

# Raman Spektroskopie an Flüssigkeiten und Gläsern

Der Raman Effekt bezeichnet die inelastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Materie, bei der das Streusystem von der einfallenden Strahlung Energie aufnehmen oder an sie abgeben kann. Er wurde 1928 von Raman und Krishnan an Flüssigkeiten und nahezu zeitgleich von Landsberg und Mandelstam an Festkörpern experimentell nachgewiesen. Theoretisch wurde er bereits 1923 von Smekal vorhergesagt. Er dient hauptsächlich der strukturellen Charakterisierung von Flüssigkeiten und Festkörpern und hat durch die technische Verfügbarkeit leistungsstarker Laser seit 1960 und der Einführung der Fourier-Transform-Technik wieder neue Bedeutung erlangt.

In diesem Versuch werden Ergebnisse des Raman-Schwingungseffekts am Beispiel einer Flüssigkeit und einer Serie von binären Alkaliboratgläsern vorgestellt. Im Fall der einfachen molekularen Flüssigkeit  $\text{CCl}_4$  lassen sich die Auswahlregeln gruppentheoretisch einfach vorhersagen und eine computergestützte Berechnung der Normalschwingen erlaubt eine vollständige Analyse der Spektren. Die Interpretation der Glasspektren ist ungleich schwieriger, ermöglicht aber qualitativ die Identifikation molekularer Baugruppen, die Teile der ungeordneten Struktur des Glasnetzwerks bilden. Eine komplette strukturelle Beschreibung amorpher Systeme kann jedoch nur durch den Einsatz vieler experimenteller Techniken gewonnen werden.

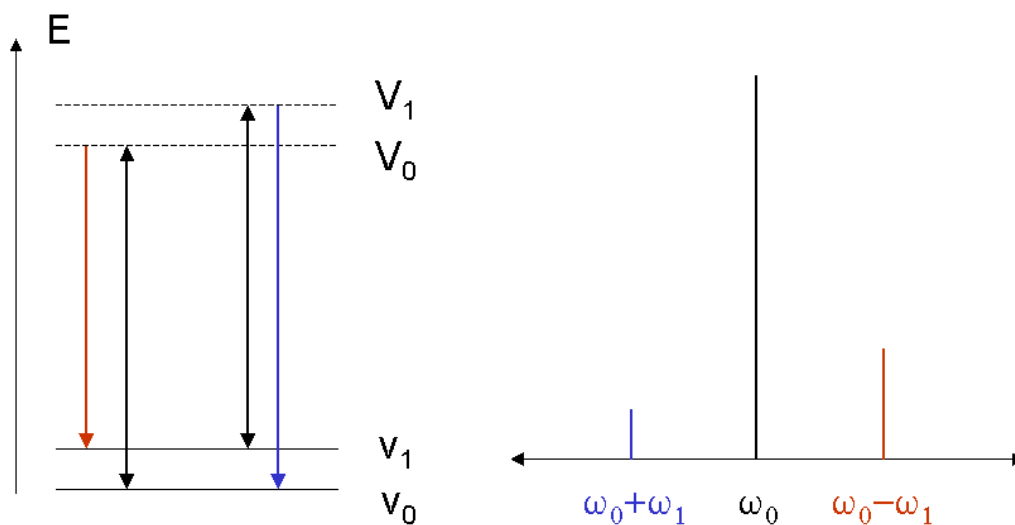
## 1. Einführung

Man beobachtet neben der energetisch unveränderten, elastisch gestreuten Strahlung bei  $\omega_0$  (Rayleigh-Streuung) zusätzlich frequenzverschobene Streulichtkomponenten auf beiden Seiten der Erregerlinie. Die Linien mit geringerer Frequenz als die der Ausgangsstrahlung werden Stokes Linien ( $\omega_0 - \omega_1$ ) genannt, die mit größerer Frequenz ( $\omega_0 + \omega_1$ ) anti-Stokes Linien. Der Grund für diese Frequenzverschiebungen liegt in den Rotations- und Schwingungsübergängen der Moleküle des Streusystems. In Flüssigkeiten und Festkörpern beobachtet man vor allem die Schwingungsbeiträge.

Abb.1 illustriert die Energieübergänge für ein einfaches Schwingungssystem mit nur zwei Schwingungsniveaus der Quantenzahlen  $v = 0$  und  $v = 1$ . Die einfallende Strahlung erzeugt einen virtuellen Energiezustand  $V_0$  oder  $V_1$ , der kein Eigenzustand des Systems ist und deshalb sofort wieder unter Abgabe von Streustrahlung zerfällt. Befand sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ), kann es vom einfallenden Licht Energie in Form der Schwingungsanregung aufnehmen (Übergang in den ersten angeregten Schwingungszustand  $v = 1$ ), so daß das abgegebene Streulicht um den entsprechenden Energiebetrag verringert ist. (Stokes Linie ( $\omega_0 - \omega_1$ )). Befand sich das Molekül ursprünglich bereits im angeregten Schwingungszustand, kann der Übergang in den Grundschwingungszustand des Moleküls erfolgen (anti-Stokes Linie ( $\omega_0 + \omega_1$ )). Da der Schwingungsgrundzustand jedoch bei Raumtemperatur gemäß der Boltzmannverteilung wesentlich stärker besetzt ist, haben die anti-Stokes Linien eine sehr viel geringere Intensität als die Stokes- Komponenten, die man deshalb ausschließlich spektroskopiert.

Die gesamte Intensität des Streulichts beträgt etwa das  $10^{-3} - 10^{-5}$  fache der Ausgangsstrahlung, wobei der Löwenanteil auf die Rayleigh-Streuung entfällt. Nur etwa der  $10^{-7}$  Teil der anfänglichen Intensität zeigt den Raman Effekt. Deshalb ist es besonders vorteilhaft, daß moderne Spektrometer über eine leistungsstarke Laseranregung verfügen.

Wie in der Schwingungsspektroskopie generell üblich, werden die Linien nach Wellenzahlen geordnet. In den Raman-Spektren wird die Wellenzahldifferenz zur Anregungslinie angegeben, so daß die Wellenzahlen der Schwingungen genau wie bei der IR-Spektroskopie generell im Bereich  $10-4000 \text{ cm}^{-1}$  liegen, unabhängig davon, mit welcher Laserlinie angeregt wurde.



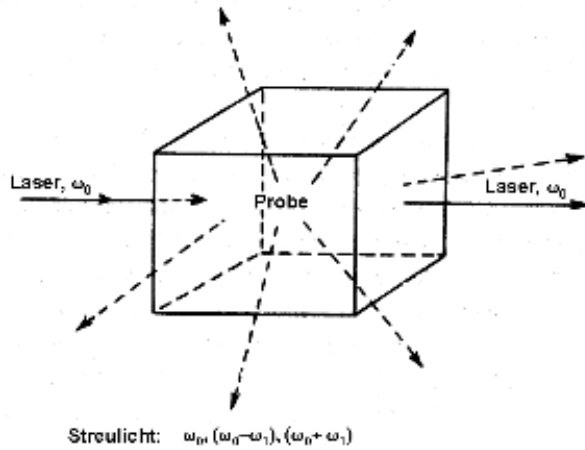
**Abb1:** Links sind die Übergänge des Schwingungs-Raman-Effekts dargestellt und rechts das dazugehörige schematische Raman-Spektrum. Der rot gezeichnete linke Übergang gehört zu der rechten, roten Stokes-Linie, während die blaue Farbe den rechten, anti-Stokes-Übergang und seine Spektrallinie (links) repräsentiert. Die schwarz gehaltenen Übergänge bei  $\omega_0$  bezeichnen die Rayleigh-Streuung

## 2. Klassische Beschreibung des Raman-Effekts

Ein großer Teil der Ergebnisse des Schwingungs-Raman-Effekts läßt sich mit der klassischen Theorie der Raman-Streuung beschreiben, obwohl die Molekülschwingungen quantenmechanisch behandelt werden müssen.

### 2.1 Gerichtete Eigenschaften

Das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung induziert in der Probe ein elektrisches Dipolmoment, das mit der Frequenz der Streustrahlung oszilliert und seinerseits elektromagnetische Strahlung aussendet, die sich in den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  ausbreitet. Ihre Intensität kann dann aus den Ergebnissen der klassischen elektromagnetischen Theorie abgelesen werden.



**Abb.2** Ein Laserstrahl durchstrahlt ein transparentes Medium. Die gestreute Strahlung (gestrichelt) erfolgt in alle Richtungen

Zwischen dem induzierten elektrischen Dipolmoment  $\vec{P}$  und dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  der anregenden Strahlung besteht der vektorielle Zusammenhang,

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad 1$$

wobei  $\vec{\alpha}$  die Polarisierbarkeit des Moleküls im Streusystem bedeutet. Da die Verschiebbarkeit der Elektronen in einem Molekül durch die Bindungen eingeschränkt und nicht in allen Raumrichtungen gleich ist, hat  $\vec{P}$  nicht dieselbe Richtung wie  $\vec{E}$ . Mathematisch stellt  $\vec{\alpha}$  einen Tensor zweiten Ranges dar. Gl. 1 läßt sich wie folgt formulieren:

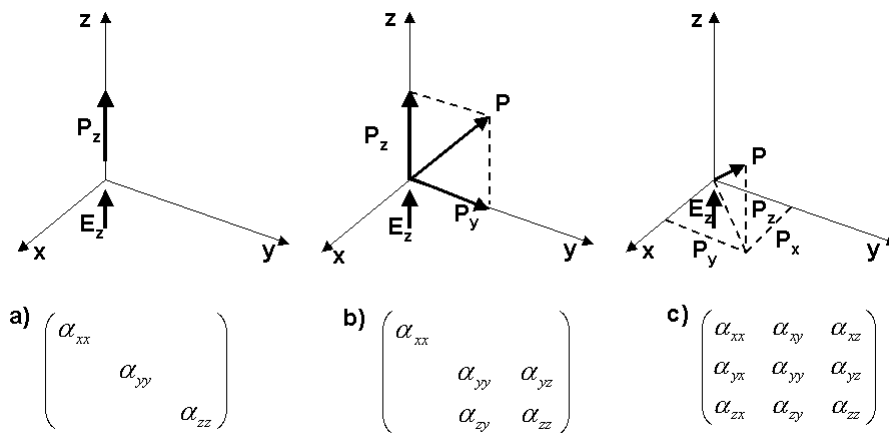
$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad 2$$

Die einzelnen Komponenten von  $\vec{P}$  stehen also zu den Komponenten von  $\vec{E}$  durch die folgenden 3 linearen Gleichungen in Beziehung:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad 3$$

Der Koeffizient  $\alpha_{xy}$  beschreibt zum Beispiel die in x-Richtung erzeugte Dipolmomentkomponente durch einen in y-Richtung linear polarisierten elektrischen Feldvektor. In der Regel ist  $\vec{\alpha}$  symmetrisch:  $\alpha_{qp} = \alpha_{pq}$ , so daß 6 Komponenten ausreichen, die Matrix zu beschreiben.

Abb. 3 veranschaulicht die Wirkung der Form des Tensors auf die Ausrichtung des induzierten Dipolmoments bei Einstrahlung eines in z-Richtung linear polarisierten elektrischen Feldes.

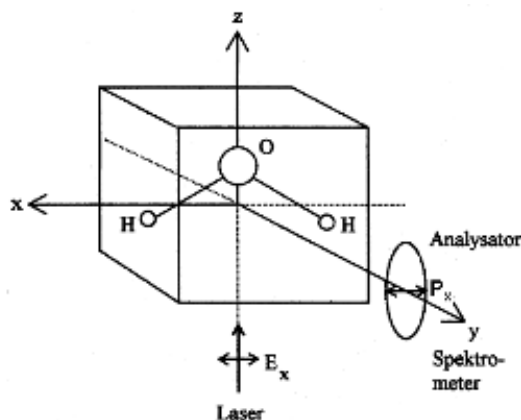


**Abb.3** Abhängigkeit der Orientierung des induzierten Dipols von der Form des Polarisierbarkeitstensors.

Eine einzige Komponente des elektrischen Feldes kann 3 Dipolkomponenten erzeugen c)

## 2.2 Frequenzabhängigkeit des induzierten Dipols

Betrachten wir zunächst die einfachste Anordnung, bei der in einem raumfesten Wassermolekül, von einem in z-Richtung einfallenden Laserlicht, das in x-Richtung linear polarisiert ist, ein Dipolmoment induziert wird, zu dem nur die Komponente  $P_x = \alpha_{xx} E_x$  beiträgt. Das Spektrometer beobachtet diese Komponente in y-Richtung (Abb.4)



**Abb.4** 90°-Raman-Streuung an einem raumfesten orientierten Wassermolekül mit in x-Richtung polarisiertem Laserlicht und mit x-polarisiertem Streulicht, das in y-Richtung beobachtet wird.

Der elektrische Feldvektor schwingt mit der Frequenz  $\omega_0$ :

$$E_x = E_0 \cos \omega_0 t \quad 4$$

Es gilt weiterhin nach Gl.1

$$P = \alpha E_0 \cos \omega_0 t \quad 5$$

Da es sich bei diesem einfachen skizzierten Fall um einen skalaren Zusammenhang handelt, können wir die Indizes weglassen.

Schwingt das Molekül, so folgt die Polarisierbarkeit dieser Oszillation. Da nur kleine Änderungen der Bindungslängen während der Schwingung stattfinden, läßt sich die Polarisierbarkeit um die Gleichgewichtslage  $q = 0$  der Normalkoordinate der betreffenden Schwingung entwickeln:

$$\alpha = \alpha(q) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad 6$$

Höhere Terme brauchen zunächst nicht berücksichtigt zu werden.

Die zeitliche Änderung der Normalkoordinate während der Schwingung kann durch einen harmonischen Oszillator der Frequenz  $\omega$  beschrieben werden:

$$q = q_0 \cos \omega t \tag{7}$$

Durch Einsetzen der Gln.6 und 7 in Gl. 5 erhält man:

$$P = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos \omega t \right] E_0 \cos \omega_0 t \tag{8}$$

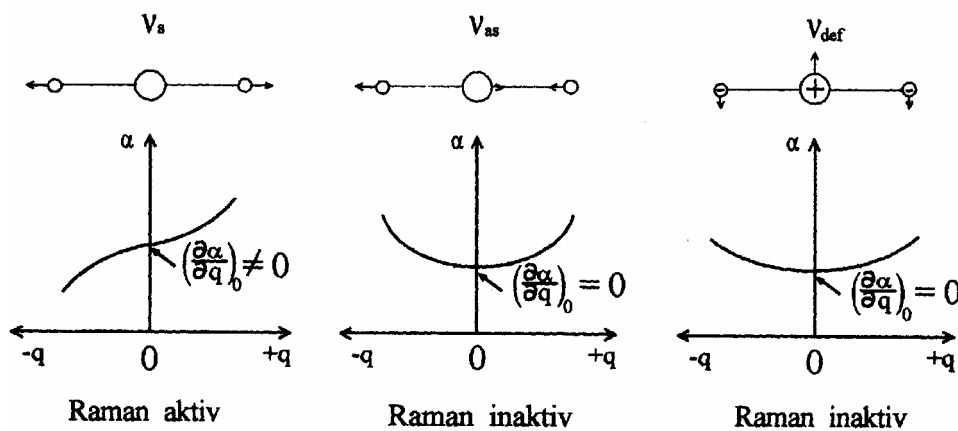
Mit Hilfe der trigonometrischen Umformung:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A+B) + \cos(A-B) \} \tag{9}$$

ergibt sich:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 - \omega) t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 + \omega) t \tag{10}$$

Der erste Summand in Gl.10 beschreibt die Rayleigh-Streuung mit unveränderter Frequenz  $\omega_0$ , bei der  $\alpha = const$ . Der zweite Summand stellt die Stokes-Raman-Streuung bei der Frequenz  $\omega_0 - \omega$  und der dritte die Anti-Stokes-Raman-Streuung bei der Summenfrequenz  $(\omega_0 + \omega)$  dar. In den beiden letzten Fällen kann das induzierte Dipolmoment nur dann von Null verschieden sein, wenn sich die Polarisierbarkeit beim Schwingen durch die Gleichgewichtslage ändert, d.h.  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0$ . Die Normalschwingungen von CO<sub>2</sub> bieten hierzu ein anschauliches Beispiel (Abb.5).



**Abb.5** Änderung der Polarisierbarkeit für die Normalschwingungen des CO<sub>2</sub>-Moleküls.

Gl.10 gilt für jede Komponente des Polarisierbarkeitstensors und für jede Normalkoordinate der möglichen Normalschwingungen eines Moleküls. Es reicht jedoch der Beitrag einer einzigen  $\alpha_{qp}$ -Komponente, um einen Raman –Effekt zu erzeugen.

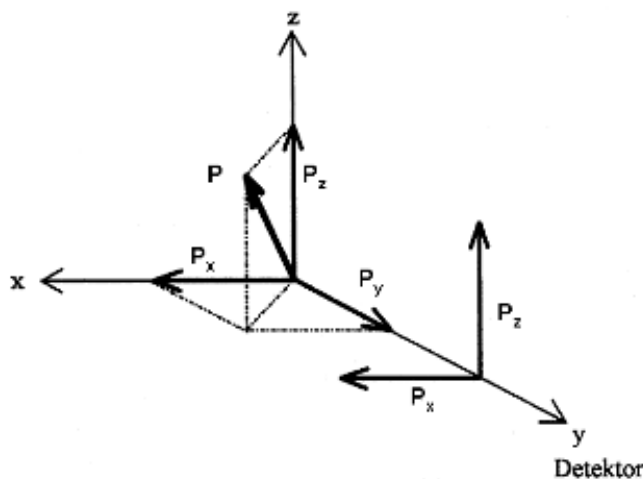
## 2.3 Intensität und Polarisation von Raman Linien

### 2.3.1 Raumfestes Streusystem

Die pro Raumwinkeleinheit in  $90^\circ$ -Richtung emittierte Intensität der Streustrahlung eines oszillierenden elektrischen Dipols  $P$  ergibt sich als Ergebnis der klassischen Streutheorie zu:

$$I = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} P_0^2 \quad 11$$

Positioniert man einen schwingenden Dipol von einem Koordinatenursprung in eine beliebige Raumrichtung, so beobachtet man z.B. in  $y$ -Richtung nur die Komponenten  $P_x$  und  $P_z$  auf Grund des Transversal-Charakters der elektromagnetischen Wellen.



**Abb.5** Beobachtet man in  $y$ -Richtung die Lichtintensität, die von einem in beliebiger Raumrichtung oszillierenden Dipol abgegeben wird, so erfasst man nur die auf der Ausbreitungsrichtung senkrecht stehenden  $x$ - und  $z$ -Komponenten der elektromagnetischen Strahlung

$$I = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} (P_x^2 + P_z^2) \quad 12$$

In der Raman-Spektroskopie wird häufig eine  $90^\circ$  –Streuanordnung gewählt, um bei der Detektion der Streustrahlung das alles überlagernde intensive Laserlicht der einfallenden Strahlung auszublenden. Für ein raumfestes orientiertes Streusystem kann der Laserstrahl z.B. in  $z$ -Richtung eingestrahlt werden, wobei er wahlweise in  $x$ - oder  $y$ -Richtung polarisiert sein kann. Erfolgt die Detektion durch das Spektrometer in  $y$ -Richtung, so können für beide Polarisationsrichtungen nur jeweils die Komponenten  $P_x$  und  $P_z$  detektiert werden,  $P_y$  jedoch nicht (Abb.6 und siehe auch Abb.3c, sowie Gln. 2-3)

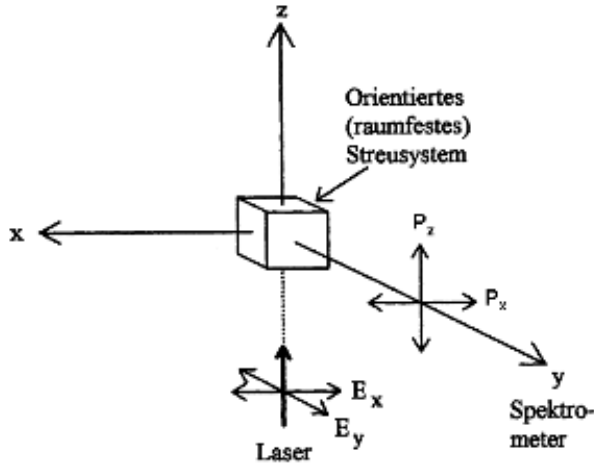
$$P_x = \alpha_{xx} E_x$$

13

$$P_z = \alpha_{zx} E_x$$

$$P_x = \alpha_{xy} E_y$$

$$P_z = \alpha_{zy} E_y$$



**Abb.6** Streugeometrie für  $90^\circ$ -Ramanstreuung, an einem orientierten raumfesten Streusystem (z.B. Einkristall).

Für die gesamte in  $y$ -Richtung detektierte Ramanstreuintensität gilt deshalb bei  $x$ -Polarisation des Lasers ( $E_x$ ):

$$\begin{aligned} I_{x(x+z)} &= \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} (P_x^2 + P_z^2) \\ &= \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{zx}^2) E_x^2 \end{aligned} \quad 14$$

bzw bei  $y$ -Polarisation ( $E_y$ ):

$$I_{y(x+z)} = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} (\alpha_{xy}^2 + \alpha_{zy}^2) E_y^2 \quad 15$$

Der erste Index von  $I$  bezeichnet die Polarisationsrichtung des Lasers, die Indizes in Klammern bezeichnen die Komponenten der beobachteten Streustrahlung. Schließlich ersetzt man die Feldamplituden durch die Intensität:

$$I_0 = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_x^2 = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_y^2 \quad 16$$

somit ergibt sich für Gln. 14 und 15

$$\begin{aligned} I_{x(x+z)} &= \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{zx}^2) \\ I_{y(x+z)} &= \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 (\alpha_{xy}^2 + \alpha_{zy}^2) \end{aligned} \quad 17$$

Hier bietet sich die Möglichkeit, durch den Gebrauch eines Analysators bei der Detektion, die einzelnen Tensorkomponenten  $\alpha_{pq}$  zum Beispiel in Einkristallen experimentell zu bestimmen.

### 2.3.2 Ungeordnete Streusysteme

Gase, Flüssigkeiten und amorphe Festkörper bilden eine gleichmäßige Verteilung der Orientierungen der einzelnen Moleküle relativ zum kartesischen Koordinatensystem der Streuanordnung. Die Beiträge der einzelnen Moleküle zur Streustrahlung müssen daher über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  gemittelt werden. Diese Mittelung erlaubt nicht mehr die Bestimmung einzelner Tensorkomponenten, sondern nur noch bestimmter Kombinationen der  $\alpha_{pq}$ 's, die sich invariant gegenüber Koordinatentransformationen verhalten:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 18$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right\}$$

Die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  ist 1/3 der Spur des Polarisierbarkeitstensors. Der Asymmetrieparameter  $\gamma$  kann als Maß für die Anisotropie betrachtet werden. Eine Berechnung liefert:

$$\overline{\alpha_{xx}^2} = \overline{\alpha_{yy}^2} = \overline{\alpha_{zz}^2} = (45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2)/45 \quad 19$$

$$\overline{\alpha_{xy}^2} = \overline{\alpha_{xz}^2} = \overline{\alpha_{yz}^2} = \gamma^2/15$$

Als Ergebnis für die Intensitäten folgt schließlich:

$$I_{x(x+z)} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 N \left( \bar{\alpha}^2 + \frac{7\gamma^2}{45} \right) \quad 20$$

$$I_{y(x+z)} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 N \frac{2\gamma^2}{15}$$

N bedeutet die Anzahl der Moleküle im Streuzentrum.

Eine sehr nützliche Beziehung ist der Depolarisationsgrad  $\rho$ . Mißt man bei feststehender Laserpolarisation (z.B. in x-Richtung) mit Hilfe eines Analysators  $I_{xx}$  und  $I_{xz}$  getrennt (siehe Gl.14),

$$I_{xx} = I_{\parallel} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 \overline{\alpha_{xx}^2} \quad 21$$

$$I_{xz} = I_{\perp} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4} I_0 \overline{\alpha_{xz}^2}$$

dann ergibt sich für  $\rho$ :



$$\rho = \frac{I_{xz}}{I_{xx}} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\gamma^2}{(45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2)} \quad 22$$

- Werden sowohl  $\bar{\alpha}$  als auch  $\gamma$  Null, ist die Ramanlinie verboten.
- Wird nur  $\gamma = 0$ , ist  $\rho = 0$  und die Linie ist vollständig polarisiert.
- Entsprechend gibt es total depolarisierte Linien, wenn  $\bar{\alpha} = 0$ , aber  $\gamma \neq 0$  ist.

Die Polarisierbarkeit selber kann natürlich nicht Null werden, aber für die Raman-Linien ist natürlich  $(\partial\alpha/\partial q)_0$  ausschlaggebend, das auch negativ und Null werden kann.

Diese Informationen sind wertvoll für die Zuordnung von Raman-Linien zu bestimmten Symmetrietypen der Normalschwingungen von Molekülen.

### 3. Einfach quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effekts

In einer vereinfachten halbklassischen Näherung braucht nur das Streusystem und dessen Änderung während der Streuung quantenmechanisch behandelt zu werden. Für die meisten experimentellen Fälle können die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors durch ihre quantenmechanischen Analoga ersetzt werden. Diese Konsequenz ergibt sich unmittelbar aus dem für den Schwingungsübergang  $f \rightarrow i$  zuständigen Übergangsdipolmoment:

$$\vec{P}_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^* \vec{P} \psi_i d\tau = \langle \psi_f | \alpha_{pq} | \psi_i \rangle \quad 23$$

und Gl.1. Die Polarisierbarkeitskomponenten in den Formeln für die Streuintensitäten können durch die Matrixelemente

$$(\alpha_{pq})_{fi} = \langle \psi_f | \alpha_{pq} | \psi_i \rangle \quad 24$$

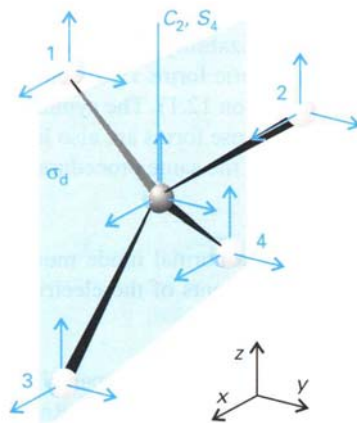
ersetzt werden.

Aus Gl. 23 lassen sich auch die Auswahlregeln für den Raman-Effekt aufstellen: Ein Übergang  $f \rightarrow i$  ist dann erlaubt, wenn wenigstens eines der 6 unabhängigen Matrixelemente  $(\alpha_{pq})_{fi}$  mit  $pq = xx, yy, zz, xy, xz, yz$  von Null verschieden ist. Gruppentheoretische Überlegungen erleichtern das Auffinden der geeigneten  $(\alpha_{pq})_{fi}$ . Betrachten wir den Übergang vom nullten ( $i=0$ ) in den ersten angeregten Schwingungszustand ( $f=1$ ) eines harmonischen Oszillators, so ist  $\psi_0$  eine totalsymmetrische Funktion (Gauß-Kurve). Daraus ergibt sich, daß das Dreifachprodukt  $\psi_f^* \alpha_{pq} \psi_i$  nur dann von Null verschieden ist, wenn es ebenfalls zur totalsymmetrischen Darstellung gehört oder diese enthält. Im nächsten Kapitel wird am Beispiel des Moleküls  $\text{CCl}_4$  die gruppentheoretische Vorgehensweise demonstriert.

#### 4. Molekülschwingungen und Gruppentheorie

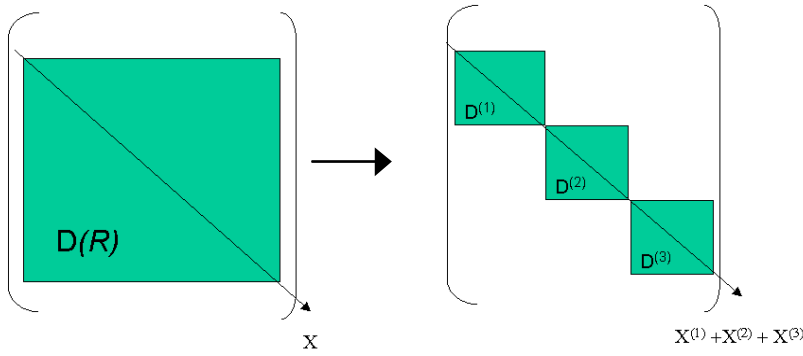
Die Form des Übergangspolarisierbarkeitstensors,  $(\partial\alpha/\partial q)_0$ , von der sein Streuverhalten abhängt, wird durch die Symmetrie des Moleküls bestimmt. Um herauszufinden, welche Normalschwingungen eines Moleküls Raman-aktiv sind, genügt es, die Symmetriespezies (oder -typen) der Schwingungen zu bestimmen, ohne die Normalkoordinaten selber genau kennen zu müssen. Hierzu bedient man sich der Gruppentheorie.

Die Gleichgewichtslage der Atome in einem Molekül bestimmt dessen maximale Symmetrie, die durch die geeignete Punktgruppe beschrieben wird. Eine Eigenschaft des Moleküls hingegen, wie z. B. eine Normalschwingung, kann eine geringere Symmetrie besitzen. Sie muß daher in ihrem Verhalten gegenüber den Symmetrieelementen der Punktgruppe klassifiziert werden. Dieses Vorgehen soll am Beispiel des  $\text{CCl}_4$  vorgestellt werden.  $\text{CCl}_4$  gehört zur Punktgruppe  $T_d$ . Das Molekül besitzt allgemein  $3N = 15$  Freiheitsgrade der Bewegung, von denen  $3N - 6 = 9$  Schwingungsfreiheitsgrade darstellen (Abzug der 3 Translations- und Rotationsfreiheitsgrade). Im allgemeinen Fall betrachten wir zunächst sämtliche Freiheitsgrade und ziehen später die Translations- und Rotationsbeiträge ab.



**Abb.7** Atomlagen mit kartesischen Koordinaten des  $\text{CCl}_4$ -Moleküls mit einigen Symmetrieelementen seiner Punktgruppe  $T_d$

Jede einzelne Symmetrieoperation ( $R$ ) der Punktgruppe, dargestellt durch eine Matrix, wird auf die Basis angewendet, die in diesem Fall aus den  $3N = 15$  Koordinaten besteht, mit Hilfe derer die Auslenkungen bei den Bewegungsformen beschrieben werden. Diese Matrizen stellen jeweils eine reduzible Darstellung  $D(R)$  dar, die durch eine Ähnlichkeitstransformation in irreduzible Darstellungen  $D^{(l)}$  überführt werden kann, die in Blockdiagonalform angeordnet sind.



**Abb. 8** Reduktion von  $D(R)$  in Blockdiagonalform

und sich entsprechend als direkte Summe dieser Darstellungen formulieren läßt:

$$D(R) = D^{(1)} \oplus D^{(2)} \oplus D^{(3)} \tag{25}$$

Jeder irreduziblen Darstellung  $D^{(l)}$  sind entsprechend ihrer Dimension Symmetrietypen  $\Gamma$  zugeordnet:  $\Gamma = A$  und  $B$  für eindimensional,  $E$  für zwei- und  $T$  für dreidimensional. Die einzelnen  $\Gamma^{(l)}$  werden durch die Spur, Charakter  $X$  genannt, ihrer irreduziblen Darstellungen bezogen auf die Symmetrieoperationen der Punktgruppe klassifiziert. Die komplette Liste aller möglichen  $\Gamma$  einer Punktgruppe mit ihren Charakteren nennt man Charaktertafel (Tab.1).

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	h=24	Funktionen	$\alpha_{pq}$
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		$2z^2 - x^2 - y^2$ , $x^2 - y^2$	$2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$E$	2	-1	2	0	0			
$T_1$	3	0	-1	-1	1		$R_x, R_y, R_z$	
$T_2$	3	0	-1	1	-1		$(x, y, z), (xy, xz, yz)$	$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$

**Tabelle 1:** Charaktertafel der Punktgruppe  $T_d$

Die reduzierte Blockdiagonalform nach der Transformation, Gl.25, läßt sich leichter als die Summe der auftretenden Symmetriespezies  $\Gamma^{(l)}$  formulieren, als mit den Matrizen selber:

$$\Gamma = \sum_l a_l \Gamma^{(l)} \tag{26}$$

Die  $a_l$  geben an, wie oft der Symmetrietyp  $\Gamma^{(l)}$  in den irreduziblen Darstellungen der Blockdiagonalform auftritt. Unsere Aufgabe ist es, die Reduktionskoeffizienten  $a_l$  zu bestimmen. Da die Charaktere einer Matrix gegenüber der Ähnlichkeitstransformation invariant sind, läßt sich der Charakter  $X(R)$  der ursprünglichen Darstellung  $D(R)$  als Summe aus den

Charakteren  $X^{(l)}$  der irreduziblen Darstellungen formulieren, in die die Ausgangsmatrix reduziert wurde (Abb.8).

$$X(R) = \sum_l a_l X^{(l)}(R) \quad 27$$

Für die Koeffizienten ergibt sich unter Anwendung des Orthogonalitätstheorems:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_R X^{(l)}(R)^* X(R) \quad 28$$

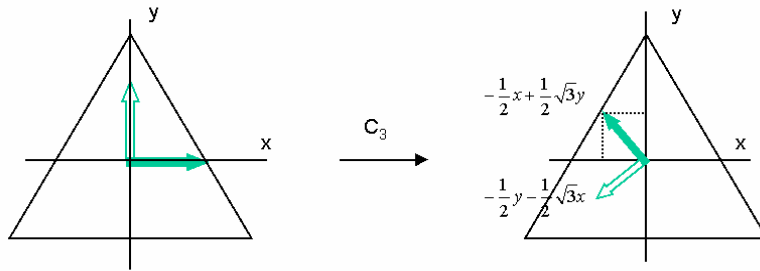
In Gl.28 stellt  $h$  die Anzahl der Symmetrieelemente der Punktgruppe dar, die sich Ordnung der Gruppe nennt (Tab.1). Berücksichtigt man, daß die Charaktere aller Mitglieder derselben Symmetrieklasse ( $c$ ) identisch sind, zum Beispiel für alle 8 dreizähligen Drehachsen in Tab.1, so folgt:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_c g(c) X^{(l)}(c)^* X(c) \quad 29$$

Wir werden Gl.29 für unser Problem anwenden: Die  $X^{(l)}$  sind die Charaktere aus der Charaktertafel und die Faktoren  $g(c)$  bezeichnen die Anzahl der jeweiligen Symmetrieelemente einer Symmetrieklasse aus der obersten Zeile der Charaktertafel. Zunächst müssen wir jedoch die  $X(c)$  für unseren Basissatz der 15 Koordinaten bestimmen.

Dies können wir durch Betrachtung der Abb.7 durchführen. Wir brauchen bei den Symmetrieeoperationen nur je einen Vertreter der einzelnen Klassen zu berücksichtigen: Die Identität  $E$ , die Drehachsen  $C_3$  und  $C_2$ , die Drehspiegelachse  $S_4$ , und die Spiegelebene  $\sigma_d$ . Bleibt eine Koordinate unter dem Einfluß der Symmetrieeoperation an ihrem Platz, bekommt sie den Charakter 1, wechselt sie nur das Vorzeichen, eine  $-1$ , verläßt sie ihren Platz, eine 0.  $X^{(l)}$  ist die Summe pro Symmetrieeoperation aus diesen Charakteren:

- Unter  $E$  bleibt alles unverändert:  $X^{(E)} = 15$ .
- Unter  $C_2$  trägt nur der zentrale Kohlenstoff C bei. Seine Auslenkung in z bleibt unverändert, x und y ändern ihr Vorzeichen. Alle anderen Atome ändern ihre Lage, somit  $X^{(C_2)} = 1 - 1 - 1 = -1$ .
- Unter der Wirkung von  $S_4$  wird nur die z-Koordinate von C invertiert:  $X^{(S_4)} = -1$ .
- Die Spiegelebene  $\sigma_d$  erhält die x- und z-Koordinaten der Atome C, Cl (3) und Cl(4), die y-Koordinaten ändern ihr Vorzeichen; alle anderen Koordinaten bewegen sich weg.  $X^{(\sigma_d)} = 3 + 3 - 3 = 3$ .
- Am schwierigsten nachzuvollziehen ist der Einfluß von  $C_3$ , die entlang einer C-Cl-Achse orientiert ist. Sie wird jetzt zur Symmetrieachse und ist || zu den z-Koordinaten der Achsenatome ausgerichtet (Abb.9).



**Abb. 9:** Effekt der Drehung um  $C_3 \parallel z$  senkrecht zur Papierebene, auf die Koordinaten  $x$  und  $y$ .

Wie in Abb.9 dargestellt, beträgt die Komponente von  $x$  nach der Drehung  $-1/2x$ , entsprechend die von  $y$ :  $-1/2y$ ;  $z$  bleibt unverändert. Daraus ergibt sich für die Achsenatome der Charakter 0. Die verbleibenden 3 Cl-Atome tragen offensichtlich nichts zum Charakter bei, da sie ihre Position verändern. Es folgt:  $X^{(C_3)} = 0$ . (siehe Atkins: Molecular Quantum Mechanics).

Nun können wir nach Gl.29 und der Charaktertafel (Tab.1) die bei den Schwingungen auftretenden Symmetriotypen mit ihren Faktoren  $a_i$  ermitteln:

$$a(A_1) = \frac{1}{24} \{1(15 \times 1) + 8(0 \times 1) + 3((-1) \times 1) + 6(3 \times 1) + 6((-1) \times 1)\} = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} \{1(15 \times 1) + 8(0 \times 1) + 3((-1) \times 1) + 6(3 \times (-1)) + 6((-1) \times (-1))\} = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} \{1(15 \times 2) + 8(0 \times (-1)) + 3((-1) \times 2) + 6(3 \times 0) + 6((-1) \times 0)\} = 1$$

$$a(T_1) = \frac{1}{24} \{1(15 \times 3) + 8(0 \times 0) + 3((-1) \times (-1)) + 6(3 \times (-1)) + 6((-1) \times 1)\} = 1$$

$$a(T_2) = \frac{1}{24} \{1(15 \times 3) + 8(0 \times 0) + 3((-1) \times (-1)) + 6(3 \times 1) + 6((-1) \times (-1))\} = 3$$

30

Die ermittelten Charaktere aller Freiheitsgrade spannen also die Darstellung:

$$A_1 + E + T_1 + 3 T_2$$

31

auf.

Die Charaktertafel zeigt uns, daß davon auf die Rotationen  $T_1$  entfällt, da sie wie die Rotationsfunktionen  $R_{x,y,z}$  transformieren, während die Translationen (Funktionen  $x, y, z$ )  $T_2$  aufbauen. Ziehen wir diese Symmetriotypen ab, so bleiben für die Vibrationen:

$$A_1 + E + 2 T_2$$

32

Da der Symmetriotyp E gemäß seiner Dimension 2fach-entartet und  $T_2$  entsprechend 3fach-entartet ist, gelangen wir zu der korrekten Anzahl von 9 Normalschwingungen. Entartete Schwingungen haben dieselbe Energie.

*Raman-aktive* Schwingungen haben die Symmetrie

$$A_1 + E + T_2$$

33

da die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors bzw. Linearkombinationen aus ihnen wie die *bilinearen Funktionen* in der Charaktertabelle transformieren.

Ein Blick in die Charaktertafel zeigt, daß die totalsymmetrische Schwingung vom Typ  $A_1$  eine total polarisierte Raman-Linie hervorruft, da sie nur Komponenten des Übergangspolarisierbarkeitstensors der Art  $\alpha_{qq}$  enthält, die wie in  $\bar{\alpha}$  kombinieren, während die entarteten Moden nur Linearkombinationen der Komponenten des Asymmetrieparameters  $\gamma$  der Übergangspolarisierbarkeit ansprechen, und deshalb komplett depolarisierte Raman-Komponenten hervorrufen. Durch die Bestimmung des Depolarisationsgrads  $\rho$  lassen sich also die verschiedenen Normalschwingungen dem Spektrum leichter zuordnen.

#### 4.1 Symmetrie und Auswahlregeln

Am Beispiel der Schwingungen des  $\text{CCl}_4$ -Moleküls wollen wir an dieser Stelle die in Kapitel 3 vorgestellten Auswahlregeln

$$\Gamma \langle \psi_f | \alpha_{pq} | \psi_i \rangle = A_1 \text{ od. } \supset A_1 \quad 34$$

verifizieren. Die direkten Produkte der Symmetrietypen der beteiligten Faktoren der linken Seite müssen den totalsymmetrischen Symmetrietyt  $A_1$  ergeben oder ihn enthalten:

$$\Gamma \psi_f \otimes \Gamma \alpha_{pq} \otimes \Gamma \psi_i = A_1 \text{ od. } \supset A_1 \quad 35$$

Der Charaktertafel entnehmen wir, daß die Wellenfunktion  $\psi_f$  des angeregten Zustands denselben Symmetrietyt besitzt, wie die  $\alpha_{pq}$ . Daraus ergibt sich sofort, daß nach Gl. 35 für die totalsymmetrische Fundamentalschwingung auch ein totalsymmetrisches Übergangsmoment folgt:

$$A_1 \otimes A_1 \otimes A_1 = A_1 \quad 36$$

Im Falle der E und  $T_2$ - Symmetrie gelten die analogen Beziehungen:

$$\begin{aligned} E \otimes E \otimes A_1 &\supset A_1 \\ T_2 \otimes T_2 \otimes A_1 &\supset A_1 \end{aligned} \quad 37$$

Wir müssen also zeigen, daß die direkten Produkte  $E \otimes E$  und  $T_2 \otimes T_2$  die totalsymmetrische Darstellung  $A_1$  enthalten. Diese Produkte spannen jeweils eine reduzible Darstellung auf, die nach der Faktorisierungsmethode in ihre irreduziblen Darstellungen zerlegt werden können. Dies führen wir am Beispiel  $E \otimes E$  mit Hilfe der Charaktertafel vor:

$T_d, \bar{43m}$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	h=24	Funktionen	$\alpha_{pq}$
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	1	-1	-1			
$E$	2	-1	2	0	0		$2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2$	$2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$T_1$	3	0	-1	-1	1		$R_x, R_y, R_z$	
$T_2$	3	0	-1	1	-1		$(x, y, z), (xy, xz, yz)$	$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$E \otimes E$	4	1	4	0	0			

**Tab.2** Bildung des direkten Produkts  $E \otimes E$

Die im direkten Produkt ermittelten Charaktere setzen wir als  $X(c)$  in Gl.29 ein und bestimmen die Reduktionskoeffizienten:

$$a(A_1) = \frac{1}{24} \{1(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(4 \times 1) + 6(0 \times 1) + 6(0 \times 1)\} = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} \{1(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(4 \times 1) + 6(0 \times (-1)) + 6(0 \times (-1))\} = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{24} \{1(4 \times 2) + 8(1 \times (-1)) + 3(4 \times 2) + 6(0 \times 0) + 6(0 \times 0)\} = 1$$

$$a(T_1) = \frac{1}{24} \{1(4 \times 3) + 8(1 \times 0) + 3(4 \times (-1)) + 6(0 \times (-1)) + 6(0 \times 1)\} = 0$$

$$a(T_2) = \frac{1}{24} \{1(4 \times 3) + 8(1 \times 0) + 3(4 \times (-1)) + 6(0 \times 1) + 6(0 \times (-1))\} = 0$$

38

Daraus folgt:

$$E \otimes E = A_1 + A_2 + E \quad 39$$

Entsprechend ergibt sich für  $T_2 \otimes T_2$ :

$$T_2 \otimes T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2 \quad 40$$

Beide direkten Produkte enthalten also wie gefordert die totalsymmetrische Darstellung  $A_1$ .

Analoge gruppentheoretische Überlegungen führen für *IR-aktive* Schwingungen zu dem Ergebnis, daß sie wie die *linearen* Funktionen transformieren entsprechend dem *linearen* Charakter des Vektors des Dipolmoments.

Für die Punktgruppe  $T_d$  sind die  $T_2$  Moden also sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

## 5. Raman-Spektroskopie an Gläsern

Gläser besitzen eine ungeordnete Struktur, die sich vor allem durch die Abwesenheit einer Fernordnung im Vergleich zu kristallinen Festkörpern auszeichnet. Man kann jedoch in kurzer und mittlerer Reichweite Strukturelemente identifizieren, durch deren regellose Verknüpfung das gesamte Glasnetzwerk aufgebaut wird.

Insbesondere bei oxidischen Gläsern hat sich gezeigt, daß Baugruppen, die in den entsprechenden kristallinen Verbindungen auftreten, auch in der Glasstruktur anzutreffen sind, wenn auch mit einer gewissen Variation von Bindungswinkeln und -längen, die durch die unregelmäßige Vernetzung hervorgerufen wird.

Es sind eine ganze Reihe von experimentellen Methoden erforderlich, um diese ungeordneten Strukturen charakterisieren zu können. Neben der NMR-Spektroskopie wurde auch der Raman-Schwingungseffekt sehr erfolgreich zur Strukturaufklärung eingesetzt.

Die Analyse dieser Schwingungsspektren wird durch das Fehlen einer vereinfachenden Symmetrie erschwert, so daß keine theoretischen Berechnungen von Normalmoden der Strukturgruppen in Gläsern möglich sind. Dennoch lassen sich durch Vergleich mit den Raman-Daten in kristalliner Phase im Glas wiederkehrende Signalkomponenten erkennen, und dadurch zumindest bestimmte Baugruppen in der ungeordneten Struktur identifizieren. Kompliziert wird diese Analyse, wenn mehrere Baugruppentypen zugegen sind, die sich nicht drastisch in ihren Schwingungskomponenten unterscheiden.

In diesem Versuch wollen wir am Beispiel von Natriumboratgläsern die Veränderung der Glasstruktur in Abhängigkeit von der Konzentration des *Netzwerkwandlers*  $\text{Na}_2\text{O}$  beobachten und analysieren. Das Grundglas wird durch den sogenannten *Netzwerkbildner*  $\text{B}_2\text{O}_3$  aufgebaut. Die Boratome sind dort trigonal planar von Sauerstoff umgeben. Durch das Einführen von Natriumoxid wandelt der zusätzliche Sauerstoff einige trigonale Einheiten in eine tetraedrische Sauerstoffumgebung des Bors um. Der nötige Ladungsausgleich erfolgt durch die  $\text{Na}^+$ -Ionen, die sich in den Lücken der Struktur aufhalten.

Abb.10 zeigt einige mögliche molekulare Strukturgruppen in Alkalioxidgläsern mit der spektralen Zuordnung der Raman-Linien.

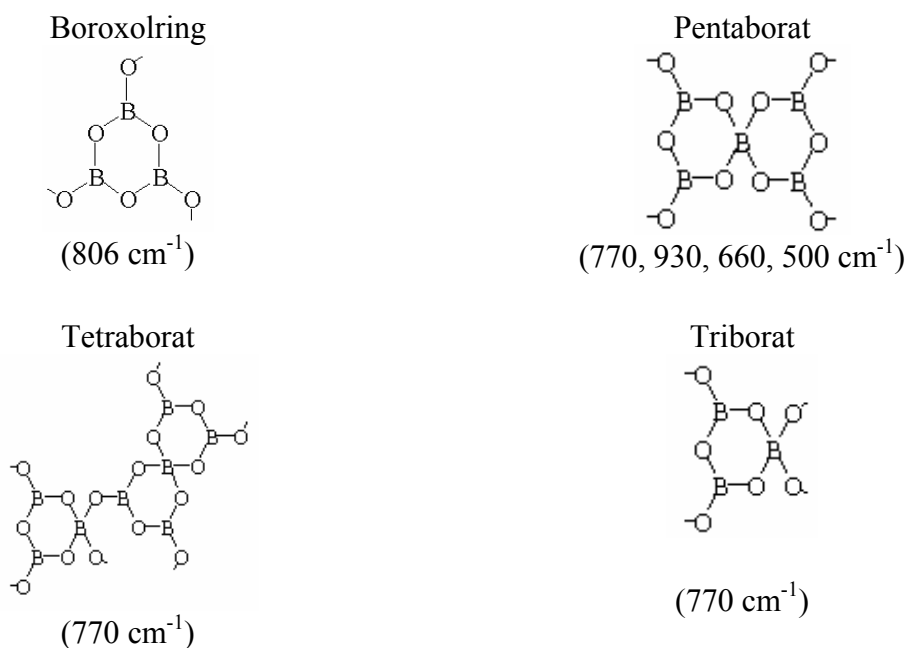






Abb 10 Strukturgruppen mit der spektralen Zuordnung der Ramanlinien (Angabe in Wellenzahlen: cm<sup>-1</sup>)

## 6. Das Raman-Spektrometer

Die Strahlengänge des Laserlichts (gepunktet) und des Raman-Streulichts (gestrichelt) sind in Abb.11 dargestellt. Der einfallende Laserstrahl (links oben) wird über ein Spiegelsystem durch ein Mikroskop auf die Probe geleitet. Von dort wird in Rückstreuung durch dasselbe Mikroskop die Streustrahlung entlang dem Laserstrahl zunächst zurück ins Spektrometer geleitet. Hinter dem Mikroskop trifft die gesamte Strahlung auf einen sogenannten Notch-Filter, der Lichtanteile bei der Laserfrequenz ausblendet und nur solche Komponenten mit abweichender Frequenz passieren läßt. Diese treffen auf einen Spiegel (M1), der sie rechtwinklig über ein Linsensystem dem optischen Gitter zuführt. Dieses Gitter wirkt dispersiv und löst das Spektrum frequenzsortiert auf. Die Strahlungsintensität wird photoelektrisch in der CCD-Kamera verstärkt und nach digitaler Verarbeitung auf dem Computer dargestellt.

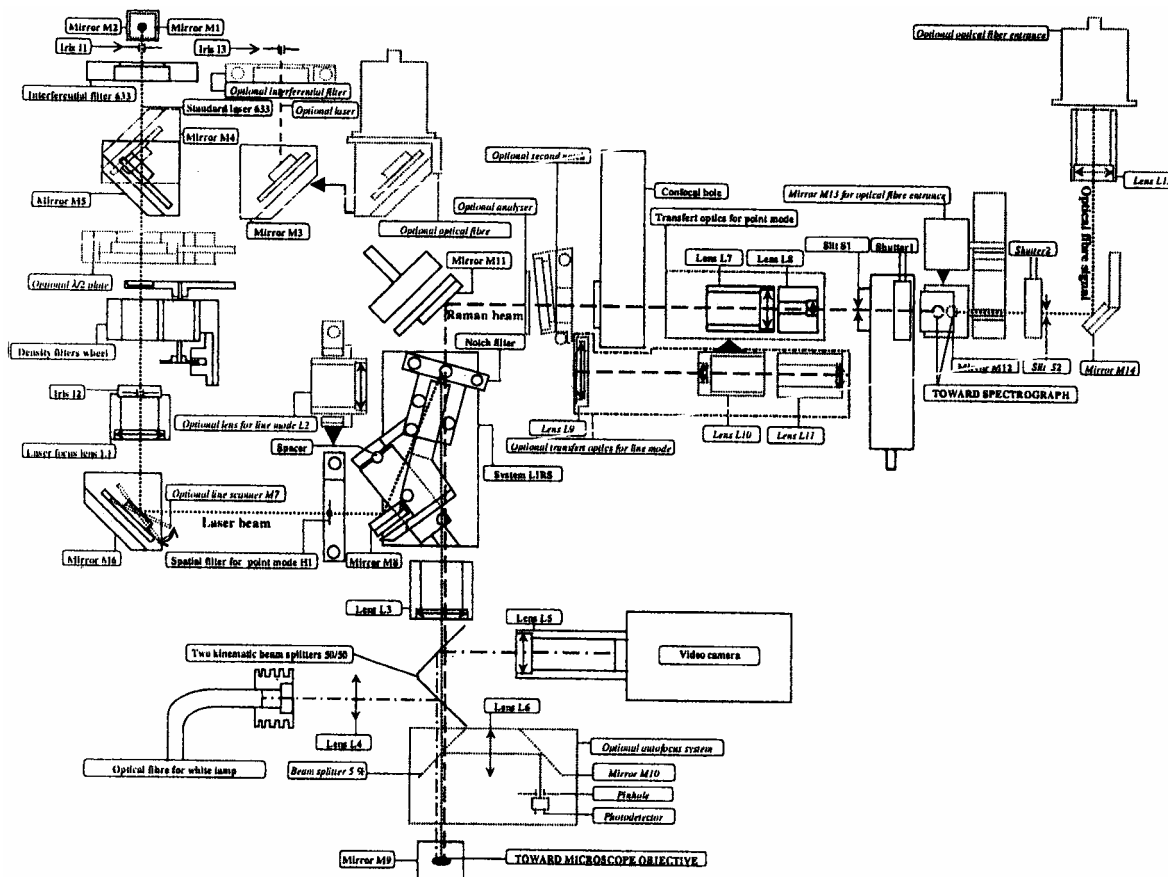


Abb.11 Strahlengang des Raman-Spektrometers.

Das abgebildete Spektrometer operiert mit wahlweise 3 Lasern:

- Helium-Neon Laser (hellrot): 632,817 nm / (10mW)
- Neodym/YAG (grün): 532,18 nm / (8,5 mW)
- NIR-Diodenlaser (dunkelrot): 785,4nm / (21mW)

Treten durch Anregung von Elektronenzuständen Fluoreszenzeffekte in der untersuchten Probe auf, so lassen sie sich manchmal durch die Wahl eines Lasers mit anderer Frequenz umgehen. Die Fluoreszenz ist etwa  $10^6$  mal stärker als der Ramaneffekt und würde diesen komplett überlagern.

## 7. Aufgaben

- **Aufnahme des Ramanspektrums von  $\text{CCl}_4$ .**

Berechnen Sie mit Hilfe des Computerprogramms Hyperchem die Normalmoden und ordnen Sie sie dem Spektrum zu.

Bestimmen Sie den Depolarisationsgrad der einzelnen Schwingungen und vergleichen Sie das experimentelle Ergebnis mit der theoretischen Vorhersage.

- **Glasanalyse:**

Aufnahme der Spektren einer Konzentrationsreihe von Natriumboratgläsern:

Bestimmen Sie anhand der Spektren die auftretenden Baugruppen und ihren relativen Mengenanteil jeweils innerhalb eines Spektrums in allen Aufnahmen.

Diskutieren Sie aus den gewonnen Ergebnissen die Glasstrukturen.