

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut "L. Ja. Karpow", Moskau, Uliza Obucha 10

Abhängigkeit der Intensität der Raman-Linien von der Frequenz des Erregerlichtes im Resonanzgebiet

Von

P. SCHORYGIN* und L. KRUSCHINSKI

(Eingegangen am 21. Dezember 1957)

An fünf aromatischen Nitroverbindungen wird der Resonanz-Raman-Effekt quantitativ untersucht. Liegt die Erregerlinie in der Nähe einer Absorptionsstelle, so zeigen die experimentell gefundenen Intensitäten der Raman-Linien deutliche Abweichungen vom ν_0^4 -Gesetz, die durch eine halbklassische Theorie erklärt werden können. Jedoch diese Theorie versagt, wenn die Erregerlinie in der Mitte der Absorptionsstelle liegt.

Befindet sich beim Raman-Effekt die Erregerfrequenz ν_0 in großem Abstand von der Frequenz ν_i der Elektronenübergänge, d. h. von einer Absorptionsstelle der bestrahlten Substanz, so gilt für die Intensität der Raman-Linien die Beziehung $I \sim \nu_0^4$. Dies gilt z. B. für Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan im sichtbaren Bereich des Spektrums. Dagegen wird beobachtet, daß die Intensität der Raman-Linien von Zwei- und Dreifachbindungen schon bei Erregung im sichtbaren Bereich des Spektrums viel schneller anwächst, als nach dem ν_0^4 -Gesetz zu erwarten wäre¹. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die Ableitung der Polarisierbarkeit des Moleküls nach den Normalkoordinaten q_j , die in den theoretischen Ausdruck für die Intensität eingeht, mit steigender Erregerfrequenz ν_0 anwächst.

Wenn man für die Polarisierbarkeit α des Moleküls den Ansatz

$$\alpha = \text{const} \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu_0^2}$$

macht, wobei f_i die Oszillatorenstärke bedeutet, die dem Elektronenübergang $0 \rightarrow i$ entspricht, so gilt nach der halbklassischen Rechnung für den Raman-Effekt

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} = \text{const.} \sum_i \left\{ \frac{1}{\nu_i^2 - \nu_0^2} \frac{\partial f_i}{\partial q_j} - \frac{2\nu_i f_i}{(\nu_i^2 - \nu_0^2)^2} \frac{\partial \nu_i}{\partial q_j} \right\}.$$

Auf dieselbe Weise können dann die Gleichungen für die einzelnen Komponenten des Tensors aufgestellt werden.

* Vorgetragen auf der Internationalen Tagung der europäischen Molekülspektroskopiker in Freiburg i. Br. am 12. 7. 57.

¹ Siehe z. B. BEHRINGER, J., u. J. BRANDMÜLLER: Z. Elektrochem. **60**, 643 (1956).

Um eine Erklärung für die einzelnen Glieder und Faktoren dieser Intensitätsbeziehung zu finden, wurde die Abhängigkeit der Intensität von der Erregerfrequenz untersucht.

Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit die Frequenzabhängigkeit der integrierten Intensität der Raman-Linie der symmetrischen Valenzschwingung der Nitro-Gruppe einer Reihe farbiger aromatischer Verbindungen bei der Erregung im sichtbaren Bereich des Spektrums untersucht. Die Erregerfrequenz ν_0 lag dabei in der Mitte, nahe der Mitte oder am Rande einer intensiven Absorptionsbande. Es zeigte sich, daß diese der Erregerfrequenz am nächsten gelegene Absorptionsbande offenbar eine dominierende Wirkung besitzt, so daß weiter entfernte Banden hier unberücksichtigt bleiben konnten.

Diese Nitroverbindungen wurden in Form von Lösungen in Cyclohexan oder Methanol untersucht. Als inneres Etalon wurden die Linien des Cyclohexans 1265 und 1442 cm^{-1} und die Linien des Methanols 1028 und 1460 cm^{-1} verwendet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Intensitäten der erwähnten Etalon-Linien im wesentlichen dem ν_0^4 -Gesetz gehorchen. Die Intensitätsmessungen wurden mit Hilfe der Methode der photographischen Photometrie vorgenommen.

In der Tabelle 1 sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse der totalsymmetrischen NO_2 -Linie einzelner Verbindungen bei Erregung des Raman-Spektrums durch die Quecksilberlinien c , e und h ausgewertet. ($\tilde{\nu}_c = 18307 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_e = 22938 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_h = 24705 \text{ cm}^{-1}$.) Die Intensitäten sind entsprechend mit I_c , I_e und I_h bezeichnet.

Die Zahlen der 2. und 3. Spalte zeigen um wieviel mal schneller die Intensität der NO_2 -Linie beim Übergang von der Erregerlinie ν_c zu ν_e bzw. von ν_e zu ν_h wächst, als es aus dem ν_0^4 -Gesetz zu erwarten wäre (in den Berechnungen haben wir größere Genauigkeit anstrebend in die Formel nicht $\tilde{\nu}_0^4$, sondern $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2})^4$ eingeführt, wobei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2}$ die Wellenzahl der NO_2 -Schwingung bedeutet, die ungefähr 1300 cm^{-1} ist). In den darauf folgenden Spalten sind die Abweichungen vom ν_0^4 -Gesetz angeführt, die nach den Formeln

$$I \sim (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2})^4 (\tilde{\nu}_i^2 - \tilde{\nu}_0^2)^{-2}$$

und

$$I \sim (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2})^4 (\tilde{\nu}_i^2 - \tilde{\nu}_0^2)^{-4}$$

berechnet worden sind, wobei $\tilde{\nu}_i$ die Lage der Absorptionsstelle bedeutet. Wie ersichtlich ergeben die Berechnungen nach der ersteren Formel eine schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, da in der Tat die Intensität mit steigendem $\tilde{\nu}_0$ viel rascher anwächst. Dagegen ergeben die Berechnungen nach der zweiten Formel eine befriedigendere Übereinstimmung mit dem Experiment unter der Bedingung, daß die Differenz $\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0$ im Bereich von 300 bis 20000 cm^{-1} bleibt. Bei weiterer

Tabelle 1. Abweichungen vom Verhältnis $I \sim \nu_0^4$

Verbindungen	Experimentelle Größen		Berechnet nach Formel		Berechnet nach Formel		$\tilde{\nu}_g$ cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_g - \nu_0$ cm ⁻¹
	$\frac{I_e}{I_g} \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2}}{\tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2}} \right)^4$	$\frac{I_k}{I_e} \left(\frac{\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2}}{\tilde{\nu}_k - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2}} \right)^4$	$I \sim \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2})^4}{(\tilde{\nu}_g^2 - \tilde{\nu}_0^2)^2}$	$I \sim \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NO}_2})^4}{(\tilde{\nu}_g^2 - \tilde{\nu}_0^2)^4}$	$I \sim \frac{\tilde{\nu}_g^3 \tilde{\nu}_e}{\tilde{\nu}_k^3 \tilde{\nu}_0} \left(\frac{\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_0}{\tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_k} \right)^2$	$I \sim \frac{\tilde{\nu}_g^3 \tilde{\nu}_e}{\tilde{\nu}_k^3 \tilde{\nu}_0} \left(\frac{\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_0}{\tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_k} \right)^4$		
p-Nitrotoluol in Cyclohexan	2,0	1,6	1,4	1,2	2,1	1,5	38 000	c 19 700 e 15 800 k 13 300
p-Nitroanisol in Methanol	2,7	1,5	1,6	1,3	2,8	1,7	34 200	c 15 900 e 12 000 k 9 500
p-Nitroanilin in Methanol	11	7,3	3,8	2,9	14	8,5	27 000	c 8 700 e 4 800 k 2 300
p-Nitrodimethylanilin in Methanol .	38	2,2	5,8	7,0	34	50	25 700	c 7 400 e 3 500 k 1 000
p-Nitrodiaethylanilin in Methanol .	46	1,8	8,4	44	71	1960	25 000	c 6 700 e 2 800 k 300

Annäherung der Erregerfrequenz ν_0 an die Absorptionsstelle ν_i wird experimentell eine Verlangsamung des Anwachsens der Intensität beobachtet, die man dem Einfluß der Dämpfung der Elektroneneigenschwingung zuschreiben kann. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in der vorher erwähnten halbklassischen Gleichung für die Intensität dem 2. Glied, in das die Ableitung $\partial\nu_i/\partial q_j$ eingeht, eine dominierende Bedeutung zukommt. Die Abweichungen des Experimentes von der Theorie können zu einer annähernden Abschätzung der Dämpfungskonstante verwendet werden. Die Breite der Absorptionsbanden widerspricht dabei nicht den aus den Versuchsergebnissen gewonnenen Werten.

Liegt die Erregerfrequenz in der Mitte der Absorptionsbande, so ergibt die halbklassische Formel auch bei Berücksichtigung der Dämpfung keine Übereinstimmung mit dem Versuch. Es sei jedoch bemerkt, daß in diesem Bereich eine annähernde Proportionalität zwischen der Linienintensität und dem Absorptionskoeffizienten beobachtet wird.

Grob abgeschätzt hat die Ableitung der Polarisierbarkeit nach dem Kernabstand der NO-Bindung für p-Nitroanilin in Methanol und der Erregerfrequenz Hg-e einen Wert von 200 \AA^2 . Ebenso ergibt sich für die Ableitung etwa $-20000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$. Diese Größen erscheinen durchaus möglich bei Veränderung des Gleichgewichtsabstandes zwischen N und O durch Elektronenanregung um 0,03 bis 0,1 \AA .