det endelige spektrum ("double-beam") må beregnes som forholdet mellem prøve og baggrund (B/A), se (C). Det kræver stabilitet i opstillingen. IR-spektret af luft med fugt og CO_2 er kraftigt, og derfor evakueres ofte; og er der forskel i atmosfæren ses rester heraf, positive eller negative afhængig af om prøven eller baggrund var mest forurenet med fugt og CO_2 .



Figur. 7 Interferogram



Figur 8. Spektrum

Raman-spektroskopi

Inderen C.V. Raman påviste med solens lys i 1928 effekten, som bærer hans navn. Den var forudset teoretisk af russeren Smekal i 1923, men alligevel fik Raman i 1939 Nobelprisen for opdagelsen. Raman spektroskopien har med fremkomsten af laseren i 1960-erne fået stor betydning, idet anvendelsen af f.eks. en Ar⁺ ion laser (514.5 nm = 19436 cm⁻¹ i luft) gør det meget let at optage Raman-spektre.

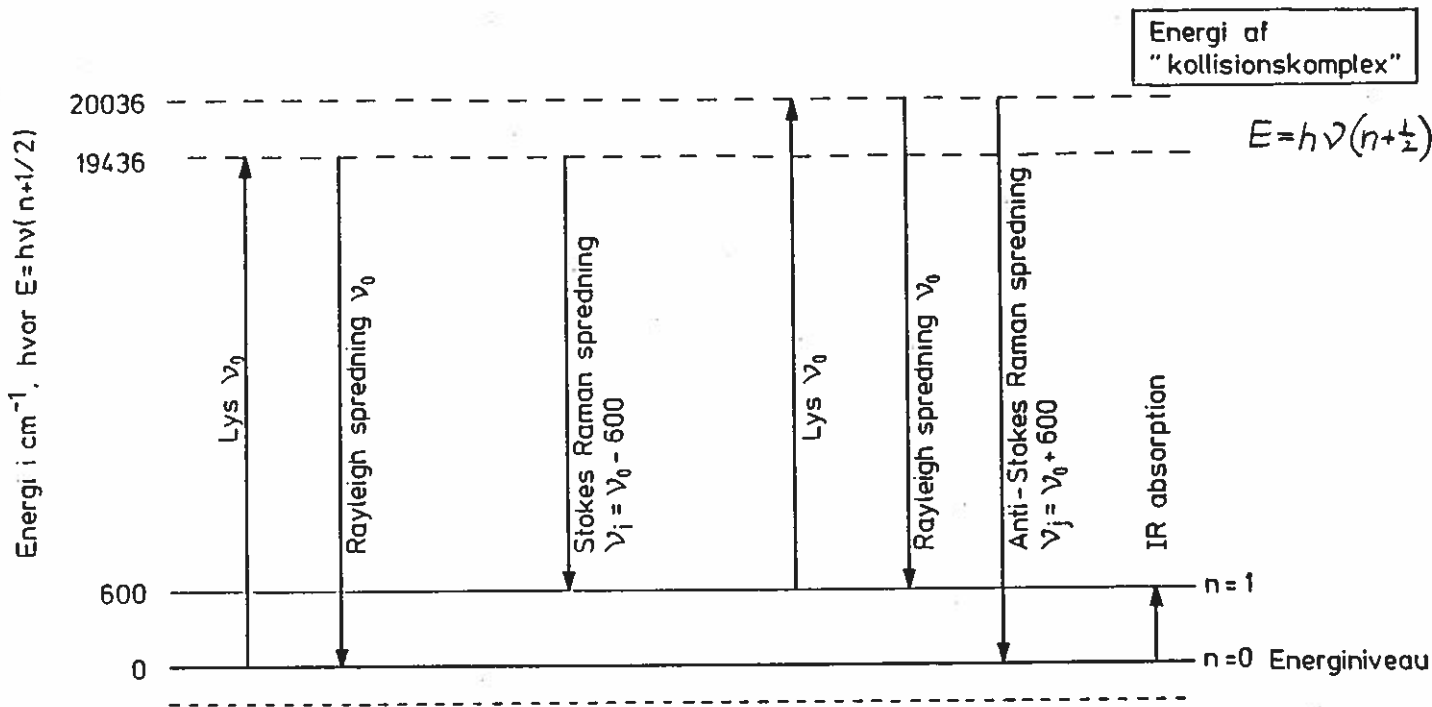
Hvis et transparent stof bestråles med monokromatisk lys med en frekvens ν_0 , valgt således, at denne frekvens ikke svarer til nogen absorption i molekylet, vil næsten alt lys gå upåvirket gennem prøven. En lille del af lyset vil imidlertid spredes af molekylerne i tilfældige retninger. Denne spredning, der har samme frekvens som det indfaldende lys, udgør den såkaldte Rayleigh spredning, opkaldt efter Lord Rayleigh, som opdagede effekten i 1871.

Raman påviste så eksperimentelt, at det spredte Rayleigh lys også indeholder lys af frekvens ν_i , hvor ν_i er forskellig fra ν_0 . Differensen $\Delta\nu = \nu_i - \nu_0$ er for et givet stof uafhængig af frekvensen ν_0 , men den er karakteristisk for stoffet. Det spredende stof kan være fast, flydende eller gasformigt. Raman spredningen er mindst 10³ gange svagere end Rayleigh effekten og altså en svag effekt, men fordelen ved Raman frem for IR er alligevel, at man kan bruge synligt lys, lasere og sædvanlig optik og glaskuvetter.

Kvantemekanisk forklaring af Raman-effekten.

Ved et Raman-eksperiment fremkommer lys med andre frekvenser end den monokromatiske frekvens ν_0 , som sendes ind på stoffet. Dette kan forstås ved at opfatte den monokromatiske stråling som fotoner med en energi $h\nu$: h er Planck's konstant, c er lysets hastighed og ν er bølgetallet målt i cm^{-1} , ofte blot kaldt frekvensen. Ved kollision med et molekyle kan fotonen spredes elastisk, dvs. uden energiændring. Dette giver anledning til Rayleigh spredning (bølgetal ν_0). Kollisionen kan imidlertid også være uelastisk, dvs., den kan få molekylet til at undergå en kvanteovergang til et højere energiniveau. Dette medfører, at fotonen mister energi og spredes med en frekvens ν_i , som er mindre end ν_0 ; det betyder, at differensen $\Delta\nu = \nu_i - \nu_0$ er negativ. Hvis molekylet inden vekselvirkningen med fotonen allerede har en energi, som er højere end grundtilstandens energi, kan molekylet overgå til en lavere energitilstand og derved afgive energien som en ny foton med en frekvens, ν_j , som er større end ν_0 , dvs. at differensen $\Delta\nu = \nu_j - \nu_0$ er positiv.

En skematisk fremstilling af dette er vist i figur 9.



Figur 9. Lysspredningsmekanismer $\nu_0 = 19436 \text{ cm}^{-1}$.

I figur 9 er for enkelheds skyld kun medtaget 2 af molekylets energiniveauer, nemlig grundtilstandens energiniveau, som her er sat til en energi på 0 cm^{-1} og et vibrationsenerginiveau ved 600 cm^{-1} .

Et molekyle har, udover de to svingningsenerginiveauer, selvfølgelig mange andre energiniveauer (figur 2). Rotationsovergange kan også give Raman-spektre, se Fig. 9a, såvel som elektroniske overgange. De punkterede linier i figur 9 angiver ikke stationære tilstande, men repræsenterer energien af kortlivede "kollisionskomplekser" mellem molekyler og fotoner. Efter vekselvirkning med en foton vil et molekyle, som oprindeligt befandt sig i grundtilstanden, vende tilbage til grundtilstanden, hvorved der vil udsendes (emitteres) lys med frekvens ν_0 , hvilket svarer til Rayleigh spredning. Molekylet vil imidlertid også efter vekselvirkningen kunne overgå til den vibrationsanslåede tilstand, hvorved der udsendes lys med frekvens ν_1 , som er lavere end ν_0 . Det ses af figur 9, at $|\Delta\nu| = |\nu_1 - \nu_0|$ er 600 cm^{-1} . Frekvensen ν_1 , som er lavere end ν_0 , svarer til en Stokes Raman linie eller blot en Raman linie.

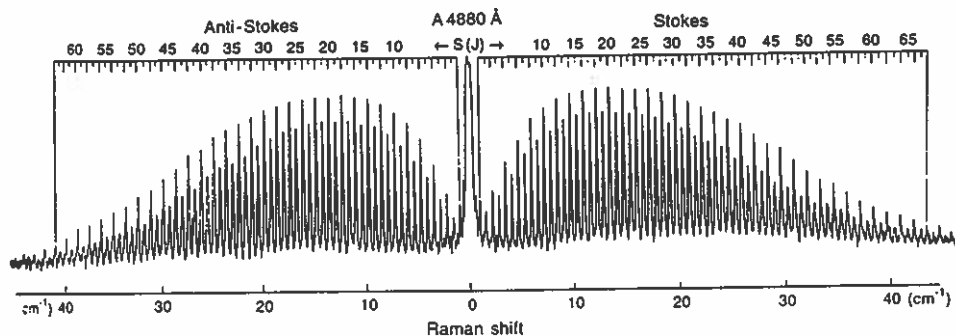


Fig. 9a. Rotations Raman Spektrum af C_2N_2 anslået med 488 nm blåt laserlys fra en Ar+ laser. Raman linierne fremkommer ved overgang mellem de forskellige kvantiserede rotationstilstande i det lineære molekyle (Lewis Struktur : $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$). Øverst næste side vises et generelt vib-rot spektrum for en gas.

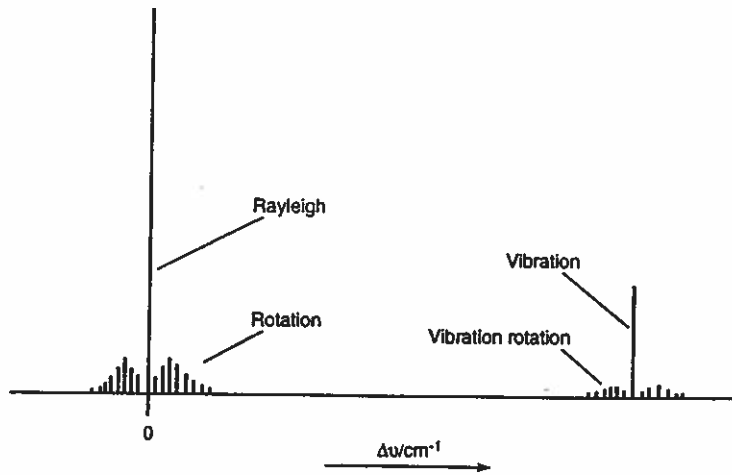
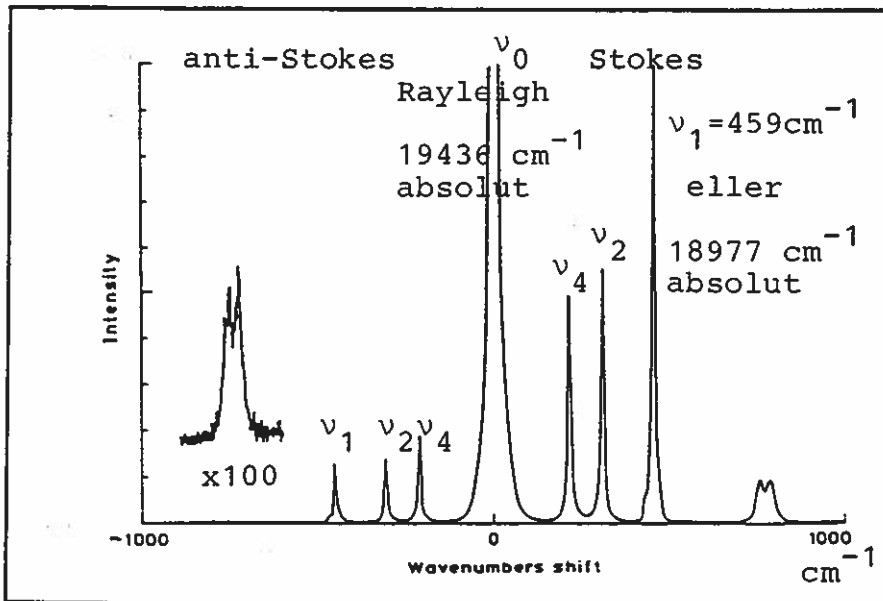


Figure General form of a gas phase Raman spectrum showing the 'position' of the rotational vibrational and rotation-vibrational bands

Hvis et molekyle oprindeligt befinder sig i det vibrationsanslåede energiniveau, vil molekylet ved vekselvirkning med fotonen kunne overgå til grundtilstanden; herved udsendes lys med frekvens ν_j . Det ses af Figur 9, at $\Delta\nu = \nu_j - \nu_0$ er 600 cm^{-1} . Frekvensen ν_j , som er højere end ν_0 , svarer til en Anti-Stokes Raman linie. Det lys som udgår fra molekylet vil altså i dette simple tilfælde bestå af frekvenserne ν_i , ν_0 , og ν_j , som angivet i figur 10, der kaldes det totale Raman-spektrum af stoffet (begge sider af Rayleigh linien). Betegnelsen linie bruges traditionelt, selvom der normalt sker en kraftig forbreddning, hvorved "Raman-bånd" med bjergtoplignende facon opstår.



Figur 10. Raman spektret af CCl_4 . Der ses de tre linier eller bånd ν_1 , ν_2 og ν_4 samt ν_3 og en overtone ved ca. 800 cm^{-1} .

Raman-spektrret i Fig. 10 er i nogen grad symmetrisk om Rayleigh linien. Dette gælder kun frekvenserne, ikke intensiteterne. I Fig. 10 er intensiteten af de enkelte linier eller bånd angivet. Rayleigh linien vil være langt den kraftigste. Man kunne tro, at ν_i og ν_j var lige intense, men da molekylernes fordeling på de enkelte energiniveauer følger Boltzmann's fordelingslov, vil intensiteten af Anti Stokes Raman båndene være mindre end intensiteten af det tilsvarende Stokes Raman bånd.

Ofte vil man kun måle Stokes siden af det totale Raman-spektrum og kalde dette Raman Spektret, og man vil ikke angive frekvensen af lyset, men kun bølgefaldsskiftet ($\Delta\sigma$)* mellem Rayleigh linien og Stokes linien, da denne forskel normalt vil være uafhængig af frekvensen af det anvendte monokromatiske lys. Forskydningen vil være karakteristisk for prøven.

* ofte bruges betegnelsen $\Delta\nu$ eller blot ν

Det fundne bølgefaldsskift ($\Delta\sigma$)* vil ofte svare til den "frekvens", som findes ved et infrarødt (IR) eksperiment. Størrelsen fremkommer dog på en anden måde, se figur 9, hvor IR-absorption er indtegnet. Man kunne tro, at Raman-spektroskopi var overflødig, hvis man har IR-spektroskopi. Det er imidlertid ikke tilfældet. Det er nemlig ikke sikkert, at alle overgange for normalvibrationer for et molekyle kan observeres i et IR-spektrum. Nogle af disse manglende overgange for normalvibrationer vil muligvis kunne iagttages i Raman-spektret, idet der ofte er forskellige udvalgsregler for overgangene mellem vibrationsenerginiveauer i henholdsvis Raman- og IR-spektroskopi.

Klassisk teori for Raman effekt.

Ved behandlingen af et molekyles absorption i IR kan molekylet betragtes som en vibrerende klassisk dipol med frekvens ν_n , som er i stand til at absorbere eller emitte elektromagnetisk stråling af den samme frekvens ν_n . Det er ikke nødvendigt at molekylet har et permanent dipolmoment, da der under vibrationen kan induceres et dipolmoment.

Dipolmomentet er en vektorstørrelse og er knyttet til molekylet. En symmetrioperation efterlader derfor dipolmomentet uforandret. Hvis molekylet har et symmetricenter (inversion), må dipolmomentet være nul.

Den nødvendige betingelse, for at en vibration skal kunne observeres i IR-spektret, formuleres normalt på den måde at der under vibrationen skal ske en ændring i dipolmomentet. Et enskernet toatomigt molekyle, som f.eks. N_2 , udviser ikke nogen IR-aktivitet, da der under vibrationen ikke sker nogen ændring i dipolmomentet. N_2 har derimod et Raman spektrum. Forklaringen følger af nedenstående.

Hvis et molekyle anbringes i et statisk elektrisk felt med feltvektor \underline{E} , vil der i molekylet induceres et elektrisk dipolmoment, μ , da de positive ladninger flyttes en smule i den ene retning og de negative en smule i den anden retning. Den elektriske feltvektor \underline{E} og det inducerede dipolmoment μ vil kun være parallelle for visse retninger af \underline{E} i forhold til molekylet. For et lineært molekyle vil en af disse retninger være molekylaksen. Lad os derfor antage, at \underline{E} virker langs molekylaksen i et lineært molekyle. Der vil så gælde $\mu = \alpha_z \underline{E}$, hvor α_z er proportionalitetskonstanten (polariserbarheden) i molekylaksens retning (z-aksen).

Hvis en lysbølge med frekvens ν_0 rammer molekylet, (hvis dimension regnes lille i forhold til bølgelængden), vil det udsættes for et varierende elektrisk felt $E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$, hvor t er tiden. Dette felt inducerer et varierende elektrisk dipolmoment $\mu(t)$, i molekylet. De svingende ladninger forårsager derefter ifølge Maxwells ligninger emission af lys af samme frekvens som det indfaldende lys; dette svarer til Rayleigh spredning.

Hvis nu den internucleare afstand i molekylet ændres, hvilket sker under en normalvibration (en kvantiseret egensvingning af atomerne), vil polariserbarheden α_z (proportionalitetskonstanten) sædvanligvis også ændres. Polariserbarheden α_z under svingning kan tilnærmet beskrives ved følgende udtryk

$$\alpha_z = \alpha_z^0 + \alpha_z^n \sin 2\pi\nu_n t$$

hvor α_z^o er polariserbarheden i ligevægtsstillingen, og α_z^n er amplituden af ændringen i polariserbarheden under normalvibrationen, med frekvens ν_n . Polariserbarheden beskriver molekylorbitalernes evne til at deformeres under påvirkning af et ydre elektrisk felt.

For det vibrerende molekyle, som rammes af et varierende elektrisk felt (lys) er det inducerede dipolmoment altså [via formelen $\sin a \cdot \sin b = \frac{1}{2}(\cos(a-b) - \cos(a+b))$] givet ved

$$\begin{aligned} \mu(t) &= (\alpha_z^o + \alpha_z^n \sin 2\pi\nu_n t) (E_o \sin 2\pi\nu_o t) \\ &= \alpha_z^o E_o \sin 2\pi\nu_o t + \alpha_z^n E_o \sin(2\pi\nu_n t) \sin(2\pi\nu_o t) \\ &= \alpha_z^o E_o \sin 2\pi\nu_o t + \frac{1}{2} \alpha_z^n E_o \cos 2\pi(\nu_o - \nu_n) t - \frac{1}{2} \alpha_z^n E_o \cos(\nu_o + \nu_n) t \end{aligned}$$

I dette udtryk for det inducerede dipolmoment giver det første led anledning til Rayleigh spredning (frekvens ν_o), det andet led giver anledning til et Stokes Raman bånd (af frekvens $\nu_o - \nu_n$) og sidste led giver et Anti-Stokes Raman bånd (af frekvens $\nu_o + \nu_n$). Det ses, at det er α_z^n , altså ændringen i polariserbarhed under molekylets vibration, som er ansvarlig for forekomsten af Stokes- eller Anti-stokes Raman linier. Såfremt α_z^n er nul under vibrationen, vil der altså kun observeres Rayleigh spredning. Under et homonucleart toatomigt molekyles normalvibration vil der ikke ske nogen ændring i dipolmomentet, (dvs. ingen IR-aktivitet), men der vil almindeligvis ske en ændring i polariserbarheden (dvs. Raman-aktivitet). Derfor har N_2 f.eks. ingen IR-bånd men et Raman-bånd i sit svingningsspektrum.

Polariserbarhed.

Som nævnt ovenfor, vil den elektriske feltvektor, \underline{E} , og den inducerede dipolmomentvektor $\underline{\mu}$, kun i visse specielle tilfælde være parallelle vektorer. Hvis E_x , E_y og E_z er komponenterne af den elektriske feltvektor i et rumfast (x,y,z) koordinatsystem, vil komponenterne af det inducerede dipolmoment være givet på følgende måde

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \tag{I}$$

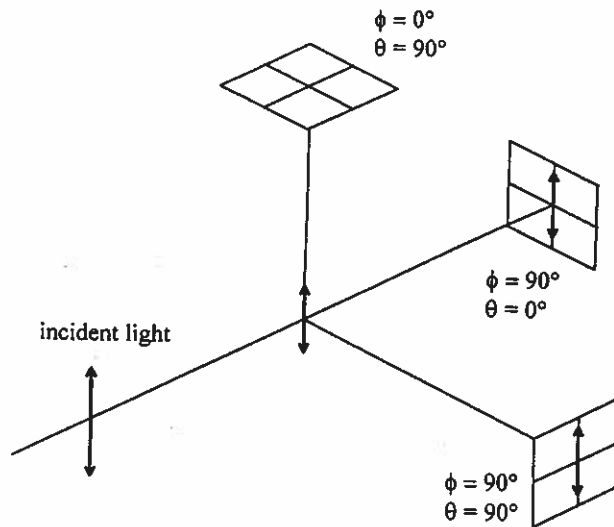
I ovenstående udtryk er α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} osv. proportionalitetskonstanterne respektivt mellem μ_x og E_x , μ_x og E_y , μ_x og E_z osv. Polarisabilitetstensoren udgøres af de 9 komponenter, α_{xx} , α_{xy} osv. Denne tensor er en symmetrisk tensor, det betyder, at $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ og $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$. Dette medfører, at der maksimalt er 6 forskellige komponenter i tensoren.

Polarisationssituationen

} Ref. C.L. Stevenson & T. Vo-Dinh. Chpt. 1 i
Modern Techniques in Raman Spectroscopy
Ed. J.J. Laserna, Wiley 1996.

Isotropisk polariserbare molekyler: Dette kaldes molekyler, hvis de har egenskaben at $\underline{\mu}$ altid forbliver parallel med \underline{E} . Når et isotropisk molekyle bestråles med polariseret monokromatisk lys vil $\underline{\mu}$ altid ligge i samme retning som feltet.

Der gælder følgende sammenhæng mellem intensiteten $I(\phi)$ af det spredte lys og vinklen ϕ mellem polarisationsretningen og den udgående lysretning, defineret som i figuren.



Polarization of scattered light from an isotropic molecule with polarized incident radiation. The polarization is shown in three planes perpendicular to the coordinate axes, with the scattered angle (θ) and the angle with the incident polarization (ϕ).

Figur Polarisationssituation ved spredning af lys fra isotropisk polariserbart molekyle. Spredningsvinklen er θ og polariseringsvinklen er ϕ .

$$I(\phi) = k' \left(\frac{\alpha^2}{\lambda^4} \right) E \cdot \sin^2 \phi$$

Bemærk at spredningens intensitet er proportional med α^2 (en molekylær størrelse) og omvendt proportional med 4. potens af bølgelængden λ .

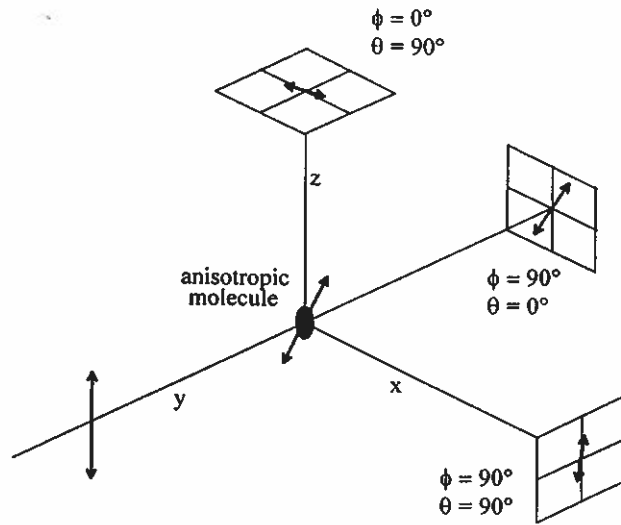
Hvis lyset er upolariseret, beskrives intensiteten ved det indgående lys, som sammensat af to komponenter af polarisation i forhold til spredningsplanet (defineret af ind- og udgående lys):

Parallel spredning:
$$I_{\parallel}(\theta) = k' \left(\frac{\alpha^2}{\lambda^4} \right) \frac{E}{2} \cos^2 \theta$$

Perpendikulær spredning:
$$I_{\perp} = k' \left(\frac{\alpha^2}{\lambda^4} \right) \frac{E}{2}$$

I alt:
$$I = I_{\parallel} + I_{\perp} = \frac{k'}{2} \left(\frac{\alpha^2}{\lambda^4} \right) E (1 + \cos^2 \theta)$$

Anisotropisk polariserbare molekyler : Hvis et molekyle kan sprede upolariseret lys ~~uden polarisation~~, så det ved $\theta = 90^\circ$ stadig ikke bliver lineært polariseret, kan det ikke gælde, at μ og E er parallelle. Molekylet kaldes så anisotropisk. Situationen er vist i følgende figur:



Polarization of light scattered from a stationary anisotropic molecule, shown in three planes perpendicular to the coordinate axes. The incident light is polarized along one of the coordinate axes. The angles indicated are relative to the polarization of the incident electromagnetic oscillation (ϕ) or to the propagation of incident light (θ)

Figur: Polarisationsituation for anisotropisk molekyle belyst med lineært polariseret lys.

Molekylets polariserbarhed beskrives ved 3x3 tensoren (matricen) for α_{ij} . Da molekylet kan have alle mulige orienteringer (i gasser og væsker) må man midle over alle disse for at beskrive situationen.

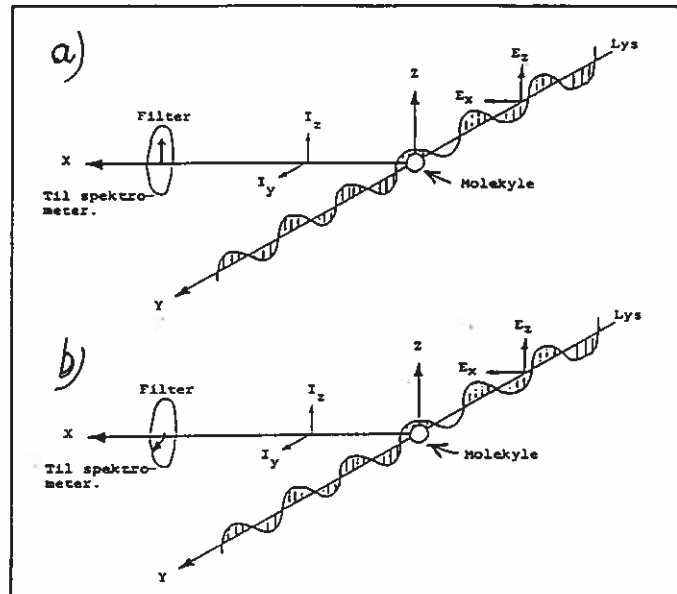
Depolarisationsforholdet, ρ .

Oftest vil man vælge det indkommende laserlys lineært lodret polariseret og spredningsplanet vandret, se fig. 11. Man måler så to spektre, hvor forskellen alene består af at dreje en polarisator indsat i det spredte lys' strålevej. Intensiteten af det polariserede spektrum I_{VV} og det depolariserede spektrum I_{VH} danner brøken I_{VH}/I_{VV} , som kaldes depolarisationsforholdet for lodret polariseret belysning (V = vertikal, H = horisontal polarisation, spredningsplan vandret). Der gælder for sådanne optagne spektre følgende vigtige regel for ρ (tabel 1).

Tabel 1.

Depolarisationsforhold $\rho =$	Benævnes	Tilordning *
0.75	depolariseret	Ikke totalsymmetrisk svingning
$0.75 > \rho \geq 0$	polariseret	Total symmetrisk svingning
0	polariseret	Total symmetrisk svingning

* Vi vender senere tilbage til hvad ordene total - og ikke totalsymmetrisk betyder.



Figur 11 a) Sådan måles et såkaldt VV polariseret spektrum og b) Sådan måles et såkaldt VH polariseret spektrum. Vi vil nu se nærmere på depolarisationsforholdet for spredning af upolariseret indfaldende lys.

Lad os antage, at et molekyle er anbragt i begyndelsespunktet for det rumfaste (x,y,z) koordinatsystem, vist i figur 11. Molekylet bestråles med upolariseret lys i y-aksens retning. Vi betragter det lys, som bliver spredt i den positive x-aksens retning. Observationsretningen er altså vinkelret på retningen for det indfaldende lys. Det indfaldende lys betragtes som sammensat af to lige store elektriske vektorer E_x og E_z . Hvert af de i molekylet inducerede dipolmomenter μ_x , μ_y og μ_z (se tidligere anførte ligninger) vil give anledning til spredning, men kun μ_y og μ_z vil bidrage til spredningen i x-aksens retning. Dette medfører, at ligningerne i foreliggende tilfælde indskrænkes til følgende 2 ligninger:

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yz}E_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zz}E_z$$

Vi er interesseret i at måle intensiteten af det spredte lys i x-aksens retning. Intensiteten af lyset polariseret i henholdsvis y- og z-aksens retning, kaldes I_y og I_z . Da $E_x = E_z = E$, haves, idet intensiteten er proportional med kvadratet på feltet (K er en konstant):

$$I_y = K(\alpha_{yx}^2 + \alpha_{yz}^2)E^2$$

$$I_z = K(\alpha_{zx}^2 + \alpha_{zz}^2)E^2$$

Forholdet I_y/I_z kaldes depolarisationsforholdet for upolariseret lys og benævnes som regel ρ_n .

I væsker og gasser (i modsætning til enkeltkrystaller) vil orienteringen af molekylet ikke være fast i forhold til det rumfaste koordinatsystem, da molekylet vil rotere. For væsker og gasser vil den målte intensitet af spredningen derfor svare til en midling (angivet med en streg -) over alle molekylorienteringer i forhold til de rumfaste akser.

Man kan vise, at

$$\overline{(\alpha_{xx})^2} = \overline{(\alpha_{yy})^2} = \overline{(\alpha_{zz})^2} = 1/45(45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2)$$

$$\overline{(\alpha_{xy})^2} = \overline{(\alpha_{yz})^2} = \overline{(\alpha_{zx})^2} = 1/15\gamma^2$$

hvor middelpolarisabiliteten $\bar{\alpha}$ og anisotropiciteten γ er defineret på følgende måde:

$$\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\gamma^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]$$

Intensiteterne I_y og I_z vil nu kunne findes for et frit roterende molekyle

$$I_y = 2/15 \cdot K \cdot \gamma^2 \cdot E^2$$

$$I_z = K(1/15\gamma^2 + 1/45(45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2))E^2$$

Depolarisationsgraden bliver

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{6\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma^2}$$

Af dette udtryk ses, at såfremt γ er nul for et molekyle, bliver ρ også nul (isotropisk molekyle). Den maksimale værdi for ρ_n for meget stærkt anisotrope molekyler bliver $6/7$, da $\bar{\alpha}$ altid er positiv.

Polariseret indfaldende lys.

I stedet for upolariseret indfaldende lys kan også anvendes lineært polariseret indfaldende lys. Anvendes lys, polariseret langs z-aksen, dvs. $E_z \neq 0$ og $E_x = 0$, fås følgende

$$\mu_y = \alpha_{yz} E_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zz} E_z$$

$$I_y = K \cdot \alpha_{yz}^2 \cdot E_z^2$$

$$I_z = K \cdot \alpha_{zz}^2 \cdot E_z^2$$

$$\rho = \frac{I_y}{I_z} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2}$$

I dette tilfælde er ρ også nul for isotropiske molekyler og ρ kan maksimalt blive $3/4$ for meget anisotropiske molekyler.

Undertiden måles I_y og I_z ikke separat, men derimod måles den totale intensitet i observationsretningen $I = I_y + I_z$. Dette kan gøres for det indfaldende lys, polariseret henholdsvis i x- og z-retningen, se figur 11. I disse tilfælde fås

$$1. \quad E_x \neq 0, E_z = 0$$

$$I_1 = K(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) E_x^2 = \frac{2}{15} K \gamma^2 E_x^2$$

$$2. \quad E_x = 0, E_z \neq 0$$

$$I_2 = K(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2) E_z^2 = K \left(\frac{1}{15} \gamma^2 + \frac{1}{45} (45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2) \right) E_z^2$$

Hvis $E_z^2 = E_x^2$ fås $\rho = \frac{6\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma^2}$. I dette tilfælde bliver ρ maksimalt $\frac{6}{7}$.

Totalssymmetriske svingninger vil give anledning til linier i Raman spektret med et depolarisationsforhold på $0 \leq \rho < 3/4$ eller $6/7$ mens $\rho = 3/4$ eller $6/7$ for linier hidrørende fra ikke totalsymmetriske svingninger. ($6/7$ gælder for upolariseret indfaldende lys, $3/4$ for polariseret indfaldende lys).

Symmetrilære for fri molekyler.

Symmetri er en vigtig egenskab for molekyler; bl.a. vigtigt for analyse af orbitaler i f.eks. komplekser og svingninger, sådan som de manifesterer sig i IR- og Raman-spektre. Vi går systematisk frem. For at undgå at det bliver for abstrakt vil vi inddrage eksempler. Det vi lærer har mange anvendelser.

Molekylets symmetri beskrives v.h.j.a. 5 slags symmetrielementer med tilhørende symmetrioperationer. Vi betragter molekylet i sin ligevægtsgeometri. Alle molekylers symmetri kan beskrives ved hjælp af de 5 slags symmetrielementer, som vist i tabel 2:

Tabel 2:

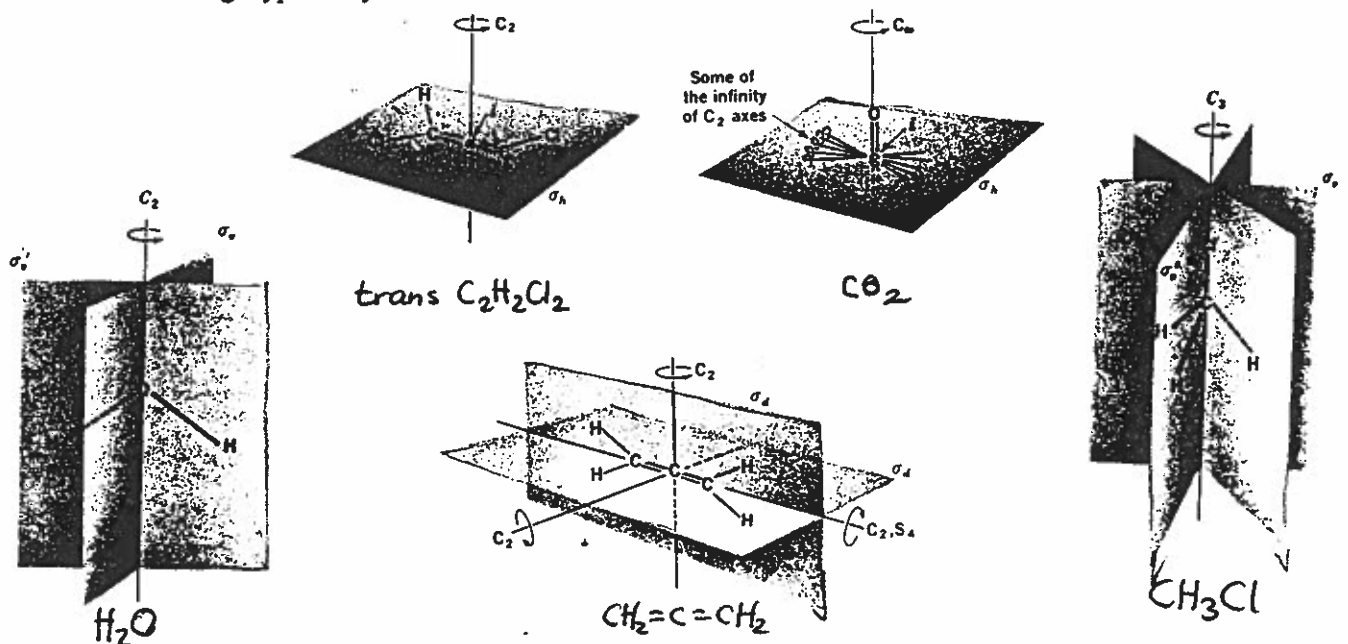
Standard symbol	Symmetri element	Symmetri operation
E	Identitet	Gør intet
σ eller m	Spejlplan	Lav en spejling
i eller $\bar{1}$	Symmetri centrum	Lav en inversion: punktet (x,y,z) overføres til punktet (-x, -y, -z)
C_n (eller nummer)	ægte n-foldig akse (orden = n)	Lav en rotation om akse på $n/360^\circ$
S_n (eller nummer)	uægte n-foldig akse (orden = n) + spejlplan (eller inversion)	Lav en rotation om akse på $n/360^\circ$ efterfulgt af en spejling (eller en inversion)

Bemærk, at vi skelner mellem element (en iboende egenskab) og operation (noget vi gør).

Element E er trivielt, men alligevel vigtigt. Alle molekyler har elementet E.

De ikke-trivielle (ægte) elementer er illustreret i figur 12. Bemærk at man sædvanligvis anbringer hovedaksen (den med n højest) som z opad, startende i tyngdepunktet.

Illustration af forskellige typer af symmetri:



Figur 12. Hvis molekylet drejes 180° om de angivne akser eller spejles i de angivne planer, falder det oveni sig selv.

Punktgrupper.

Hvis en stor mængde molekyler undersøges m.h.t. symmetri vil man opdage, at der er en begrænset mængde af muligheder. Der gælder derfor:

Ethvert molekyles symmetri kan angives ved hjælp af en punktgruppe, der entydigt beskriver molekylets symmetrielementer og kombinationer heraf. Under enhver symmetrioperation, som kan udføres på et molekyle, bliver mindst 1 punkt liggende stille, deraf navnet punktgruppe. Symmetrielementerne danner en matematisk gruppe. Punktgruppens navn kan findes ved hjælp af nøglen givet i tabel 3.

Punktgrupper betegnes med to slags standardsymboler adskilt af en bindestreg: Den første del er Schoenflies symbolet; den anden er Hermann-Mauguin symbolet. Begge rummer nyttig information, men er blot en slags navn for gruppen.

ELLER KOLON

↳ OGSÅ KALDT DEN INTERNATIONALE BETEGNELSE

Tabel 3. Nøgle for punktgruppen af et molekyle* (Hovedaksen er akse med størst orden n, største foldighed n).

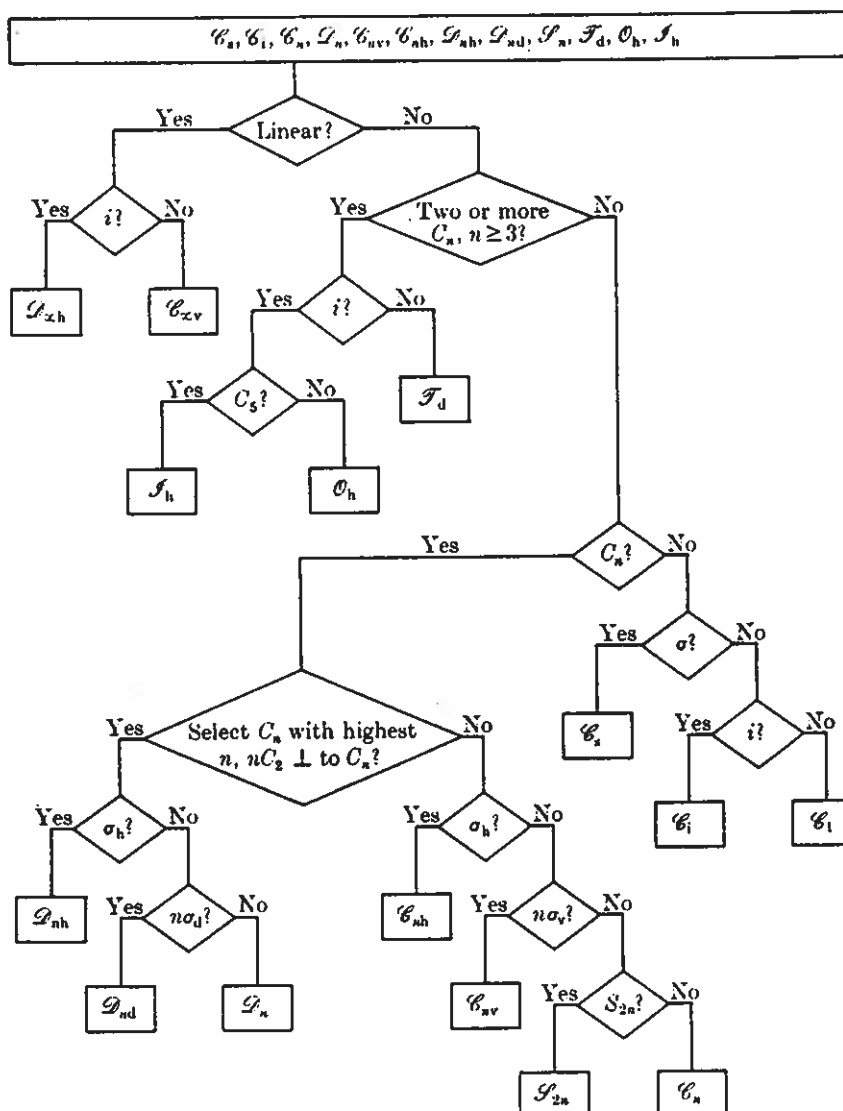
1	Har molekylet mere end en rotationsakse af orden større end 2? Hvis ja gå til 2, ellers gå til 8.
2	Er der et eller flere spejlplaner? Hvis ja gå til 3, ellers gå til 6.
3	Er der en 5-talsakse? Hvis ja er punktgruppen = $I_h - m\bar{3}5$, ellers gå til 4.
4	Er der 4-talsakser? Hvis ja er punktgruppen = $O_h - m\bar{3}m$, ellers gå til 5.
5	Er der 3-talsakser i spejlplaner? Hvis ja er punktgruppen = $T_d - \bar{4}3m$, ellers har molekylet 3-tals akser, som ikke ligger i spejlplaner og punktgruppen er $T_h - m\bar{3}$.
6	Er der 5-tals akser? Hvis ja er punktgruppen $I - 235$, ellers gå til 7.
7	Er der 4-tals akser? Hvis ja er punktgruppen $O - 432$, ellers er punktgruppen $T - 23$.
8	Er der mindst en rotationsakse med orden større end 1 (inkl. ∞ rotation)? Hvis ja gå til 9, ellers gå til 16.
9	Er der 2-tals akser vinkelret på hovedaksen? Hvis ja gå til 10, ellers gå til 12.
10	Er der et spejlplan vinkelret på hovedaksen? Hvis ja er punktgruppen $D_{nh} - N/mmm$ hvis $n=N$ er lige, og $D_{nh} - \bar{N}2m$, hvis n er ulige ($N=2n$). Ellers gå til 11. <i>$D_{2h} - mmm$ hvis $N=2$</i>
11	Er der spejlplaner parallel med hovedaksen? Hvis ja er punktgruppen $D_{nd} - \bar{N}2m$ (for n lige med $N=2n$) eller $D_{nd} - \bar{N}m$ (for n ulige med $N=n$). Hvis nej, er punktgruppen $D_n - N22$ (for n lige med $N=n$) eller $D_n - N2$ (for n ulige med $N=n$). <i>$D_{2d} - \bar{4}2m$ $D_{3d} - \bar{3}m$ $D_2 - 222$ $D_3 - 32$</i>
12	Er der spejlplan vinkelret på hovedaksen? Hvis ja er punktgruppen $C_{nh} - N/m$ (for n lige med $N=n$) eller $C_{nh} - \bar{N}$ (for n ulige med $N=2n$). Ellers gå til 13. <i>$C_{2h} - 2/m$ $C_{3h} - \bar{6}$</i>
13	Er der spejlplaner parallel med hovedaksen? Hvis ja er punktgruppen $C_{nv} - Nmm$ (for n lige med $N=n$) eller $C_{nv} - Nm$ (for n ulige med $N=n$). Ellers gå til 14. <i>$C_{2v} - 2mm$ $C_{3v} - 3m$</i>
14	Er der et symmetricentrum? Hvis ja er punktgruppen $C_{ni} - N$ (n er ulige og $n=N$). Ellers gå til 15. <i>$C_i - \bar{1}$ $S_6 - \bar{3}$</i>
15	Er akse en ægte akse er punktgruppen $C_n - N$, ellers er der en uægte akse og punktgruppen er $S_n - \bar{N}$.
16	Er der et spejlplan? Hvis ja er punktgruppen $C_s - m$, ellers gå til 17.
17	Er der symmetricentrum? Hvis ja er punktgruppen $C_i - \bar{1}$, ellers er der ingen ikke-triviell symmetri og punktgruppen er $C_1 - 1$.

Fejl

* I = Ikosaedersymmetri, T = tetraedersymmetri, O = oktahedersymmetri, D = diederakse, h = horisontal, d = diedrisk, v = vertikal, i = inversion, s = spejling. Kilde: J. Donohue, J. Chem. Educ. 46 (1969) 27.

Grafisk fremstilling af Tabel 3 er vist nedenfor:

A flow chart for determining the point group of a molecule



Øvelse 1:

Undersøg molekylet benzen, C_6H_6 og find hovedaksen. Er den diederisk, dvs. er der spejlplan vinkelret på akserne? Bestem ved hjælp af tabellen ovenfor hvilken punktgruppe benzens symmetri tilhører.

Løsning: $D_{6h}-6/mmm$.

Øvelse 2:

Hvilken punktgruppe tilhører molekylet NH_3 , S_2Cl_2 , H_2O og CCl_4 ?

Svingninger. Hvor mange svingninger?

Når molekylet svinger afviger geometrien fra ligevægt. Denne afvigelse kan bedst beskrives i relation til symmetrien. Lad hvert atoms position i rummet være beskrevet med 3 kartesiske koordinater, svarende til tre frihedsgrader. Består molekylet af N atomer, får vi altså $3N$ frihedsgrader (eller koordinater) at holde styr på. Men en ren flytning af

molekylet er ikke en svingning, så vi mister 3 frihedsgrader ved at fiksere koordinatsystemets begyndelsespunkt til molekylets tyngdepunkt (se figur 13). Ligesådan med ren rotation af molekylet som helhed: det svarer heller ikke til svingninger.

For ikke lineære molekyler har vi altså $3N-6$ frihedsgrader til svingninger (lineære molekyler har $3N-5$, fordi en rotation af molekylet om aksen ikke er en egentlig rotation).

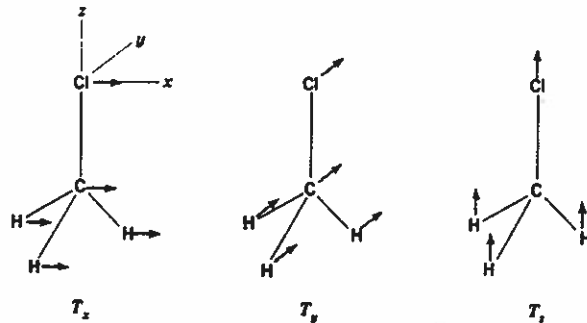


Fig. 13. Translation af et molekyle CH_3Cl svarer ikke til svingninger.

Hvordan kan vi nu beskrive disse svingninger praktisk. Dette hjælper gruppeteorien os med:

Hvad er en matematisk gruppe? Svingningers symmetri!

Gruppeteorien er lidt svær at vænne sig til, fordi den er meget abstrakt. En gruppe er en samling af ting. Disse ting kaldes elementer (her symmetrielementer). Enhver ting skal kunne sammen-sættes med enhver anden ting til en ny ting, som også skal være i gruppen. Dette svarer til at udføre flere symmetrioperationer efter hinanden. Der skal være en identitet, som intet gør, og som kan "ganges på" alle de andre ting uden virkning. Endelig må man kræve, at enhver ting må have sin "modpol", som gør alt "godt" igen. I anvendelse af gruppeteorien er det praktisk at betragte et punkt $P(x,y,z)$ og lade symmetri-operationerne virke på punktet ved brug af matrix-algebra (se figur 14). Matricerne opfattes som operatører, der virker på punktets koordinater og altså overfører punktet til det nye punkt (evt. det samme punkt).

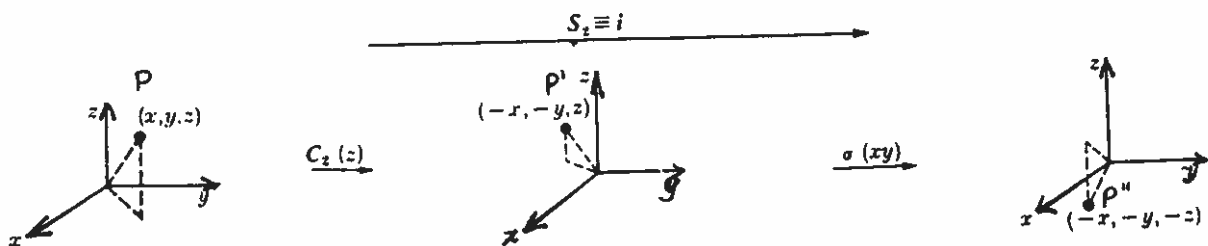


FIG. 2-3.5. The S_2 operation.

Figur 14.

I matrix notation skriver vi: $P(x,y,z)$ overføres ved 2-tals rotation omkring z i $P'(x', y', z')$:

$$P' = C_2(z) \cdot P \text{ eller}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

P' overføres i $P''(x'', y'', z'')$ ved en spejling i horisontalplanen σ_{xy} : $P'' = \sigma_{xy} \cdot P'$ eller

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Som man kan se vil operationen $\sigma_{xy} \cdot C_2(z) = S_2 = i$ herved fremkomme (svarende til inversion)

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Dette fås også ved at gange de to matricer sammen. (Vis dette!).

Man kan så benytte matrix-algebraens regneregler. Det er oplagt en fordel at vælge koordinatsystemet, så det falder sammen med spejlplanet eller rotationsaksen, men dette er ikke altid muligt.

Gruppeteorien viser vejen ud af problemerne. Eksempel: Betragt et vandmolekyle som i figur 15. Hvis vi prøver at benytte symmetrioperationerne (E , C_2 , σ_{xy} , σ_{xz}) på molekylet i ligevægt vil vi se, at de små pile vil være enten uændrede eller modsatte. Dvs. at symmetrielementets virkning kan repræsenteres ved hjælp af +1 eller -1.

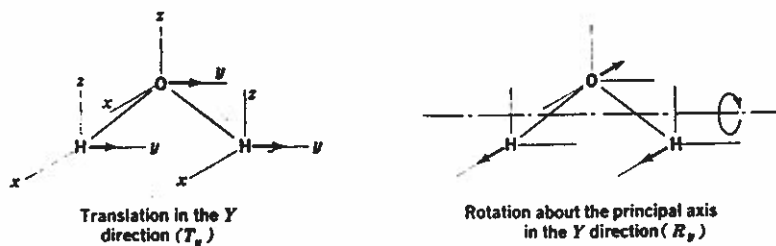
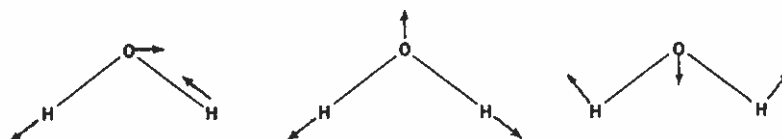


FIG. 8-3 Representation of the translation T_y and the rotation R_y of the H_2O molecule by means of displacement vectors.



Figur 15.

Dette er hele hemmeligheden: Symmetrioperationerne kan altid angives ved hjælp af matricer, der kan siges at repræsentere symmetrien. Ved passende valg af koordinatsystem kan disse matricer normeres og gøres diagonale (så vidt det nu lader sig gøre). Disse diagonale (blokkede) matricer kan så adskilles i mindre matricer og behandles hver for sig.

De små matricer (blokkene) er oftest éndimensionale (altså kun tallene +1 og -1).

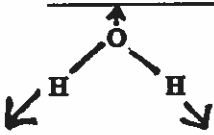

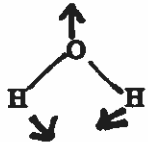
Eksempel:

Betragt vandmolekylet igen (figur 15). Totalaksens symmetri påvirker translation langs y (T_y) på en måde som repræsenteres af "matricen" (-1) således $C_2(z) \cdot (T_y) = (-1) \cdot (T_y)$. Altså en antisymmetrisk opførsel.

Øvelse 3:

Vis, at svingningerne nederst i figur 15 overføres i (sig selv) eller (minus sig selv) ved vandmolekylets symmetrioperationer: Udfyld nedenstående tabel 4:

Tabel 4:

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
				
				
				

Hvis vi udførte en tilsvarende analyse for CH_3Cl molekylet (punktgruppe C_{3v}) ville man se at vektorerne x og y blander sammen i visse tilfælde. I sådanne situationer kan man ikke beskrive symmetriens transformationer med endimensionale tal +1 og -1, men med "rigtige" matricer af dimension 2. I højere symmetrier, f.eks. for CCl_4 (punktgruppe T_d), vil man ikke kunne undgå at blande x, y og z sammen. Transformationsmatricerne bliver så af dimension 3.

Symmetri-specier og karaktertabeller

Af praktiske grunde går man altid systematisk frem ved symmetrianalyser.

Vand molekylets translation og rotationsopførsel gengives således:

Tabel 5.

The Transformation Matrices for C_{2v} Molecule with Symbols for the Different Behaviors with Regard to Symmetry Operations

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	Rot. and trans.
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	R_y, T_x
B_2	1	-1	-1	1	R_x, T_y

Som vi ser i første kolonne er det praktisk at indføre betegnelser for hver række i tabellen.

Regel 1: Hvis der er +1 ud for hovedaksen kaldes rækken A , hvis -1 kaldes rækken B . Altså er de første to rækker A og de to sidste B .

Regel 2: Vi nummererer, hvis vi har flere A og B .

Der findes flere regler for andre punktgrupper. Især vigtigt er u og g (for ungerade (ulige) og gerade (lige)) svarende til -1 og +1 ved inversion (findes ikke i C_{2v} , Tabel 5).

Faktisk kan man vise, at man kan bruge de "små" diagonalmatricers spor til at repræsentere symmetrien. Sporet er summen af diagonalelementerne. For éndimensionale "små" matricer er sporet lig matricen. Disse tal (spor) kaldes karakterer. En samling karakterer (for A_2 altså tallene 1 1 - 1 - 1 i tabellen ovenfor) kaldes en specie eller en "REPRÆSENTATION".

For eksemplet CH_3Cl gives i tabel 6 transformationsmatricerne for translation og rotation og i tabel 7 karaktererne (sporene) for matricerne af de tre specier (eller repræsentationer) A_1, A_2 og E , som findes i punktgruppen C_{3v} .

Som man ser, er visse søjler ens i tabel 7. De kan derfor slås sammen i en såkaldt symmetriklasse, og vi får en forsimplet tabel 8. Dette er en standard karaktertabel. Sådanne tabeller er gengivet i mange bøger. Nedenfor vises nogle almindelig karaktertabeller. Bemærk at opførslen af vektorer (x,y,z) og tensorer (x^2 etc.) er angivet. Dette får vi senere brug for.

TABLE 6 The Transformation Matrices for the Translations and Rotations of the Point Group C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v	Rot. and trans.
	1 1	1 1	1 1	1 -1	1 -1	1 -1	T_z R_z
	$\begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	T_x, T_y and R_x, R_y

TABLE 7 The Sums of the Diagonal Elements of the Transformation Matrices of a C_{3v} Molecule

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v	Rot. and trans.
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	R_z
E	2	-1	-1	0	0	0	$(R_x, R_y), (T_x, T_y)$

TABLE 8 The Sums of the Diagonal Elements of the Transformation Matrices of a C_{3v} Molecule in Condensed Form

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Rot. and trans.
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(R_x, R_y), (T_x, T_y)$

C_1	E	(h=1)	(1)
A	+1		

C_2	E	$C_2(z)$	(h=2)	(2)
A	+1	+1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	+1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz
				z^3, xyz, y^2z, x^2z $xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$

C_1	E	i	(h=2)	(S_2)
A_g	+1	+1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	+1	-1	x, y, z	

all cubic functions ← Spektroskopisk betegnelse

C_3	E	σ_h	(h=2)	$C_3 = C_h$ (m)	← International betegnelse (krystallografi)
A'	+1	+1	x, y, R_z	x^2, y^2 z^2, xy	$xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$
A''	+1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz	z^3, xyz, y^2z, x^2z

C_3	E	$C_3(z)$	C_3^2	(h=3); $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	(3)
A	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2 $z^3, y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2), z(x^2+y^2)$
E	$\begin{cases} +1 & \epsilon & \epsilon^* \\ +1 & \epsilon^* & \epsilon \end{cases}$			$\begin{cases} x+iy; R_x+iR_y \\ x-iy; R_x-iR_y \end{cases}$	(x^2-y^2, xy) (yz, xz) $(xz^2, yz^2) [xyz, z(x^2-y^2)] [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$

C_4	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3	(h=4)	(4)
A	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2 $z^3, z(x^2+y^2)$
B	+1	-1	+1	-1		x^2-y^2, xy $xyz, z(x^2-y^2)$
E	$\begin{cases} +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{cases}$				$\begin{cases} x+iy; R_x+iR_y \\ x-iy; R_x-iR_y \end{cases}$	(yz, xz) $(xz^2, yz^2)(xy^2, x^2y)(x^3, y^3)$

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	(h=4)	($2mm$)
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2 z^3, x^2z, y^2z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	xy xyz
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz xz^2, x^3, xy^2
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz yz^2, y^3, x^2y

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	(h=6)	($3m$)
A_1	+1	+1	+1	z	x^2+y^2, z^2 $z^3, x(x^2-3y^2), z(x^2+y^2)$
A_2	+1	+1	-1	R_z	$y(3x^2-y^2)$
E	+2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$ $(xz^2, yz^2) [xyz, z(x^2-y^2)] [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_h	(h=4)	($2/m$)
A_g	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	+1	-1	+1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	+1	+1	-1	-1	z	z^3, xyz, x^2z, y^2z
B_u	+1	-1	-1	+1	x, y	$xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$

C_{3h}	E	$C_3(z)$	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	(h=6); $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	($\bar{6}$)
A'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2 $y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)$
E'	$\begin{cases} +1 & \epsilon & \epsilon^* \\ +1 & \epsilon^* & \epsilon \end{cases}$			$\begin{cases} +1 & \epsilon & \epsilon^* \\ +1 & \epsilon^* & \epsilon \end{cases}$			$\begin{cases} x+iy \\ x-iy \end{cases}$	(x^2-y^2, xy) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
A''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	z	$z^3, z(x^2+y^2)$
E''	$\begin{cases} +1 & \epsilon & \epsilon^* \\ +1 & \epsilon^* & \epsilon \end{cases}$			$\begin{cases} -1 & -\epsilon & -\epsilon^* \\ -1 & -\epsilon^* & -\epsilon \end{cases}$			$\begin{cases} R_x+iR_y \\ R_x-iR_y \end{cases}$	(xz, yz) $[xyz, z(x^2-y^2)]$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	(h = 4)	(222)
A	+1	+1	+1	+1		x^2, y^2, z^2 xyz
B_1	+1	+1	-1	-1	z, R_z	xy z^3, y^2z, x^2z
B_2	+1	-1	+1	-1	y, R_y	xz yz^2, x^2y, y^3
B_3	+1	-1	-1	+1	x, R_x	yz xz^2, xy^2, x^3

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	(h = 8)	(mmm)
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		xyz
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	z^3, y^2z, xz^2
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	yz^2, x^2y, y^3
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	x	xz^2, xy^2, x^3

D_{6h}	E	$2C_6(z)$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6$	$\sigma_h(xy)$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	(h = 24) (x axis coincident with C_2' axis)	(6/m)
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1		
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1		
E_{1g}	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	$z^3, z(x^2+y^2)$
B_{1u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1		$x(x^2-3y^2)$
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1		$y(3x^2-y^2)$
E_{1u}	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	(x, y)	$(xz^2, yz^2)[x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
E_{2u}	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0		$[xyz, z(x^2-y^2)]$

D_{2d}	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	(h = 8)	(x axis coincident with C_2' axis)	($\bar{4}2m$)
A_1	+1	+1	+1	+1	+1		x^2+y^2, z^2	xyz
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	R_z		$z(x^2-y^2)$
B_1	+1	-1	+1	+1	-1		x^2-y^2	
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	z	xy	$z^3, z(x^2+y^2)$
E	+2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2)(xy^2, x^2y)(x^3, y^3)$

S_4	E	S_4	$C_2(z)$	S_4^3	(h = 4)	($\bar{4}$)
A	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2 xyz, $z(x^2-y^2)$
B	+1	-1	+1	-1	z	x^2-y^2, xy $z^3, z(x^2+y^2)$
E	+1	+1	-1	-1	$x+iy; R_x+iR_y$	(xz, yz) $(xz^2, yz^2)(xy^2, x^2y)(x^3, y^3)$
	+1	-1	-1	+1	$x-iy; R_x-iR_y$	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	(h = 24)	($\bar{4}3m$)
A_1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$ xyz
A_2	+1	+1	+1	-1	-1		
E	+2	-1	+2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
F_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$
F_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)	$(x^3, y^3, z^3)[x(z^2+y^2), y(z^2+x^2), z(x^2+y^2)]$

(6m2)

D_{3h}	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	$\sigma_h(xy)$	$2S_6$	$3\sigma_v$	(h = 12) (x axis coincident with C_2' axis)		
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2	$x(x^2-3y^2)$
A_2'	+1	+1	-1	+1	+1	-1			$y(3x^2-y^2)$
E'	+2	-1	0	+2	-1	0			$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
A_1''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)	$z^3, z(x^2+y^2)$
A_2''	+1	+1	-1	-1	-1	+1			$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E''	+2	-1	0	-2	+1	0			

(4/mmm)

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	(h = 16) (x axis coincident with C_2' axis)			
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2		
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1			x^2-y^2	
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1			xy	
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	(R_x, R_y)	(xz, yz)		
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0				
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1			z	
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	xyz			
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	$z(x^2-y^2)$			
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	(x, y)		$(xz^2, yz^2) (xy^2, x^2y) (x^3, y^3)$	
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0				

(32)

D_3	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	(h = 6) (x axis coincident with C_2' axis)		
A_1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	$x(x^2-3y^2)$
A_2	+1	+1	-1			$z^3, y(3x^2-y^2), z(x^2+y^2)$
E	+2	-1	0			$(x, y) (R_x, R_y)$

(422)

D_4	E	$2C_4(z)$	$C_2 (=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	(h = 8) (x axis coincident with C_2' axis)		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	$z^3, z(x^2+y^2)$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1			xyz
B_1	+1	-1	+1	+1	-1			$z(x^2-y^2)$
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2) (xy^2, x^2y) (x^3, y^3)$
E	+2	0	-2	0	0			

(3m)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	(h = 12) (x axis coincident with C_2' axis)		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	+1	+1	-1	+1	+1	-1			$x(x^2-3y^2)$
E_g	+2	-1	0	+2	-1	0			$y(3x^2-y^2), z^3, z(x^2+y^2)$
A_{1u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)	(xz, yz)
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	-1	+1			
E_u	+2	-1	0	-2	+1	0			$(xz^2, yz^2) [xyz, z(x^2-y^2)] [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$

(84m)

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$	(h = 16) (x axis coincident with C_2' axis)		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2	
A_2	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1			$z^3, z(x^2+y^2)$
B_1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1			$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	z		$z^3, z(x^2+y^2)$
E_1	+2	+√2	0	-√2	-2	0	0			$(xz^2, yz^2) [xyz, z(x^2-y^2)]$
E_2	+2	0	-2	0	+2	0	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E_3	+2	-√2	0	+√2	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	$[y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$

C_{4h}	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	(h = 8)	(4/m)
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	$\begin{cases} R_x+iR_y \\ R_x-iR_y \end{cases}$	(xz, yz)
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	z	$z^3, z(x^2+y^2)$
B_u	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1		xyz, $z(x^2-y^2)$
E_u	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$\begin{cases} x+iy \\ x-iy \end{cases}$	$(xz^2, yz^2)(xy^2, x^2y)(x^3, y^3)$

S_6	E	$C_3(z)$	C_2	i	S_6^5	S_6	(h = 6); $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	($\bar{3}$)
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	+1	ϵ	ϵ^*	+1	ϵ	ϵ^*	$\begin{cases} R_x+iR_y \\ R_x-iR_y \end{cases}$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
A_u	+1	+1	+1	-1	-1	-1	z	$z^3, y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2), z(x^2+y^2)$
E_u	+1	ϵ	ϵ^*	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	$\begin{cases} x+iy \\ x-iy \end{cases}$	$(xz^2, yz^2)(xyz, z(x^2-y^2))[x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$

T	E	$4C_3$	$4C_2^2$	$3C_2$	(h = 12); $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	(23)
A	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
E	+1	ϵ	ϵ^*	+1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
F	+3	0	0	-1	(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
						xyz
						$(x^3, y^3, z^3)(xy^2, x^2z, yz^2)(xz^2, x^2y, y^2z)$

T_h	E	$4C_3$	$4C_2^2$	$3C_2$	i	$4S_6^5$	$4S_6$	$3\sigma_h$	(h = 24); $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	(m3)
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
E_g	+1	ϵ	ϵ^*	+1	+1	ϵ	ϵ^*	+1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
F_g	+3	0	0	-1	+3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1		xyz
E_u	+1	ϵ	ϵ^*	+1	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	-1		
F_u	+3	0	0	-1	-3	0	0	+1	(x, y, z)	$(x^3, y^3, z^3)(xy^2, x^2z, yz^2)(xz^2, x^2y, y^2z)$

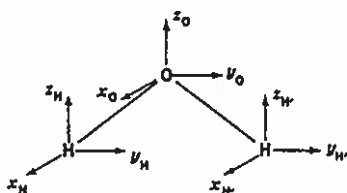
O	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	(h = 24)	(432)
A_1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	+1	+1	-1	-1	+1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
E	+2	-1	0	0	+2		xyz
F_1	+3	0	-1	+1	-1	(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)	$(x^3, y^3, z^3)[x(z^2+y^2), y(z^2+x^2), z(x^2+y^2)]$
F_2	+3	0	+1	-1	-1		(xy, xz, yz)
							$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	(h = 48)	(m3m)
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0		(xz, yz, xy)
F_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
F_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1		
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		xyz
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1		
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0		
F_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	$(x^3, y^3, z^3)[x(z^2+y^2), y(z^2+x^2), z(x^2+y^2)]$
F_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1		$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$

Molekylesvingningers repræsentation

For at analysere et molekyles svingninger må vi først skaffe os en repræsentation (= sæt af transformationsmatricer), som beskriver opførslen under symmetrioperationerne. Dette gøres på følgende måde.

Betragt f.eks. vandmolekylet (figur 16) med $3 \cdot (\text{antal atomer}) = 9$ små vektorer langs x, y og z.



Figur 16.

Transformationsmatricerne for symmetrioperationerne må være af formen:

$$\begin{pmatrix} x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_H \\ y'_H \\ z'_H \\ x'_O \\ y'_O \\ z'_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Transformation} \\ \text{matrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_H \\ y_H \\ z_H \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$$

Vi ved fra kendskab til punktgruppen, at der er 4 symmetrioperationer. Ved at analysere figur 16 kan vi nemt overbevise os om, at matricerne må være:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad G_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Disse 4 matricer kan under ét siges at repræsentere symmetrien af molekylets frihedsgrader (svingninger, translationer og rotationer). En anden form for repræsentation af frihedsgraderne er matricernes spor: Tallene 9, -1, 1 og 3.

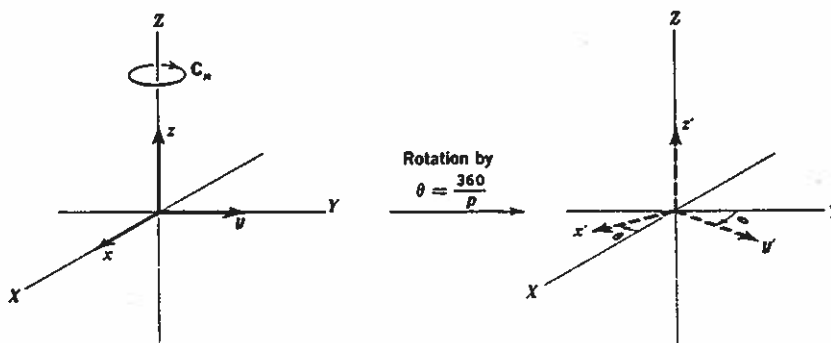
Bemærk en vigtig ting: Der er kun diagonalelementer forskellig fra nul i en matrix, hvis atomet ikke flyttes under den tilsvarende symmetrioperation.

Man kan følgelig finde sporet af en matrice ved kun at betragte de atomer, der bliver liggende under symmetrioperationen. Man behøver derfor ikke at kende alle transformationsmatricerne for at bestemme repræsentationen svarende til sporet:

Tabel 9. Bemærk: Kun karakterbidrag fra stilleliggende atomer.

1	Hvis operationen er E, får vi fra ethvert stilleliggende atom: $1+1+1 = 3$ som bidrag til sporet.
2	Hvis operationen er C_2 , får vi fra ethvert stilleliggende atom: $-1-1+1 = -1$ som bidrag til sporet.
3	Hvis operationen er en spejling fås tilsvarende et bidrag på: $-1+1+1 = 1$.
4	Operationen inversion giver pr. atom som ligger stille (i centrum): $-1-1-1 = -3$.
5	En mere kompliceret situation gælder for C_3 , hvor bidraget til sporet pr. stilleliggende atom bliver $\cos 120^\circ + \cos 120^\circ + 1 = 1 + 2 \cos 120^\circ = 0$. Se figur 17.
6	For S_n fås tilsvarende et bidrag på $-1+2\cos(360^\circ/n)$. For S_3 altså -2 .

The contributions for each unshifted atom, i.e., each atom on the axis, to the character of the $3n$ dimensional representation for the operations C_n and S_n .



$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Figur 17.

$$\chi(\text{Rotation by } \theta) = (1 + 2 \cos \theta)$$

$$\chi(\text{Rotation by } \theta \text{ and reflection through plane perpendicular to axis}) = (-1 + 2 \cos \theta)$$

Med disse overvejelser i erindring kan vi altid nedskrive en repræsentation (kaldet Γ_{total}) for molekylet i form af karaktererne (sporet) af transformationsmatricerne: se tabel 10.

Tabel 10

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	9	-1	1	3

Alt, hvad vi nu mangler i vores analyse, er at skille denne repræsentation op i punktgruppens standardiserede repræsentationer. Man kan bevise, at det altid gælder, at repræsentationen Γ_{total} kan skrives som en sum af karaktertabellens specier (rækker).

Øvelse 4: For vandmolekylet havde vi:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_{total}	9	-1	1	3

Eftervis ved hjælp af karaktertabellen at
 $\Gamma_{\text{total}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$.

Definition:

F.eks. A_1 er en "specie, d.v.s. en navn givet række i en karaktertabel.

Problemet i analysen af et molekyles svingninger er altså, hvordan Γ_{total} fordeler sig på karaktertabellens specier. Man kan finde dette i almindelighed ved hjælp af formlen:

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_{\text{alle søjler i tabellen}} n_R \cdot \chi(R) \cdot \chi_j(R)$$

a_j er antallet af gange som specien "j" forekommer. "g" er punktgruppens orden = antallet af symmetrielementer = summen af øverste række i karaktertabellen. For C_{3v} f.eks. er $g = 6$. " n_R " er antallet af symmetrielementer i klassen R (f.eks. gælder for gruppen C_{3v} at $n_{\sigma_v} = 3$ for symmetrielementet $\sigma_v = \text{vertical spejling}$). $\chi(R)$ og $\chi_j(R)$ er henholdsvis karakteren for Γ_{total} og for specien j, begge svarende til operation R. Summationen sker over alle gruppens klasser (søjler).

Ved hjælp af formlen ovenfor kan vi altså altid finde et udtryk svarende til det vi fandt for vand

$$\Gamma_{\text{total}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Vi må nu huske at fjerne translationer og rotationer. Disse kan ses i karaktertabellen (x, y, z og R_x, R_y, R_z), hvorefter vi har

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{total}} - \Gamma_{\text{translation}} - \Gamma_{\text{rotation}}$$

her altså $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$ fordi $\Gamma_{\text{translation}} = A_1 + B_1 + B_2$ og $\Gamma_{\text{rotation}} = A_2 + B_1 + B_2$

Vandmolekylets $3N-6 = 3$ normalsvingninger og deres symmetri kan altså repræsenteres ved specierne $2A_1 + B_2$. Disse tre svingninger betegnes ν_1, ν_2 og ν_3 ordnet primært oppefra i karaktertabellen (NB: I Herzbergs rækkefølge, A, B, E, F, uden hensyn til g og u samt " og '), og sekundært efter princippet om højeste frekvens først.

Øvelse 5:
 Find hvilken symmetri og betegnelse (ν nummerering) de tidligere viste svingninger i vand hver især har.

Figur 18.

-30-

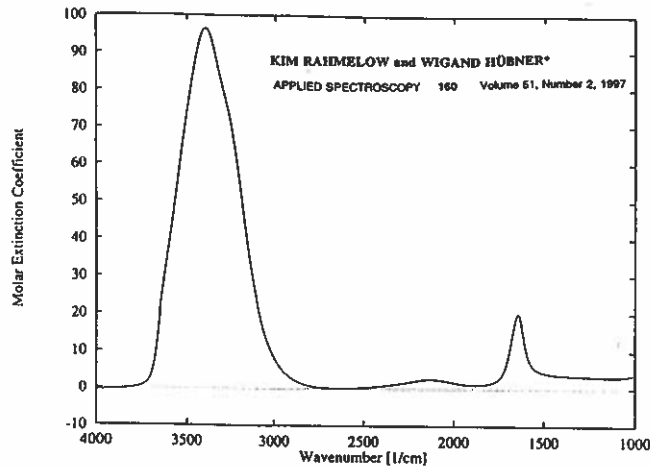
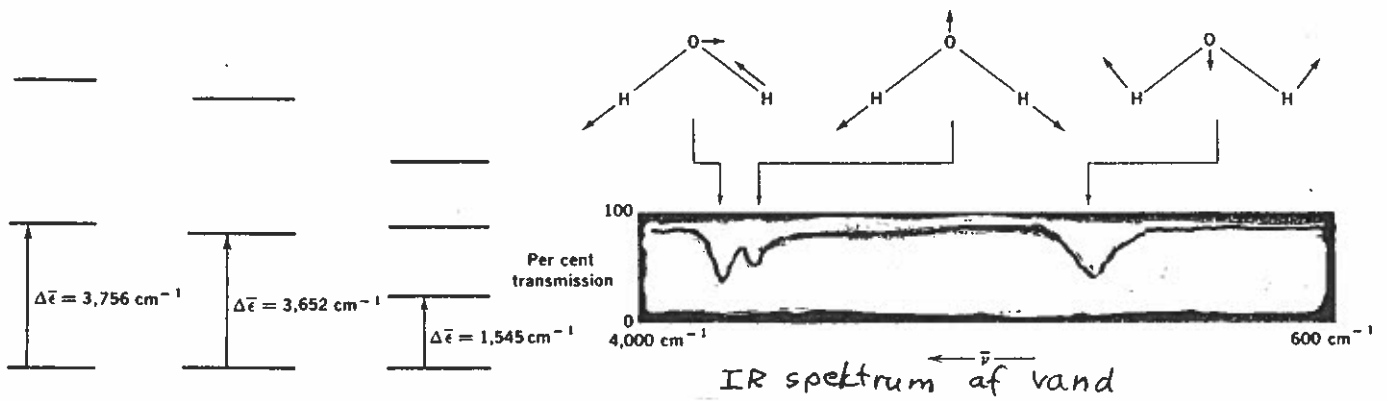
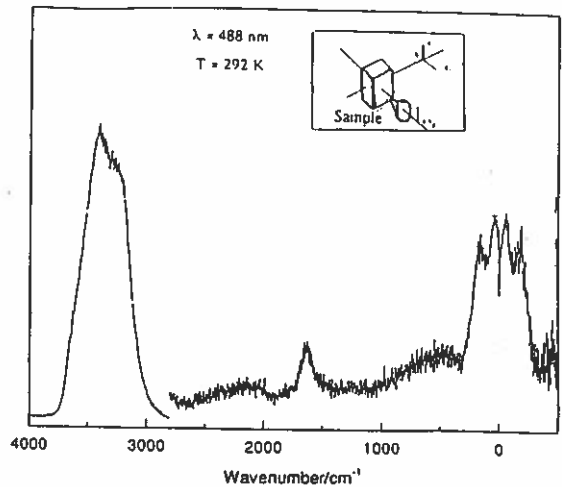


FIG. 1. Extinction of water in the infrared.



Aktivitet i spektrene.

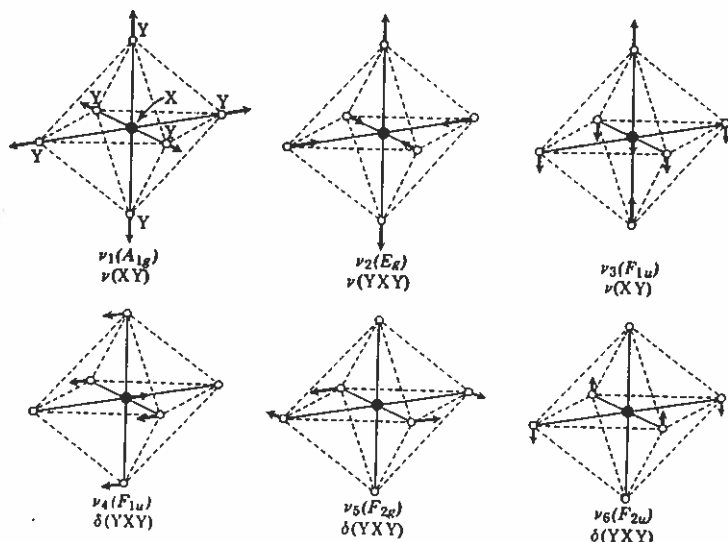
Man kan vise, at en molekylsvingning kun kan give absorption i IR, hvis den hører til i samme specie som x, y eller z. Ellers vil dipolmomentet ikke ændres under svingningen og ingen vekselvirkning være mulig med elektromagnetisk stråling.

Tilsvarende kan man vise, at en svingning kun kan give anledning til Raman-spredning, hvis den hører til i samme specie som kvadratledene x², y², z² eller blandinger heraf, såsom zy, xz eller lignende.

Eksempel: Svovlhexafluorid har O_h symmetri og Γ_{vib} er $A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$.

A_{1g} , E_g og F_{2g} er Raman aktive, men infrarød inaktive. Specien F_{1u} er infrarød aktiv, men Raman inaktiv. F_{2u} er såvel infrarød som Raman inaktiv. Nedenfor er vist svingningerne:

Fig. 19.



Mange salte indeholder $[MX_6]$ ioner, f.eks. $Rb_2[TeCl_6]$, som vi har undersøgt spektroskopisk. Spektrene vises her og indeholder som ventet 5 vibrationsbånd. Hertil kommer lavfrekvente gittersvingninger ν_T . Spektrene er så simple, fordi symmetrien er kubisk.

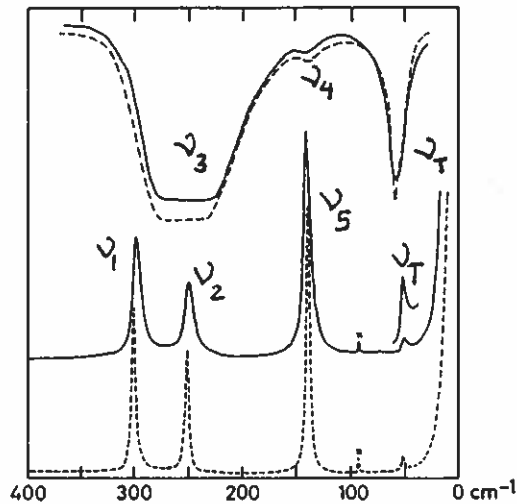
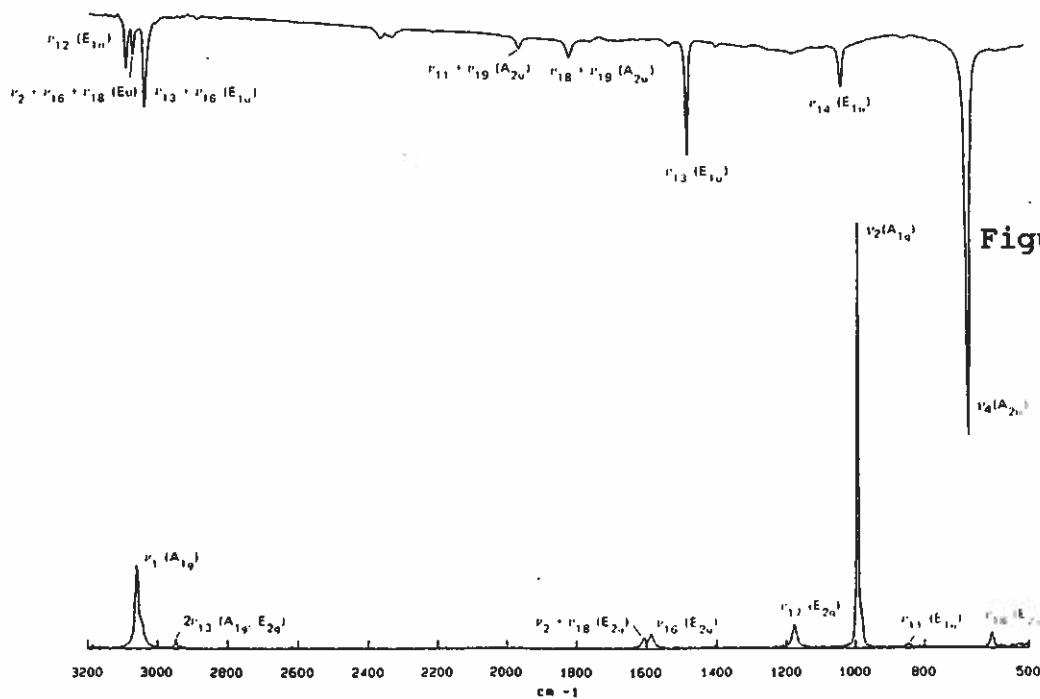


FIG. 20, $Rb_2[TeCl_6]$. Far infrared transmission spectra of powder in a pressed polyethylene disc (upper lines) and Raman scattering spectra of powder in a glass ampoule (lower lines). Solid lines: ambient temperature (~ 300 K); dashed lines: low temperature (~ 100 K). A laser plasma line marked with x occurs at 94 cm^{-1} .

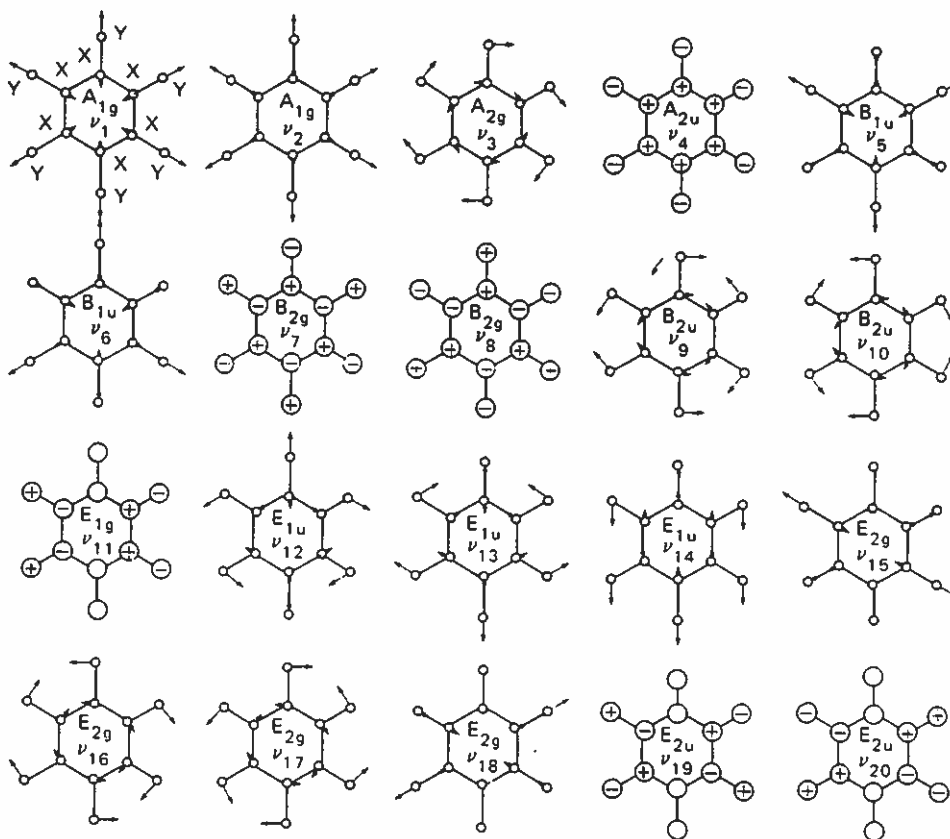
Eksemplet belyser reglen om gensidig udelukkelse: For molekyler med symmetricentrum er en overgang, der er tilladt i IR, ikke tilladt i Raman og omvendt. Men det følger ikke af regelen, at fordi f.eks. en svingning er forbudt i IR, at den skulle være tilladt i Raman. I molekyler uden symmetricentrum kan "alt" ske!

Opgave: Nedenfor er vist spektre for benzen, C_6H_6 . Hvorfor kan man straks se at molekylet er centrosymmetrisk?



Figur 21.

Fig. 2 22 — The infrared and Raman spectra of benzene. The bands are labelled with the corresponding mode number and irreducible representation. The ν_{11} band in the Raman spectrum is very weak and does not appear unless higher laser powers are used.



The fundamental vibrational modes of benzene.

NUMBER OF INFRARED AND RAMAN ACTIVE STRETCHING VIBRATIONS FOR MX_nY_m TYPE MOLECULES

Compound	Structure	Point group	Infrared or Raman	MX Stretching	MY Stretching
MX ₆	octahedral	O _h	IR R	F _{1u} A _{1g} , E _g , F _{2g}	
MX ₅ Y	octahedral	C _{4v}	IR R	2A ₁ , E 2A ₁ , B ₁ , E	A ₁
<i>trans</i> -MX ₄ Y ₂	octahedral	D _{4h}	IR R	E _u A _{1g} , B _{1g}	A _{1g} A _{2u}
<i>cis</i> -MX ₄ Y ₂	octahedral	C _{2v}	IR R	2A ₁ , B ₁ , B ₂ 2A ₁ , B ₁ , B ₂	A ₁ , B ₁ A ₁ , B ₁
<i>mer</i> -MX ₃ Y ₃	octahedral	C _{2v}	IR R	2A ₁ , B ₂ 2A ₁ , B ₂	2A ₁ , B ₁ 2A ₁ , B ₁
<i>fac</i> -MX ₃ Y ₃	octahedral	C _{3v}	IR R	A ₁ , E A ₁ , E	A ₁ , E A ₁ , E
MX ₅	trigonal-bipyramidal	D _{3h}	IR R	A ₂ , E' 2A ₁ , E'	
MX ₅	tetragonal-pyramidal	C _{4v}	IR R	2A ₁ , E 2A ₁ , B ₁ , E	
MX ₄	tetrahedral	T _d	IR R	F ₂ A ₁ , F ₂	
MX ₃ Y	tetrahedral	C _{3v}	IR R	A ₁ , E A ₁ , E	A ₁
MX ₂ Y ₂	tetrahedral	C _{2v}	IR R	A ₁ , B ₁ A ₁ , B ₁	A ₁ , B ₂ A ₁ , B ₂
Polymeric MX ₂ Y ₂ ^a	octahedral	C _i	IR R	A ₁ , B ₁ 2A _u	A _u A _g
MX ₄	square-planar	D _{4h}	IR R	2A _g E _u	
MX ₃ Y	planar	C _{2v}	IR R	A _{1g} , B _{1g} 2A ₁ , B ₁	A ₁
<i>trans</i> -MX ₂ Y ₂	planar	C _{2h}	IR R	2A ₁ , B ₁ B _u	A ₁ B _u
<i>cis</i> -MX ₂ Y ₂	planar	C _{2v}	IR R	A _g A ₁ , B ₂	A _g A ₁ , B ₂
MX ₃	pyramidal	C _{3v}	IR R	A ₁ , B ₂ A ₁ , E	A ₁ , B ₂ A ₁ , B ₂
MX ₃	planar	D _{3h}	IR R	A ₁ , E E'	
			R	A ₁ , E'	

^a Bridging through X atoms.

Table Vibrations of Inorganic Ions

Element	Formula	Ion	Point group	Vibrations, IR-absorption	Ref.
Aluminum	AlH_4^-	tetrahydroaluminate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 1790, $\nu_2(e)$ 799, $\nu_3(f_2)$ 1740, $\nu_4(f_2)$ 764	(1)
	AlO_2^-	aluminate		800-920 m bd, 620-670 wk, 515-560 wk, 450-480 wk, 370-380 wk	
Antimony	SbO_3^-	antimonate (V)		~700, ~635, ~560, ~490	(21)
Arsenic	$As_2O_3^{4-}$	pyroarsenate	D_{3d}	900-920, ~850, ~450, ~300	(22)
	AsO_4^{3-}	orthoarsenate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 813, $\nu_2(e)$ 342, $\nu_3(f_2)$ 813, $\nu_4(f_2)$ 402	
				770-850 stg (OM or SMAX)	
	AsO_2^-	metaarsenite		450-860 (M with no apparent correlations)	
	AsO_3^{3-}	orthoarsenite		700-840 stg	
Boron	$As_2O_4^{4-}$	pyroarsenate		750-880 stg (M), ~540 m, ~400 stg	
	$HAsO_4^{2-}$	orthoarsenate dibasic		~840 stg, 720-740 m, ~400	
		boride		60-100 bd	
	$B_2O_7^{2-}$	tetraborate		1340-1480 stg (SMAX), 1100-1150 wk-bd (OD), 1000-1050 wk-bd (OD), 900-950 w, ~825 wk, 520-545 wk, 500-505 wk, 450-470 wk	
	BF_4^-	tetrafluoroborate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 769, $\nu_2(e)$ 353, $\nu_3(f_2)$ 984(B ¹), $\nu_4(f_2)$ 524(B ¹), 529(B ¹) (2N)	
bromide	BrO_3^-	bromate	C_{3v}	$\nu_1(a_1)$ 806, $\nu_2(a_1)$ 421, $\nu_3(e)$ 836, $\nu_4(e)$ 356	(39)
Carbon	CN^-	cyanide		$\nu_{C\equiv N}$ (2080-2239) 2130-2230 stg (SD)	(2)
	$Fe(CN)_6^{3-}$	ferricyanide	O_h	$\nu_6(f_{1u})$ 2105, $\nu_7(f_{1u})$ 511 w, 1460 vw, $\nu_8(f_{1u})$ 387 st.	(3)
	$Fe(CN)_6^{4-}$	nitroferricyanide	C_{4v}	IR a_1 2173, 2163, 1945, 653, 468, 408 a_2 - b_1 2157, b_2 - e2145, 663, 424, 417, 321 Raman a_1 2174, 2162, 1947, 656, 493, 472, 408, 123 b_1 2157, 410 e2144, 422, 415, 164, 100	(4)
	$Fe(CN)_6^{4-}$	ferrocyanide	O_h	ν_6 () 2021 and 2033, $\nu_7(f_{1u})$ 585s, $\nu_8(f_{1u})$ 414m	(3)
	OCN^-	cyanate	$C_{\infty v}$	$\nu_1(\Sigma^+)$ 1292.6 and $2\nu_2(\Sigma^+)$ 1205.5 in Fermi Resonance, $\nu_2(e)$ 629.4, $\nu_3(\Sigma^-)$ 2169.6 2180-2250 stg, 590-630 m	(5)
	SCN^-	thiocyanate	$C_{\infty v}$	$\nu_1(\Sigma^+)$ 743, $\nu_2(e)$ 470, $\nu_3(\Sigma^-)$ 2066 (ν_2 often splits in the solid) 2040-2160 stg, 420-490 (OD)	(6)
	CN_2^{2-}	cyanamide	D_{3h}	$\nu_1(\Sigma_g^+)$ 860, $\nu_2(\Sigma_u^-)$ 210, $\nu_3(\Sigma_g^+)$ 930	(7)
	CO_3^{2-}	carbonate	D_{3h}	$\nu_1(a_1')$ 1087, $\nu_2(a_2')$ 874, $\nu_3(e')$ 1432, $\nu_4(e')$ 706	(8)
				1320-1530 stg (OD), 1040-1100 wk (OD), 800-890 wk-m, 670-745 (owk or WD)	
		CS_3^{2-}	thiocarbonate	D_{3h}	IR $\nu_1(a_1')$ 488-520, $\nu_2(a_2')$ 325, $\nu_3(e)$ 920, $\nu_4(e')$ 475-520 Raman 516, 510, 420, 325 IR 931 stg, ~910 stg, ~518 wk
	HCO_3^-	bicarbonate		2000-3300 bd (SMAX), 1840-1930 wk bd, 1600-1700 stg (SMAX), 940-1000 m bd, 830-840 m, 690-710 m, 640-670 wk	
	ClO_2^-	chlorite	C_{2v}	$\nu_1(a_1)$ 790, $\nu_2(a_1)$ 400, $\nu_3(b_1)$ 840	(36)
	ClO_3^-	chlorate	C_{3v}	$\nu_1(a_1)$ 910, $\nu_2(a_1)$ 617, $\nu_3(e)$ 960, $\nu_4(e)$ 493	(37)
	ClO_4^-	perchlorate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 935, $\nu_2(e)$ 460, $\nu_3(f_2)$ 1050-1170, $\nu_4(f_2)$ 630	(38)
Chromium	$Cr_2O_7^{2-}$	dichromate	C_{2v}	(a_1, a_2, b_1, b_2) 924-966, (a_1) 900-910, (b_1) 880-892, (b_1) 760-780, (a_1) 550-570, (a_1, a_2, b_1, b_2) 365, (a_1) 220 880-990 stg (m, often 1 or 2 wk, sp bands MHO-920), 720-840 stg, (555-580 o wk sp), 340-380 wk	(26)
	CrO_4^{2-}	chromate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 847, $\nu_2(e)$ 348, $\nu_3(f_2)$ 884, $\nu_4(f_2)$ 368 850-930 stg (OM or SMAX 800-980)	(18)
Cobalt	$Cr_2O_4^{2-}$	chromite		~620-720 stg, 515-550 m stg	
	CoO_2^-	cobaltite (III)		~660 m, ~570 stg	
	$CuCl_4^{2-}$	tetrachlorocuprate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 270-300, $\nu_3(e)$ 130-150, $\nu_3(f_2)$ 290-300, $\nu_4(f_2)$ 110-130	(32)
	GeF_6^{3-}	hexafluorogermanate	O_h	IR $\nu_2(f_{1u})$ 600, $\nu_4(f_{1u})$ $\nu_1(A_{1g})$ 627, $\nu_2(E_g)$ 454, $\nu_6(f_{2g})$ 318 Raman	(30)
Halogen	HF_2^-	hydrogen fluoride		2) 2050-2122 m bd, ~1800 stg bd, 1205-1235 m stg	
	BF_4^-	tetrafluoroborate		1000-1100 (MAX near 1050) stg bd, (owk 760-780), 510-560 wk sp (70 or 80)	
	AlF_6^{3-}	hexafluoroaluminate		550-650 stg, 380-410 sp	
	GaF_6^{3-}	hexafluorogallate		~475 m	
	SiF_6^{2-}	hexafluorosilicate		700-760 stg, 460-530 wk-m (o M)	
	GeF_6^{2-}	hexafluorogermanate		500-620 stg, 320-380 m-stg (OD)	
	SnF_6^{2-}	hexafluorostannate		450-490, 340-450	
	SbF_6^-	hexafluoroantimonate		540-610 stg, 200-280 (1 or more)	
	PF_6^-	hexafluorophosphate		820-860 stg, 550-565 m, sp	
	AsF_6^-	hexafluoroarsenate		~695 stg, 390 m	
	SbF_6^-	hexafluoroantimonate		650-670 stg, 280-300	
	TiF_6^{2-}	hexafluorotitanate		540-600 stg, 200-350 (two or more)	
	FeF_6^{3-}	hexafluoroferrate		460-510 stg, 280-300 m	
	ZrF_6^{2-}	hexafluorozirconate		450-500 stg, ~300	
	ZrF_6^{2-}	hexafluorozirconate		440-500 stg, 270-320 m	
	$SnCl_6^{2-}$	hexachlorostannate		300-325 stg	
	$FeCl_6^{3-}$	hexachloroferrate		440-460 m, 340-380 m, 250-300 stg, 170-195 m	

Element	Formula	Ion	Point Group	Vibrations	IR-absorption	Ref.†
	$\text{CuCl}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	tetrachlorocuprate		530-370 wk-m (H_2O ?), 310-320 m, 255-275 wk, 100-110 wk, 95-100 wk, 58-65 wk		
	MoCl_6^{3-}	hexachloromolybdate		~305 stg		
	PdCl_4^{2-}	tetrachloropalladate		300-350 stg (M), 160-220 m-stg		
	PdCl_6^{2-}	hexachloropalladate		~360 stg		
	PtCl_4^{2-}	tetrachloroplatinate		315-325 stg, 190-220 m-stg, 110-130 m		
	ClO_2^-	chlorite		800-850 stg (D)		
	ClO_3^-	chlorate		900-1050 stg (D or M), 610-630 m sp, 475-525 m sp (OD)		
	ClO_4^-	perchlorate		1050-1150 stg (O SMAX), 600-660 wk-m (OU)		
	BrO_3^-	bromate		740-850 stg (OD or SMAX), 390-450 wk-m, sp (OU), 350-380 m sp		
	IO_3^-	iodate	C_{3v}	$\nu_1(a_1)$ 779, $\nu_2(a_1)$ 390, $\nu_3(e)$ 826, $\nu_4(e)$ 330		(40)
	IO_3^-	iodate		690-830 stg (O SMAX or M), 300-420 (OD or M)		
	IO_4^-	periodate		830-860 stg, 310-330 m, 260-270 wk-m		
	IO_4^-	periodate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 791, $\nu_2(e)$ 256, $\nu_3(f_2)$ 853, $\nu_4(f_2)$ 325		(18)
Iron	$\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$	ferrate		550-610 stg, 400-450 m		
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	ferricyanide		-2140 and -395		
	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$	nitroferricyanide		2130-2170 wk-m(m), ~1929 stg		
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	ferrocyanide		2020-2130 stg (SM), 580-610 wk, 410-500 wk		
Manganese	MnO_4^{2-}	manganate		ν_3 ~840		(41)
	MnO_3^{2-}	manganite		~635 m, ~550 stg, bd		
	MnO_4^{2-}	manganate		800-900 stg (M)		
	MnO_4^-	permanganate		870-950 stg (O M or SMAX), (O wk 830-840), 370-400 wk (M)		
	MnO_4^-	permanganate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 840, $\nu_2(e)$ 340-350, $\nu_3(f_2)$ ~900, $\nu_4(f_2)$ ~1187		(42)
Molybdenum	MoO_4^{2-}	molybdate	T_d	$\nu_1(a_1)$ 940, $\nu_2(e)$ 220, $\nu_3(f_2)$ 895, $\nu_4(f_2)$ 365		(18)
				750-835 stg (OH or SMAX 740-970), (370-450 wk sp), 308-350 wk, (268-315 wk)		
Nitrogen	N_3^-	azide	$\text{D}_{\infty h}$	$\nu_1(\Sigma_g^+)$ 1344, $\nu_2(\pi_u)$ 645, $\nu_3(\Sigma_g^+)$ 2041		(12)
	NO_2^-	nitrite	D_{2v}	$\nu_1(a_1)$ 1320-1365, $\nu_2(a_1)$ 807-818, $\nu_3(b_1)$ 1221-1251		(13)
	NO_3^-	nitrate	D_{3h}	$\nu_1(a_1')$ 1018-1050, $\nu_2(a_2')$ 807-850, $\nu_3(e')$ 1310-1405, $\nu_4(e'')$ 697-716		(14)
Oxygen	OH^-	hydroxide		3750-2000 stg (sp, M, or bd)		
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	hexahydroxostannate		3000-3400 stg bd, 2200-2300 wk bd, 950-1150 stg, 650-800 m bd, 500-550 stg, 250-300 stg		
	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	hexahydroantimonate		~3200 stg bd, ~1340 wk, 1075-1150 wk bd, ~720 and ~580, stg, ~450, 300-350 bd		
	BiOX	bismuth oxyhalide (Cl, Br, and I)		480-530 wk, 240-375 stg bd, 70-150 m bd (bands decrease in frequency in the series Cl to I)		
	UO_2X_2	uranyl halide (F and Cl)		850-1020 stg (M, SMAX), 380-470 bd, 250		
Phosphorus	H_2PO_2^-	hypophosphite	C_{2v}			(15)
	HPO_3^{2-}	orthophosphite	C_{3v}	crystal $\nu_1(a_1)$ 2410, $\nu_2(a_1)$ 977, $\nu_3(a_1)$ 591, $\nu_4(e)$ 1110 and 1083, $\nu_5(e)$ 1021 and 1006, $\nu_6(e)$ 498 and 471 soln. $\nu_1(a_1)$ 2315, $\nu_2(a_1)$ 979, $\nu_3(a_1)$ 567, $\nu_4(e)$ 1085, $\nu_5(e)$ 1027, $\nu_6(e)$ 465		(15)
	H_2PO_4^-	orthophosphate monobasic	S_4	ν_{PO_4} (4b, 4e) 540 and 450		(16)
	PO_4^{3-}	orthophosphate	T_d	Raman $\nu_1(a_1)$ 935, $\nu_2(e)$ 420, $\nu_3(f_2)$ 1080, $\nu_4(f_2)$ 550		(18)
	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pyrophosphate	D_{3h}	(a_1') 1212, 909, 477, (a_2') 1165, 940, 553 (e'') 999, 573, 432, (e') 1124, 707, 615, 201		(19)
				Divalent salts have lesser symmetry		
	PO_3S^{3-}	phosphorothioate	C_{3v}	$\nu_1(a_1)$ 960, $\nu_2(a_1)$ 611, $\nu_3(a_1)$ 480, $\nu_4(e)$ 1038, $\nu_5(e)$ 515, $\nu_6(e)$ 367		(20)
	HPO_4^{2-}	orthophosphate dibasic	C_{3v}	$\nu_1(a_1)$ 2900, $\nu_2(a_1)$ 988, $\nu_3(a_1)$ 862, $\nu_4(a_1)$ 537, $\nu_5(e)$ 1230, $\nu_6(e)$ 1076, $\nu_7(e)$ 537, $\nu_8(e)$ 394		(17)
	H_2PO_2^-	hypophosphite		2300-2400 m-stg (SMAX 2200-2430), 1950-1975 (owk), 1140-1220 stg (OD), 1075-1102 wk sp (OD), 1035-1065 wk sp (OD), 800-825 m-stg, 440-510 wk-m		
	HPO_3^{2-}	orthophosphite		2340-2400 m stg, 1070-1120 stg, 1005-1020 wk sp, 970-1000 m, 570-600 wk m, 450-500 wk (D)		
	PO_3^-	metaphosphate		1200-1350 stg, 1040-1150 m-stg, 650-800 wk-stg (M), 450-600 w-m (M)		
	H_2PO_4^-	orthophosphate (mono-basic)		~2700 wk bd, ~2400 wk bd, ~1700 bd, ~1250 bd, ~1100 bd, ~900 bd, 530-560, ~450		
	HPO_4^{2-}	orthophosphate (dibasic)		2750-2900 wk bd, 2150-2500 wk bd, 1600-1900 wk bd, 1200-1410 w-m, 1040-1150 stg (OU), 950-1110 wk-m, 830-920 wk-m, 530-570 m (OM), 390-430 wk (OM)		
	PO_4^{3-}	orthophosphate		940-1120 stg (OM), 540-650 m (OU) (AlPO_4 is an exception, see 240)		
	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pyrophosphate		1100-1220 stg (OM), 960-1060 wk-m (OU and O sp), 850-980 m, 705-770 w-m, 545-580 m stg (M 500-600)		
	PO_3S^{3-}	phosphorothioate		~1050, ~945, ~500		
	PO_2F^{2-}	phosphorofluoridate		1010-1060 stg, 1000-1020 m sp, 900-950 wk bd, 700-770 m, 525-540 m stg		
	PO_2F_2^-	phosphorodifluoridate		~1315 stg, ~1150 stg, ~800 stg, ~500 stg		
	PF_6^-	hexafluorophosphate	O_h	IR $\nu_3(f_{1u})$ 830, $\nu_4(f_{1u})$ 550 Raman $\nu_1(A_{1g})$ 735, $\nu_2(E_g)$ 563, $\nu_3(f_{2g})$ 462, [$\nu_4(f_{2u})$ 317 from combination tone]		(29)
	PdCl_4^{2-}	tetrachloropalladate	D_{4h}	(a_{2u}) 170, (e_u) 334 (Lattice 120, 111 and 95)		(33)
	PdCl_6^{2-}	hexachloropalladate	O_h	Raman $\nu_1(A_{1g})$ 317, $\nu_2(E_g)$ 292, $\nu_3(f_{2g})$ 164		(34)
	PtCl_4^{2-}	tetrachloroplatinate	D_{4h}	Raman $\nu_1(A_{1g})$ 335, $\nu_2(B_{1g})$ 164, $\nu_4(B_{2g})$ 304		(35)

Element	Formula	ion	IR	Characteristic absorption† + Vibrations
Selenium	SeO ₃ ²⁻	selenite	C _{3v}	$\nu_1(a_1)$ 807, $\nu_2(a_1)$ 432, $\nu_3(e)$ 737, $\nu_4(e)$ 374 (25)
	SeO ₄ ²⁻	selenate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 833, $\nu_2(e)$ 335, $\nu_3(f_2)$ 875, $\nu_4(f_2)$ 432 (18)
	SeO ₃ ²⁻	selenite		700-770 stg (SMAX 700-850), 430-540 m wk (OD), 360-410 (OD)
Silicon	SiO ₄ ⁴⁻	orthosilicate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 800, $\nu_2(e)$ 500, $\nu_3(f_2)$ 1050, $\nu_4(f_2)$ 625 (11) 860-1175 stg (SMAX), 470-540 stg
	SiF ₆ ²⁻	hexafluorosilicate	O _h	IR $\nu_2(f_{1u})$ 720, $\nu_4(f_{1u})$ 470 Raman $\nu_1(A_{1g})$ 656, $\nu_3(E_g)$ 510, $\nu_5(f_{2g})$ 402, [$\nu_6(f_{2u})$ 260 from Combination tone] (29)
Sulfur	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfate	C _{3v}	$\nu_1(a_1)$ 995, $\nu_2(a_1)$ 669, $\nu_3(a_1)$ 446, $\nu_4(e)$ 1123, $\nu_5(e)$ 541, $\nu_6(e)$ 335 (23)
	SO ₃ ²⁻	sulfite	C _{3v}	$\nu_1(a_1)$ 1010, $\nu_2(a_1)$ 633, $\nu_3(e)$ 961, $\nu_4(e)$ 496 (24)
	SO ₄ ²⁻	sulfate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 983, $\nu_2(e)$ 450, $\nu_3(f_2)$ 1105, $\nu_4(f_2)$ 983 (18)
	HSO ₄ ⁻	hydrogen sulfate (bisulfate)		3400-2000 bd (MAX near 2900; SMAX 2200-2600), 850-900, 605-620, 565-585, 450-480
	S ₂ O ₅ ²⁻	thiosulfate		1080-1150 stg (M or SMAX), 990-1010 stg, 640-690 m-s, 540-570 wk (o m)
	S ₂ O ₆ ²⁻	pyrosulfite		~1175 stg, 1040-1090 m, 970-990 stg, 650-660 m, 560-570 m, 510-540 m, 440-450 m
	SO ₃ ²⁻	sulfite		990-1090 stg (OM or SMAX), 615-660 m (o SMAX), 470-525 m (OD)
	S ₂ O ₄ ²⁻	dithionate		~1240 stg, ~995 m-stg, ~570 m-stg, ~520 m
	S ₂ O ₅ ²⁻	pyrosulfate		~1325 wk, ~1100 stg, ~920 m, ~700 wk, ~550 m
	SO ₄ ²⁻	sulfate		1040-1210 stg (OM or SMAX), (960-1030, often 1 or 2 wk sp bands), 570-680 m (OD or M)
	S ₂ O ₈ ²⁻	peroxydisulfate		1260-1310 stg, 1050-1070 m sp, 690-740 m, 580-600 wk m sp, ~560 m
SO ₃ F ⁻	fluorosulfonate		1260-1300 stg, 1070-1080 m sp, ~740 m, ~580 m, ~480 wk	
Tin	SnO ₃ ²⁻	stannate		600-700 stg bd, 300-450
	SnCl ₆ ²⁻	hexachlorostannate	O _h	Raman $\nu_1(A_{1g})$ 311, $\nu_2(E_g)$ 229, $\nu_3(F_{2g})$ 158 (31)
	SnF ₆ ²⁻	hexafluorostannate	D _{3d}	$\nu_1(A_{1g})$ 572, $\nu_2(a_{2u} \text{ or } e_u)$ 555, $\nu_3(E_g)$ 460, $\nu_4(a_{2u} \text{ or } e_u)$ 256, $\nu_5(A_{2g} \text{ or } E_g)$ 247 (30)
Titanium	TiO ₃ ²⁻	titanate		500-700 stg bd, 360-450, 200-400 bd (SMAX)
	TiO ₃ ²⁻	titanate	O _h	$\nu_1(f_{1u})$ ~540 bd, $\nu_2(f_{1u})$ ~400 bd (11)
	TiF ₆ ²⁻	hexafluorotitanate	D _{3d}	$\nu_1(A_{1g})$ 608-613, $\nu_5(A_{2g} \text{ or } E_g)$ 275-281 (30)
Tungsten	WO ₄ ²⁻	tungstate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 928, $\nu_2(e)$ 320, $\nu_3(f_2)$ 833, $\nu_4(f_2)$ 405 (18)
	WS ₄ ²⁻	tetrathiotungstate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 487, $\nu_2(e)$ 179, $\nu_3(f_2)$ 440-465, ν_4 (27)
	WO ₄ ²⁻	tungstate		(920-970 o-wk sh), 750-900 stg (OM), 270-500 wk (OM with higher intensity band 300-400)
	WS ₄ ²⁻	tetrathiotungstate		465
	PW ₁₂ O ₄₂ ³⁻	phosphotungstate		1080 n-stg, 975 m-stg, 890-922 m, 810-820 stg, 590-600 wk sp, ~390 wk, ~340 wk, 260-270 wk
Uranium	U ₂ O ₇ ²⁻	uranate		880-900 stg, 470-480 m-stg, 270-280 wk
Vanadium	VO ₃ ²⁻	orthovanadate	T _d	$\nu_1(a_1)$ 870, $\nu_2(e)$ 345, $\nu_3(f_2)$ 825, $\nu_4(f_2)$ 480 (22)
	VO ₄ ³⁻	orthovanadate oxides		700-900 stg (o SMAX) Strong bands usually in region below 1300 cm ⁻¹ ; as a rule of thumb, frequencies decrease progressing down thru each group in the periodic table of the elements.
Zirconium	ZrO ₃ ²⁻	zirconate		700-770 (owk), 500-600 stg, 300-500 stg (SMAX), 230-240 wk
	ZrF ₆ ²⁻	hexafluorozirconate	D _{3d}	$\nu_1(A_{1g})$ 576-581, $\nu_3(a_{2u} \text{ or } e_u)$ 500, $\nu_4(a_{2u} \text{ or } e_u)$ 230, $\nu_5(A_{2g} \text{ or } E_g)$ (30)

†(o = often); (owk) = often weak, but not always detected; (D) = doublet
 wk = weak, m = medium, stg = strong, bd = broad, sp = sharp, (SD) = sometimes doublet, (OD) = often doublet, (M) = multiple,
 (SH) = sometimes multiple, (SMAX) = with submaxima.
 *Band at ~721 results from Nujol.



Photo courtesy of Prof. Foil A. Miller and Dr. George B. Kauffman. Author of "Profile of a Scientist (Sir Chandrasekhara Venkata Raman)"
 Today's Chemist, 2(1), 26, 27 (Feb., 1989)

† Key to references:

1. L. A. Woodward and H. L. Roberts, *Trans. Faraday Soc.* 52, 1458 (1956).
2. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 73. Wiley, New York, 1963.
3. I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* 18, 101 (1962).
4. R. K. Khanna, C. W. Brown, and L. H. Jones, *Inorg. Chem.* 8, 2195 (1969).
- 4a. O. Zakhariyeva, Th. Woike, and S. Hauesuehl, *Spectrochim. Acta* 51A, 447 (1995).
5. A. G. Maki and J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* 31, 772 (1959).
6. L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* 25, 1069 (1956).
7. A. Tramer, *C. R. Acad. Sci.* 249, 2755 (1959).
8. S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 9, 224 (1939).
9. A. Mueller and M. Stockburger, *Z. Naturforsch. B* 20, 1242 (1965); A. Mueller and B. Krebs, *Spectrochim. Acta* 22, 1535 (1966); B. Krebs, A. Mueller, and G. Gattow, *Z. Naturforsch. B* 20, 1017 (1965); B. Krebs and A. Mueller, *Z. Naturforsch. A* 20, 1664 (1965).
10. D. Fortum and J. O. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 201 (1956).
11. J. T. Last, *Phys. Rev.* 105, 1740 (1957); A. F. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 22, 1456 (1958).
12. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 77. Wiley, New York, 1963.
13. R. E. Weston and T. F. Brodsky, *J. Chem. Phys.* 27, 683 (1957).
14. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 92. Wiley, New York, 1963.
15. M. Tsuboi, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1351 (1957).
16. J. A. A. Ketelaar, *Acta Cryst.* 7, 691 (1954); H. Ratajczak and Z. Mielke, *J. Mol. Struct.* 1, 397 (1967-1968).
17. E. E. Berry and C. B. Baddiel, *Spectrochim. Acta, Part A* 23, 2089 (1967).
18. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 107. Wiley, New York, 1963.
19. A. Hazel and S. D. Ross, *Spectrochim. Acta, Part A* 23, 1583 (1967); 24, 131 (1968).
20. E. Sieger and K. Martin, *Z. Anorg. All. Chem.* 308, 330 (1960).
21. R. Hubin and P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A* 23, 1815 (1967); W. Bues, K. Buhler, and P. Kuhnle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 325, 8 (1963).
22. H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 275, 225 (1954).
23. H. Gerding and K. Lriks, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 69, 659 (1950); H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 277, 225 (1957).
24. J. C. Evans and J. H. Bernstein, *Can. J. Chem.* 33, 1270 (1955); A. Simon and K. Waldmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 204, 235 (1955).
25. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 92. Wiley, New York, 1963.
26. H. Stammerich, D. Bassi, O. Sala, and H. Siebert, *Spectrochim. Acta* 13, 192 (1958).
27. A. Muller and B. Krebs, *Spectrochim. Acta, Part A* 23, 2809 (1967).
28. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 106. Wiley, New York, 1963.
29. H. F. Shurvell, *Can. Spectrosc.* 12, 156 (1967).
30. P. A. W. Dean and D. F. Evans, *J. Chem. Soc., A*, p. 698 (1967).
31. L. A. Woodward and L. E. Anderson, *J. Chem. Soc., London* p. 1284 (1957).
32. J. S. Avery, C. D. Burbridge, and D. M. L. Goodgame, *Spectrochim. Acta, Part A* 24, 1721 (1968).
33. J. Hirajima and T. Shimmanouchi, *Spectrochim. Acta* 22, 1483 (1966).
34. L. A. Woodward and J. A. Creighton, *Spectrochim. Acta* 17, 594 (1961).
35. H. Stammerich and F. Forneris, *Spectrochim. Acta* 16, 363 (1960).
36. J. P. Mathieu, *C. R. Acad. Sci.* 234, 2272 (1952).
37. J. L. Hollenberg and D. A. Duws, *Spectrochim. Acta* 16, 1155 (1960).
38. H. Coim, *J. Chem. Soc., London* p. 4282 (1952).
39. M. Rolla, *Gazz. Chim. Ital.* 69, 779 (1939); C. Rocchiccioli, *C. R. Acad. Sci.* 249, 236 (1959).
40. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," p. 87. Wiley, New York, 1963.
41. C. Rocchiccioli, *C. R. Acad. Sci.* 256, 1707 (1963).
42. P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta, Part A* 24, 125 (1967).

Raman-spektroskopiske målinger.

Man kan måle Raman spektre af alle slags stoffer, gasser, væsker, glasser, vandige opløsninger, krystaller, polymere, etc. Ramanspektrene opnås normalt med filtreret lineært polariseret grønt lys af bølglængden 514,5nm med en effekt på ca. ½ W fra en Ar⁺ ion laser (andre bølglængder kan opnås, Fig. 22a og b). Opstillingen er vist på Fig. 22 d. Det ~90° spredte lys samles af en linse, passerer en polarisationsødelægger (scrambler) og sendes til en JEOL JRS-400D dobbeltmonokromator forsynet med holografiske gitre. Afhængig af gitrenes drejning fjernes her alt lys bortset fra "en eneste bølglængde", som ender på detektoren. Signalet opfanges med en forbedret S-20 fotonmultiplikator ved ca. 10°C (Peltier-køling), forstærkes og filtreres for støj i et foton-tæller system. Spektrene (intensitet som funktion af bølgetallet) udskrives dels på XY-skriver og dels gemmes på diskette til videre databehandling på PC. Den spektrale opløsningsevne er ofte 4-6 cm⁻¹, og den absolutte nøjagtighed ca. ± 2 cm⁻¹.

Det er af største vigtighed, at det spredte Raman-lys fokuseres præcist på indgangsspalten og har den rigtige retning, så det kan passere hele vejen frem til detektoren. For at lette fokuseringen kan både Raman-prøven og Raman-fokuseringslinsen ved hjælp af skruer justeres i alle tre retninger (XYZ-ophæng).

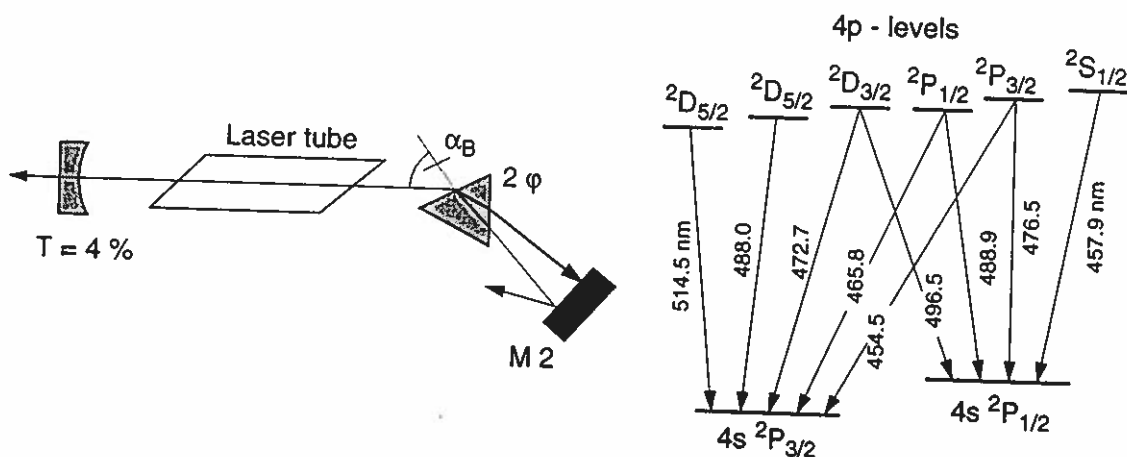


Fig. 22a. Argon ion laser skematisk

Fig. 22b Energiniveauer i Ar⁺ og mulige laserfrekvenser.

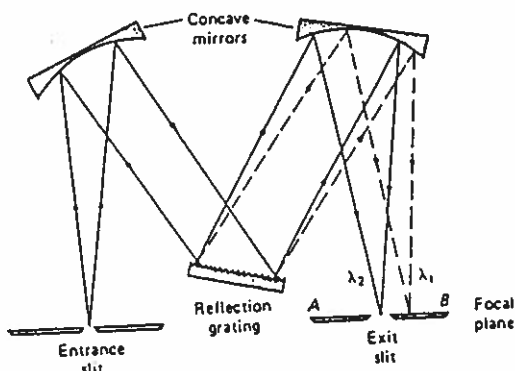


Fig. 22c. Princippet i en Czerny-Turner gitter monokrometer.

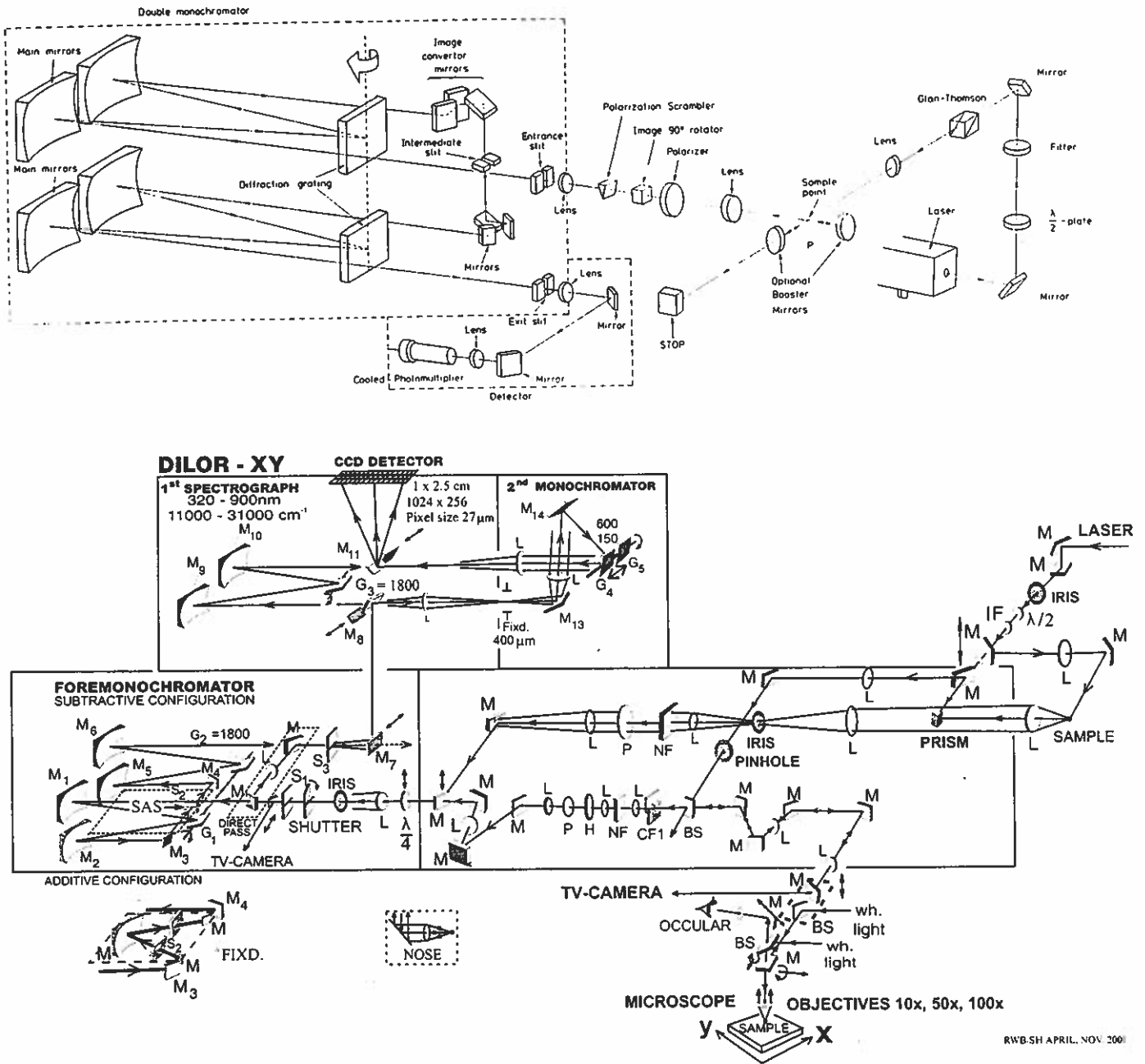


Fig.22d. Det optiske system i JEOL JRS-400D og DILOR XY spektrometrene. Det gamle apparat (øverst) er klassisk og baseret på skandering af spektret henover spalten og måling i én kanal (photomultiplikatordetektoren) lidt efter lidt. Det nye CCD multikanal spektrometer (nederst) måler hele spektret (eller en del heraf) på en gang og er yderst følsomt.

Raman-undersøgelser på hygroskopiske stoffer foretages ofte i forseglede kuvetter fyldt med kemikalier i handskeboks, og tilmeltet under vacuum.

En Raman-ovn, som vist i fig. 23, kan bestå af en lang ovnkerne af aluminiumbrønde (10% Al - 90% Cu). Gennem kernen er boret et aksialt hul med en diameter på 22 mm, hvori celleholderen er anbragt. I hver ende af ovnblokken er anbragt et stålør, der er presset i udboingen, og hvortil den ydre vandkølede messingkappe er fastgjort. Celleholderen hviler på en tandstang, således at det ved at dreje et tandhjul er muligt at forskyde positionen af kuvetten.

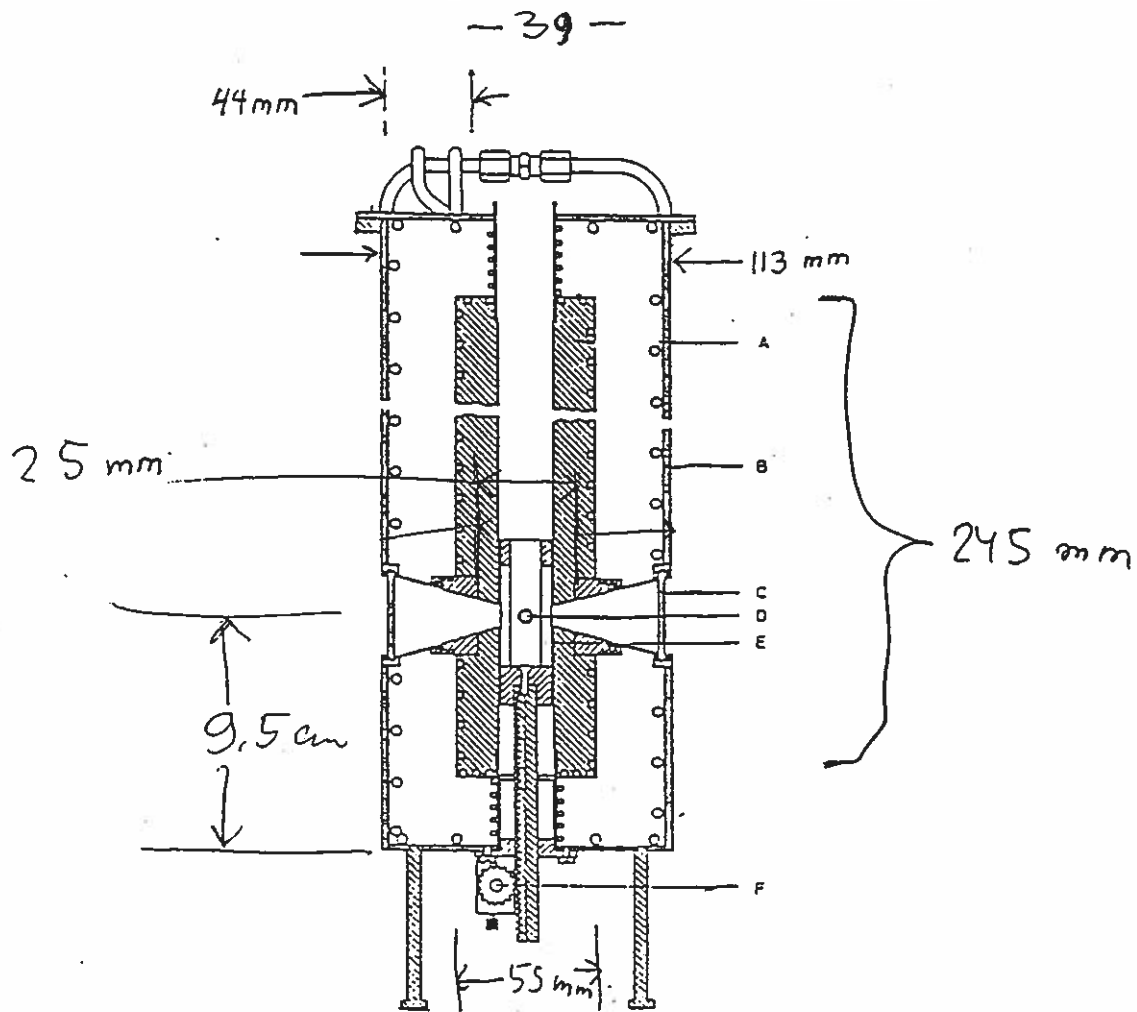


Fig. 23. Raman-ovn til 700°C.

A. Ovnkerne af aluminiumbrønze. B. Vandkølet messingkappe. C. Kvartsvindue for spredt lys. D. Kvartsvindue for laserstråle. E. Kuvetteholder. F. Tandhjul til højdejustering af kuvetteholder.

Laserstrålen rammer kuvetten gemmen to diamentralt placerede 4 mm udboringer i ovnkernen, der er dækket af kvartsruder. Spredt lys forlader ovnen via udboringer vinkelret herpå. Disse udboringer er kegleformede (8 mm i diameter ved den indre overflade) og er dækket af kvartsruder. Ovnkernen, de fri ender af de rustfri stålrør samt en horisontalt placeret cylinder omkring de store vinduesåbninger er opvarmet af varmetråd (Termocoax), og temperaturen reguleres indenfor $\pm 0.1^\circ$ ved hjælp af to chromel-alumel termoelementer af en Euroterm PID regulator. Termoelementernes spænding korrigeres automatisk for koldt loddested. De ekstra varmevindinger omkring vinduerne tjener til at formindske varmetabet her. Temperaturgradienten i ovnen er udmålt til $\pm 2^\circ\text{C}$, og temperaturen af smelten i målekuvetten anslås at være defineret indenfor $\pm 1^\circ\text{C}$.

Af hver prøve optages normalt to spektre, hvor spredte Raman-lys med en polarisator analyseres, dels med E . feltvektor parallelt dels vinkelret på laserlysets feltvektor (svarende til VV og VH. Af de to spektre kan man for et hvert observeret bånd bestemme depolarisationsforholdet ρ_p der som tidligere omtalt giver oplysning om symmetrien af den pågældende svingning (kun totalsymmetriske svingninger kan have $\rho_p < 3/4$).

Intensiteten i Raman-spektret vil være proportionalt med fjerde potens af frekvensen (ν_0). Man får altså meget stærkere spektre med grønt lys end med rødt lys, forudsat samme indsendte effekt. Endvidere vil detektorens virkningsgrad være meget bedre for grønt end rødt lys. Blåt lys vil være endnu bedre, men giver ofte fluorescens-

problemer. Urenheder eller prøven selv kan have stationære elektrontilstande som tillader "opbevaring" af lyset og senere en genudsendelse, som helt overdøver Raman signalet. Farvede stoffer, som jo har lavt liggende elektronniveauer, kan derfor ofte være vanskelige at undersøge ved Raman-spektroskopi. Nedenfor er vist en tabel over egnede lasere til brug for Raman.

Lasers in common use for dispersive Raman spectroscopy

Wavelength, nm	Type	Typical average power, mW	Cost, \$K	Comment
200-400	Nd: YAG	10-500	> 100	pulsed or quasi-CW
244, 257	Ar ⁺	200	90-120	CW
406, 647, 752	Kr ⁺	100-1000	25-60	CW
457, 488, 514.5	Ar ⁺	100-2000	25-60	CW
532	doubled Nd: YAG	50-500	15-30	CW and pulsed
632.8	He-Ne	5-50	1-15	CW
690-900	diode	5-500	3-25	CW
690-1000	Ti: sapphire	500-2000	50-75 ^a	CW

^a with Ar⁺ pump laser.

Typiske lærerige eksempler på Raman-spektre:

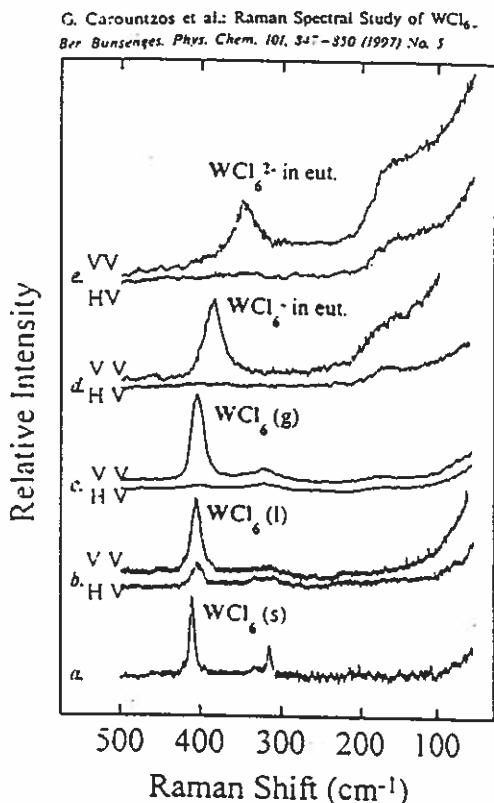


Fig. 1
Raman spectra of: a) Crystalline WCl_6 (ν_1 : 410 cm^{-1} , ν_2 : 317 cm^{-1} , ν_3 : vw), b) liquid WCl_6 at 300°C (ν_1 : 405 cm^{-1} , ν_2 : (314) cm^{-1} , ν_3 : vw), c) WCl_6 gas at 300°C (ν_1 : 404 cm^{-1} , ν_2 : 322 cm^{-1} , ν_3 : (180) cm^{-1}), d) LiCl:KCl(eut)- WCl_6 upper phase at 450°C (~0.3 mol% WCl_6) (ν_1 : 335 cm^{-1} , ν_2 : vw, ν_3 : 168 cm^{-1}), e) LiCl/KCl(eut)- K_2WCl_6 upper phase at 500°C (saturated with K_2WCl_6) (ν_1 : 345 cm^{-1} , ν_2 : vw, ν_3 : 158 cm^{-1})

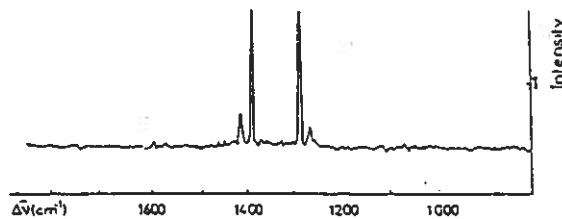


Fig. 6. — Raman spectrum of CO_2 ($P = 1$ atm) excited by the 514.5 nm line of an Ar^+ laser (1 W). The integration time is 50 s. (*Rev. Phys.-Appl.* 19, 1984, 415)

A. G. Souza-Filho *et al.*, TRICLINIC AND MONOCLINIC PHASES IN WO_3 CERAMICS *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, 31, 451

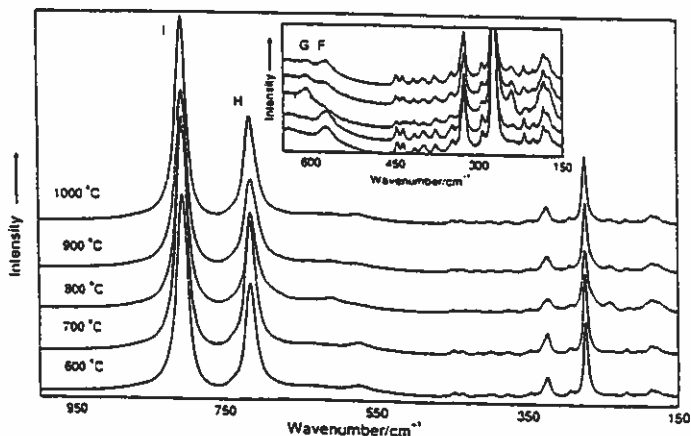


Figure 2. High wavenumber Raman spectra of WO_3 ceramics sintered at 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, and 1000°C. The peaks G, H, and I are located at the wavenumbers 574 cm^{-1} , 605 cm^{-1} , 718 cm^{-1} and 808 cm^{-1} , respectively. The inset shows the spectral region where the low intensity modes are present.

Kalibrering af spektres bølgetals skala.

RWB:ms\undervis\K2115a.doc

Da almindelige Raman spektrofotometre indeholder mekaniske tandhjulsdrev med "slub", vil der kunne opstå fejl i de målte bølgetal. Disse fejl kan være både "absolutte" og "relative". De "absolutte" fejl har deres oprindelse i enten et unøjagtigt nul-punkt for spektrofotometerdrevet eller temperaturdrift i cosecant-drevet i apparatet. De "relative" fejl i frekvenserne skyldes en ikke-linearitet i det mekaniske spindeldrev. For at opnå troværdige måleresultater vil det altså være nødvendigt at foretage en kalibrering af bølgetallet.

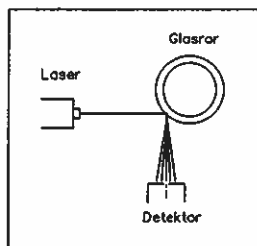
Til kalibrering af bølgetal (frekvenser) i Ramanspektroskopi, må man måle noget hvor man kender det sande resultat. Ofte benyttes en af følgende 2 metoder:

1. De grundlæggende Ar⁺-ion plasmalinier måles; man benytter direkte refleksion af ufiltreret laserlys fra et spejl eller et tomt glasrør (se figur nedenfor).
2. De grundlæggende linier fra en Neon-hulkatode lampe (en lille "glimlampe" indeholdene Ne ved lavt tryk).

Til kalibrering kan vi her benytte den første metode. Selve kalibreringen foregår ved at sammenholde de målte frekvenser af Ar⁺-ion plasma-linierne med de "sande" fra litteraturen. Et typisk Ramanspektrum af et tomt rør er vist i figuren. Tabellen viser de sande Ar-ion plasmalinier samt måleresultater svarende til figuren.

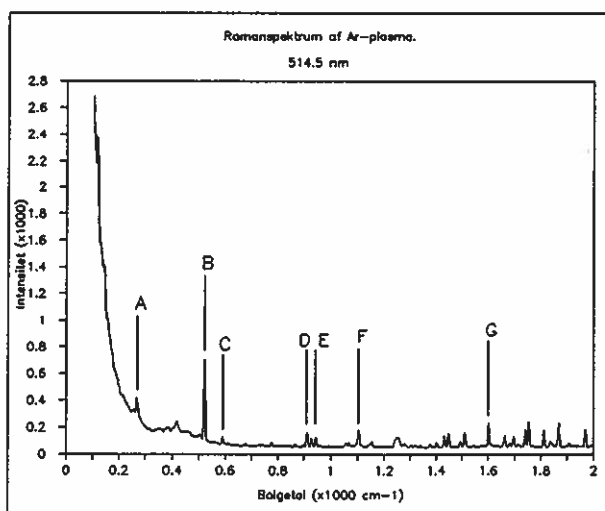
Det benyttede laserlys, med bølgelængden 514,5 nm, svarer til bølgetallet 19436 cm⁻¹ (i vacuum). Apparatet viser dog bølgetallet i luft.

$$\text{Bølgetal: } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{514.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} = 19436 \text{ cm}^{-1}.$$



tube_ar.cgm

Kalibrerings-opstilling



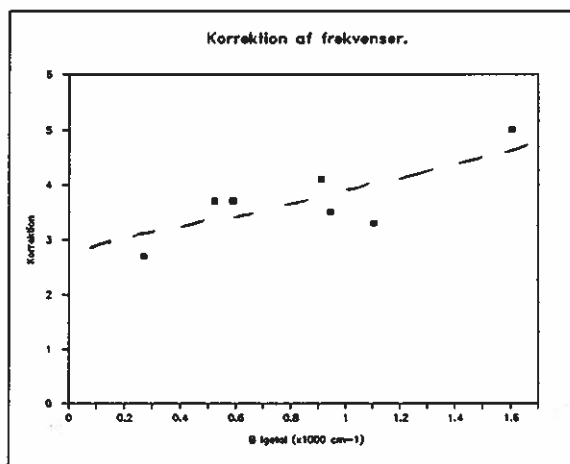
ar_plasm.cgm

Ramanspektrum af tomt rør med Ar-plasmalinier.

Type		Bølgelængde	Ramanshift	Ramanshift
			Ifgl. Craig	vore
Ar ⁺	A	521.6816 nm	266.3 cm ⁻¹	269 cm ⁻¹
Ar ⁺	B	528.6895 nm	520.3 cm ⁻¹	524 cm ⁻¹
Ar ⁺	C	530.5690 nm	587.3 cm ⁻¹	591 cm ⁻¹
Ar ⁺	D	539.7522 nm	907.9 cm ⁻¹	912 cm ⁻¹
Ar ⁺	E	540.7348 nm	941.5 cm ⁻¹	945 cm ⁻¹
Ar ⁺	F	545.4307 nm	1100.7 cm ⁻¹	1104 cm ⁻¹
Ar ⁺	G	560.6734 nm	1599.0 cm ⁻¹	1604 cm ⁻¹

Ar⁺-ion plasma linier til frekvens-kalibrering (flere findes i manual).

Korrektionen beregnes af: $v_{sand} = v_{mål} + korrr.$ Korrektionsdiagrammet er gengivet nedenfor.



raman_ko.cgm

Korrektionsdiagram.

Vi kan se, at frekvenserne for de målte Ramanspektre i dette tilfælde bør korrigeres med ca. + 4 cm⁻¹.

Rayleigh-wing Intensitetskorrektion (Efter Murray Brooker).

Ramanspektroskopiske målinger og fortolkninger af Raman spektre i det lavfrekvente område (0-200 cm⁻¹) er forbundet med vanskeligheder på grund af den kraftige Rayleigh-linie (laserlinien). I det følgende angives en nyttig metode til Rayleigh-wing korrektion, baseret på bl. a. Murray Brooker et al.'s arbejder. Korrektionen gør, at Raman bånd i området 0-200 cm⁻¹ bliver synlige.

Fra teorien om spontan Rayleigh/Raman spredning kan den direkte målte Ramanintensitet udtrykkes ved formlen

$$I(\omega) = C (\omega_0 - \omega_i)^4 \omega_i^{-1} B^{-1} S_i$$

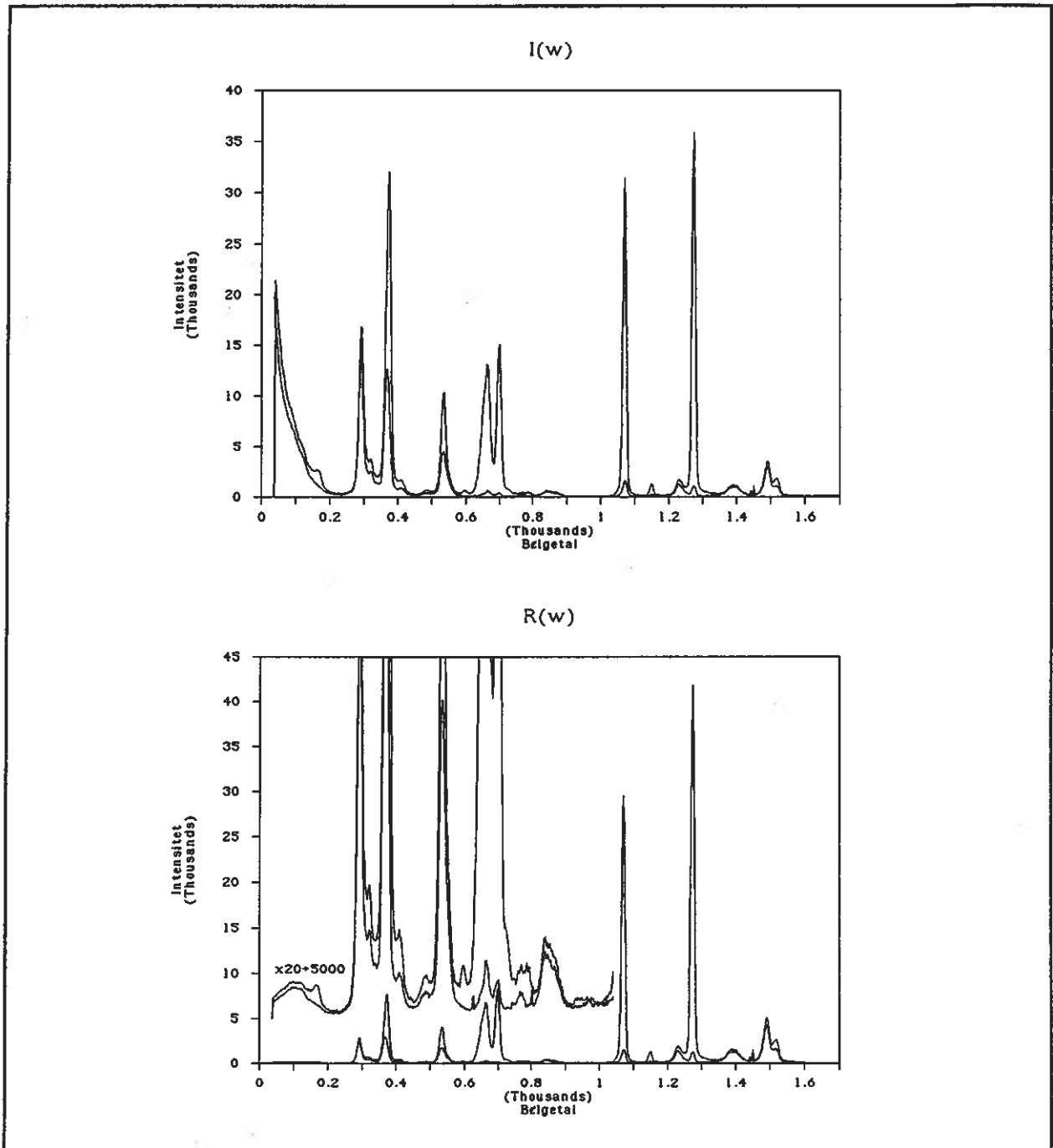
hvor C er en konstant afhængig af apparat, spaltebredde, opsamlings-rumvinkel, absorptionsforhold osv. ω_0 er her det absolutte bølgetal i cm⁻¹ for laser excitationlinien, og ω_i er bølgetal-forskellen for det spredte lys (Raman-forskydning i cm⁻¹, $\Delta\omega$ altså den sædvanlige Raman-"frekvens"), B er den såkaldte temperaturfaktor givet ved Boltzmann fordelingen $B = 1 - \exp(-h\nu_c / kT)$, hvor $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Js (Plancks konstant), $c = 2.998 \cdot 10^{10}$ cm·s⁻¹ (lyshastigheden i vacuum), $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹ (Boltzmanns konstant). Endelig er S_i den molekylære Raman effekt, hvor i angiver et sted i spektret (en frekvens).

Et vigtigt træk ved udtrykket for den direkte målte intensitet $I(\omega)$ er temperatur- og frekvensafhængigheden. For at undgå denne effekt i sammenligninger, kan man udregne et reduceret/normeret/korrigeret spektrum - kaldet $R(\omega)$ - og betjene sig af det i stedet for det direkte målte spektrum $I(\omega)$:

$$R(\omega) = I(\omega) (\omega_0 - \omega_i)^{-4} \omega_i B$$

Fordelen herved er, at $R(\omega)$ giver den korrigerede Raman sprednings intensitet på en måde, som er direkte proportional med den indre molare Raman spredningsaktivitet S_i .

Nedenfor er vist et direkte målt $I(\omega)$ Raman-spektrum og et $R(\omega)$ -normeret Raman-spektrum for et eksempel.



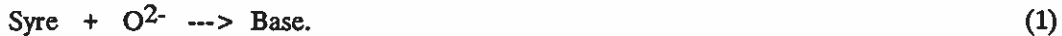
fig_72u.pic & fig72dp.pic

Ukorrigerede $I(\omega)$ og normerede $R(\omega)$ Ramanspektre af flydende SO_3 ved stuetemperatur.

Man kan meget tydeligt på det normerede spektrum se et bredt depolariseret bånd ved ca. 140 cm^{-1} . Båndet skyldes rotation af SO_3 molekylerne.

Eksempler på symmetrianalyser i systemer med relation til $K_2S_2O_7$.

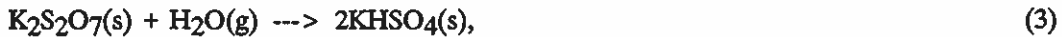
Vi vil her kigge lidt på molekyler med relation til pyrosulfat/sulfat-smelter. Som bekendt er en Lux-Flood syre defineret som en oxid-ion acceptor, og en base er defineret som en oxid-ion donor, reaktion:



Pyrosulfationen $S_2O_7^{2-}$ er således en Lux-Flood syre og SO_4^{2-} -ionen er dens korresponderende base, reaktion:



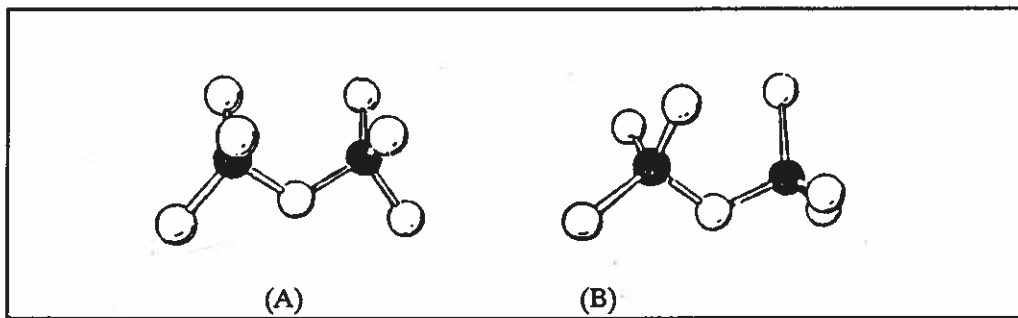
Smeltepunktet for $K_2S_2O_7$ varierer i litteraturen fra 213-440°C. Dette skyldes at $K_2S_2O_7$ er meget hygroskopisk og optager H_2O efter reaktionen:



som giver anledning til en betragtelig frysepunktssænkning. Smeltepunktet for ren $KHSO_4$ er 211.7°C. Ved temperaturer højere end 500°C frigøres SO_3 ved dekomponeringen:



der ligesom ved reaktionen mellem $K_2S_2O_7$ og H_2O kan give anledning til udefinerbare blandinger. Strukturen af $S_2O_7^{2-}$ i smeltet tilstand afviger en smule fra den struktur med C_{2v} -symmetri, der er bestemt ud fra Röntgen-undersøgelse og ved vibrationsspektroskopi af fast $K_2S_2O_7$ ved stuetemperatur.



Struktur af $S_2O_7^{2-}$ -ionen. (A) C_{2v} symmetri. (B) C_2 symmetri.

I smeltet tilstand deformeres strukturen til C_2 -symmetri, enten på grund af elektrostatisk frastødning af terminale SO_3 -grupper eller på grund af dannelse af ionpar af C_2 -symmetri med kationerne i smelten. Autodissociationen af $K_2S_2O_7$, reaktion 4, har ved 698 °C ligevægtskonstanten

$$K_p = \frac{\alpha_{SO_3} \cdot P_{SO_3}}{\alpha_{S_2O_7^{2-}}} = 0.179 \quad (5)$$

Værdien er bestemt ved at etablere et kendt partialtryk af SO_3 over K_2SO_4 - $K_2S_2O_7$ smelterne, og derefter ved termogravimetrisk metode at bestemme sulfatindholdet i smelterne. En mere præcis bestemmelse af K_p i temperaturintervallet 680-700°C kan gives ved $\log K_p = -\frac{8770}{T} + 7.63$. Heraf fås $K_p = 0.0398$ ved 698°C.

Beregning af symmetri-specier.

I det følgende gennemføres en systematisk analyse af svingningerne for SO_2 og SO_3 , sådan som de manifesterer sig i IR og Ramanspektre. Senere behandles også SO_4^{2-} -ionen og $S_2O_7^{2-}$ -ionen.

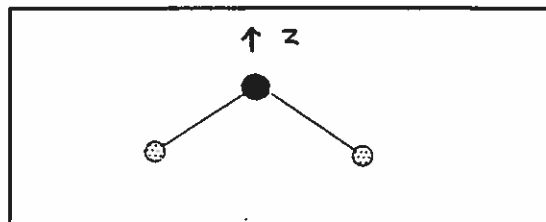
SO_2 og SO_3 SYMMETRISPECIER.

I det følgende gives en systematisk analyse af svingningerne for molekylerne SO_2 og SO_3 (monomer og trimer) samt for ionerne SO_3^{2-} og $S_3O_{10}^{2-}$, sådan som de manifesterer sig i IR- og Raman-spektre. De observerede svingninger og tilordningen vises.

SO_2 -molekylet.

SO_2 -molekylet er et vinklet molekyle med bindingsvinklen $\alpha(O-S-O) = 119^\circ$ og bindingslængden $R(S-O) = 1.43 \text{ \AA}$, se figuren.

SO₂ molekylet indeholder en C₂-akse og to σ_v planer. Molekylet tilhører ifølge punktgruppenøglen punktgruppen C_{2v}.



Karaktertabelen for C_{2v}:

C _{2v}	E	C ₂ (Z)	σ _v (XZ)	σ _v (YZ)	
A ₁	1	1	1	1	$\left. \begin{array}{l} z \\ R_z \\ x, R_y \\ y, R_x \end{array} \right\} \begin{array}{l} x^2, y^2, z^2 \\ xy \\ xz \\ yz \end{array}$
A ₂	1	1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	-1	
B ₂	1	-1	-1	1	
Stille*	3	1	1	3	
Faktor	3	-1	1	1	
Γ _{total}	9	-1	1	3	

* Antal atomer i molekylet som ligger stille ved symmetrioperationen.

Vi kan nu vise, hvordan Γ_{total} fordeler sig på karaktertabellens specier ved hjælp af formelen:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum n_R \cdot \chi(R) \cdot \chi_i(R)$$

hvor a_i er antal gange specien "i" forekommer, g er gruppens orden, n_R er antallet af ens symmetrielementer R, χ(R) og χ_i(R) er henholdsvis karakteren for Γ_{total} og for specien "i". Summen tages over alle gruppens klasser.

Beregning af fordeling af specier:

$$a(A_1) = \frac{1}{4} [(1 \cdot 9 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 3 \cdot 1)] = 3$$

$$a(A_2) = \frac{1}{4} [(1 \cdot 9 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 3 \cdot \{-1\})] = 1$$

$$a(B_1) = \frac{1}{4} [(1 \cdot 9 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 3 \cdot \{-1\})] = 2$$

$$a(B_2) = \frac{1}{4} [(1 \cdot 9 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 1 \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 3 \cdot 1)] = 3$$

Antal vibrationsfrekvenser er givet ved:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{total} - \Gamma_{translation} - \Gamma_{rotation}$$

Ved at fjerne antallet af translationer og rotationer fra Γ_{total} kan antallet af vibrationer bestemmes:

$$\Gamma_{total} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

$$\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$$

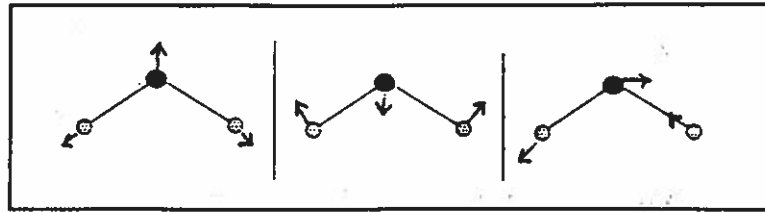
SO₂ molekylets 3N-6=3 normalsvingninger og deres symmetri er givet ved specierne 2A₁ og B₂, hvor både A₁ og B₂ er IR- og Raman-aktive.

Ramanspektret af flydende SO₂ ved stuetemperatur, viser, at SO₂ molekylet har ét polariseret bånd ved 1141 cm⁻¹ og to depolariserede bånd ved 1335 og 525 cm⁻¹. Tilordningen af svingningerne er vist i tabellen og i figuren.

v	Klasse	Type	cm ⁻¹	I	Aktivitet
v ₁	A ₁	Sym.stræk	1141*	100	IR,R
v ₂	A ₁	Deform.bøj	525	2	IR,R
v ₃	B ₂	Asym.stræk	1335	3	IR,R

*Ved 1138 cm⁻¹ tegn på båndet fra ³⁴SO₂

Tilordning af fundamentalsvingninger for SO₂ molekylet.

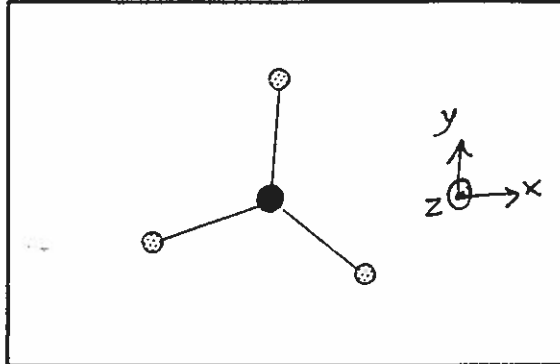


Normalsvingninger for SO₂ molekylet.

SO₃-molekylet (monomer).

SO₃-molekylet er plant med bindingsvinkel $\alpha(\text{O-S-O}) = 120^\circ$ og bindingslængden $R(\text{S-O}) = 1.42 \text{ \AA}$, se figuren.

Plant SO₃-molekylet.



Det plane SO₃-molekylet indeholder 2 C₃-akser, 3 C₂-akser, ét σ_h -plan og tre σ_v -planer. Molekylet tilhører dermed punktgruppen D_{3h}. Karaktertabellen for D_{3h} er:

D _{3h}	E	2C ₃ (Z)	3C ₂ '	σ_h (XY)	2S ₃	3 σ_v	service info
A ₁ '	1	1	1	1	1	1	R _Z x ² + y ² , z ²
A ₂ '	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y) (x ² -y ² , xy)
A ₁ ''	1	1	1	-1	-1	-1	z (R _X , R _Y) (xz, yz)
A ₂ ''	1	1	-1	-1	-1	1	
E''	2	-1	0	-2	1	0	
Stille	4	1	2	4	1	2	
Faktor	3	0	-1	1	-2	1	
Γ_{total}	12	0	-2	4	-2	2	

Beregning af fordeling af specier:

$$a(A_1') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-2) \cdot 1 + 1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot (-2) \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1] = 1$$

$$a(A_2') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-2) \cdot (-1) + 1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot (-2) \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1)] = 1$$

$$a(E') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot (-2) \cdot 0 + 1 \cdot 4 \cdot 2 + 2 \cdot (-2) \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 0] = 3$$

$$a(A_1'') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-2) \cdot 1 + 1 \cdot 4 \cdot (-1) + 2 \cdot (-2) \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$a(A_2'') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-2) \cdot (-2) + 1 \cdot 4 \cdot (-1) + 2 \cdot (-2) \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1] = 2$$

$$a(E'') = \frac{1}{12} [1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot (-2) \cdot 0 + 1 \cdot 4 \cdot (-2) + 2 \cdot (-2) \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 0] = 1$$

Antal vibrationsfrekvenser er givet ved:

$$\Gamma_{\text{total}} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = E' + A_2''$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2' + E''$$

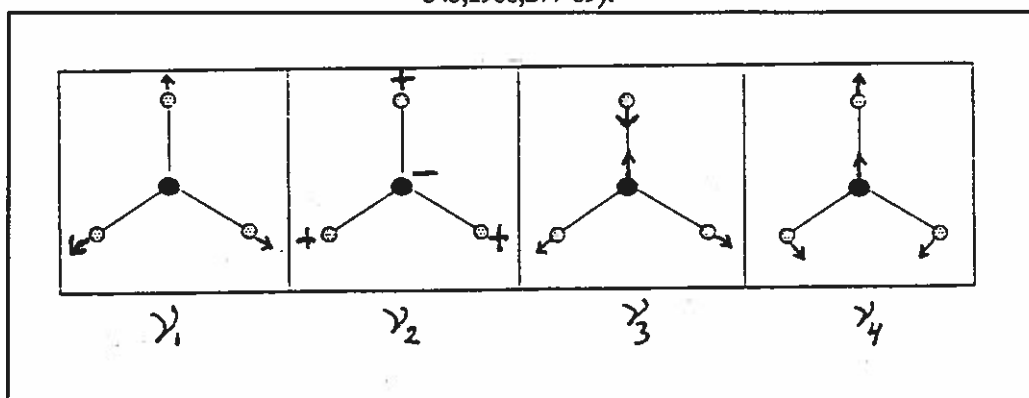
$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + 2E' + A_2''$$

SO₃-molekylets (monomer) $3N-6=6$ normalsvingninger og symmetri er givet ved specierne A_1' , $2E'$ og A_2'' , hvor A_1' er Raman-, men ikke IR-aktiv, E' er Raman- og IR-aktiv og A_2'' er IR-, men ikke Raman-aktiv. Figuren næste side viser Ramanspektre af flydende SO₃ i temperatur-området 25°C til 225°C. Det ses af spektrene når flydende SO₃ opvarmes at antallet af observerede Raman-bånd falder fra 17 ved 25°C til 3 ved 225°C.

Ramanspektret af SO₃ ved 225°C viser ét polariseret bånd beliggende ved 1072 cm⁻¹ og to depolariserede bånd ved 1391 og 536 cm⁻¹. Ifølge beregningerne af symmetrispecier for monomer SO₃ skal vi netop forvente 3 bånd ($\Gamma_{\text{vib}} = A_1' \text{ og } 2E'$), hvorfor vi med rimelighed kan slutte, at det er monomer SO₃, som er tilstede i gasfasen ved 225°C. Antallet af svingninger samt beliggenheden af disse er i god overensstemmelse med data i litteraturen. Tilordningen af svingningerne for monomer SO₃ er vist i tabellen og illustreret i figuren.

ν	Symmetri	Beskrivelse	cm ⁻¹ (vore)	cm ⁻¹ litt.*	int.	Aktivitet
ν_1	A_1'	Symmetrisk strækning	1072	1070	100	R
ν_2	A_2''	asymmetrisk strækning	-	-	-	Inaktiv
ν_3	E'	asymmetrisk strækning	1391	1391	3	IR,R
ν_4	E'	bøjning	536	533	4	IR,R

Tilordning af fundamentalsvingninger for monomer SO₃. (*K.Stopperka, Z.Anorg.Allgem.Chem. 345,1966,277-89).

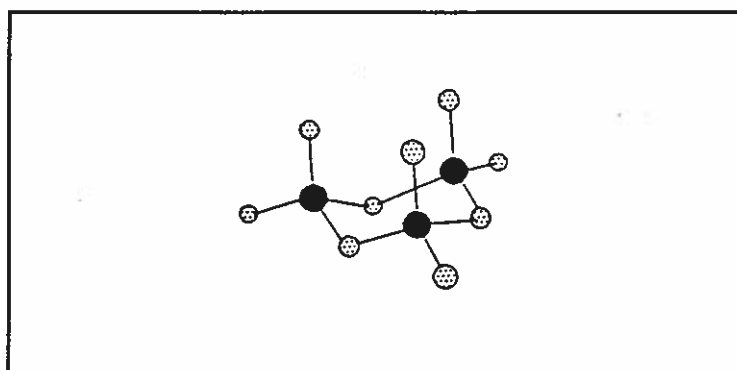


Normalsvingninger for plant SO₃ molekyle.

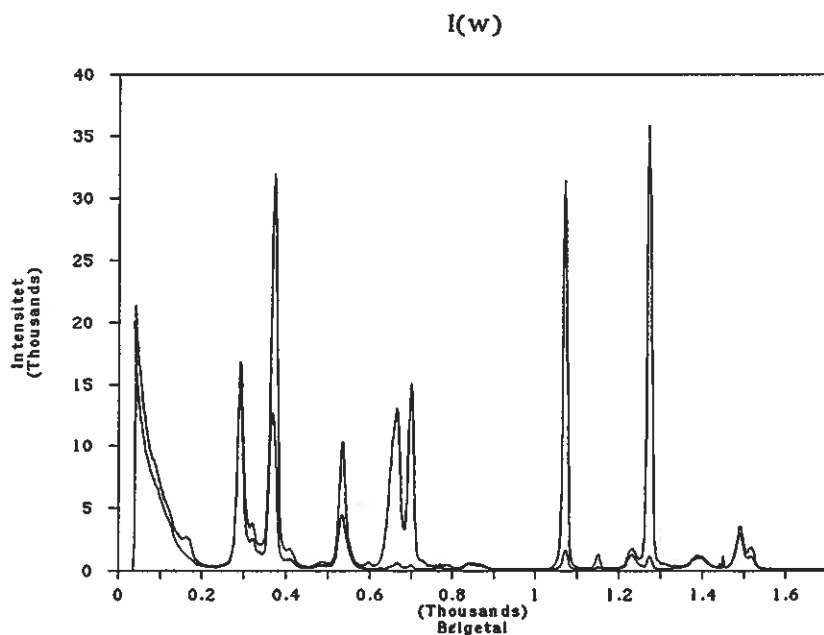
S₃O₉-molekylet.

Trimerforbindelsen, S₃O₉, består af tre (S-O) bindinger, der tilsammen danner en ring, hvor hvert svovlatom er koordineret til to terminale oxygenatomer, (S-O₂). I ringen er bindingslængden mellem svovlatomet og oxygenatomet 1.63 Å, vinklen mellem (O-S-O) er 99° og vinklen (S-O-S) er 99°. De terminale oxygenatomer og svovlatomet har en (S-O) bindingslængde på henholdsvis 1.37 Å og 1.43 Å, og (O-S-O) vinklen er på 125°. Symmetrien af fast S₃O₉ er ved røntgenstruktur undersøgelse fundet til C_{2v}. I smeltet tilstand har S₃O₉ formentlig symmetrien C_{3v}. Vi gennemfører nu en analyse af svingningerne for S₃O₉-molekylet med C_{3v}-symmetri (stol-form).

S₃O₉-molekyle (stolformet).



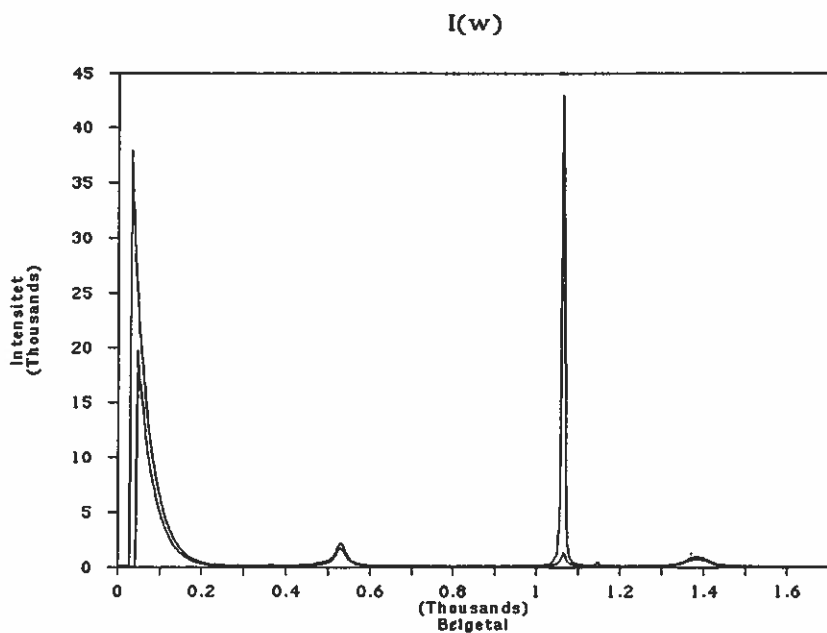
S₃O₉-molekylet (stolformet) indeholder 2 C₃-akser og 3 σ_v -planer. Ifølge punktgruppereglerne tilhører molekylet punktgruppen C_{3v}.



Raman spectrum af SO₃ liquid ved stuetemperatur.

fig_72u.pic

so3hot.pic



Raman spectrum af SO₃ liquid ved 175 °C. Trimer-monomer ligevægten forskydes mod monomer.

Karakter tabellen for C_{3v}:

C _{3v}	E	2C ₃ (Z)	3σ _v
A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0
Stille	12	0	4
Faktor	3	0	1
Γ _{total}	36	0	4

service in σ

z	x^2+y^2, z^2
R _Z	
(x,y)(R _x ,R _y)	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

Beregning af fordeling af specier:

$$\begin{aligned} a(A_1) &= 1/6 [(1 \cdot 36 \cdot 1) + (2 \cdot 0 \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 4)] = 8 \\ a(A_2) &= 1/6 [(1 \cdot 36 \cdot 1) + (2 \cdot 0 \cdot 1) + (3 \cdot (-1) \cdot 4)] = 4 \\ a(E) &= 1/6 [(1 \cdot 36 \cdot 2) + (2 \cdot 0 \cdot (-1)) + (3 \cdot 4 \cdot 0)] = 12 \end{aligned}$$

Antallet af vibrationer er givet ved:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{total}} &= 8 A_1 + 4 A_2 + 12 E \\ \Gamma_{\text{trans}} &= A_1 + E \\ \Gamma_{\text{rot}} &= A_2 + E \\ \Gamma_{\text{vib}} &= 7 A_1 + 3 A_2 + 10 E \end{aligned}$$

S₃O₉-molekylets (med C_{3v} symmetri) 3N-6=30 normalsvingninger og symmetrier er altså givet ved specierne 7A₁, 3A₂ og 10E. Ifølge karakter Tabellen er A₁ Raman- og IR-aktiv, A₂ er IR-, men ikke Raman-aktiv, og E er Raman- og IR-aktiv.

Af Ramanspektret af flydende SO₃ ved stuetemperatur, ses tydeligt 7 polariserede bånd nær 1270, 1150, 1070, 700, 665, 535 og 370 cm⁻¹ og ni depolariserede bånd ved 1520, 1480, 1412, 1390, 1230, 840, 410, 320 og 295 cm⁻¹. Endvidere ses nogle svage bånd ved 860, 840, 480, 410 og 320 cm⁻¹ og en skulder ved 555 cm⁻¹.

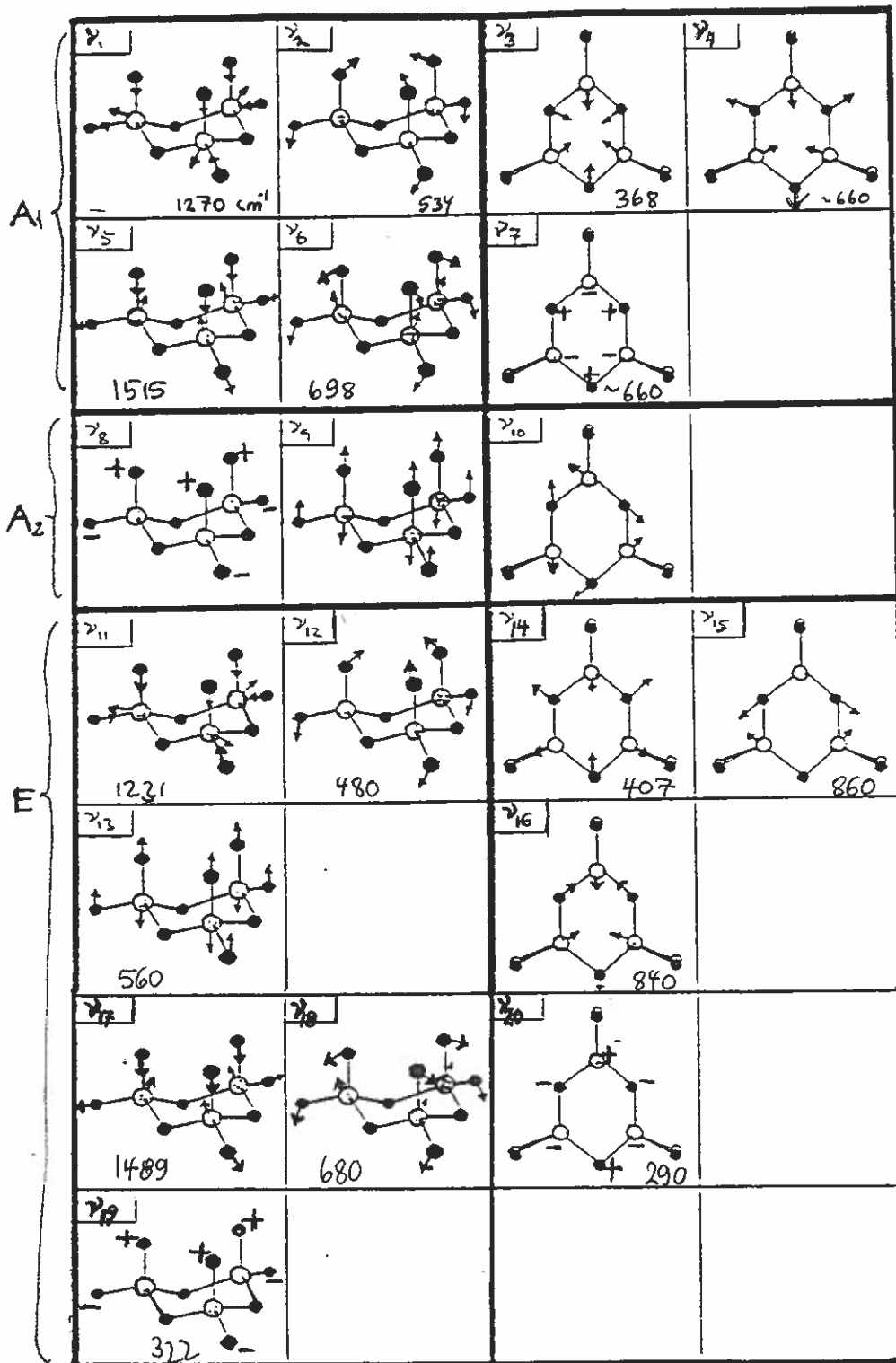
Det ses at tre af disse bånd (1390, 1070 og 535 cm⁻¹) er beliggende ved omtrent samme sted hvor monomer SO₃ har bånd. Disse bånd kan derfor med rimelighed tilskrives tilstedeværelsen af en lille mængde af monomer SO₃. Båndet ved ca. 1150 cm⁻¹ skyldes sandsynligvis tilstedeværelsen af SO₂ opløst i SO₃. De resterende bånd må tilskrives den cyklisk-trimere forbindelse S₃O₉.

Ifølge symmetrianalysen af svingningerne i S₃O₉ ovenfor skulle vi forvente 17 Raman-aktive bånd (7A₁ og 10E). Antallet af observerede bånd er lidt færre end dette. Tilordningen af svingningerne kan gøres således:

ν	Symmetri	Beskrivelse	cm ⁻¹	cm ⁻¹	Intensitet	Aktivitet
			Vore	litt.*		
ν ₁	A ₁	Sym.stræk,i fase	1285	1270	100	IR,R
ν ₂	A ₁	Bøj,i fase	535	534	9	IR,R
ν ₃	A ₁	Sym.def. i fase	370	368	18	IR,R
ν ₄	A ₁	Sym.def.i fase		665 el. 657	16	IR,R
ν ₅	A ₁	Asym.stræk,i fase	1520	1515	6	IR,R
ν ₆	A ₁	Rok,i fase	700	698	20	IR,R
ν ₇	A ₁	Sym.def,i fase	665	665 el. 657	16	IR,R
ν ₈	A ₂	Torsion,i fase	-	-		Inaktiv
ν ₉	A ₂	Rok,i fase	-	-		Inaktiv
ν ₁₀	A ₂	Ring,i fase	-	-		Inaktiv
ν ₁₁	E	Sym.stræk,ude af fase	1239	1231	4	IR,R
ν ₁₂	E	Bøj,ude af fase	480	480	1	IR,R
ν ₁₃	E	Rok,ude af fase	555	560	4	IR,R
ν ₁₄	E	Ring,ude af fase	410	407	2	IR,R
ν ₁₅	E	Ring,ude af fase	860	860	1	IR,R
ν ₁₆	E	Ring,ude af fase	840	840	1	IR,R
ν ₁₇	E	Asym.stræk,ude af fase	1480	1489	12	IR,R
ν ₁₈	E	Rok,ude af fase		680	16	IR,R
ν ₁₉	E	Torsion,ude af fase	320	322	2	IR,R
ν ₂₀	E	Ring,ude af fase	290	290	7	IR,R

Tilordning af fundamentalsvingninger for S₃O₉ med C_{3v} symmetri.

* Litteraturoversigt er givet i Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie.



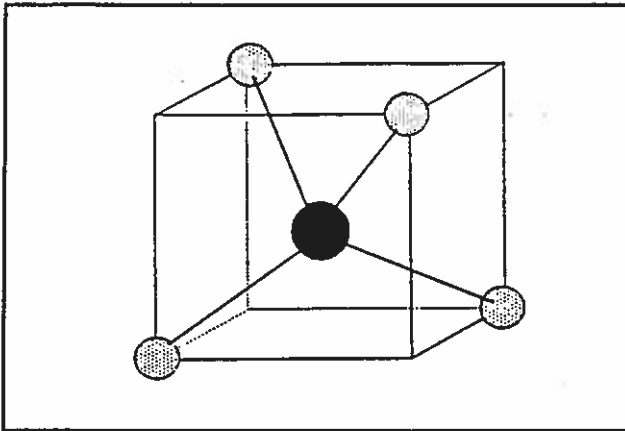
Reference : J.R. Gillespie & E.R. Robinson, *Canad. J. Chem.* 1961, **39**, 2189.

Normalsvingninger for S₃O₉ med C_{3v} symmetri.

+ og - er pil set
oppe og nede fra.

SO₄²⁻-ionen.

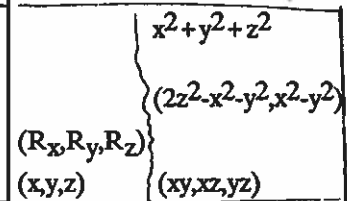
Den frie SO₄²⁻-ion har tetraederisk geometri (se figuren), hvor bindingsvinklen α(O-S-O)=109.47° og bindingslængden R(S-O)=1.49 Å.



SO₄²⁻-ionen indeholder 8 C₃-akser, 3 C₂-akser, 6 S₄-akser og 6 σ_d-planer. Ifølge punktgruppereglerne tilhører SO₄²⁻-ionen dermed punktgruppen T_d. Karaktertabellen for T_d er vist nedenfor.

T _d	E	8C ₃ (Z)	3C ₂	6S ₄	6σ _d
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F ₁	3	0	-1	1	-1
F ₂	3	0	-1	-1	1
Stille	5	2	1	1	3
Faktor	3	0	-1	-1	1
Γ _{total}	15	0	-1	-1	3

Service info



$$\begin{aligned} a(A_1) &= 1/24 [1 \cdot 15 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 3 \cdot 1] = 1 \\ a(A_2) &= 1/24 [1 \cdot 15 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot (-1)] = 0 \\ a(E) &= 1/24 [2 \cdot 15 \cdot 1 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot 0] = 1 \\ a(F_1) &= 1/24 [3 \cdot 15 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot (-1)] = 1 \\ a(F_2) &= 1/24 [3 \cdot 15 \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 3 \cdot 1] = 3 \end{aligned}$$

Ved at fjerne antallet af translationer og rotationer fra Γ_{total} kan antallet af vibrationer bestemmes:

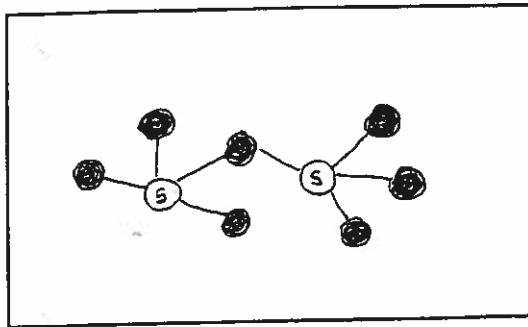
$$\begin{aligned} \Gamma_{vib} &= \Gamma_{total} - \Gamma_{translationer} - \Gamma_{rotationer} \\ \Gamma_{total} &= A_1 + E + F_1 + 3F_2 \\ \Gamma_{trans} &= F_2 \\ \Gamma_{rot} &= F_1 \\ \Gamma_{vib} &= A_1 + E + 2F_2 \end{aligned}$$

SO₄²⁻-ionens 3N-6=9 svingningsfrihedsgrader kan angives ved specierne A₁, E og 2F₂ under punktgruppen T_d. Af karaktertabellen kan vi se, at A₁ er Raman men ikke IR aktiv, E er Raman men ikke IR aktiv og F₂ er IR og Raman aktiv.

S₂O₇²⁻-ionen.

Pyrosulfat-ionen, S₂O₇²⁻, kan opfattes som opbygget af to tetraederiske sulfat-ioner, som deler et oxygen-atom. Dette oxygenatom danner med svovlatomerne en vinkel S-O-S på 124°. Bindingsafstanden mellem svovl og brobundet oxygen R(S-O) er 1.65 Å og afstanden mellem svovl og terminal oxygen R(S-O) er 1.44 Å. Symmetrien af S₂O₇²⁻-ionen i fast tilstand i K₂S₂O₇ er fundet som C_{2v}. I smeltet tilstand deformeres denne struktur: De terminale SO₃-grupper vil kunne rotere ret frit, hvorfor symmetrien af S₂O₇²⁻-ionen kan blive C₁ (SO₃-grupperne tilfældigt placeret), C_s (staggered konformation), C_{2v} (eclipsed konformation) eller C₂ (hvor et O-atom fra hver af SO₃-grupperne, i eclipsed konformation, i én og samme bevægelse bevæger sig mod/fra hinanden).

(I) Først betragtes den situation, hvor de terminale SO_3 grupper i $S_2O_7^{2-}$ -ionen er tilfældigt placeret, se figuren: Pyrosulfationen indeholder kun én C_1 -akse. Ifølge punktgruppenøglen tilhører $S_2O_7^{2-}$ -ionen dermed punktgruppen C_1 .



Karaktertabelen for C_1 er:

C_1	E
A	1
Stille	9
Faktor	3
Γ_{total}	27

alt er her

Beregning af fordeling af specier:

$$a(A) = 1/1(1 \cdot 27 \cdot 1) = 27.$$

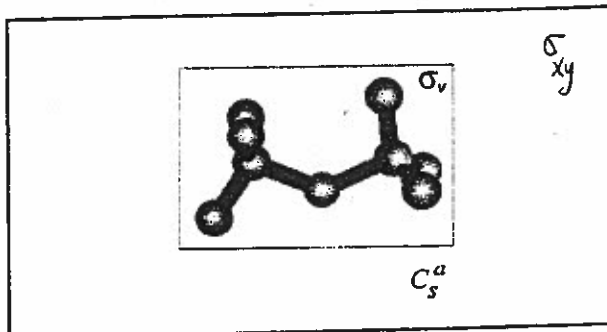
$$\Gamma_{total} = 27A \quad \Gamma_{trans} = 3A$$

$$\Gamma_{rot} = 3A$$

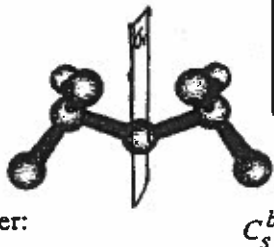
$$\Gamma_{vib} = 21A$$

$S_2O_7^{2-}$ -ionens $3N-6 = 21$ normalsvingninger er altså givet ved symmetri-specierne 21 A. Svingningerne er ifølge karaktertabelen både Raman- og IR-aktive.

(II) Dernæst vil vi betragte den situation hvor $S_2O_7^{2-}$ -ionen har staggered konformation, se figuren: Pyrosulfationen indeholder kun ét σ_h -plan. Ifølge punktgruppenøglen tilhører $S_2O_7^{2-}$ -ionen dermed punktgruppen C_s .



En anden C_s mulighed \rightarrow



Karaktertabelen for C_s er:

C_s	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1
Stille	9	5
Faktor	3	1
Γ_{total}	27	5

$x, y, R_z \quad x^2, y^2, z^2, zy$
 $z, R_x, R_y \quad yz, xz$

Beregning af fordeling af specier:

$$a(A') = 1/2 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot 5 \cdot 1)] = 16.$$

$$a(A'') = 1/2 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot 5 \cdot \{-1\})] = 11.$$

$$\Gamma_{total} = 16A' + 11A''$$

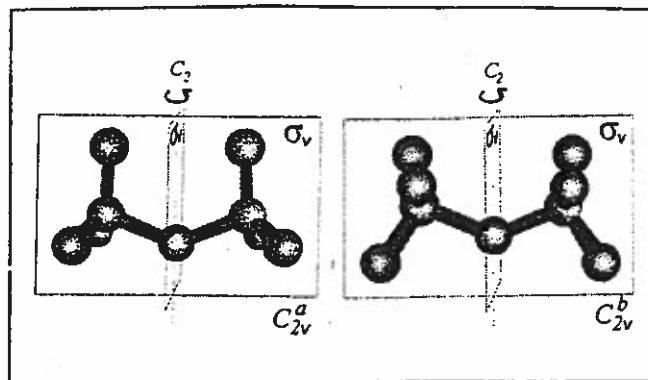
$$\Gamma_{trans} = 2A' + A''$$

$$\Gamma_{rot} = A' + 2A''$$

$$\Gamma_{vib} = 13A' + 8A''$$

$S_2O_7^{2-}$ -ionens $3N-6 = 21$ normalsvingninger og symmetri er her givet ved specierne $13A'$ og $8A''$. Alle svingningerne er ifølge karaktertabelen både Raman- og IR-aktive.

(III) Vi betragter nu den situation hvor $S_2O_7^{2-}$ -ionen har eclipsed konformation, se figuren:
 Pyrosulfationen har her én C_2 -akse og 2 σ_v symmetriplaner. Ifølge punktgruppenøglen tilhører $S_2O_7^{2-}$ -ionen dermed punktgruppen C_{2v} .



Karaktertabelen for C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(Z)$	$\sigma_v(XZ)$	$\sigma_v(YZ)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Stille Faktor	9	1	5	1
Γ_{total}	27	-1	1	1
		-1	5	1

z	$\left. \begin{array}{l} x^2, y^2, z^2 \\ xy \\ xz \\ yz \end{array} \right\}$
R_z	
x, R_y	
y, R_x	

Beregning af fordeling af specier:

$$\begin{aligned}
 a(A_1) &= 1/4 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot 1) + (1 \cdot 5 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1)] = 8. \\
 a(A_2) &= 1/4 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot 1) + (1 \cdot 5 \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 1 \cdot \{-1\})] = 5. \\
 a(B_1) &= 1/4 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 5 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot \{-1\})] = 8. \\
 a(B_2) &= 1/4 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 5 \cdot \{-1\}) + (1 \cdot 1 \cdot 1)] = 6.
 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{total} = 8A_1 + 5A_2 + 8B_1 + 6B_2$$

$$\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2$$

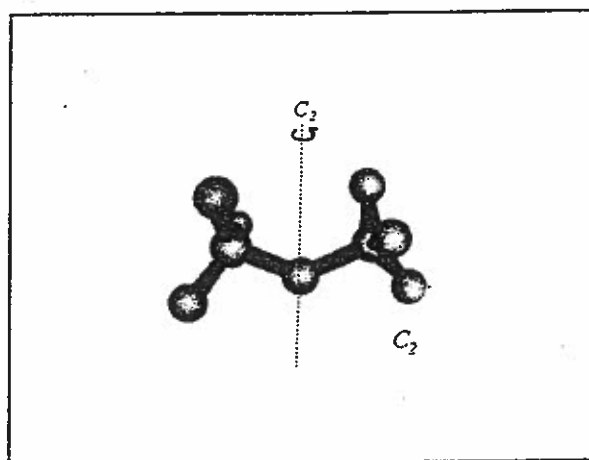
$$\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{vib} = 7A_1 + 4A_2 + 6B_1 + 4B_2$$

$S_2O_7^{2-}$ -ionens $3N-6 = 21$ normalsvingninger og deres symmetri er givet ved specierne $7A_1, 4A_2, 6B_1$ og $4B_2$. Alle svingningerne er ifølge karaktertabelen Raman-aktive. A_1, B_1 og B_2 er IR-aktive.

(IV) Endelig vil vi betragte den situation, hvor $S_2O_7^{2-}$ -ionen til at begynde med har eclipsed konformation, hvorefter et af oxygenatomerne fra hver af de terminale SO_3 -grupper samtidig bevæger sig mod/fra hinanden, se figuren nedenfor.

Pyrosulfationen indeholder dermed kun én C_2 -akse. Ifølge punktgruppenøglen tilhører $S_2O_7^{2-}$ -ionen punktgruppen C_2 .



Karaktertabellen for C₂:

C ₂	E	C ₂ (Z)	service info	
A	1	1	z, R _z x, y, R _x , R _y	x ² , y ² , z ² , xy yz, xz
B	1	-1		
Stille	9	1		
Faktor	3	-1		
Γ _{total}	27	-1		

Beregning af fordeling af specier:

$$\begin{aligned}
 a(A) &= 1/2 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot 1)] = 13. & \Gamma_{\text{total}} &= 13A + 14B \\
 a(B) &= 1/2 [(1 \cdot 27 \cdot 1) + (1 \cdot \{-1\} \cdot \{-1\})] = 14. & \Gamma_{\text{trans}} &= A + 2B \\
 & & \Gamma_{\text{rot}} &= A + 2B \\
 & & & \text{-----} \\
 & & \Gamma_{\text{vib}} &= 11A + 10B
 \end{aligned}$$

S₂O₇²⁻-ionens 3N-6 = 21 normalsvingninger transformerer symmetrisk som specierne 11A og 10B. Alle svingningerne er Raman- og IR-aktive.

Ramanspektret af smeltet K₂S₂O₇ ved en temperatur af 430 °C, viser, at S₂O₇²⁻ molekylionen har en del polariserede og depolariserede bånd. Tilordningen af svingningerne er ikke let. Alt tyder på at symmetrien er C_{2v}.

Spektret er vist på næste side.

ν	Symmetri	Beskrivelse	cm ⁻¹	I	polarisation
ν			1300	w	depol
ν			1250	m	depol
ν			1085	vs	pol
ν			1035	w	depol
ν			760	w	pol
ν			730	s	pol
ν			600	w	depol
ν			556	m	depol
ν			506	m	pol
ν			318	vs	pol
ν			174	m	pol

Forsøg at tilordne fundamentalsvingninger for S₂O₇²⁻ ionen.

Vibrations frekvenser tabelleret for pyrosulfationen og i alle tilfælde i enheden cm⁻¹.

[32]	[30], [31]	[34]	[32]	[30], [31]	[33]	[37]	Andre
Raman	Raman	Raman/IR	IR	IR	IR	IR	
		1370, dp		1325			
1300, dp	1295, dp	1295, dp	1302	1295	1289-1302		
1250, dp	1250, p	1260, p	1262	1250	1267	1275 B ₂	
	1200, p			1200		1275 A ₁	
	1135, p			1140		1095 B ₂	
1085, p	1080, p	1097, p	1096	1097	1108	1095 A ₁	
1035, dp	1050-1060, dp	1050, dp	1050	1050-1060	1059	1052 B ₁	
	825, dp		857	850		1052 A ₂	
	790, dp	790, dp	780	790	800	825 B ₂	800 [35]
760, p	765, p			775		725 A ₁	
730, p	730, p	740, p	738	738	750		735 [36]
			652	646	655	580 B ₁	
					618	515 B ₂	
600, dp	590, dp	590, dp	585	590	589	515 A ₁	
556, dp	555, p	559, p	563	560	563	450 B ₂	
506, p	505, p	521, dp(Raman)	527	515	526		
	455, p	462, p	467	458	467	384 B ₂	
	420, dp	420, dp		437		348 A ₁	
318, p	320, p	340, p	340	335		330 B ₂	325[35],[36]
174, p	170, dp	174, dp				182 A ₁	
	90, dp	174, dp(Raman)					

[30] G. E. Walrafen, D. E. Irish & T. F. Young, *J. Chem. Phys.*, 37, p. 662 (1962)

[31] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 40, p. 2326 (1964)

[32] R. Fehrmann, N. H. Hansen, N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, 22, p. 4009 (1983)

[33] A. Simon & H. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 311, p.102 (1961)

[35] R. J. Gillespie, & E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 42, p. 2496 (1964)

[36] D. J. Millen, *J. Chem. Soc.*, p. 2589, (1950)

[37] R. G. Brown & S. D. Ross *Spectrochim. Acta.*, 28A, p.1263 (1972)

Fehrmann, Hansen, and Bjerrum

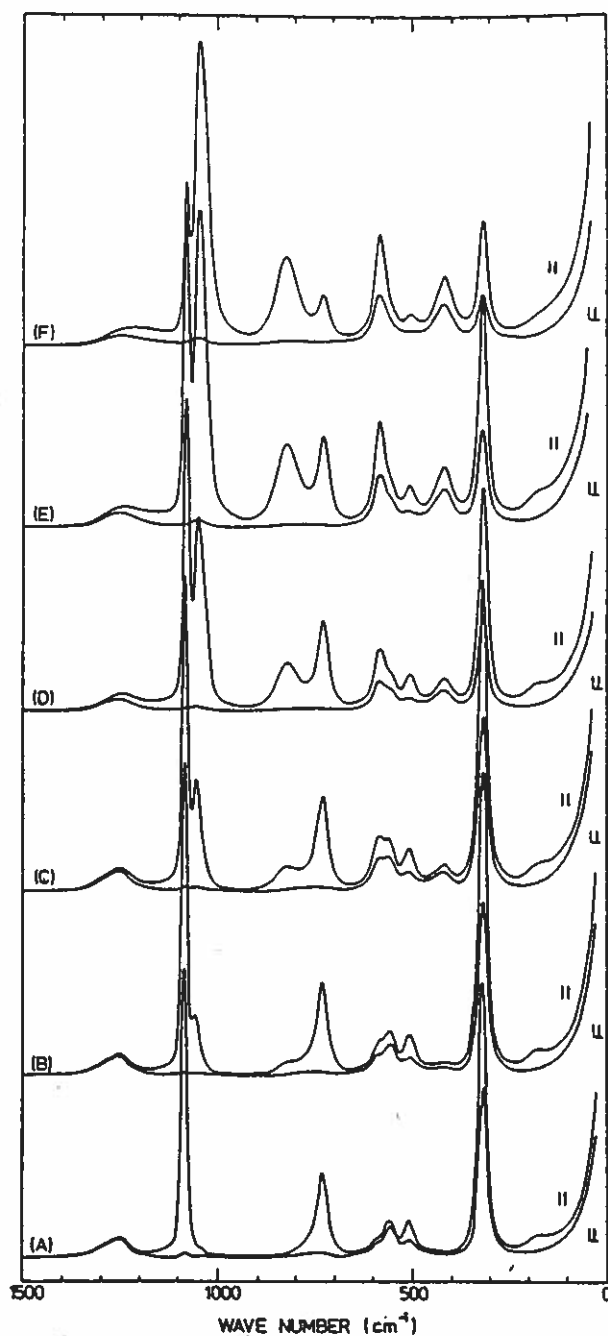
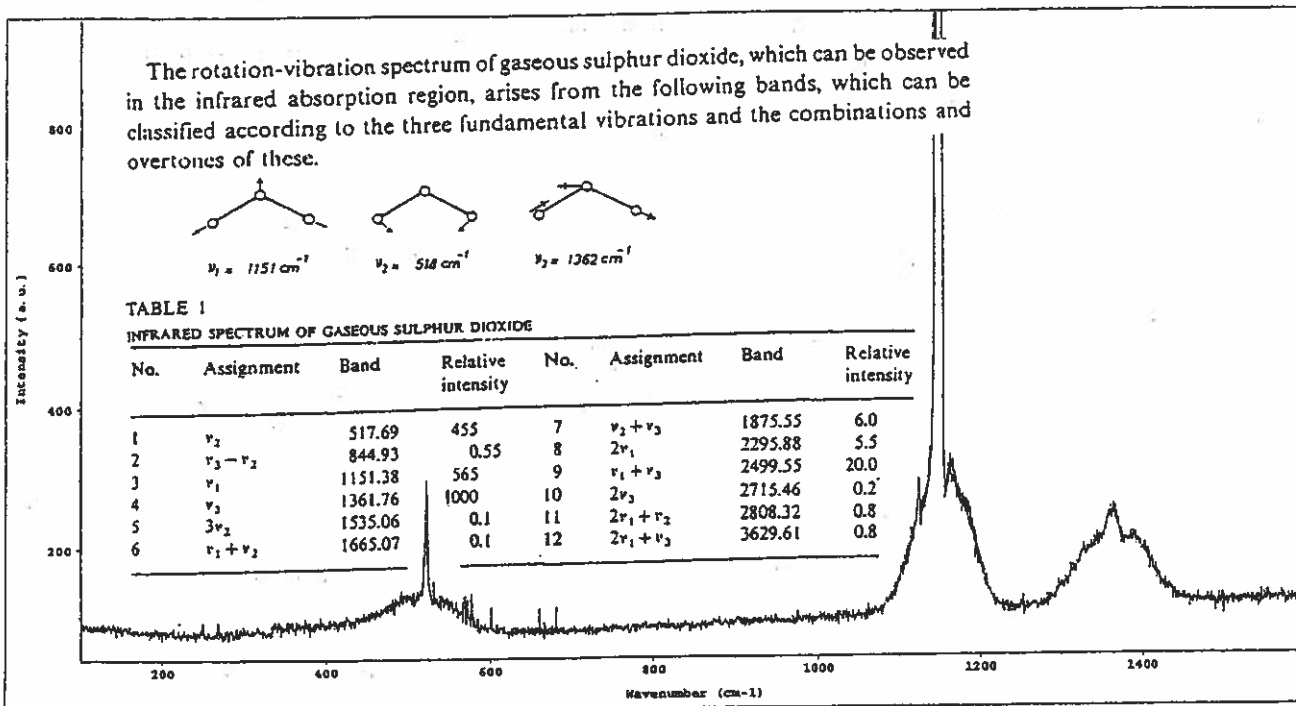


Figure 1. Raman spectra of molten $K_2S_2O_7$ - $KHSO_4$ mixtures at 430 °C. The mole fractions of $KHSO_4$ were as follows: (A) 0.0000; (B) 0.2003; (C) 0.4005; (D) 0.5998; (E) 0.7502; (F) 0.9000. || and ⊥ denote polarized and depolarized spectra, respectively.

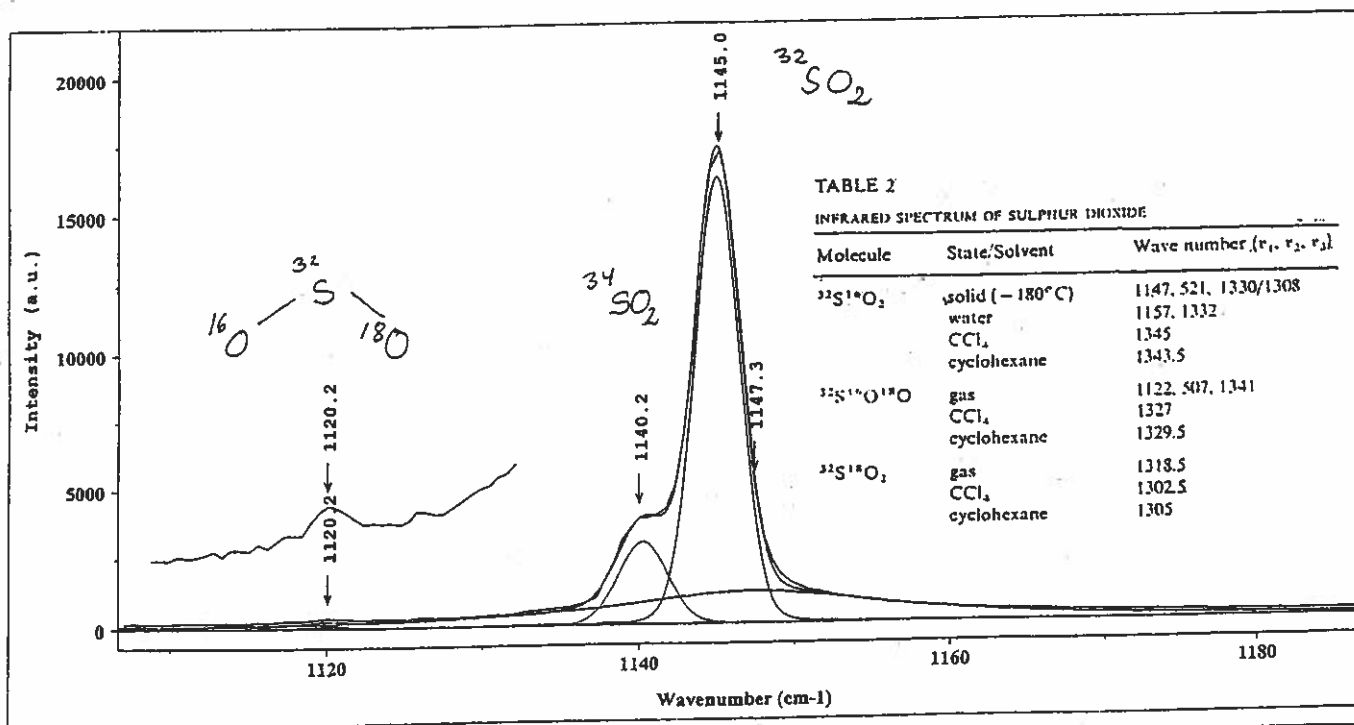
Raman spektrum af kaliumpyrosulfat-kaliumhydrogensulfat systemet ved 430 °C, målt polariseret (VV) og depolariseret (VH).

Supplerende Litteratur:

- 1) B. Schrader (Ed.): Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. VCH Weinheim, 1995. Findes på DTV.
- 2) M. Diem: Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy, J. Wiley & Sons, 1993. Kan ses hos R.W.Berg.
- 3) Se andre bøger under UDK nr. 543.42 på DTV.
- 4) Jane Dannow Dyekjær: Eksamensprojekt ved IK om vibrationer i pyrosulfationen, DTU, 1999. + J.D.D. et. al.: *J.Phys.Chem. A* 107(30) 2003, 5826-30.



Operator : rwb+ hold 1 26330 2003	Spectro : 395.3	Time : 180
Sample : gas fase so2 i ampul	Spec.width: 8.55	Objectiv : x10
Date : 1-07-2003	LabelHor : Wavenumber (cm-1)	Grating : 1800
Power : 50mW.	LabelVer : Intensity (a.u.)	Slit : 200
Remark : direct pass, notch	LabelInt : Intensity (a.u.)	Hole : 749
Condition : macro 10 cm	Excit_line : 514.5319	File : SO2-G1
Treatment : 25 oC	Accum : 2	



Operator : rwb 2003	Treatment :	Time : 30
Sample : so2 i ampul (Liquid)	Temps.oC :	Objectiv : x10
Condition : macro 10 cm	Spec.width: 0.99	Grating : 1800
Power : 50mW, helt opløst	Date : 1-07-2003	Slit : 200
Spectro : 928.40	Excit_line : 514.5319	Hole : 749
Remark : direct pass, notch	Accum : 2	File : SO2-1F1

Stoichiometry, Vibrational Modes and Structure of Molten Nb₂O₅-K₂S₂O₇ Mixtures. A Raman Spectroscopic Study

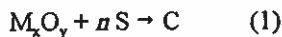
S. Boghosian^a, F. Borup^{a1} and R. W. Berg^b

^a Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes (ICE/HT-FORTH) and Department of Chemical Engineering, University of Patras, GR-26500, Patras, GREECE

^b Chemistry Department, The Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, DENMARK

High temperature Raman spectroscopy is used to study the vibrational modes and structures of the Nb₂O₅-K₂S₂O₇ (0 ≤ X⁰Nb₂O₅ ≤ 0.22) molten salt mixtures at 450-700 °C under static equilibrium conditions. Band assignments and Raman band intensity correlations with complex stoichiometry are performed in order to characterise the complex(es) formed. The determination of stoichiometry is done following a general procedure which is based on a simple formalism correlating measurements of relative Raman band intensities with the stoichiometry of solutes in molten salt solvents.²

In the case of oxide dissolution in a molten salt solvent the solute complex formation can be described by the general reaction



On account of the stoichiometry of reaction (1) and by assuming that reaction (1) is essentially complete (*i.e.* the oxide is completely consumed) one may express the equilibrium number of moles of components S and C in terms of *n*:

$$N_{eq,S} = N^0_S - nN^0_{M_xO_y}$$

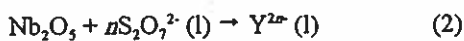
$$N_{eq,C} = nN^0_{M_xO_y}$$

Now let I_S and I_C be the integrated Raman band intensities due to bands representing the components S and C. It then follows that the quantity

$$I^0 = [(I_S/N_{eq,S})]/[(I_C/N_{eq,C})]$$

should be constant for correct choice of *n* and can be used for determining the stoichiometric coefficient.

For the purpose of illustrating the procedure, the proposed method was been applied for determining the stoichiometry of the solute complex formed as a result of Nb₂O₅ dissolution in molten K₂S₂O₇ according to



The same procedure has been used for establishing the complex stoichiometry in the V₂O₅-Cs₂S₂O₇ system.³

Several Nb₂O₅-K₂S₂O₇ mixtures of various compositions were placed in cells, sealed under oxygen atmosphere (P_{O₂} = 0.2 atm) and heated at 450-700°C for up to 4 weeks until equilibrium was attained. Upon dissolution of Nb₂O₅ in K₂S₂O₇ transparent pale yellowish viscous melts are obtained which commonly form glasses on freezing. The Raman spectra of the melts are shown in Figure 1. For each composition the integrated peak areas of the 1085 cm⁻¹ S₂O₇²⁻ and 1046 cm⁻¹ complex band were measured and the I⁰ parameter is computed for five possible values of *n* in reaction (2) (*n* = 1, 2, 3, 3.5 and 4). The correct stoichiometry is reflected by *n* = 3 for which I⁰ is constant as shown by the horizontal line in Fig.2, whereas significant departures from this line are seen for *n* = 1, 2, 3.5 and 4.

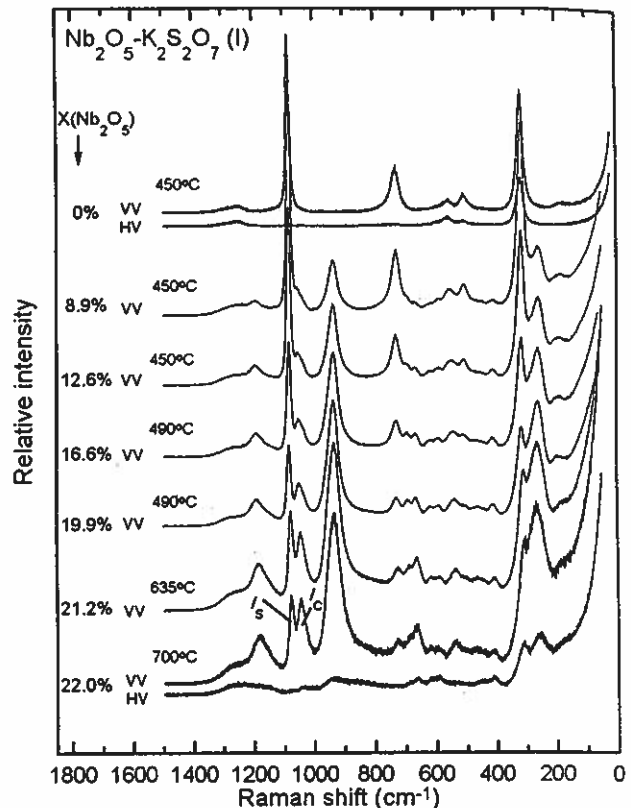


Figure 1. Raman spectra of molten Nb₂O₅-K₂S₂O₇ mixtures. λ₀ = 488.0 nm., w = 80 mW, resolution, 6 cm⁻¹.

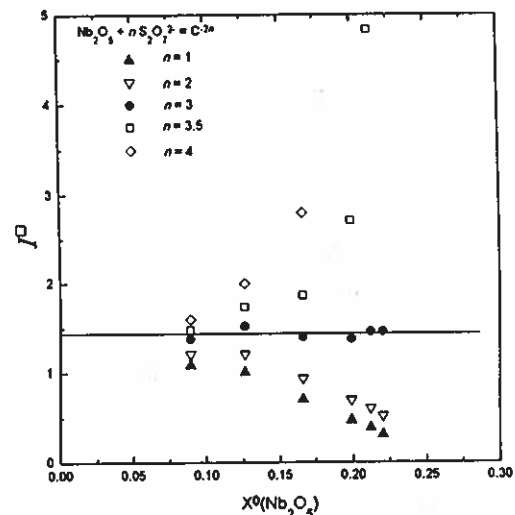
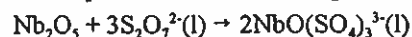


Figure 2. Plots of I⁰ vs. X⁰(Nb₂O₅) for various values of *n*

Thus the Nb^v complex is formed according to



The spectral features indicate an octahedral coordination around Nb (with one terminal oxygen atom double-bonded to Nb and five oxygen atoms belonging to SO₄ tetrahedra) and lack of Nb-O-Nb bridging. Characteristic bands occur at 1046[ν(Nb=O)] and 937[ν(S-O)] cm⁻¹. At high Nb₂O₅ concentrations the complex NbO(SO₄)₃³⁻ units are linked by bridging sulfate groups into network-like structures.

References.

1. Visiting Researcher at ICE/HT on 1996.
2. S. Boghosian and R. W. Berg, in preparation.
3. S. Boghosian, F. Borup and A. Chrissanthopoulos, *Catal. Lett.*, 1997, in press

RAMAN SPECTROSCOPY EVIDENCE OF 1:1:1 COMPLEX FORMATION DURING DISSOLUTION OF WO₃ IN A MELT OF K₂S₂O₇:K₂SO₄

Rolf W. Berg¹ (rwb@kemi.dtu.dk) and Irene Maijó Ferré^{1,2}

¹*Department of Chemistry, The Technical University of Denmark, Kemitorvet,
B. 207, DK-2800 Lyngby, Denmark,*

²*Facultat de Química, University of Rovira i Virgili, Tarragona 43007, Spain*

Tungsten trioxide (WO₃, [1314-35-8]) is known as a highly inert solid, practically insoluble in acids. We have surprisingly discovered that WO₃, useful as a catalyst support, can be dissolved in considerable amounts in acidic sulfate melts at high temperatures (mixtures of potassium sulfate and SO₃ at ~600 °C). Spectra (see Fig. 1) of melts and frozen solutions show that [WO₂]²⁺ ions, solvated by SO₄²⁻ and S₂O₇²⁻ ions, are formed by the reaction: WO₃ + K₂S₂O₇ + K₂SO₄ → product. Even at high contents of sulfate, we see indication of mainly *one* kind of complex, a dimeric K₈[(WO₂)₂(μ-SO₄)₂(SO₄)₄]. A single crystal of this 1WO₃:1K₂S₂O₇:1K₂SO₄ compound has recently been obtained, and its X-ray structure solved [1]. The (μ-SO₄)₂ way of linking of two MO₂²⁺ (M=metal) centers (see top in Fig. 1) has previously been seen also for molybdenum where polymeric strands occurred in K₂MoO₂(SO₄)₂ [2].

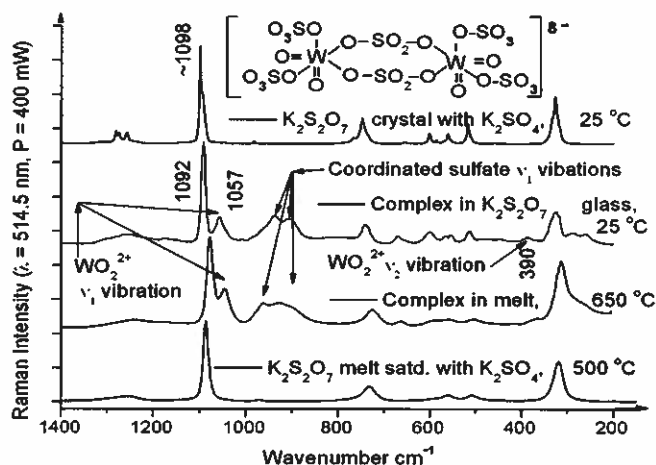


Fig. 1. Raman spectra (from below): K₂S₂O₇ melt saturated with K₂SO₄, complex in melt, complex in frozen glass, and frozen K₂S₂O₇ solvent. WO₂²⁺ and SO₄²⁻ stretchings and WO₂²⁺ bending can be assigned at ~1100 - ~900 and ~390 cm⁻¹. Other assignments will be presented.

- [1] S. J. Cline Schäffer and R.W. Berg, Potassium bis(μ-sulfato-κO:2κO')bis-[cis-dioxido-cis-bis(sulfato-κO)tungstate(VI)], *Acta Cryst.* **E 61**, i49-i51 (2005).
 [2] T. Nørbygaard, R. W. Berg & K. Nielsen, "Reaction between MoO₃ and Molten K₂S₂O₇, Raman Spectra and Crystal Structure". *Proc. 11th Intl. Symp. on Molten Salts*, The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., **98-11**, 553-573 (1998).

Gas-Liquid Equilibrium Reactions in the $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - CsHSO_4 - H_2O System at 200 – 470°C Investigated by Raman Spectroscopy.

Søren Birk Rasmussen*, Rolf W. Berg² and Rasmus Fehrmann¹

1. ICAT (Interdisciplinary Research Center for Catalysis) & Department of Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark.
 2. Department of Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark.
- * to whom correspondence should be addressed (sbr@kemi.dtu.dk).
- Keywords: Raman spectra, $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$, CsHSO_4 , molten, salt, equilibria, modeling, vapor pressure.

Abstract

The $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - CsHSO_4 - H_2O (l)- H_2O (g) distribution reactions in molten mixtures of $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and CsHSO_4 have been studied by Raman spectroscopy. Vapor pressures of water as a function of composition and temperature have been estimated by modeling peak intensity ratios between bands at 727 cm^{-1} ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) and 818 cm^{-1} (HSO_4^-).

Introduction

Cesium promotion has during the past decades been introduced in commercial vanadium- pyrosulfate Supported Liquid Phase (SLP) catalysts for SO_2 -oxidation. The use of mixtures of alkali cations such as Na, K and Cs enhances the catalytic activity of vanadium by forming vanadium complexes in molten pyrosulfate ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) based solvents at process conditions. This leads to closer attainment of the steady-state equilibria between the gas phase ($\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$) and the vanadium oxide and alkali oxides formally present in the melt on the surface of the catalyst support. The SLP SO_2 oxidation process is of major importance for sulfuric acid production. The catalytic environment is usually described chemically by the model melt-gas system: $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{M}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ - SO_2 - O_2 - SO_3 - N_2 (M = Na, K, Cs) [1].

With the increasing restrictions on allowed emissions of SO_2 , the SLP catalyzed process is also being increasingly used for the removal of SO_2 from power plant flue gases. Given the change in gas components this process is best described by a modified model melt system $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - MHSO_4 - $\text{M}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ - SO_2 - O_2 - SO_3 - N_2 - H_2O - CO_2 (M = Na, K, Cs). With respect to introduction of water into the system a reaction between H_2O and $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ forming HSO_4^- (Eq. 1) must be taken into account when chemical properties of the catalyst are described. Equilibrium is presumed to be attained:



as well as

Phase diagrams and properties of the binary systems $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - MHSO_4 (M = Na and K) [2, 3] have been reported. Also several papers concerning the spectroscopic and thermodynamic properties of the pure components exist, for instance reference [4]. $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ has been thoroughly characterized by numerous methods, especially in relation to its complex formation and mixing properties with vanadium [5, 6]. Reports on CsHSO_4 exist only for solid state investigations in the temperature region 18 – 450K. Above the solid-solid transition at 417 K the compound enters a quasi liquid state of cyclic dimers instead of

the linear chains present at lower temperatures. The quasi liquid phase exhibits the properties of a super-ion conductor that have possible electrochemical applications. CsHSO_4 in the liquid state is relevant to the catalytic DeSO_x process, but very little has been reported in the literature.

In this work we present new Raman spectroscopic measurements of molten salt equilibria for the binary $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - CsHSO_4 system. In order to acquire further information on the equilibria (Eq. 1 and Eq. 2) a modeling procedure has been developed and preliminary results are reported here.

Experimental

Chemicals. Pure $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ was made by thermal decomposition of $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$, which we synthesized as described earlier [7]. Pure CsHSO_4 was synthesized by adding carefully weighed amounts of water to $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ in an ampule which then was sealed, and the sample was subsequently heated in several cycles until equilibrium was reached. All other manipulations were performed in a glove box with a H_2O content less than 20 ppm by volume, and samples and chemicals were sealed immediately after use.

Raman Spectroscopy. The cells used for Raman spectroscopy consisted of two concentric borosilicate tubes ($\varnothing = 4.0$ and 6.0 mm). The inner tube was inserted in the outer tube after filling of chemicals and prior to sealing both walls simultaneously, and served to minimize the dead space volume and thus the absolute amount of H_2O in the gas phase (see Figure 1). Because sealing of the tube had to be done while the components were still present as a powder, an unavoidable dead space volume occurred, the size of which was a factor of 0.5-2 compared to the volume of the condensed phase after melting. Raman spectra were measured with a DILOR XY spectrometer using the macro entrance. Spectra were excited with an Ar⁺ ion laser of about 500 mW power at 514.5 nm wavelength. The Rayleigh line was filtered off by using a Kaiser holographic SuperNotch-Plus filter (approximately 200 cm^{-1} cut-off). The Raman light was dispersed onto a liquid nitrogen cooled CCD detector by use of a 1800 lines/mm grating in an 800mm focal length single spectrograph, or in a second spectrograph with a much shorter focal length and a grating with 600 lines/mm. In both cases the slits were set to 100 μm corresponding to a spectral resolution of about $4-5\text{ cm}^{-1}$. A sheet polaroid analyser, which permitted vertically or horizontally polarised light to pass, followed by a quarterwave depolariser, was used to obtain polarization data. Calibration of the wavenumber scale was achieved with neon lines superimposed on the spectrum, and wavenumbers reported are accurate to about 0.2 cm^{-1} for sharp bands. Spectral files were collected as ".isf" format files with the DILOR Labspec program and converted to text files for preparation of graphs by use of a spread sheet program. Other details are given in the figures or have been given previously [8]. The furnace had 4 windows and a temperature regulation better than 1°C .

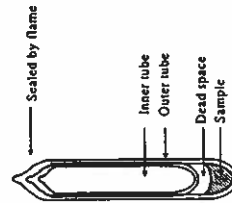


Figure 1. Borosilicate cells for Raman spectroscopy. After addition of sample to the outer tube, the inner tube was inserted as far as possible into the outer one in order to minimize dead space. Thereafter both tubes were sealed off while evacuated.

Results and Discussion

Raman spectra of CsHSO_4 - $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mixtures. Mixtures of the two components with initial compositions of $X(\text{CsHSO}_4) = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0 were prepared ($X = \text{mole fraction}$), and heated until equilibrium was reached in the furnace. In order to avoid explosion of the glass cells due to high pressures of water vapor, the compositions $X(\text{CsHSO}_4) = 1.0$ and 0.8 were equilibrated and measured at 350°C , while for $X(\text{CsHSO}_4) = 0.6$ and 0.4 , the measurement temperature was 400°C . Mole fractions 0.0 and 0.2 were recorded just above the melting point of $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ at 463°C . Raman spectra for each composition are shown in Figure 2. The strongest bands of $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ occur at approx. $1080, 725$ and 315 cm^{-1} . For CsHSO_4 , the most characteristic bands were seen at approx. 1050 and 820 cm^{-1} . As seen from Figure 2, no compound was formed in the liquid phase between the two components $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and CsHSO_4 . The Raman spectra in the 3000 cm^{-1} region (not shown on the figure), indicated that solvated $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ was formed according to eq. 1. In the spectral region $0 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bands representing either $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ or HSO_4^- were seen over the entire composition range.

Considerations regarding model calculation of equilibria. Figure 3 shows observed peak heights at 725 and 818 cm^{-1} representing $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ and HSO_4^- respectively measured directly on Figure 2 (with background corrections). Since no internal or external standard was used in quantify the bands it should be noted that each composition has a different scale. When deducing the ratio of the scattering intensities of HSO_4^- to $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, all possible equilibria between $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, CsHSO_4 and $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ have to be considered. It is reasonable to assume that there is no free H_2O present in the pure $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (i.e. $X(\text{CsHSO}_4) = 0$) because any minor contamination of water in the sample would manifest its presence as CsHSO_4 . It also seems reasonable to assume that all H_2O formed was $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ for the compositions $X(\text{CsHSO}_4) = 0.2, 0.4$ and 0.6 , as also the model confirmed. Initially it was assumed that the known mixture of CsHSO_4 and $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ contained no

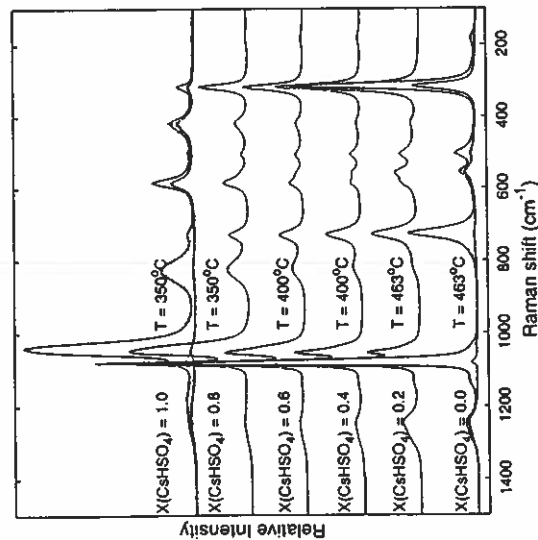


Figure 2. Raman spectra of molten $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - CsHSO_4 at temperatures $350 - 463^\circ\text{C}$. For compositions $X = 0$ and $X = 1$ spectra with both vertical-vertical and horizontal-vertical polarization are shown. For all others only spectra with VV polarization are plotted.

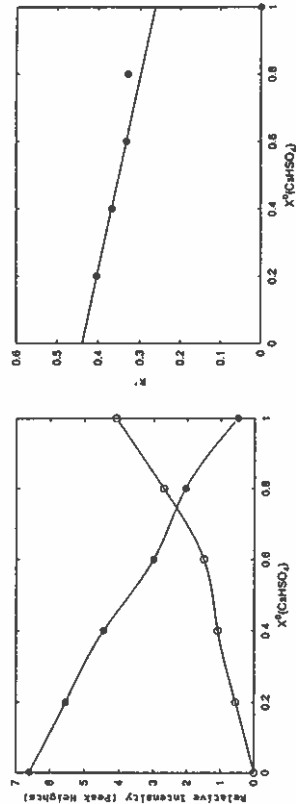


Figure 3. Peak heights from Fig. 2 as a function of initial mol ratios of CsHSO_4 . Each composition has a different scale. Filled circles indicate peak heights of bands at 725 cm^{-1} (due to $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) while open circles represent peak heights at 818 cm^{-1} (from HSO_4^-).

Figure 4. Apparent R' ratios (see text)

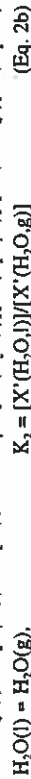
between bands of 725 cm^{-1} ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) and 818 cm^{-1} (HSO_4^-). In the range $X = 0 - 0.6$ the ratio varied due to reaction (Eq. 1). Extrapolation to $X = 0$ gave the final value used for R' .

free water. This makes it possible to calculate approximately the scattering ratio between these two species (from now on referred to as R'). The true value can be estimated by linear extrapolation of "apparent R' -values" from $X = 0.2, 0.4$ and 0.6 back to the intersection at $X = 0$. Figure 4 shows a plot of the data. An estimate of the true R' value was determined as 0.4384 ± 0.0001 .

A model with mass balance equations was then set up and solved by minimizing the squares of the difference between the experimental intensity ratios and the intensity ratios calculated according to the model. Firstly, the equations were solved using the assumption that no H_2O was present in the gas phase above the melt, disregarding the point $X = 1$, because this point obviously had significant deviation from this simplified model. After that the gas-liquid equilibrium of water was introduced into the model and the parameters were adjusted by continued fitting until the final set of values was obtained.

The following equations were used for the model:

Reactions:



Mass balances ($n = \text{mol amount for a total of 1 mol of } \text{CsHSO}_4 + \text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$):

$$n_H = X''(\text{CsHSO}_4) \text{ (derived from weighed amounts)} \quad (\text{initial}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$n_H = X'(\text{CsHSO}_4) + 2X'(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 2X'(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \quad (\text{final}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Table 1. Estimated equilibrium constants and vapor pressures of water in the gas phase.

X'(CsHSO ₄)	Temperature (°C)	K ₁ (T)	K ₂ (T)	P(atm.) = nRT/V
1	350	0.00122	0.031	2.800
0.8	350	0.00122	0.031	0.712
0.6	400	0.00201	0.040	0.519
0.4	400	0.00201	0.040	0.242
0.2	463	0.00348	0.053	0.174
0	463	0.00348	0.053	-

These results should be regarded as preliminary, and will probably be improved by additional experimental data. In particular we think that a better estimation of the dead space/melt volume ratio combined with a variation of the melt/gas phase volume ratio should significantly enhance the reliability of the calculated data.

Conclusion

From the Table it is seen that the K₁ values calculated depends on temperature but not on composition which means that the inherent approximation of equality between activities and mol fractions is justified and the assumption of limited water vaporization for small X'(CsHSO₄) is also reasonable. Independent measurements of the water vapor pressure seems highly relevant.

Acknowledgments

Grateful thanks are expressed to the Danish Technical Science Research Foundation, the Comri Foundation, the Tuborg Foundation, Danfoss A/S, Thomas B. Thrige Foundation, P. A. Fiskers Foundation and Director Henniksen's Foundation for grants which made possible the purchase of the DILOR Raman instrument. Also NATO (Science for Peace Project SFP 971984) has supported this investigation.

References

- H. F. A. Topsøe and A. Nielsen, *Trans. Dan. Acad. Tech. Sci.*, Vol. 1-3 (1947) p 18.
- G. Hatem, M. Gaune-Escard, S. B. Rasmussen and R. Fehrmann, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 103 (1999), p. 1027.
- K. M. Eriksen, R. Fehrmann, G. Hatem, M. Gaune-Escard, O. B. Lapina, V.M. Masrikhin, *J. Phys. Chem. B.*, Vol 100 (1996), p. 10771.
- G. Hatem, F. Abdoun, M. Gaune-Escard, K.M. Eriksen, R. Fehrmann, *Thermochim. Acta*, Vol. 319 (1998) p. 33.
- G.E. Folkmann, K.M. Eriksen, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, G. Hatem, O.B. Lapina, V.V. Tersikh, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 102 (1998) p. 24.
- G.E. Folkmann, G. Hatem, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, N.J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, Vol. 30 (1991) p. 4057.
- S. Boghosian, R. Fehrmann, N.J. Bjerrum, G.N. Papatheodorou, *J. Catal.*, Vol. 119 (1989) p. 121.
- N. J. Bjerrum, R. W. Berg, D. H. Kerridge and J. H. von Barner, *Anal. Chem.* Vol. 34 (1995) 2129.

$$n_3 = X'(CsHSO_4) + 2(1 - X'(CsHSO_4)) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$n_3 = X'(CsHSO_4) + 2(1 - X'(CsHSO_4)) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\zeta = X'(H_2O) + X'(H_2O, g) = X'(Cs_2S_2O_7) - X'(Cs_2S_2O_7) \quad (\text{Eq. 7})$$

Thermodynamics:

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_1 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln K_2 \quad (\text{Eq. 9})$$

Here X' denotes the mole ratio of a component at equilibrium but on a mole basis corresponding to initial mole fractions (X'(CsHSO₄) + X'(Cs₂S₂O₇) = 1), which means that ΣX' = 1+ζ, where ζ is the mol extent of reaction 1. Temperature dependence of the equilibrium constants are introduced by Eq. 8 and 9, in which ΔG° for both reactions were assumed constant in the studied temperature interval. For assumed values of ΔG₁° and ΔG₂°, K₁ and K₂ can be calculated at the required temperature. Thereby the distribution of the 4 different species can be calculated for each composition using the mol balances and weighed amounts (Eq. 3, 4, 5 and 6).

Better estimates of ΔG₁° and ΔG₂° were found by minimizing the equation (S.S. = sum of squared deviations)

$$S.S. = \sum_{i=1}^n \left[\frac{I_{ij}}{I_{15}} (\theta_{exp} - \theta_{i,j}) - R \cdot \frac{X'(CsHSO_4)_j}{X'(Cs_2S_2O_7)_j} (\text{calculated}) \right]^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

In Eq. 10 I_{ij}/I₁₅ (experimental) were read from the spectra in Figure 2, and R' was determined as described above (see Figure 4 and text). X'(CsHSO₄)/X'(Cs₂S₂O₇) (calculated) were calculated from the equations used in the optimization procedure. The final distribution of mole ratios in the melts are plotted in Figure 5. In Table 1 data regarding equilibrium constants and estimated vapor pressures of H₂O above the melt are shown. The water vapor pressure p(H₂O, g) can be calculated from the mol amount of water vaporized. The calculation was based on the assumption of approx. 1 cm³ of dead space in the ampule

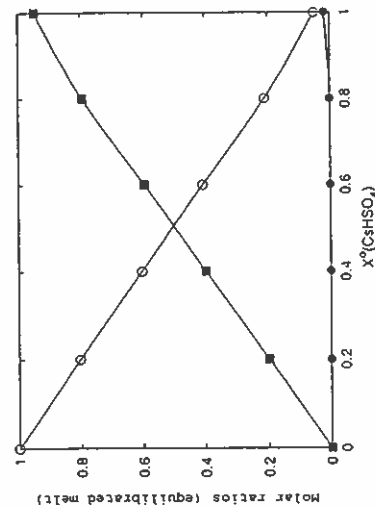


Figure 5. Calculated mole ratios of Cs₂S₂O₇ (open circles), CsHSO₄ (squares) and H₂O(g) (filled circles) at equilibrium plotted against initial mole ratio of CsHSO₄. Data for X = 0, 0.2 at 465°C, X = 0.4, 0.6 at 400°C and X = 0.8, 1.0 at 350°C.

DILOR XY-800 Mikro Ramanspektrometer. RWB Juni 2003.

Huskeliste til korrekt valg af driftsbetingelser.

1. Vælg Laser-linie til eksitation (Nd-YVO₄, Ar, HeNe eller diode).

Indsæt rigtigt plasmalinie-filter eller linie-monochromator.

Sæt rigtig polarisation ($\lambda/2$ -plade).

1.-spektrograf: Stil cm^{-1} abs. og differens på box; sæt linie i **Labspec**, gå ud/ind.

2.-spektrograf: Stil linie og gitter i **Lab2nd**, ud/ind, nulstil gitter, vælg position.

2. Vælg prøveopstilling.

Makroskopisk prøve ved 180° spredning, linse m. kort/lang brændvidde, konfokal-hul størrelse (makro-iris).

Makroskopisk prøve ved 90° spredning, linse m. kort/lang brændvidde, konfokal-hul størrelse (makro-iris).

Mikroskopisk prøve, objektiv X4, X10, X20UL, X50, X50UL, X80UL, X100, med/uden 90°-næse, konfokal-hulstørrelse (CF1).

3. Vælg spektrograf (Husk: Stor opløsningsevne = lille spektralvindue).

Vælg 2.-spektrograf med 150 linier/mm for stort spektral-vindue (ca. 4000 cm^{-1})

Brug DP (direkte passage) + notchfilter.

Vælg 2.-spektrograf med 600 linier/mm for mellem spektral-vindue (ca. 2000 cm^{-1})

Brug DP (direkte passage) + notchfilter.

Vælg 1.-spektrograf med 1800 linier/mm i subtraktiv konfiguration for lille spektral-vindue (ca. 500 cm^{-1}).

Vælg 1.-spektrograf med 1800 linier/mm i additiv konfiguration for mindste spektral-vindue (ca. 200 cm^{-1}).

4. Valg af liniefiltrering.

DP (direkte passage) + notchfilter kan bruges til 532 nm (Nd-YVO₄), 514,5 nm (Ar), 632,8 nm (HeNe), 784 og 836 nm (GaAlAs-diode).

For-monokromator kan benyttes for alle bølgelængder; vælg subtraktiv (standard) eller additiv konfiguration (høj-opløsningsevne). Bruges især nær laser-linien.

For-monokromator kan ikke benyttes sammen med 2.-spektrograf.

Ved Måling husk:

Alle håndtag kontrolleres

TV-kamera-spejl ud

S1 og S1-iris åbnes, S3 åbnes

Shutter-cyklus startes (pas på at notchfilter er på plads, eller spalter små og tid kort)

Ved mikroskop: TV-camera spejl ud, observationsspejl sættes

Programmet stopper ofte, hvis gitteret flyttes mens spektre plottes. Vent med at plotte.

Af hensyn til sikkerhed - Husk:

Ingen direkte laserlys ind i dine øjne.

Ingen direkte laserlys in på CCD, der i så fald kan få "blinde" pletter.

2. monokromator har ingen sikkerhed m.h.t. laserlinie på CCD.

DILOR XY-800 Micro Raman spectrometer.

Report on measurements in Project:

Date: / / 200

Laser: Nd-YVO₄: ___ Ar: ___ nm. HeNe: 633 nm. Diode: 784 nm. Diode: 830 nm.

Plasmaline-filter: ___ 514.5nm ___ 488nm HeNe: ___ 633nm Pre-lin-monochromator

λ/2-plate: In ___ out ___, exciting light polarized vertically (V)___ or ___ horizontally (H)

Sampling configuration: Fiberhead __. Macro ___ 90° ___ 180°. Microscope ___ Nose __

f = 3.5 cm f=5 cm, f=8 cm, f=10 cm. ___ 4X. ___ 10X ___ 20XL ___ 50X ___ 80XL ___ 100X

Macro Iris: small ___ medium ___ large __. CF1-Hole: ___ μm. λ/4-plate: In ___ out __

Laser-line ___ Direct Pass + notch + 2nd spectrograph, 600 ___ gr/mm / ___ 150 gr/mm

-filtering ___ Direct Pass + notch + 1st spectrograph 1800 gr/mm

___ Foremonochromator (no notch) + Main spectrograph with 1800 gr/mm

Foremonochr.setting subtractive ___ low resolution or additive ___ high resolution

Slit settings: Shutter Iris: small ___ medium ___ large ___

Slits: S1 = ___ μm. S2 = ___ μm. S3 = ___ μm. S5 = S2' = ___ μm

Sample: _____ Temperature: _____

Other Comments: _____

Results: Spectra file names saved in Directory:

1st spectrograph :

2nd spectrograph :

Cyclohexane, Hg or Ne-calibration file names:

Microscope Maps (Raman ___ or Fluorescence ___ mode) file names:
