

# Spectroscopy for Inorganic Chemistry

UV-visible spectrophotometry

Fourier transform infrared spectroscopy

Raman spectroscopy

Mossbauer spectroscopy

Electron spin resonance

## CH 333 Inorganic Chemistry

Academic year 2/2562

Ratchadaporn Puntharod

Department of Chemistry, Faculty of Science

Maejo University

1

## Assignment 3%

ค้นคว้า Textbook เกี่ยวกับเครื่องมือสเปกโตรมิเตอร์ ในห้องสมุดกลางมหาวิทยาลัยแม่โจ้ จำนวน 5 เล่ม แล้วบันทึกรายละเอียดดังนี้

1. ผู้แต่ง ชื่อหนังสือ Edition/Volume, Year, Page.
2. ในแต่ละเล่มมีเครื่องมือสเปกโตรมิเตอร์ ใดบ้าง ระบุมาให้หมด
3. เลือกมา 1 เล่ม 1 เครื่องมือ ให้ศึกษาและแปลการประยุกต์ใช้เครื่องมือดังกล่าวมา มีความยาวมากกว่าครึ่งหน้า A4 แต่ไม่เกิน 1 หน้า A4 พร้อมระบุเอกสารอ้างอิง

Authors, Text's name, edition, year, page, publisher, country.

ส่งวันที่ 27 กุมภาพันธ์ 2563 ในห้องเรียน เท่านั้น

2

## Assignment 3%

ลูกค้าได้ส่งตัวอย่างมา 1 ตัวอย่าง ลูกค้าต้องการทราบว่าตัวอย่างนี้ประกอบด้วยอะไรบ้าง โดยมีงบให้ไม่จำกัด

นักศึกษาจงเขียน Flow chart ขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างนี้โดยระบุเครื่องมือและสถานะของสารที่จะทำการวิเคราะห์

เป็นรายบุคคล โดยสามารถ discuss กันได้ (ห้ามลอกกัน ถ้าลอกกันจะได้คะแนน 0)

ส่งวันที่ 27 กุมภาพันธ์ 2563 ในห้องเรียน เท่านั้น

3

## Spectroscopy

เป็นวิชาที่ว่าด้วยการวัดและวิเคราะห์รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ซึ่งถูกสาร absorb หรือ emit ออกมาจากสาร

รากฐานของวิชานี้ปรากฏขึ้นในลักษณะเป็นปรากฏการณ์ธรรมชาติ ได้แก่ การเกิดรุ้งกินน้ำที่เกิดจากการที่แสงอาทิตย์ซึ่งเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทะลุผ่านหยดน้ำในอากาศแล้วเกิดการหักเหรังสีซึ่งมีความยาวคลื่นต่างกันที่ประกอบเป็นลำแสงอาทิตย์จะหักเหไม่เท่ากัน เมื่อทะลุผ่านหยดน้ำจึงปรากฏให้เห็นเป็นแถบสีต่างๆกัน

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติเป็น dual property คือเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น

สมบัติเป็นคลื่น  $\lambda = v/v$  หรือ  $\lambda = c/v$

สมบัติเป็นอนุภาค  $\Delta E = h\nu$

**Beer's Law:**  $A = \epsilon bc = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}$

4

### Type of spectroscopy

-**Electromagnetic spectroscopy:** interactions with electromagnetic radiation, or light  
(UV, UV-vis, IR, X-ray)

- **Mass spectroscopy:** interaction of charged species with a magnetic field, giving rise to a mass spectrum.

- **Nuclear magnetic resonance (NMR):** less common in the literature

### Absorption spectroscopy

Ultraviolet-visible spectroscopy  
Infrared and Raman spectroscopy

### Resonance techniques

Nuclear magnetic resonance  
Electron paramagnetic resonance  
Mossbauer spectroscopy

### Ionization-based techniques

Photoelectron spectroscopy  
X-ray absorption spectroscopy  
Mass spectrometry

### Chemical analysis

Atomic absorption spectroscopy  
CHN analysis  
X-ray fluorescence elemental analysis  
Thermal analysis

5

### Less common spectroscopy types

Auger electron spectroscopy

Dielectric spectroscopy

Circular dichroism spectroscopy

Atomic emission spectroscopy

Plasma emission spectroscopy

Inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry

Microwave-induced plasma

Spark or arc (emission) spectroscopy

Thermal infrared spectroscopy

Photoemission spectroscopy

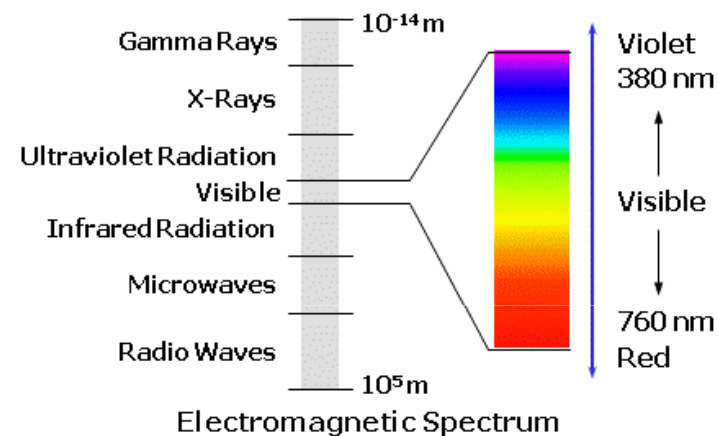
Mossbauer spectroscopy

X-ray photoelectric spectroscopy

6

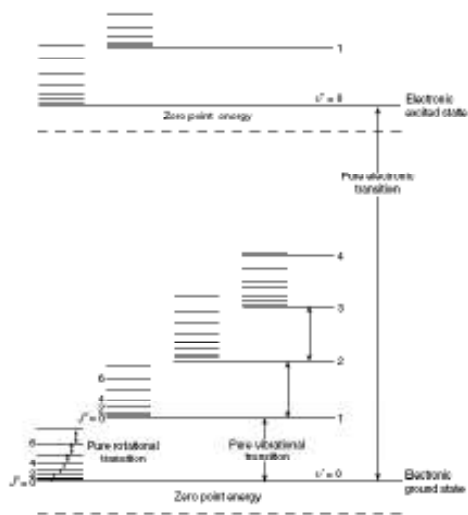
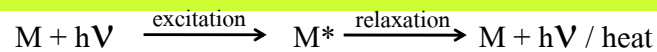
| Spectra studies              |           | Energy range<br>(wavenumber in $\text{cm}^{-1}$ ) | Information provided about                |
|------------------------------|-----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Rotational and vibrational   | microwave | 1 - 100                                           | Molecular geometry                        |
|                              | infrared  | 100 - 10,000                                      |                                           |
|                              | Raman     | 100 - 4,000                                       |                                           |
| Electronic                   | Visible   | 5,000 - 25,000                                    | Molecular energy levels<br>(and symmetry) |
|                              | UV        | 25,000 - 50,000                                   |                                           |
| Electron spin resonance      |           | $10^{-2}$ - 1                                     | Electron distribution                     |
| Nuclear magnetic resonance   |           | $10^{-4}$ - $10^{-2}$                             | Environment of particular atoms           |
| Nuclear quadrupole resonance |           | $10^4$ - $10^9$ MHz                               | Structure and bonding                     |

7



8

## UV-Visible Spectroscopy

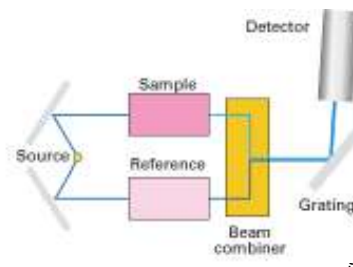


Nakamoto (2009), Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.

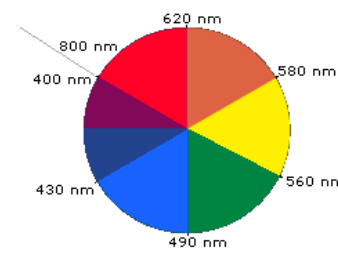
- transitions of electrons from ground state to excited state, electronic transition occurs and detected by spectroscopy
- associated with color

Which electrons get excited?

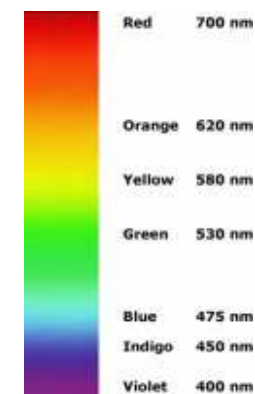
In UV-vis, photon provides enough energy to move outer valence (bonding) electrons.



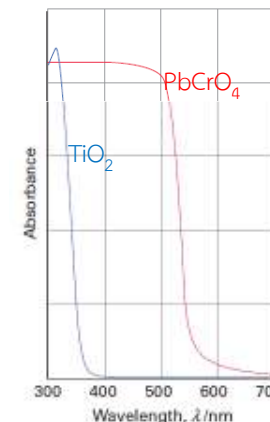
Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, 2010, p. 228.



| Absorption (nm) | Observed |
|-----------------|----------|
| 420-430         | yellow   |
| 500-520         | red      |
| near 800        | green    |



[http://64.50.176.246/cecourse.php?url=nature\\_light/](http://64.50.176.246/cecourse.php?url=nature_light/)



Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, 2010, p. 230.

What colour would you expect PbCrO<sub>4</sub> to be?

Explain why TiO<sub>2</sub> is widely used in sunscreens to protect against harmful UVA radiation (UV radiation with wavelengths in the range 320-360 nm).

10

## Chrome Yellow Pigment

- Chemical Formula: PbCrO<sub>4</sub>
- Chemical Name: Lead Chromate
- Color: Yellow
- Occur in nature as Crocite
- Insoluble in water
- Soluble in nitric acid and caustic alkalis



## Chrome Red Pigment

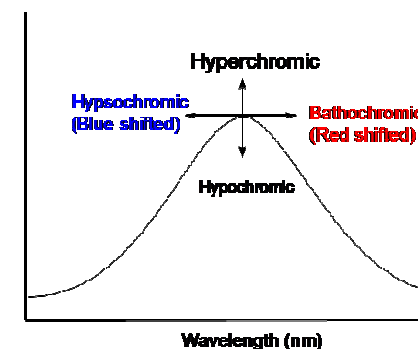
- Chemical formula: PbCrO<sub>4</sub>, PbO or Pb<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>
- Chemical name: Basic Lead Chromate
- Color: Dark Red
- Used as red pigment



<https://www.slideshare.net/sidrajaved2/lead-pigments>

11

- สารประกอบอินทรีย์สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงอัลตราไวโอเลต
- แต่ถ้าสารอินทรีย์ใดมีส่วนของโครงสร้างที่ทำให้มองเห็นเป็นสี ซึ่งเรียกว่าโครโมฟอร์ (chromophore) จะสามารถดูดกลืนได้ทั้งในช่วงแสงอัลตราไวโอเลตและแสงที่มองเห็นได้
- โครโมฟอร์ส่วนมากจะมีพันธะไม่อิ่มตัว เช่น C=O, C=C, conjugated, -N=N-, -NO<sub>2</sub>
- ส่วนหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ เช่น -OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl ไม่ดูดกลืนแสง แต่ส่งเสริมอิทธิพลของโครโมฟอร์ หมู่เหล่านี้เรียกว่า ออกโซโครม (auxochrome) โดยอาจทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มหรือลด หรือทำให้การดูดกลืนเพิ่มหรือลด มี 4 แบบคือ



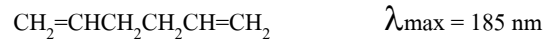
12

**ออกโซโครม** มีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ โดยอาจทำให้

ความยาวคลื่นเพิ่มหรือลด หรือทำให้การดูดกลืนเพิ่มหรือลด มี 4 แบบคือ

1. **bathochromic (red) shift** เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นยาวขึ้น ( $\lambda_{\max}$  เพิ่ม) ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

Red shift of  $\lambda_{\max}$  with increasing conjugation



Red shift of  $\lambda_{\max}$  with increasing number of rings



2. **hypsochromic (blue) shift** เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นลดลง ( $\lambda_{\max}$  ลด) ( $n \rightarrow \pi^*$ )

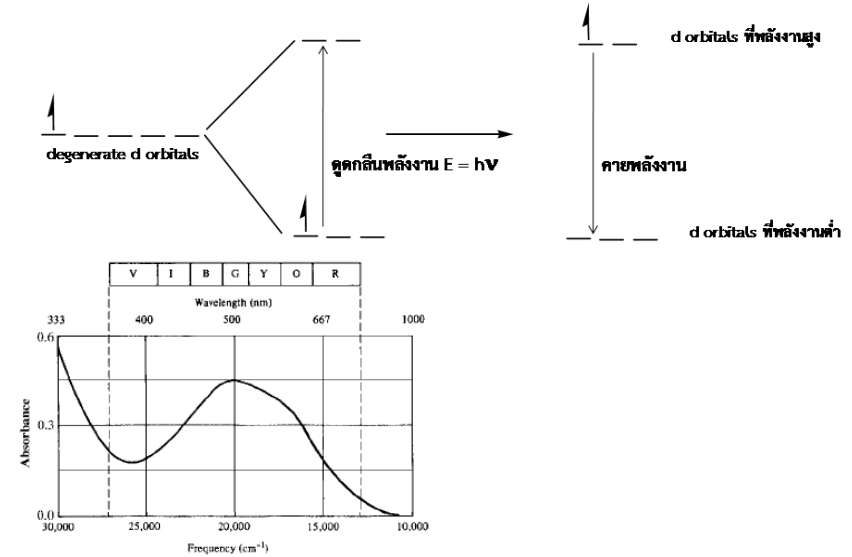
3. **hyperchromic shift** เป็นปรากฏการณ์ที่การดูดกลืนแสงของสารเพิ่มขึ้น ( $\epsilon_{\max}$  เพิ่ม)

4. **hypochromic shift** เป็นปรากฏการณ์ที่การดูดกลืนแสงของสารลดลง ( $\epsilon_{\max}$  ลด)

13

## Inorganic ions

Most transition metal ions are colored (absorb in UV-vis) due to **d→d electronic transitions**.

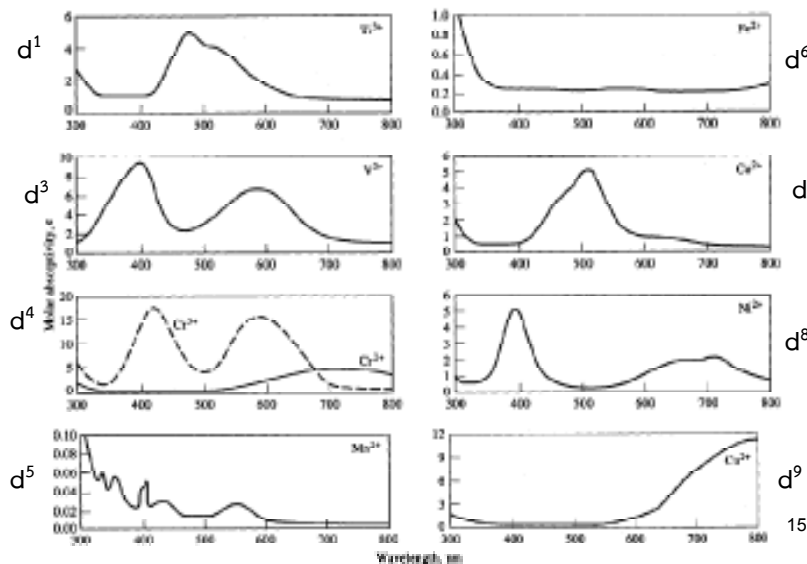


UV-vis spectrum of 0.1 M  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

14

## Inorganic ions

Most transition metal ions are colored (absorb in UV-vis) due to **d→d electronic transitions**.



15

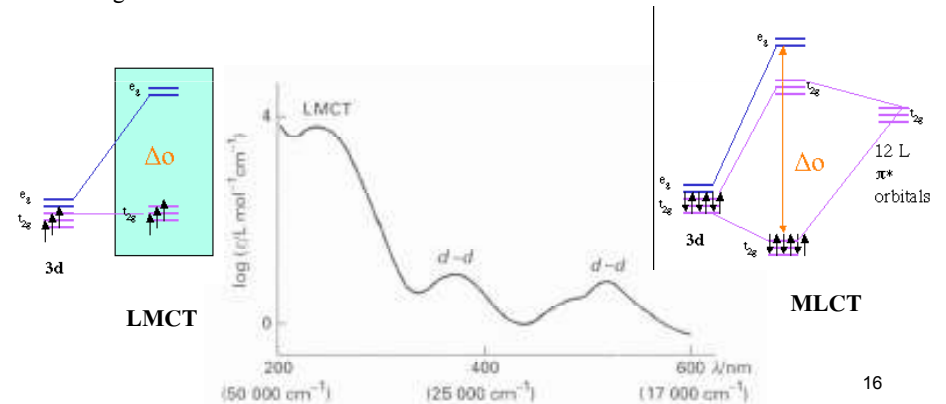
## Transitions involving charge-transfer electrons

Charge transfer transition (transition ที่เกิดจากการถ่ายโอนประจุ) โดยมี 2 แบบ

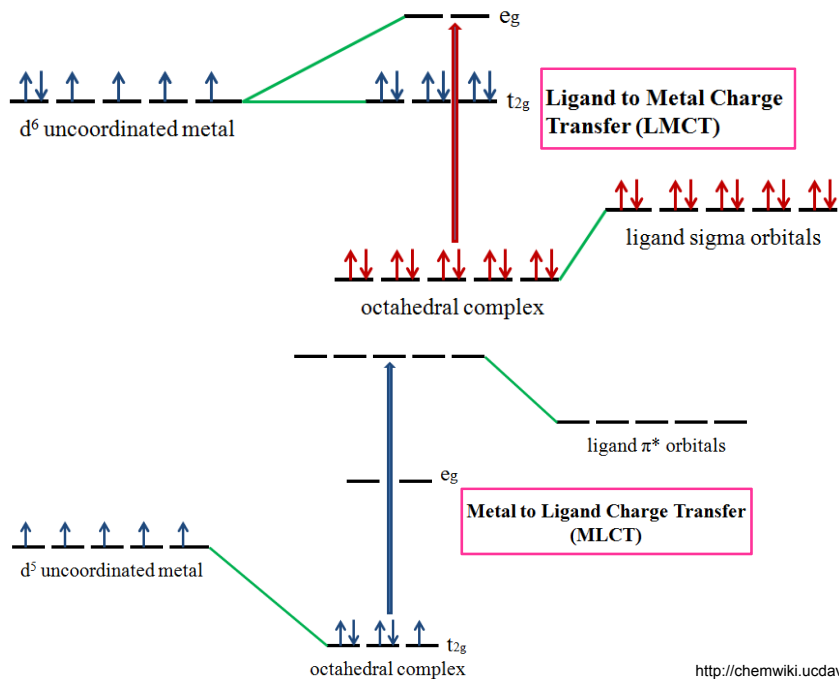
- **ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition** (โดยลิแกนด์สำคัญ) เกิด  $\sigma$  bond

- **metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transition** เกิด  $\pi^*$  back bonding

โดย charge transfer มีความเข้มของ band มากกว่า d-d transition



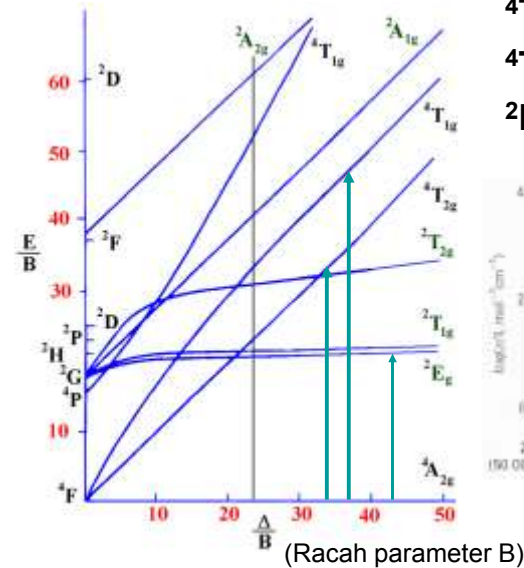
16



17

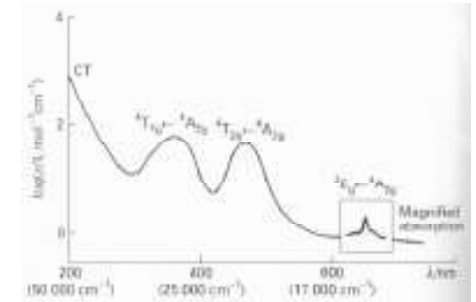
$d^3$  Term symbol  $^4F$

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



These values have been assigned to the following spin-allowed transitions.

$^4T_{2g} < \dots < ^4A_{2g}$   
 $^4T_{1g} < \dots < ^4A_{2g}$   
 $^2E_g < \dots < ^4A_{2g}$



18

d-d transition มีความเข้มค่อนข้างต่ำ เพราะเกิดจากการทรานสิชันที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากออร์บิทัลที่มีศูนย์กลาง (centrosymmetric) ไปยังออร์บิทัลที่มีศูนย์กลางสมมาตรเช่นกัน ซึ่งถือว่าเป็น forbidden transition โดย selection rules

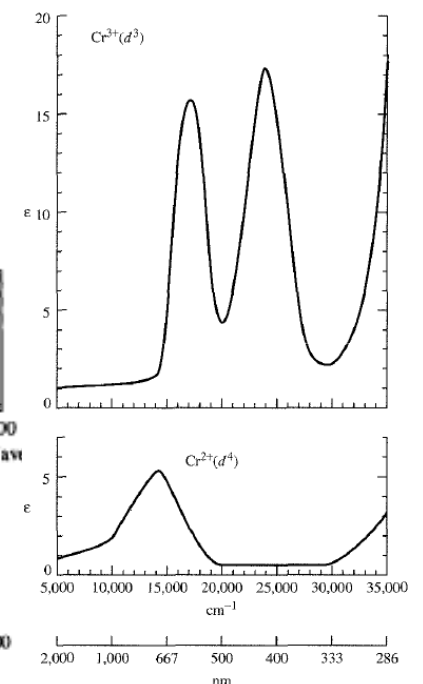
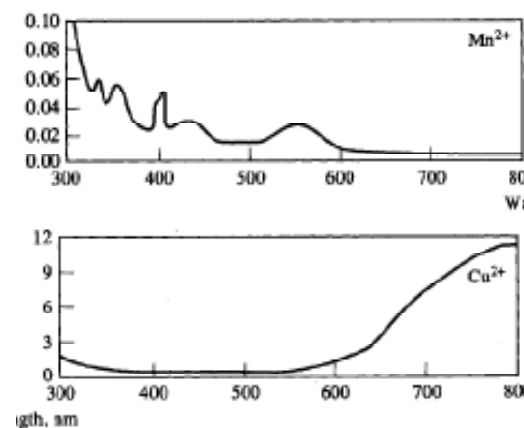
#### Selection rules

- กฎการเลือกลาพอร์ต (Laporte selection rule) การทรานสิชันจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อเป็นทรานสิชันระหว่างออร์บิทัลที่มีสมมาตรต่างกัน เช่น  $s(g) \leftrightarrow p(u) \leftrightarrow d(g)$  แต่ถ้าเป็น  $s(g) \leftrightarrow s(g)$ ,  $d(g) \leftrightarrow d(g)$  เป็นทรานสิชันระหว่างออร์บิทัลที่มีสมมาตรเหมือนกัน ถือเป็นทรานสิชันต้องห้าม หรือ Laporte forbidden transition
- กฎการเลือกทางสปิน (spin selection rule) เป็นการทรานสิชันระหว่างสเตตที่มี spin multiplicity แตกต่างกัน เช่น  $^4A_2 \leftrightarrow ^4T_1$  เป็น spin-allowed ส่วน  $^4A_2 \leftrightarrow ^2A_2$  เป็น spin-forbidden

19

จำนวนและตำแหน่ง d-d band ขึ้นกับ

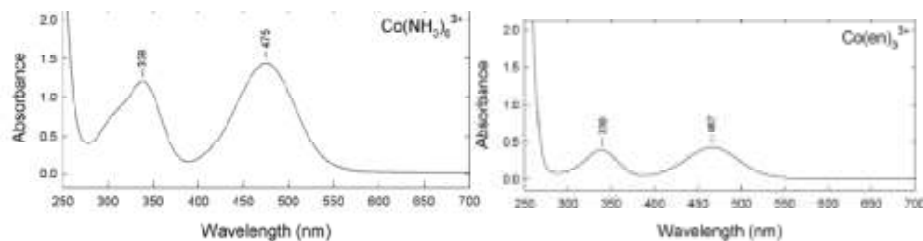
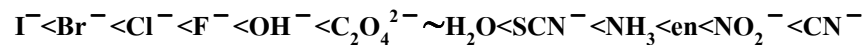
- ชนิดของโลหะ
- Oxidation state ของโลหะ
- ชนิดของลิแกนด์
- รูปร่างของสารเชิงซ้อน



## Ligand field strengths

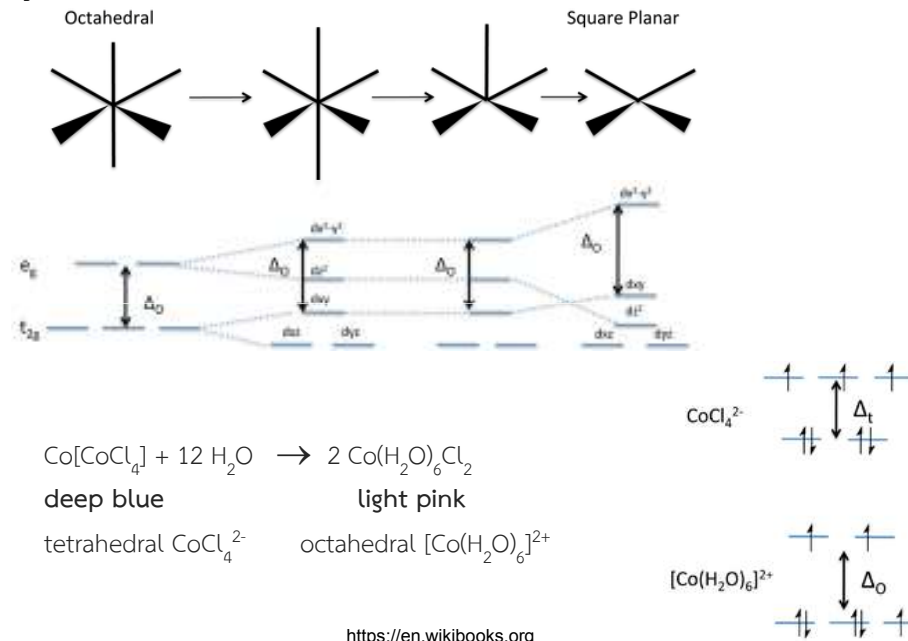
## "Spectrochemical series"

|         | $\lambda_{\max}$ for complex (nm)              |                       |                |     |                |
|---------|------------------------------------------------|-----------------------|----------------|-----|----------------|
|         | Increasing ligand field strength $\rightarrow$ |                       |                |     |                |
|         | $6\text{Cl}^-$                                 | $6\text{H}_2\text{O}$ | $6\text{NH}_3$ | 3en | $6\text{CN}^-$ |
| Cr(III) | 736                                            | 573                   | 462            | 456 | 380            |



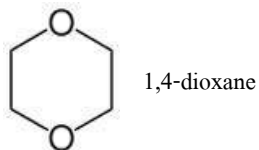
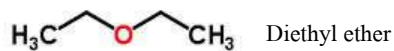
21

## รูปร่างของสารเชิงซ้อน



## Solvent effects

### 1. Solvent transparency in UV



| Solvent       | Approximate <sup>a</sup> transparency minimum (nm) ( <sup>a</sup> for 1-cm cells) |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Water         | 190                                                                               |
| Ethanol       | 210                                                                               |
| N-Hexane      | 195                                                                               |
| Cyclohexane   | 210                                                                               |
| Benzene       | 280                                                                               |
| Diethyl ether | 210                                                                               |
| Acetone       | 330                                                                               |
| 1,4-dioxane   | 220                                                                               |

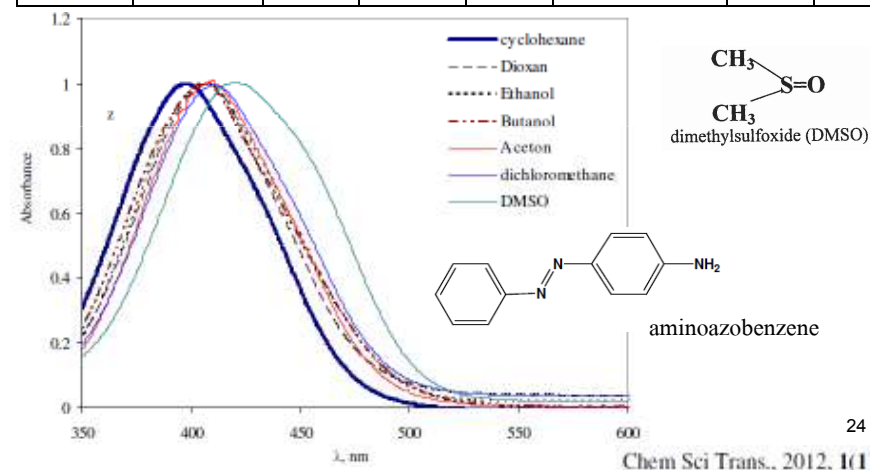
### 2. Polar solvents "blur" vibrational features more than nonpolar

### 3. Polar solvents more likely to shift absorption maxima (shift of $\lambda_{\max}$ with solvent polarity)

Solvent effects mean UV-vis not reliable for qualitative but excellent for quantitative analysis.

23

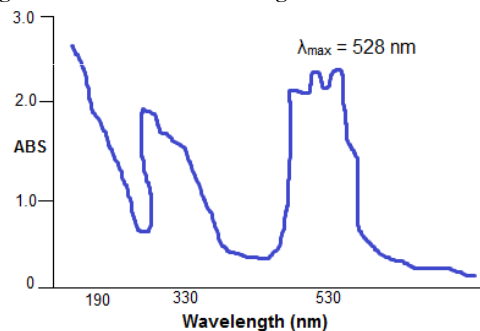
| Solvent                        | Cyclohexane | Butanol | 1,4-dioxan | Ethanol | Dichloromethane | Acetone | DMSO |
|--------------------------------|-------------|---------|------------|---------|-----------------|---------|------|
| Solvent dipolarity ( $\pi^*$ ) | 0           | 0.47    | 0.49       | 0.54    | 0.73            | 0.62    | 1    |
| $\lambda_{\max}$               | 363         | 381     | 374        | 386     | 387             | 385     | 403  |



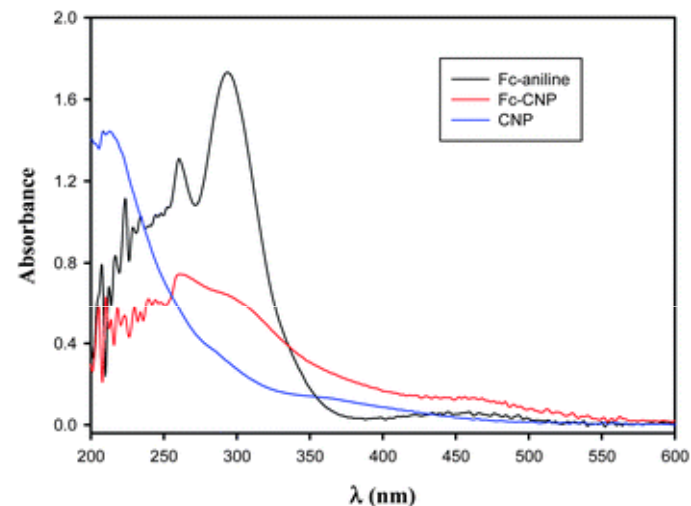
24

**KMnO<sub>4</sub> dissolved in water gives intense CT Bands. The two absorptions below result from LMCT.**

CT bands often have molar absorptivities about 1000 times greater than those for d-d transitions. When these absorptions fall within the visible range of the spectrum, they often produce rich colours. Thus, colours in transition metal compounds are not always associated with d-d transitions. For example, the permanganate ion, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Mn<sup>+7</sup>, d<sup>0</sup>) is a deep purple colour as a **result of charge transfer between filled ligand orbitals and empty d-orbitals on the metal ion.**



**The band at 528 nm gives rise to the deep purple color of the solution. An electron from a “oxygen lone pair” character orbital is transferred to a low lying Mn orbital.**

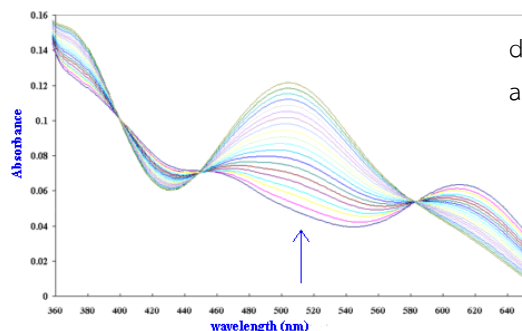


Nanoscale, 2011, 3, 1984-1989

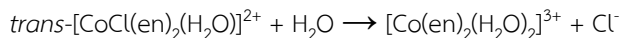
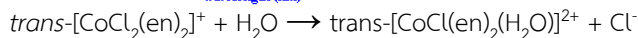
26

Aquation of  $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{)]}^+$

[http://wwwchem.uwimona.edu/jm/lab\\_manuals/c21jexpt.html](http://wwwchem.uwimona.edu/jm/lab_manuals/c21jexpt.html)



dissociative: Rate =  $k_1[\text{complex}]$   
 associative: Rate =  $k_2[\text{complex}][\text{H}_2\text{O}]$   
 $= k_{\text{obs}}[\text{complex}]$



$$\ln(A_{\text{inf}} - A_t) / (A_{\text{inf}} - A_0) = kt$$

where  $k$  is the rate constant

$A_0$  is the initial Absorbance

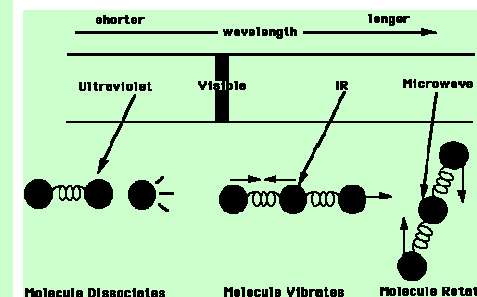
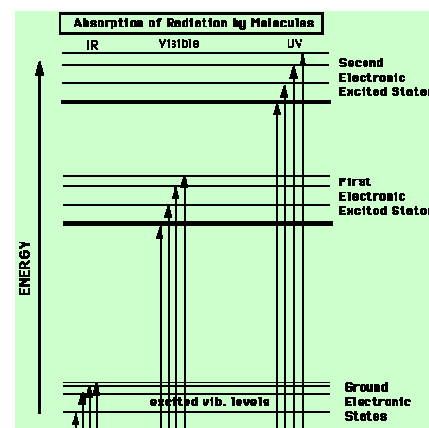
$A_{\text{inf}}$  is the Absorbance at infinite time

and  $A_t$  is the Absorbance at any time,  $t$ .

Calculate the pseudo first order rate constants by plotting  $\ln(A_{\text{inf}} - A_t)$  vs time,  $t$ , in sec.

27

## Vibrational spectroscopy : IR and Raman



28

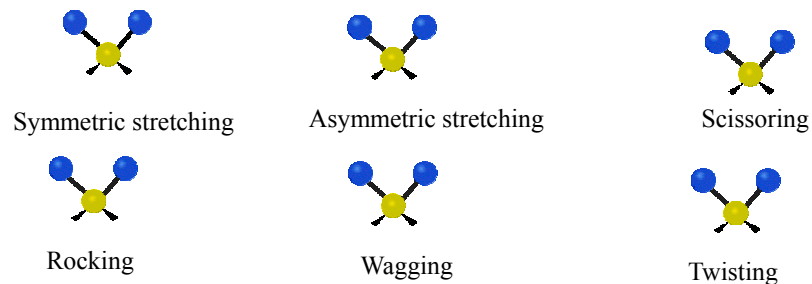
## Infrared spectroscopy

IR region ( $12500\text{ cm}^{-1} - 50\text{ cm}^{-1}$ )

Near IR  $12500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$   
IR  $4000\text{ cm}^{-1} - 667\text{ cm}^{-1}$   
Far IR  $667\text{ cm}^{-1} - 50\text{ cm}^{-1}$

Vibrational motion มี 2 modes คือ

- stretching (oscillation in interaction distances)
- bending (vibration involving change in bond angles)

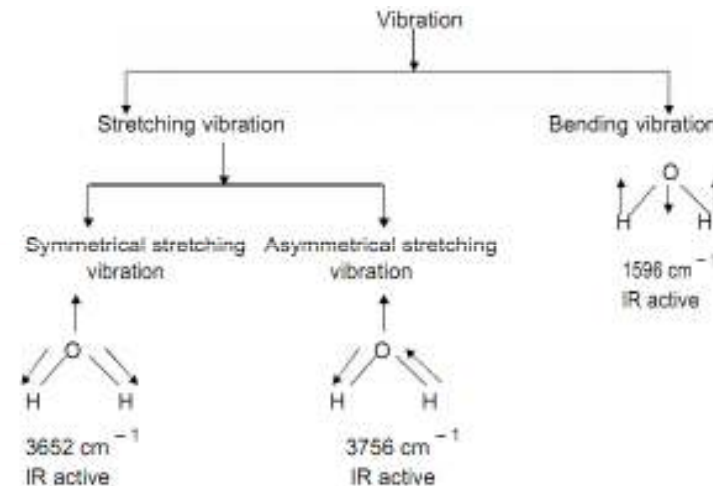


[http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy)

29

A linear molecule, No of fundamental vibrational mode =  $3n - 5$

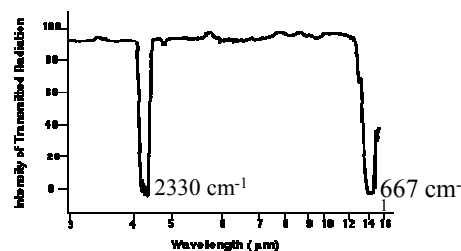
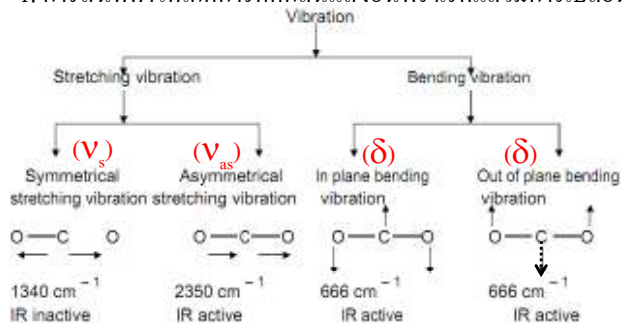
A non-linear molecule, No of fundamental vibrational mode =  $3n - 6$



30

## Selection rule

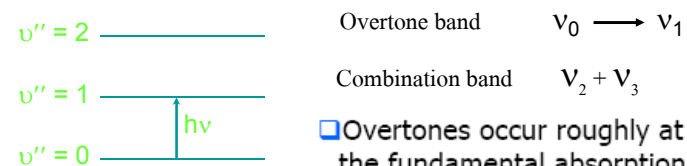
1. การสั่นที่ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดแล้วมีการเปลี่ยนแปลง dipole moment



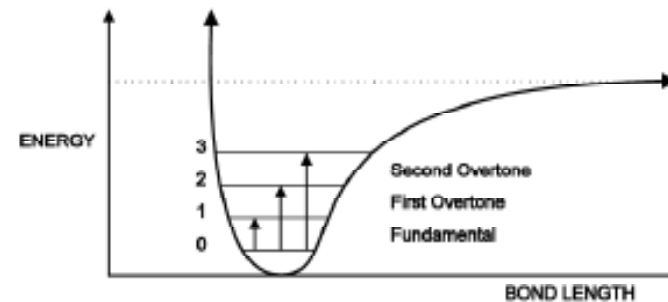
[http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/ir\\_img7.gif](http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/ir_img7.gif)

31

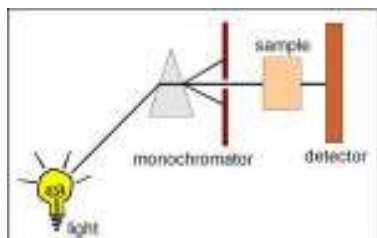
2. เมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงอินฟราเรด ทำให้เกิด transition ระหว่างชั้นพลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลง vibrational quantum number,  $\Delta v = \pm 1$  เท่านั้น



Overtones occur roughly at 1/2 and 1/3 of the fundamental absorption wavelength or 2 and 3 times the frequency.

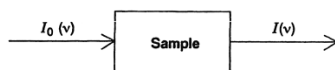


32



$$\text{Transmission} = I/I_0$$

$$\text{Absorbance } A = \log_{10} (I_0/I)$$



| IR sources                                  | Region  | ความร้อนที่เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป (° C) | Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Tungsten filament lamps                     | Near IR |                                                     | 4,000 – 14,000                 |
| Silicon carbide rods (globar)               | Mid IR  | 1300 – 1500 K                                       | 400 – 4,000                    |
| High-pressure mercury                       | Far IR  |                                                     | 4 - 400                        |
| Nerst glower (rare earth oxides) นิยมใช้มาก | Far IR  | 1800 K                                              | 4 - 400 33                     |

## Application IR

IR information : functional groups , force constant ,bond angle

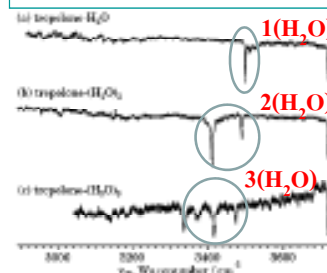
Identification - organic → functional group

- inorganic → covalent bonded linkage, hydroxyl group, trapped water

ใช้ศึกษาว่ามี H<sub>2</sub>O ในสารที่ศึกษาหรือไม่

H<sub>2</sub>O (hydrate): 3600 -3200 cm<sup>-1</sup>

Coordinated H<sub>2</sub>O: 500-600 cm<sup>-1</sup>



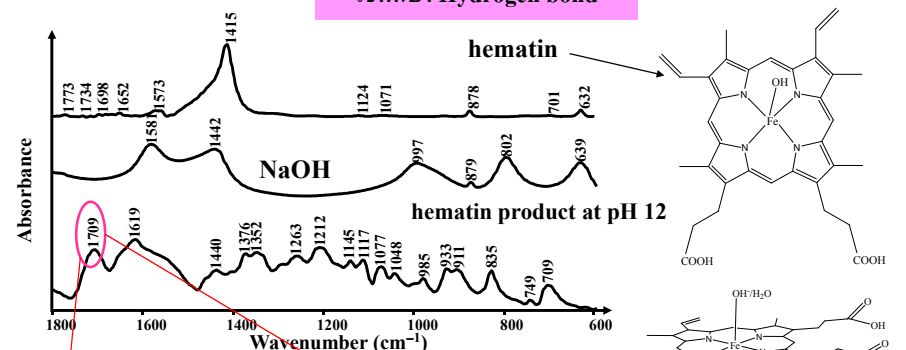
| Compound                                                              | $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ | $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ | V(MO) |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------|
| [Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>                   | 800                          | 541                          | 490   |
| [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]SiF <sub>6</sub>                  | 755                          | 645                          | 405   |
| [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O | 887,855                      | 535                          | 440   |

J. Chem. Phys., Vol. 105, No. 7, 15 August 1996

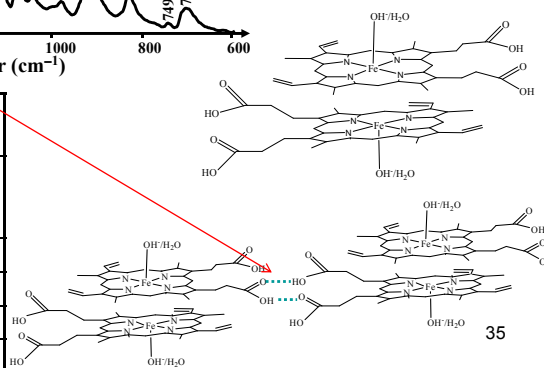
Nakamoto, 1994

34

ใช้ศึกษา Hydrogen bond



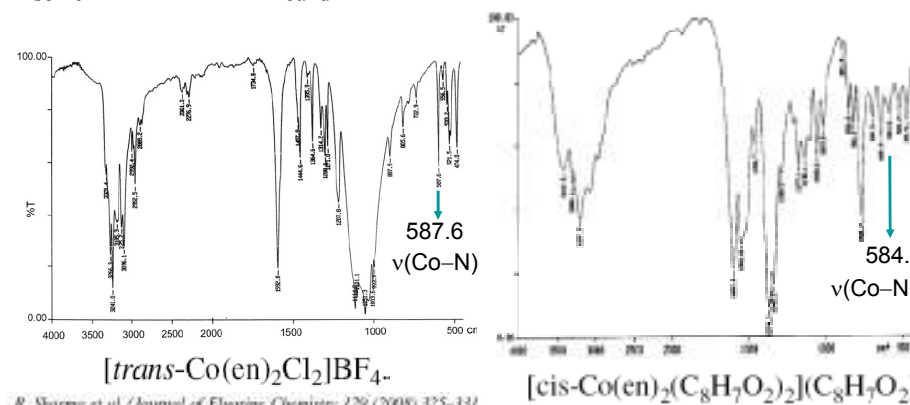
| FTIR spectrum (cm <sup>-1</sup> ) | Type of vibration                             |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1717-1705                         | hydrogen bond dimerization of carboxylic acid |
| 1709                              | carboxylic group                              |
| 1619                              | propionic side chain                          |
| 1573                              | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$               |
| 1416                              | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$                |



35

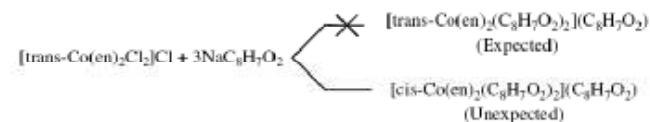
บอกความแตกต่างระหว่าง geometric isomer เช่น cis/trans

isomer ที่มีสมมาตรต่ำจะมี band ในสเปกตรัมมากกว่า



R. Sharma et al./Journal of Fluorine Chemistry 129 (2008) 325-334

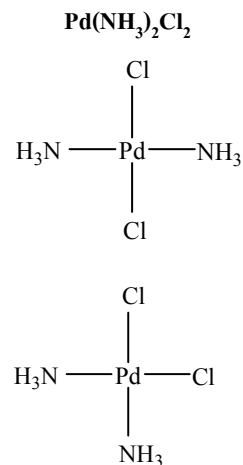
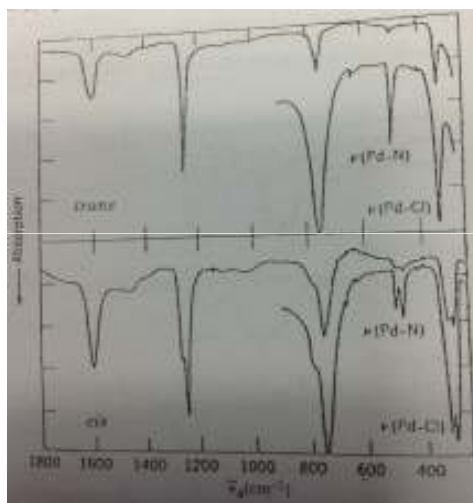
R. Sharma et al./Inorganic Chemistry Communications 9 (2006) 1073-1075



36

บอกความแตกต่างระหว่าง geometric isomer เช่น cis/trans

isomer ที่มีสมมาตรต่ำจะมี band ในสเปกตรัมมากกว่า

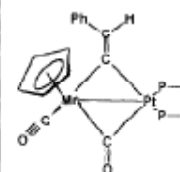
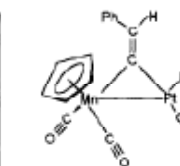
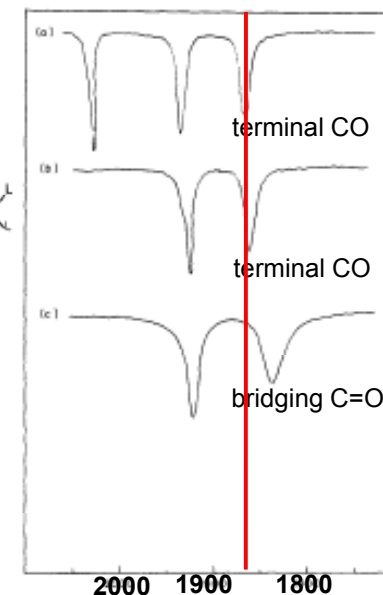
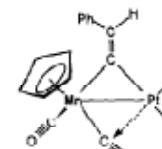


Nakamoto, 1994, p. 10

37

บอกความแตกต่างระหว่างลิแกนด์ที่อยู่ตำแหน่ง terminal กับ bridging

$\nu_{\text{terminal}} > \nu_{\text{bridging}}$



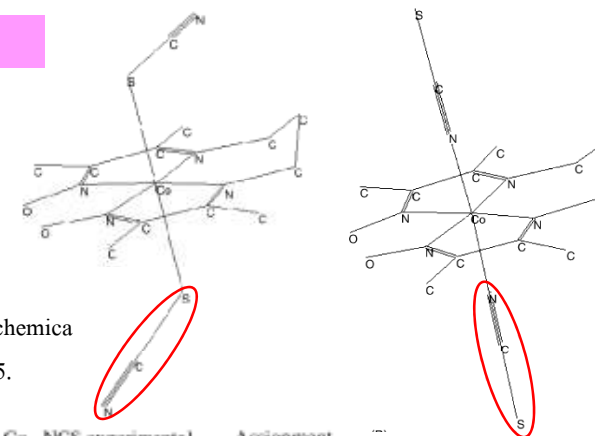
A.A. Johansson et al./Journal of Molecular Structure 408/409 (1997) 329-332

38

| Compounds                                              | $\nu_a(\text{COO})$ | $\nu_s(\text{COO})$ | Structure  |
|--------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------|
| $\text{HCOO}^-$                                        | 1567                | 1366                | ionic      |
| $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{OAc}^-)$               | 1578                | 1414                | ionic      |
| $\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$     | 1604                | 1376                | unidentate |
| $\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$     | 1613                | 1315                | unidentate |
| $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ | 1580                | 1440                | bridging   |

39

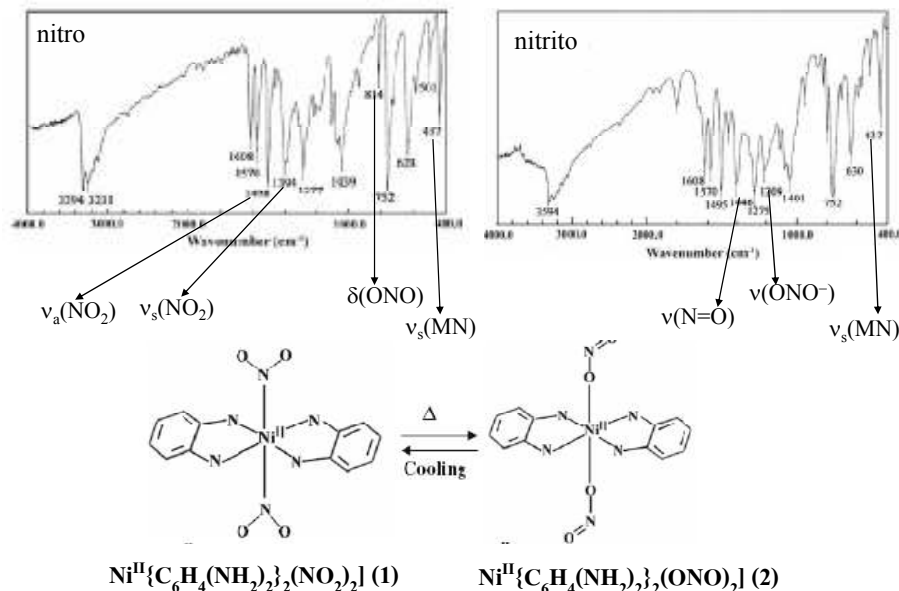
ใช้ศึกษา linkage isomer



L.J. Cavichiole *et al.*, Spectrochimica Acta Part A, 64, 2006, 161-165.

| Co-SCN experimental | Co-NCS experimental | Assignment                                   |
|---------------------|---------------------|----------------------------------------------|
| 3430w               | 3430w               | $\nu(\text{OH})$                             |
| 2104s               | 2072m               | $\nu(\text{CN})$                             |
| 1610w               | 1652s               | $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine               |
| 1081w               | 1114s               | $\delta(\text{HCC})$                         |
| 972sh               | 982w                | $\nu(\text{NO})$                             |
| 697m                | 800w                | $\nu(\text{CS})$                             |
| Masked              | 668w                | $\delta(\text{NOH})$                         |
| 616m, 583m, 531w    | 619m, 472w          | $\delta(\text{NCS}), \nu(\text{M}-\text{N})$ |
| 476m, 425w          | no                  | $\delta(\text{NCS}), \nu(\text{M}-\text{S})$ |

40



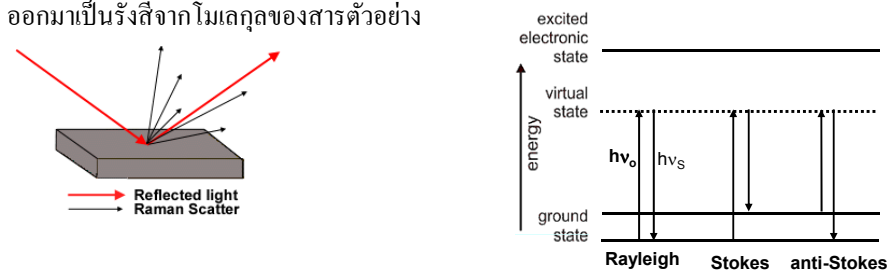
Reversible thermochromic conversion of compound 1 to compound 2 in solid state.

S. Sabbani, S.K. Das, Inorg. Chem. Com. 12, 2009, 364-367.

41

## Raman Spectroscopy

-รามานสเปกโทรสโกปีใช้รังสีความถี่เดียวในการกระตุ้นสารตัวอย่าง และความถี่ที่กระเจิงออกมาเป็นรังสีจากโมเลกุลของสารตัวอย่าง



-Rayleigh scattering:  $V_0 \approx V_s$  elastic interaction (no transfer of energy btw. molecule and photon)

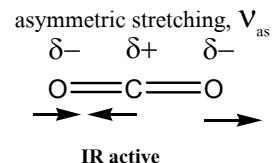
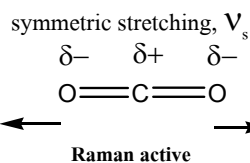
-Raman scattering:  $V_0 \neq V_s$  inelastic interaction (transfer of energy btw. Molecule and photon)

• Stokes line: energy of photon decreases  $V_s < V_0$  (energy of molecule increases)

• Anti-stokes line: energy of photon increases  $V_s > V_0$  (energy of molecule decreases)

42

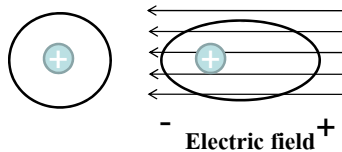
Raman scattering เกิดกับโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร (symmetric) และมีความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ (polarizability or Raman active)



Raman scattering - วัตถุพลังงานที่แตกต่างไปจาก incident beam

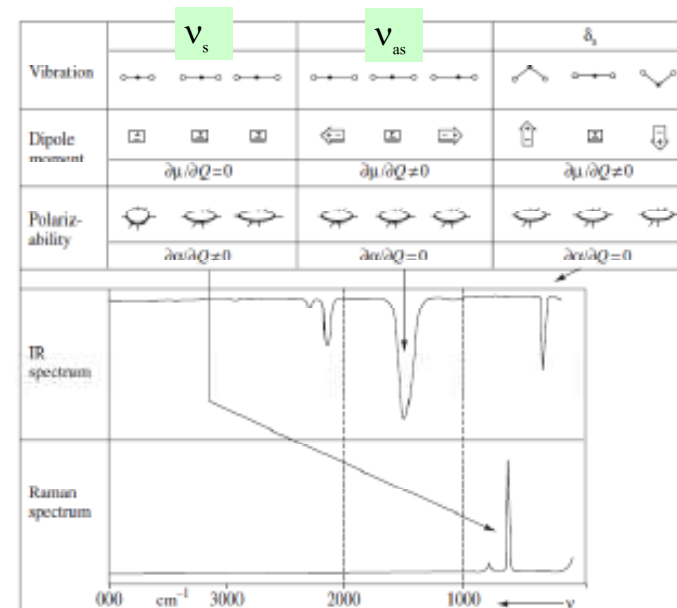
- ไม่ต้องการความแตกต่างระหว่างสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น

**Polarizability** is related to how easily the molecule orbital of a molecule can be deformed.



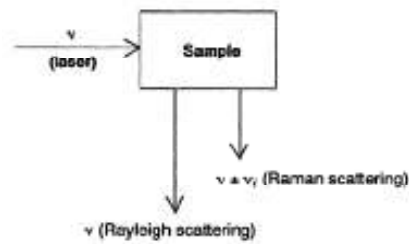
- An electric field will distort the molecular orbital.
- An electric field can distort the electron cloud of a molecule, thereby creating an "induced electric dipole moment".

43

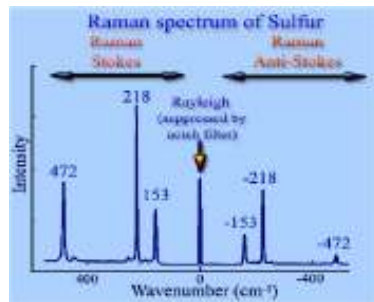


Dipole and polarization changes in carbon disulphide, with resultant infrared and Raman spectra.

44



การทดลองเกี่ยวกับรามานนั้น ลำแสง monochromator (ปัจจุบันใช้เลเซอร์) จะฉายไปยังสาร แล้วสังเกตแสงที่กระเจิงออกมา (scattered light) ที่ตั้งฉากกับแสงที่ฉายออกไปตอนแรก (incident light)



**Raman shift** เป็นหน่วยของการสั่น ได้จากการนำค่าพลังงาน Raman scattering ลบด้วย Rayleigh scattering ได้ค่าความแตกต่างของพลังงานก่อนชนกับหลังชนออกมา มีหน่วยเป็น หน่วยเลขคลื่น (wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ )

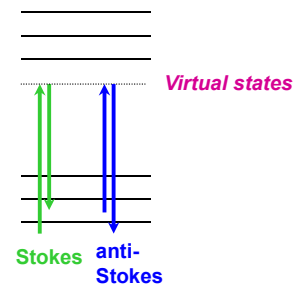
**Rayleigh**  $V_{\text{Ray}} = V_{\text{laser}}$

**Stoke**  $= V_{\text{laser}} - V_{\text{vibr}}$

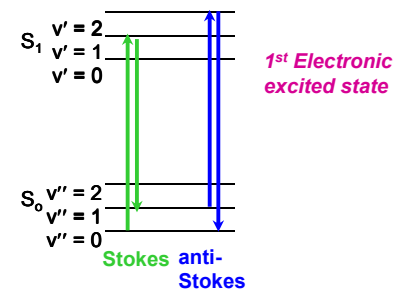
**Anti-stoke**  $= V_{\text{laser}} + V_{\text{vibr}}$

45

### Normal Raman



### Resonance Raman



The wavelength of the exciting laser line (such as 413, 514, 633, 780, and 830 nm) is adjusted to coincide with an allowed electronic transition in a molecule. The intensities of RR bands can be enhanced.

46

### ข้อดีของ Raman spectrometry

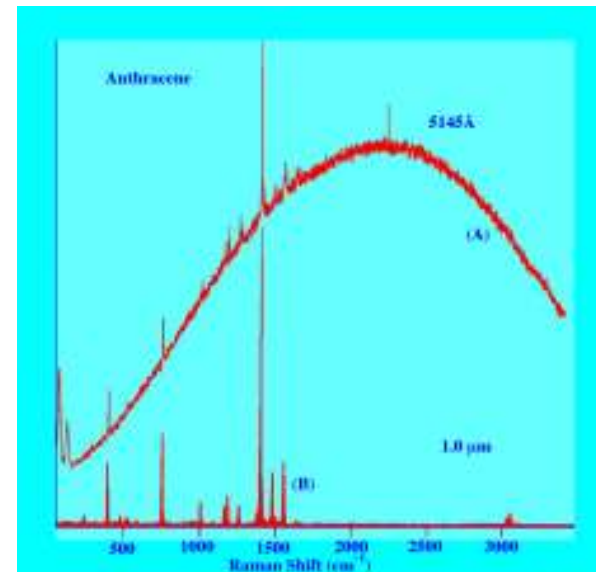
1. รูปร่างของสารที่ศึกษาเป็นอย่างไรก็ได้และไม่ต้องโปรงใส (transparent) ต่อแสง
2. ปริมาณสารที่ใช้ไม่ต้งมาก ไม่จำเป็นต้องผสมด้วย mulling agent หรือทำเป็น KBr disc
3. สามารถบันทึก Raman spectrum ได้โดยการทดลองเพียงที่เดียวตั้งแต่ความถี่ 4000-40  $\text{cm}^{-1}$
4. น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดี
5. Smaller particles can be studied 1-2 micron

### ข้อเสียของ Raman spectrometry

1. ความร้อนและแสงสามารถทำลายสารตัวอย่างได้ (เกิด photodegradation)
2. อาจเกิด fluorescence ได้
3. สารตัวอย่างที่มีสีอาจดูดกลืน Raman photons ได้
4. สารตัวอย่างบางตัวเกิดการกระเจิงแสงไม่ดี (bad scattering)
5. มีราคาสูงกว่า FTIR

47

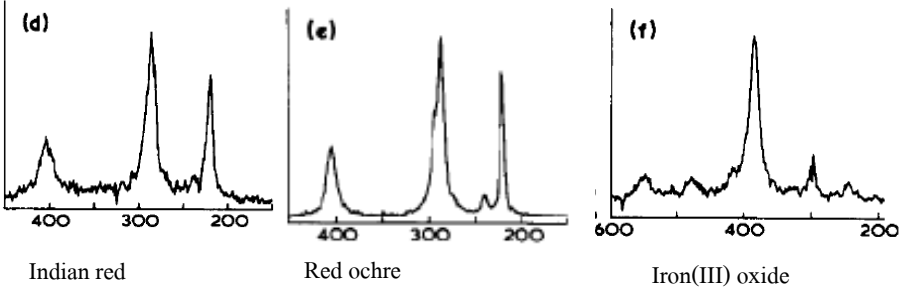
การเกิด fluorescence ใน Raman spectrum ของ anthracene



<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap4-6.htm>

48

ใช้ระบุ red pigment ในภาชนะเซรามิก



R.J.H. Clark, M.L. Curri/ *Journal of Molecular Structure* 440 (1998) 105–111 49

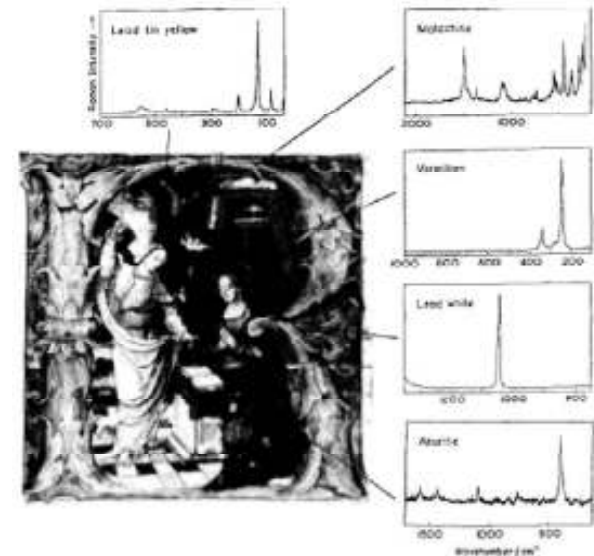
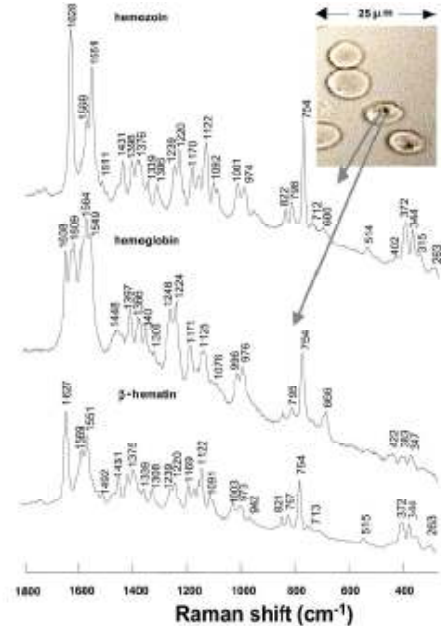


Figure 6.5. Sixteenth-century German choir book: historiated letter ‘R’. (Reproduced with permission from R.J.H. Clark, *Journal of Molecular Structure*, 347, 417–428 (1995).) Smith, E.; Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy. A practical approach*. John Wiley&Son. 50

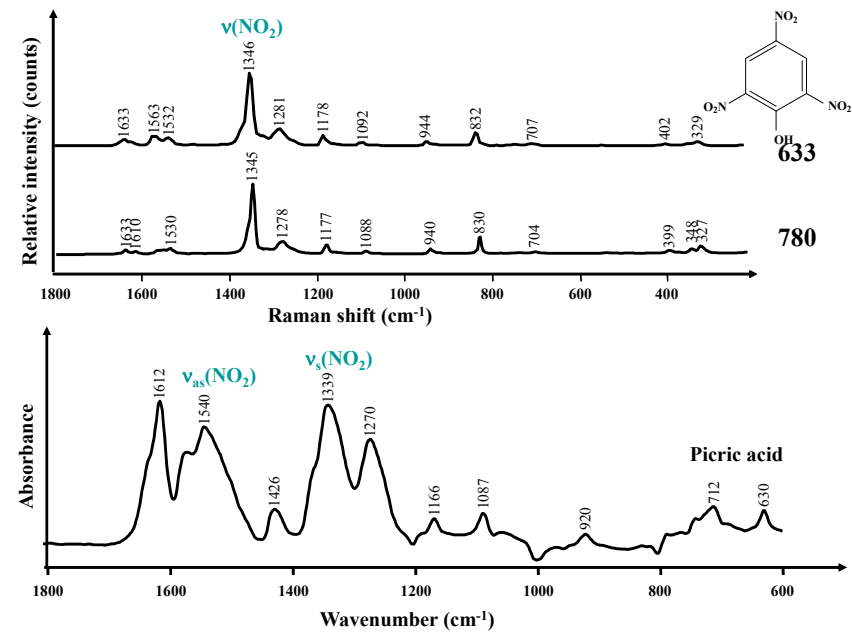
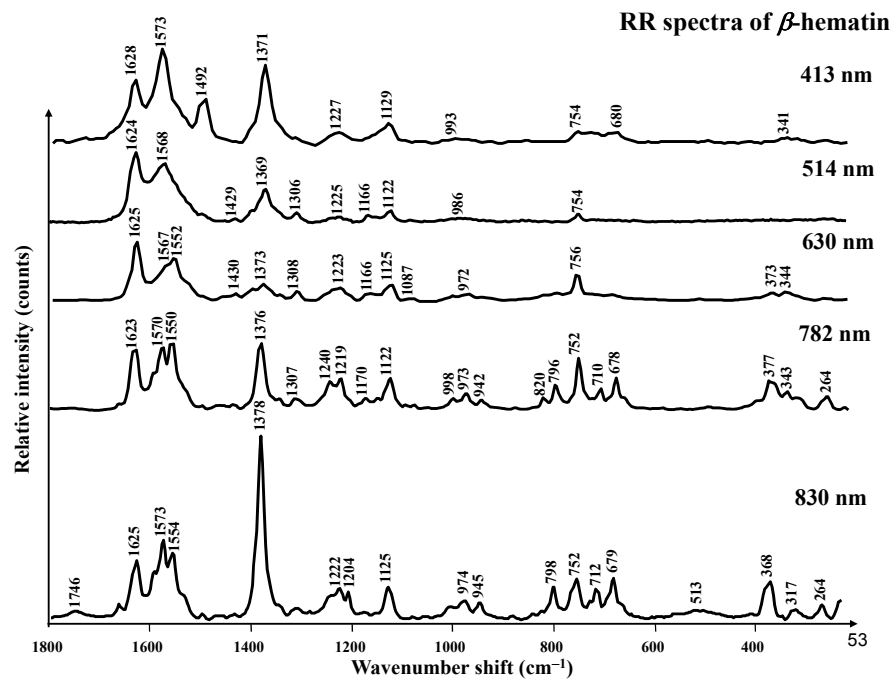
Photomicrograph of *P. falciparum*-infected erythrocytes showing the food vacuoles containing haemozoin (780 nm laser source)



B.R. Wood et al./ *FEBS Letters* 554 (2003) 247–252

### Structural Information from Iron Porphyrins by RR Spectroscopy

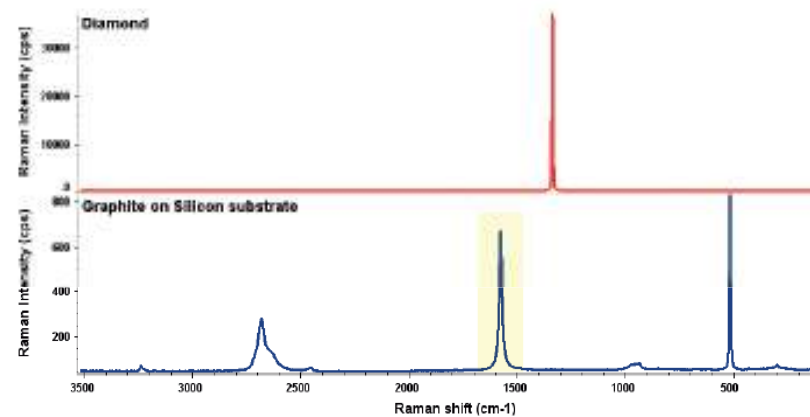
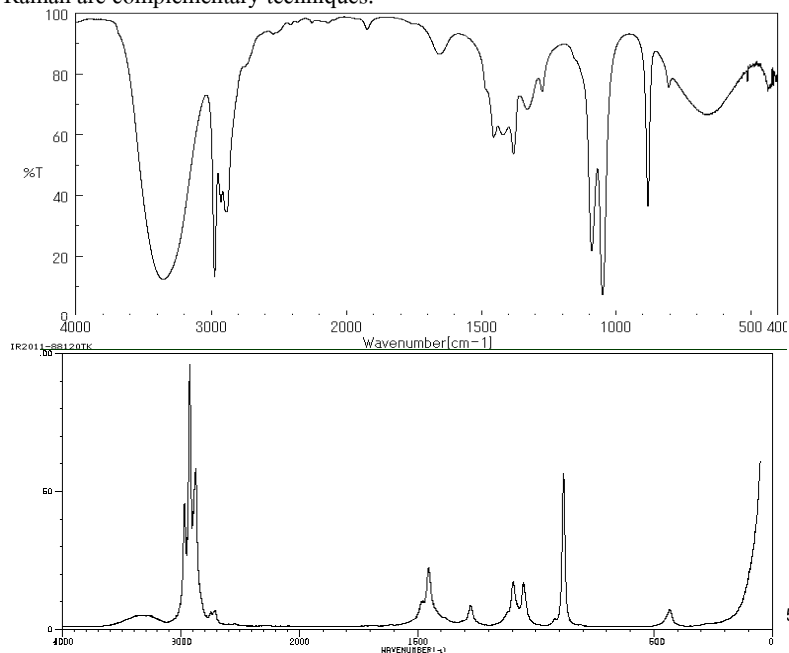
| Structural information | Resonance Raman Characterization                                                                                                                 | Assignment                           |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Oxidation state of Fe  | $\nu_4$ (~1360 $\text{cm}^{-1}$ )<br>$\nu_4$ (~1375 $\text{cm}^{-1}$ )<br>$\nu_4$ (~1379 $\text{cm}^{-1}$ )<br>$\nu_4$ (~1384 $\text{cm}^{-1}$ ) | Fe(II)<br>Fe(III)<br>Fe(IV)<br>Fe(V) |
| Spin state of Fe       | $\nu_{19} > 1580 \text{ cm}^{-1}$<br>$\nu_{19} < 1580 \text{ cm}^{-1}$                                                                           | Low spin<br>High spin                |
| Coordination number    | $\nu_{10}$ (1615–1625 $\text{cm}^{-1}$ )<br>$\nu_{10}$ (1627–1630 $\text{cm}^{-1}$ )                                                             | 5<br>6                               |
| Metal–ligand mode      | 400–200 $\text{cm}^{-1}$                                                                                                                         | Fe coordinated with O                |



IR and Raman are complementary techniques.

54

IR and Raman are complementary techniques.



56

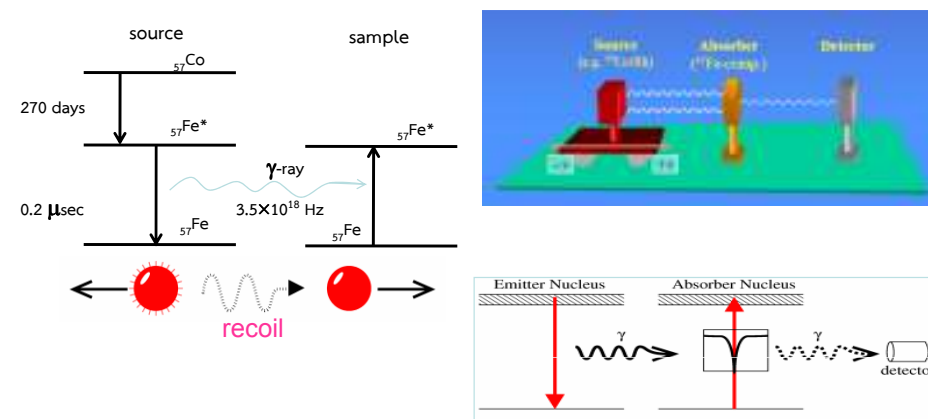
## Mössbauer spectroscopy ( $\gamma$ -ray spectroscopy)

Mössbauer spectroscopy หรือ  $\gamma$ -ray spectroscopy ประดิษฐ์โดย Rudolph Mossbauer ในปี 1957 และได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี ค.ศ. 1961 ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคนี้คือ local structure, oxidation state, coordination number และ bond character

เทคนิคนี้มีหลักการเหมือนกับ NMR spectroscopy คือเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการทรานสิชันที่เกิดขึ้นภายในนิวคลีไอด์ของอะตอม โดยใช้รังสีแกมมาเป็น incident radiation ที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic beam) รังสีแกมมาที่ถูกใช้ใน Mössbauer spectroscopy ได้จากการสลาย (decay) ของธาตุ เช่น  $^{54}\text{Fe}_{26}^*$  หรือ  $^{116}\text{Sn}_{50}$  ดังตาราง เรียกธาตุเหล่านี้ว่า  $\gamma$ -ray source (source isotope หรือ emitter nucleus)

| $\gamma$ -ray source | $^{57}\text{Co}$ | $^{119}\text{mSn}$ | $^{121}\text{mSb}$ | $^{127\text{m}}\text{Te}$ | $^{129\text{m}}\text{Te}$ | $^{99}\text{Rh}$ | $^{193\text{m}}\text{Os}$ | $^{197\text{m}}\text{Pt}$ |
|----------------------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| Sample               | $^{57}\text{Fe}$ | $^{119}\text{Sn}$  | $^{121}\text{Sb}$  | $^{127}\text{I}$          | $^{129}\text{I}$          | $^{99}\text{Ru}$ | $^{193}\text{Ir}$         | $^{197}\text{Au}$         |

1



$\gamma$ -ray source ได้ปล่อย  $\gamma$ -ray ออกไปยังสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยอะตอมที่เป็นไอโซโทป จึงเกิดทั้ง **emission** และ **absorption** ของ  $\gamma$ -ray นิวเคลียสของสารตัวอย่างเกิด recoil เพื่อให้โมเมนตัมคงที่ เช่นการยิงปืนจะเกิด recoil เช่นกันเมื่อยิงกระสุนออกไป เรียกพลังงานนี้ว่า recoil energy

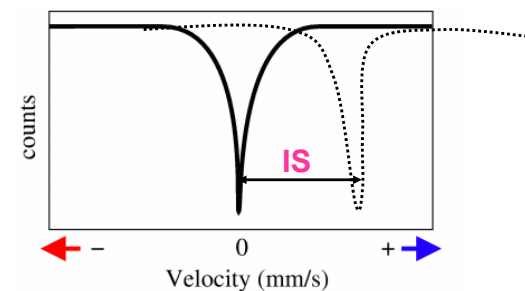
2

| Mössbauer parameter                           | Type of interaction                                                                                | Information of chemistry                                                                             |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Isomer shift<br>$\delta$ (mm/sec)             | Electronic monopole (coulombic)<br>Interaction between nucleus (protons and electrons)             | -Oxidation state<br>-Electronegativity of ligands<br>-Character of bonds<br>-Spin state (HS, IS, LS) |
| Quadrupole splitting<br>$\Delta E_Q$ (mm/sec) | Electric quadrupole interaction between nuclear quadrupole moment and inhomogeneous electric field | -Molecular symmetry<br>-Oxidation state<br>-Character bonds<br>-Spin state (HS, IS, LS)              |

5

## Isomer Shift, IS

- oxidation state
- coordination number



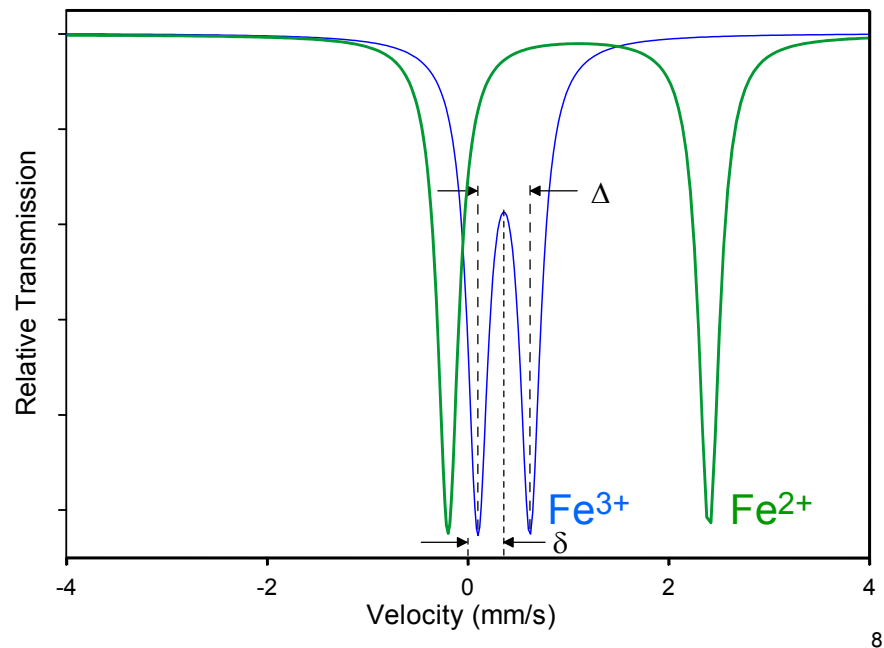
ระยะทางการเคลื่อนที่ของศูนย์กลาง MB spectrum ไปจากความเร็วศูนย์ เกิดจากการกระทำทาง electrostatic interaction ระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนใน orbital ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของนิวเคลียส

$$IS \propto \frac{(\Delta R)}{R} \Delta |\psi(0)|^2$$

R และ  $\Delta R$  คือ nuclear radius และความแตกต่างของ nuclear radius ในสภาวะ excitation

$\Delta |\psi(0)|^2$  คือ ความแตกต่างของ electron density ที่นิวเคลียส ( $\propto$  valence-orbital population)

7



## Quadrupole splitting , QS

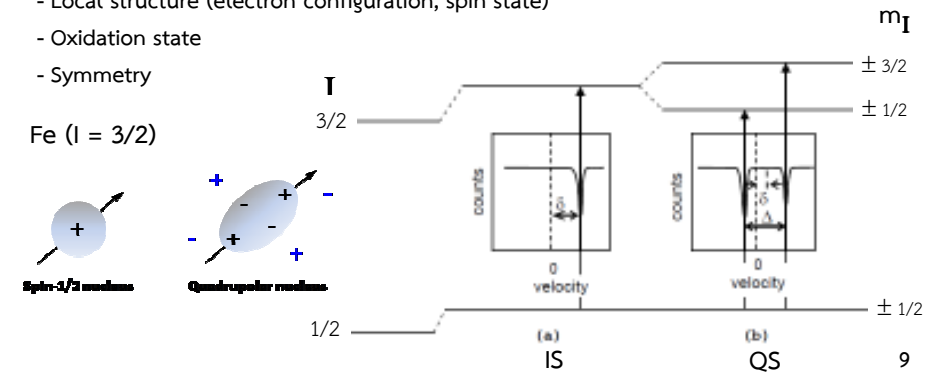
เกิดในกรณีที่ nuclei มี nuclear spin quantum number  $I > \frac{1}{2}$

การแยก quadrupole เนื่องจากการกระทำระหว่าง nuclear quadrupole moment กับ electric field gradient (EFG)

ถ้ามีการกระทำระหว่าง quadrupole moment ของนิวเคลียสกับ EFG ทำให้เกิดการแยกของ resonance spectrum

- Local structure (electron configuration, spin state)
- Oxidation state
- Symmetry

Fe ( $I = 3/2$ )



Fe ( $I = 3/2$ )

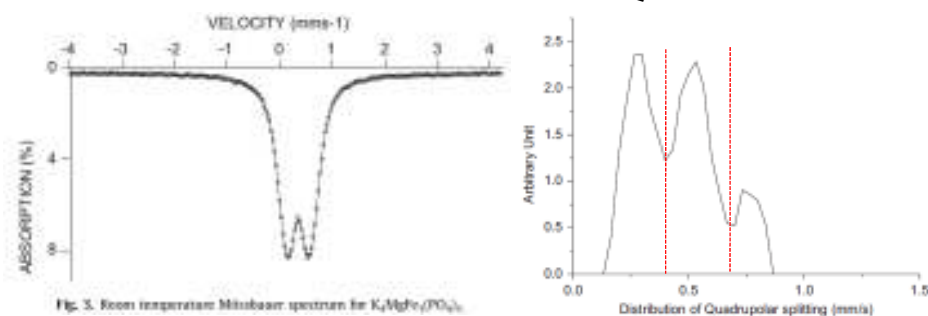
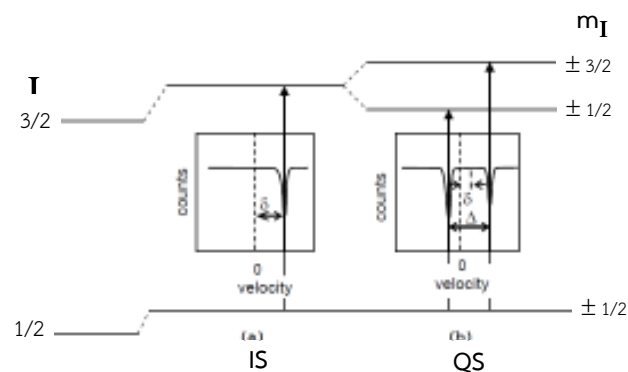
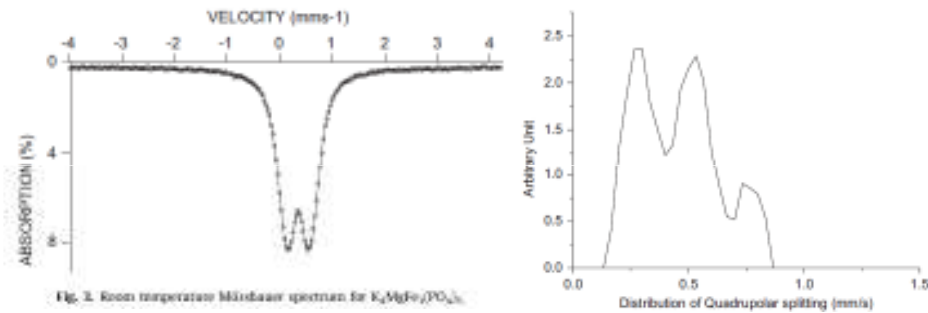


Fig. 3. Room temperature Mössbauer spectrum for  $K_2MgFe_2(PO_4)_3$ .

Typical ranges of parameters for various oxidation states

| Isotope           | Oxidation state     | IS range<br>(mm s <sup>-1</sup> ) | QS range<br>(mm s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <sup>57</sup> Fe  | Iron(0)             | -0.2 to -0.1                      | 0.3 to 2.6                        |
|                   | Iron(II) high spin  | +0.6 to +1.7                      | 1.0 to 4.5                        |
|                   | low spin            |                                   | 0.0 to 2.0                        |
|                   | Iron(III) high spin | +0.1 to +0.5                      | 0.0 to 0.7                        |
|                   | low spin            | -0.1 to +0.5                      | 0.0 to 1.5                        |
|                   | Iron(IV) high spin  | -0.2 to +0.2                      | 0.0 to 1.0                        |
| <sup>119</sup> Sn | low spin            | +0.1 to +0.2                      | 1.5 to 2.5                        |
|                   | Inorganic tin(II)   | +2.2 to +4.2                      | 0.5 to 2.0                        |
|                   | Inorganic tin(IV)   | -0.5 to +0.8                      | 0.0 to 1.0                        |
|                   | Organic tin(IV)     | +0.7 to +1.6                      | 1.5 to 5.5                        |

ประยุกต์ใช้ Mossbauer spectroscopy ใน solid state inorganic chemistry เพื่อวิเคราะห์ local structure เช่น oxidation state, coordination number และ electron configuration เช่น Fe ว่าเป็น high spin หรือ low spin เนื่องจากเทคนิค X-ray crystallography ไม่สามารถระบุได้ว่าเป็น  $\text{Fe}^{2+}$  หรือ  $\text{Fe}^{3+}$



Isomer shift  $\delta = 0.376(4) \text{ mms}^{-1}$       Quadrupole splitting  $\Delta = 0.437(4) \text{ mms}^{-1}$

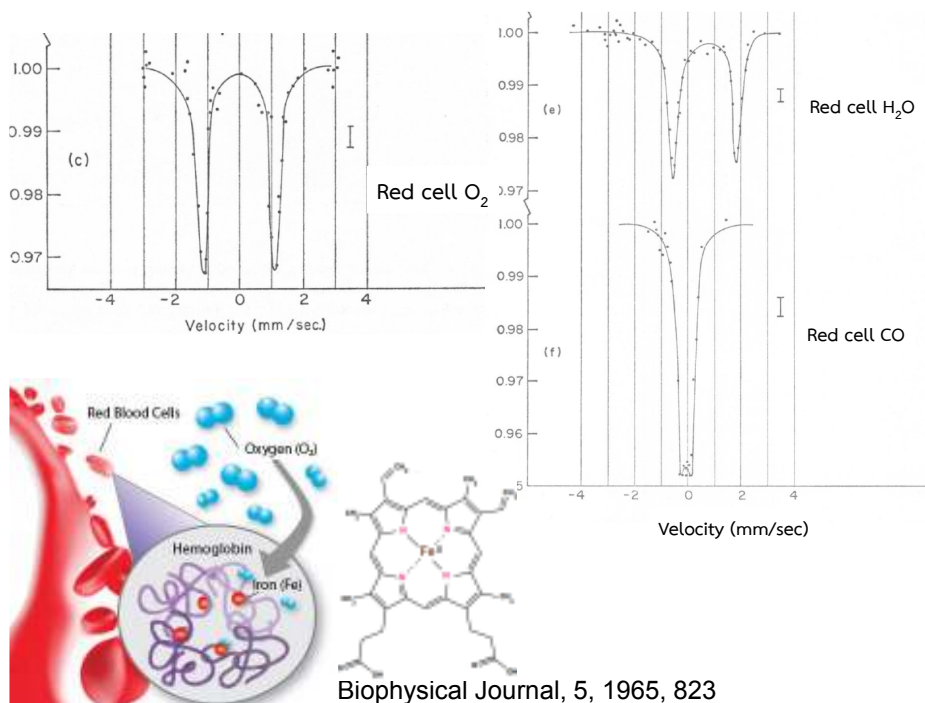
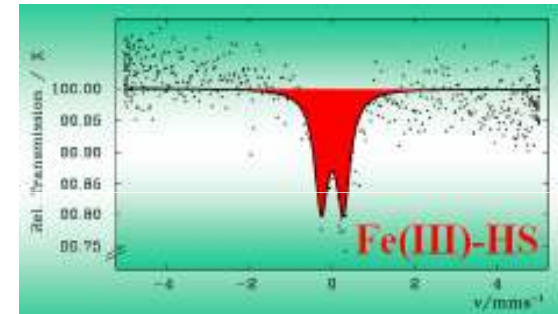
⏟  
Characteristic of high-spin  $\text{Fe}^{3+}$  ion

*M. Hidouri et al. / Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 2555–2558*

## Mössbauer Effect Study of the State of Iron in Spinach Ferredoxin

C. E. JOHNSON & D. O. HALL

*Nature* 217, 446-448 (3 February 1968)



*Biophysical Journal*, 5, 1965, 823

## Strengths and weaknesses of $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer spectroscopy

### Strengths

- Sensitive only to  $^{57}\text{Fe}$  (no matrix effects)
- Sensitive to oxidation state
- Allows distinction of magnetic phases
- Very sensitive towards magnetic phases
- Non-destructive
- Resolution limited by uncertainty principle

### Weaknesses

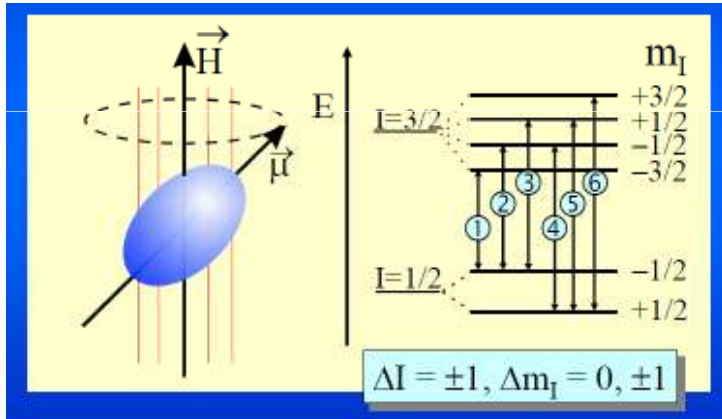
- Sensitive only to  $^{57}\text{Fe}$  (“sees” only  $^{57}\text{Fe}$ )
- Coordination ? to  $\pm$
- Paramagnetic phase data often ambiguous
- Diamagnetic element substitution & relaxation
- Slow
- If possible, use other techniques as well

Often a combination of Mössbauer spectroscopy with other techniques can help solve problems that cannot be resolved using Mössbauer spectroscopy alone.

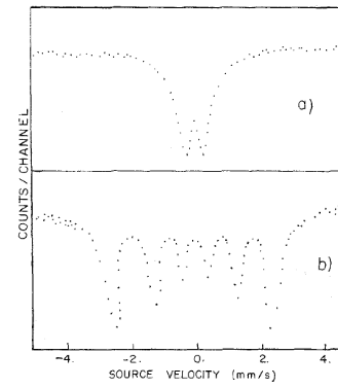
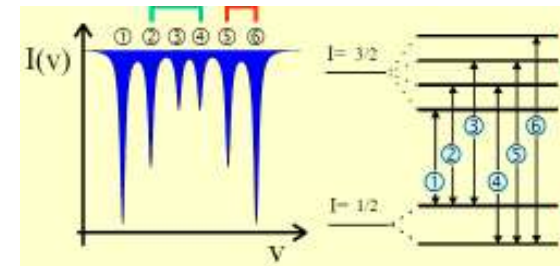
## Hyperfine magnetic splitting (Magnetic dipole interaction)

สนามแม่เหล็กที่เกิดจากสนามแม่เหล็กภายนอกและสนามแม่เหล็กที่เกิดจากภายในเนื้อสาร (เช่นสารที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กเป็น ferromagnetic, antiferromagnetic, paramagnetic) ทำให้ระดับพลังงานนิวเคลียร์ split เป็น  $2I+1$  sublevel

จึงเรียกอีกชื่อคือ Magnetic hyperfine Zeeman splitting



11



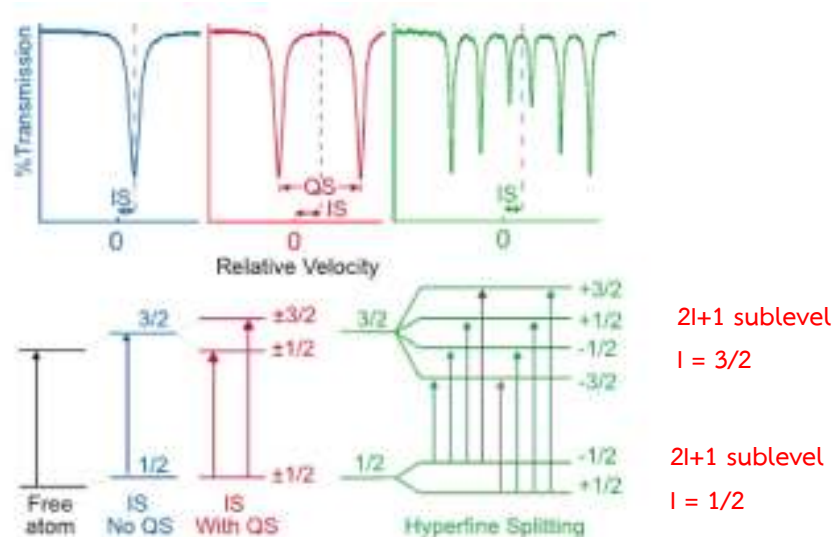
CsFeS<sub>2</sub> antiferromagnetic เกิด Quadrupole splitting และ spectrum เกิดเป็น doublet

CsFeS<sub>2</sub> antiferromagnetic เกิด Hyperfine splitting จำนวน 6 peaks

Journal De Physique. 35. December 1974. C6-241

12

## Appearance of Mössbauer spectra



## Electron spin resonance spectroscopy : ESR

ESR or EPR (electron paramagnetic resonance) เป็นสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงในช่วงไมโครเวฟของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว

Species ที่มี unpaired electron (paramagnetic) ได้แก่

- free radicals (organic and main-group radicals)
- transition metals
- lanthanide ions
- metal or semiconductors
- odd electron molecules

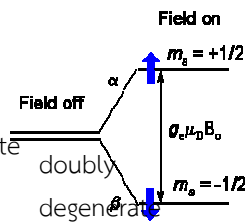
Samples for ESR may be liquids, solids or solution. In principle, gases may also be examined.

Electron มี spin ( $I$  or  $S$ ) =  $1/2$

Electron มี spin quantum number ( $m_s$ ) =  $\pm 1/2$

ถ้าไม่มีอิทธิพลของสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนอยู่ใน doubly degenerate

หากมีอิทธิพลของสนามแม่เหล็ก doubly degenerate จะสูญเสียไป



Zeeman effect

**Zeeman effect** = the splitting of energy levels in magnetic fields

ความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง state หรือพลังงานที่ใช้ในการทรานสิชัน หรือพลังงานของไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนเท่ากับ

$$\Delta E = h\nu = g\beta_e H$$

$$\text{หรือ } \Delta E = g\mu_B B_0$$

$\nu$  = the microwave frequency

$g$  = gyromagnetic ratio (spectroscopic splitting ratio)

$\beta_e$  = Bohr magneton ( $9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ )

$H$  = magnetic field

Free radical:  $g = 2.0023$

Proton:  $g = 5.5856$

สิ่งแวดล้อมอื่นๆ:  $g = 2 - 3$

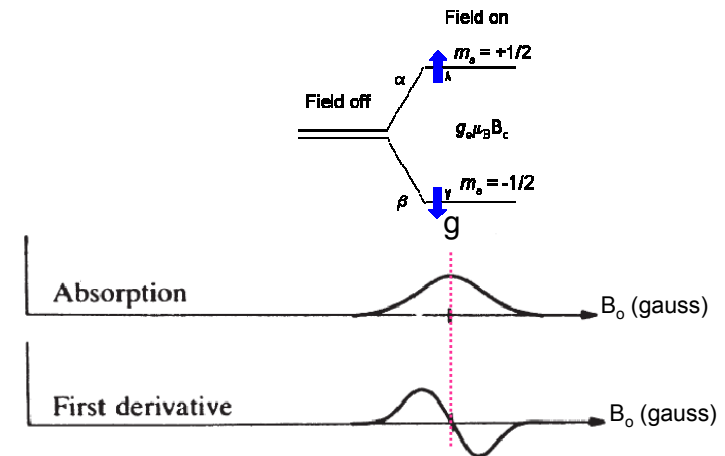
Metal ions:  $g = 0 - 10$

73

## ESR spectra

มีลักษณะเป็น derivative curve คือเป็น first derivative ของ absorption curve ที่พลอตกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก

ประโยชน์ของ derivative curve คือในกรณีที่แบนด์กว้าง จะมีความไว (sensitivity) มากกว่า absorption curve และปรับปรุง signal-to-noise ratio



74

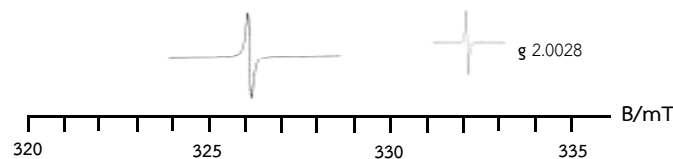
$g$ -factor จัดได้ว่าเป็นปริมาณ tensor (คือเป็นปริมาณที่ขึ้นกับทิศทางของสมบัติของโมเลกุล หรือของแข็ง) ใน ESR ค่า  $g$  คล้ายกับ  $\delta$  (chemical shift) ใน NMR

แต่หลายสารประกอบมี  $g$ -factor ใกล้เคียงกันมาก จึงมีข้อจำกัดต่อการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ มากกว่า  $\delta$  ใน NMR

ค่า  $g$  คำนวณได้จากค่าของสนามแม่เหล็กที่บันทึกไว้ที่ตำแหน่งเรโซแนนซ์

$$g_{\text{sample}} = g_{\text{std}} B_{\text{std}} / B_{\text{sample}}$$

**Example:** From the spectrum, estimate the  $g$ -value.



The centre of the line appears at about 326 mT and the reference signal at about 332 mT.

75

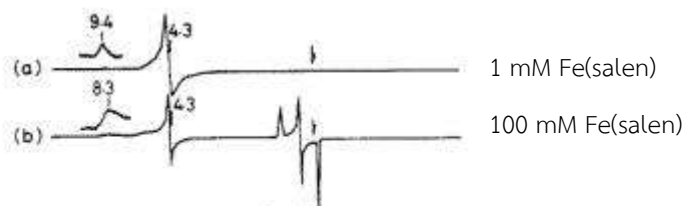
Hence  $g = 2.0028 \times 332/326 = 2.04$

| Nucleus  | $I$   | $g_N$  |  | Nucleus   | $I$   | $g_N$  |
|----------|-------|--------|--|-----------|-------|--------|
| $H^1$    | $1/2$ | 5.585  |  | $H^2$     | 1     | 0.857  |
| $C^{13}$ | $1/2$ | 1.405  |  | $Li^7$    | $3/2$ | 2.171  |
| $N^{15}$ | $1/2$ | -0.567 |  | $N^{14}$  | 1     | 0.403  |
| $F^{19}$ | $1/2$ | 5.257  |  | $O^{17}$  | $5/2$ | -0.757 |
| $S^{29}$ | $1/2$ | -1.111 |  | $Na^{23}$ | $3/2$ | 1.478  |
| $P^{31}$ | $1/2$ | 2.263  |  | $S^{33}$  | $3/2$ | 0.429  |

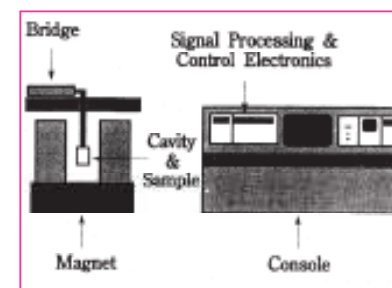
76

## Application of ESR → spin state

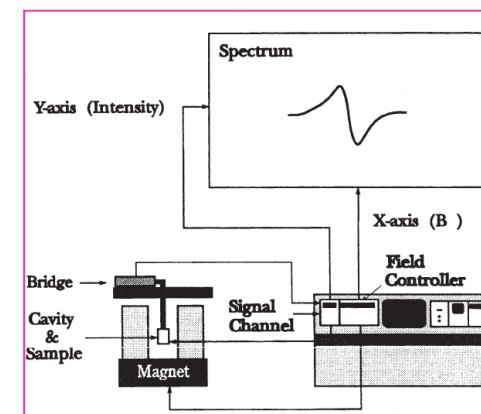
An active-site model of nitrile hydratase: Axially coordinate non-heme iron complexes in the low-spin ferric state,



$g = 4.3$  (typical ESR signal of the mononuclear non-heme Fe(salen) complex in the low-spin state)

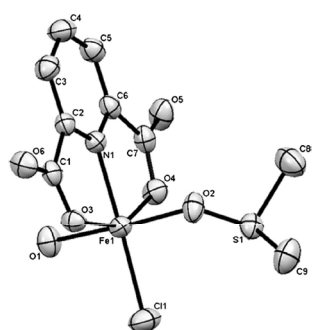


General layout of an ESR spectrometer



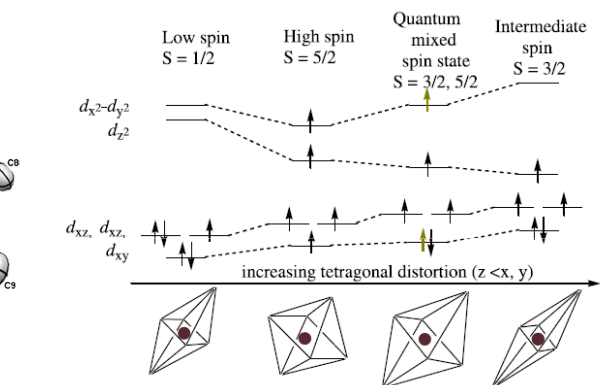
Block diagram of an ESR spectrometer

## Application of ESR → structural distortions from Jahn-Teller effect



[Fe(III)(Cl)(pcd)(H<sub>2</sub>O)(DMSO)]

(pcd = pyridine-2,6-dicarboxylato)

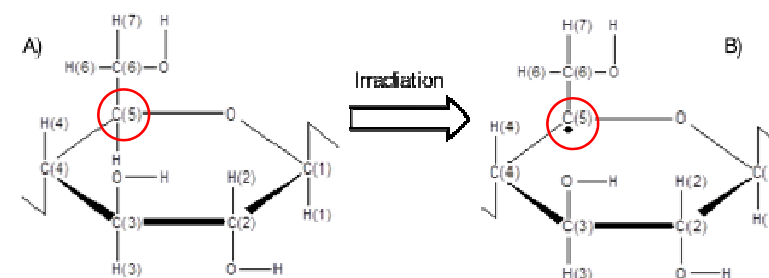
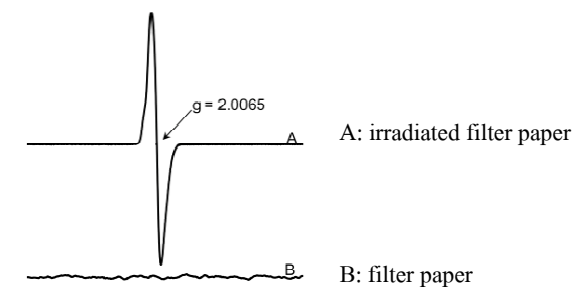


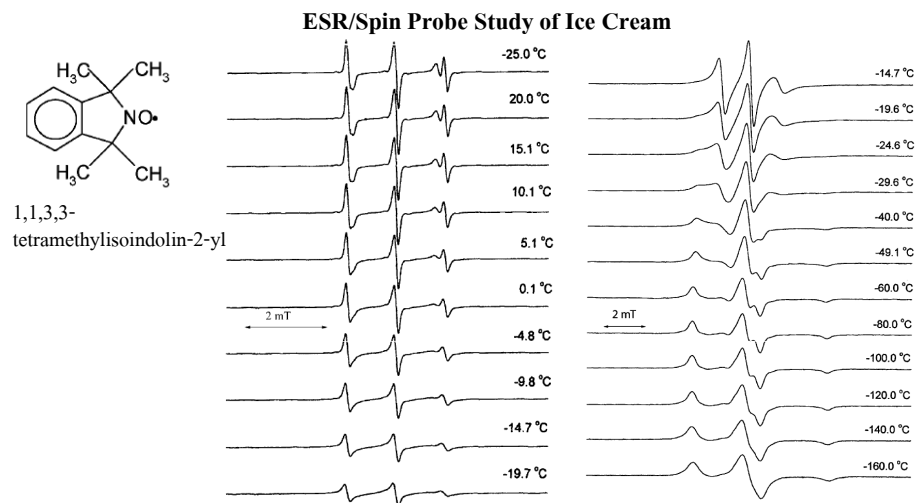
high spin 5/2 mixed with the 3/2 spin state,  $4 > g > 6$

## Analysis of Relaxation Behavior of Free Radicals in Irradiated Cellulose Using Pulse and Continuous-Wave Electron Spin Resonance

By Hiromi Kameya and Mitsuko Ukai,

Cellulose - Fundamental Aspects, 2013.





Data from the TMIO probe (fat phase) showed that when ice cream is cooled, the fat phase is a mixture of solid and liquid fat until a temperature of  $\sim -60$  °C is reached.

## Application of ESR

1. The oxidation state, electronic configuration, spin state, and coordination number of the paramagnetic ion.
2. The ground state d orbital configuration of the paramagnetic ion and any structural distortions from Jahn-Teller effect.
3. The extent, if any, of covalency in the bonds between the paramagnetic ion and its surrounding anions or ligands. “ESR Study of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_3$  in Irradiated Lead Nitrate” J. Chem. Phys. **40**, 1554 (1964); doi:10.1063/1.1725361
4. To identify and quantify/qualify of radicals
5. To identify reaction pathways, as well as in biology and medicine