

## Über den Ramaneffekt des Steinsalzes <sup>1)</sup>.

Von **E. Fermi** und **F. Rasetti** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Juli 1931.)

Es ist gelungen, mit einer besonders lichtstarken Methode, den Ramaneffekt des Steinsalzes zu beobachten. Das Ramanspektrum weicht von den gewöhnlich bei den Kristallen beobachteten Ramanspektren nicht nur wegen seiner Schwäche, sondern auch wegen seiner kontinuierlichen Struktur ab. Es wird eine qualitative Theorie für dieses Spektrum vorgeschlagen, in welcher es als ein Ramaneffekt zweiter Näherung gedeutet wird.

Die Symmetrie des Steinsalzgitters läßt bekanntlich erwarten <sup>2)</sup>, daß es keine der ultraroten Eigenschwingung bei  $52\mu$  entsprechende Ramanlinie haben soll. Ein Ramaneffekt kann nur als Erscheinung höherer Ordnung erwartet werden.

In der Tat hatte man bisher mit den gewöhnlichen Methoden keinen Ramaneffekt beim Steinsalz oder bei den anderen ähnlich gebauten Alkalihalogenidkristallen gefunden. Es ist nun gelungen, durch sehr starke Anregung im Ultraviolett und ziemlich lange Expositionsdauer ein gut ausgeprägtes Ramanspektrum auch bei Steinsalz zu beobachten.

Die experimentelle Anordnung ist vielfach von einem von uns beschrieben worden <sup>3)</sup>. Als primäres Licht dient die Resonanzlinie  $\lambda 2537$  des Quecksilbers, die von einer sehr intensiven wassergekühlten Quecksilberlampe emittiert wird. Das zerstreute Licht unveränderter Frequenz wird durch Quecksilberdampf wieder absorbiert; dieser Kunstgriff ist für die Beobachtung schwacher Ramanspektren in der Nähe der Anregungsfrequenz sehr wesentlich.

Als Kristall wurde ein Steinsalzprisma eines Spektrometers für das Ultrarot benutzt; seine Höhe betrug ungefähr 5 cm. Die Lampe war neben einer Seitenfläche des Prismas parallel zur Achse eingestellt, so daß man durch mehrfache Reflexionen an den inneren Flächen des Prismas eine sehr starke Beleuchtung erreichte; die Beobachtung geschah parallel zur Achse des Prismas, um eine möglichst große Dicke zu benutzen. Als Spektrograph wurde ein Hilgerscher Spektrograph E 315 verwendet; die Expositionsdauer betrug acht Stunden.

<sup>1)</sup> In dieser Arbeit rührt der experimentelle Teil von F. Rasetti, der theoretische Teil von E. Fermi her.

<sup>2)</sup> C. Schaefer, ZS. f. Phys. **54**, 153, 1929.

<sup>3)</sup> F. Rasetti, ebenda **66**, 646, 1930.

Das erhaltene Ramanspektrum ist in Fig. 1 wiedergegeben; die Intensitätsverteilung ist aus der Photometrie zu ersehen. Das Spektrum ist sehr schwach; unter denselben Bedingungen würde man etwa bei Kalkspat oder Quarz ein ziemlich starkes Ramanspektrum in wenigen Minuten erhalten. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Kristallen, deren Raman-

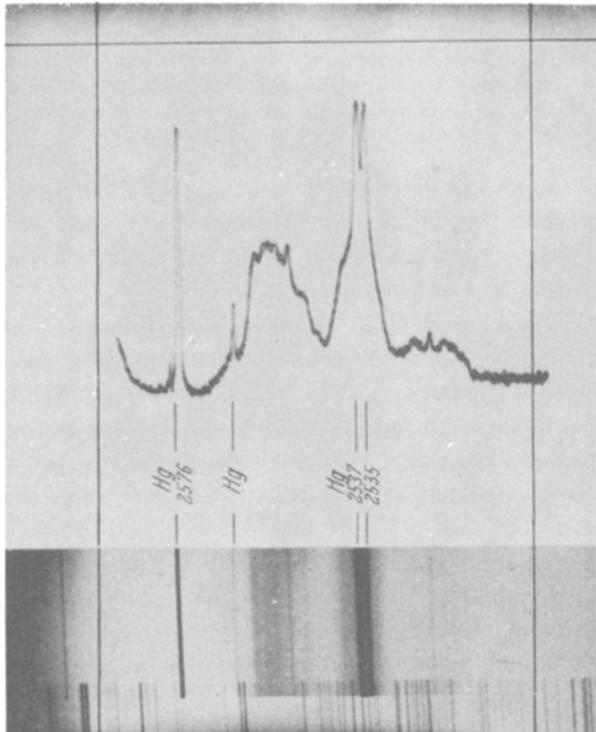


Fig. 1.

spektren aus ziemlich scharfen Linien bestehen, hat Steinsalz ein kontinuierliches Ramanspektrum mit unregelmäßig verteilten Maxima und Minima, das wesentlich aus einem Teil in der Nähe der anregenden Linie (von 0 bis  $50\text{ cm}^{-1}$ ) und einem Teil von  $160$  bis  $365\text{ cm}^{-1}$  besteht; auch in der Lücke zwischen diesen beiden Spektralgebieten ist die Intensität nicht verschwindend, sondern nur etwas kleiner.

Wir wollen jetzt einige Betrachtungen entwickeln, welche die beobachteten Erscheinungen mindestens qualitativ erklären.

Bekanntlich kann jedes Kristallgitter mit einem Kontinuum von Frequenzen schwingen. Wesentlich verschieden ist aber das Schwingungsspektrum, je nachdem das Gitter einfach oder komplex ist. Und zwar hat im ersteren Falle das Gitter für jede (vektorielle) Wellenzahl drei Grundfrequenzen, welche drei Schwingungsrichtungen der Partikel entsprechen; diese Frequenzen sind Funktionen der drei Komponenten der Wellenzahl und verschwinden für verschwindende Wellenzahl. Im Falle eines komplexen Gitters, welches aus  $s$  einfachen Gittern zusammengesetzt ist, hat man für jede Wellenzahl  $3s$  im allgemeinen verschiedene Frequenzen; für verschwindende Wellenzahl schließen sich drei von diesen Frequenzen an die Frequenz Null (akustische Schwingungen) an; die anderen schließen sich dagegen an die ultraroten Frequenzen an, welche den Schwingungen der einzelnen einfachen Gitter gegeneinander entsprechen.

So hat man z. B. im Falle des Steinsalzes ein zusammengesetztes Gitter, welches aus den zwei gleichen flächenzentrierten Gittern der Cl- und der Na-Ionen besteht. Man hat also für jede Wellenzahl sechs Frequenzen, deren drei sich an die akustischen Schwingungen und drei an die ultrarote Reststrahlenfrequenz bei  $52\mu$  anschließen.

Man kann nun beweisen<sup>1)</sup>, daß nur solche Frequenzen in erster Näherung im Ramanspektrum eines Kristalls erscheinen, für welche die elastische Wellenzahl von der Größenordnung der Wellenzahl des anregenden Lichtes ist; da diese letzte sehr klein in bezug auf den reziproken Abstand aufeinanderfolgender Atome ist, kann man mit sehr guter Annäherung annehmen, daß die Wellenzahl der im Ramaneffekt wirksamen Eigenfrequenzen Null ist.

Um dies am besten zu sehen, wollen wir ein kleines Stück des Kristalls betrachten, dessen lineare Dimensionen klein in bezug auf die optischen Wellenlängen, aber groß in bezug auf die interatomaren Abstände angenommen werden, so daß man die Phasenunterschiede der Lichtwelle an verschiedenen Orten des Kristalls vernachlässigen kann.

Die Streuung des Lichtes wird bekanntlich in diesem Falle durch das vom Strahlungsfeld im Kristall induzierte elektrische Moment  $M$  bestimmt; dies hängt aber in erster Näherung von der elektrischen Polarisierbarkeit  $k$  des Kristalls nach der Formel

$$M = kE \tag{1}$$

---

<sup>1)</sup> L. Mandelstam, G. Landsberg, u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys **60**, 334, 1930; Ig. Tamm, ebenda S. 345.

ab, wo  $E$  die elektrische Feldstärke darstellt;  $M$  wurde auf die Volumeneinheit bezogen.

Sind einige elastische Schwingungen des Kristalls angeregt, so ist eigentlich die Polarisierbarkeit nicht an allen Orten des Kristalls dieselbe, weil sie etwas von den örtlich verschiedenen Verzerrungen des Kristalls beeinflußt wird; man muß also in (1) für  $k$  den Mittelwert über den ganzen Kristall nehmen. In erster Näherung kann die Änderung der Polarisierbarkeit an einem Orte proportional der Verzerrung des Kristallgitters an demselben Orte angesetzt werden; der Einfluß einer elastischen Welle kleiner Wellenlänge an Orten entgegengesetzter Phase wird also entgegengesetzt sein und sich durch die Mittelung über den ganzen Kristall fortheben. Falls aber der ganze Kristall elastisch mit derselben Phase schwingt (Wellenzahl Null oder praktisch Null), hat man eine zeitlich periodische Schwankung der mittleren Polarisierbarkeit, mit derselben Frequenz  $\omega$  der elastischen Schwingung. Das induzierte elektrische Moment (1) des ganzen Kristalls, in harmonischen Komponenten analysiert, hat eine große Komponente, die mit der Frequenz  $\nu$  des anregenden Lichtes schwingt; diese bedingt die Rayleighstreuung unveränderter Frequenz plus schwächere Komponenten, die mit den Kombinationsfrequenzen  $\nu \pm \omega$  schwingen, welche die Ramanstreuung bedingen. Diese klassische Behandlung des Problems kann bekanntlich quantentheoretisch gedeutet werden.

Es ergibt sich also, daß in erster Näherung nur Frequenzen mit der elastischen Wellenzahl Null vorkommen können. Bei einem einfachen Gitter, wo man nur Schwingungen vom akustischen Typus hat, gibt es also in erster Näherung keine Ramanlinie, sondern nur eine sehr kleine richtungsabhängige Verbreiterung der Rayleighlinie, welche davon herührt, daß in Wirklichkeit, wie oben angedeutet, nicht nur die Wellenzahl Null, sondern auch Wellenzahlen von der Größenordnung der optischen Wellenzahl wirksam sind. Bei zusammengesetzten Gittern hat man aber für die Wellenzahl Null außer der Frequenz Null noch ultrarote Frequenzen, welche den Schwingungen der verschiedenen einfachen Gitter gegeneinander entsprechen. Die Anzahl dieser Frequenzen ist  $3s - 3$ ; einige von diesen Frequenzen können koinzidieren oder im Ramaneffekt inaktiv sein.

Dieser letzte Fall kommt im besonderen immer dann vor, wenn die betreffende Eigenschwingung symmetrisch ist, in dem Sinne, daß die Polarisierbarkeit eine gerade Funktion der Verrückung ist, was immer mit leicht erkennbaren Symmetrieverhältnissen des Kristallgitters zusammenhängt.

So wird z. B. beim Flußspat nur eine Ramanfrequenz bei 321 cm beobachtet<sup>1)</sup>. Das Flußspatgitter besteht aus drei kubischen flächenzentrierten Gittern, wovon eines mit Ca- und zwei mit F-Atomen besetzt sind. Wegen der Symmetrie dieses Gitters hat man zwei dreifach entartete ultrarote Frequenzen mit der Wellenzahl Null. Eine entspricht der Schwingung des Ca gegen die beiden F-Gitter. Diese ist mit einem schwingenden elektrischen Dipolmoment verbunden, ist aber symmetrisch; entsprechend wird sie in ultraroter Absorption, nicht aber als Ramaneffekt beobachtet. Die andere Eigenfrequenz entspricht einer Schwingung der beiden F-Gitter gegeneinander, wobei das Ca-Gitter stehen bleibt. Diese Frequenz ist optisch inaktiv, ist aber unsymmetrisch und kommt also im Raman-effekt vor.

Im Falle des Steinsalzes hat man drei zusammenfallende Frequenzen mit der Wellenzahl Null; die entsprechenden Schwingungen sind aber symmetrisch, und werden deswegen im Ramaneffekt nicht beobachtet. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß man bei Steinsalz keinen Raman-effekt beobachten kann, sondern nur, daß ein etwaiger Ramaneffekt viel lichtschwächer als bei anderen Kristallen sein muß; es handelt sich nämlich um einen Ramaneffekt zweiter Näherung.

Wir wollen also den Ramaneffekt zweiter Näherung kurz besprechen: Die Tatsache, daß der Ramaneffekt bei Kristallen gewöhnlich aus scharfen Linien und nicht aus einem Kontinuum besteht, ist dadurch bedingt, daß man in erster Näherung nur Frequenzen mit der Wellenzahl Null beobachtet. Die Polarisierbarkeit des Kristalls ist eine Funktion der elastischen Verrückungen, welche in erster Näherung linear von diesen Verrückungen abhängt. Die linearen Glieder geben natürlich einen für den ganzen Kristall nicht interferierenden Anteil nur für die Wellenzahl Null. Falls aber, wie beim Steinsalz, die linearen Glieder verschwinden, muß man zur nächsten Näherung übergehen, also auch die quadratischen Glieder der Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den elastischen Verrückungen berücksichtigen. Das hat zur Folge, daß jetzt auch Schwingungen mit von Null verschiedener Wellenzahl wirksam sein können. Dies ist der Grund dafür, daß man im Ramaneffekt zweiter Näherung nicht scharfe Linien, sondern ein Kontinuum beobachtet.

Um diese Verhältnisse für den Fall des NaCl etwas genauer darzustellen, nehmen wir ein Koordinatensystem mit dem Zentrum in einem der Cl-Atome und den Achsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  parallel zu den Kristallachsen. Sei  $a$

<sup>1)</sup> F. Rasetti, Nature **127**, 626, 1931.

die Entfernung zwischen einem Cl und dem nächsten Na-Atom. Dann liegen die Ruhelagen der Atome an den Stellen  $x = n_1 a$ ,  $y = n_2 a$ ,  $z = n_3 a$ , wo die  $n$  ganze Zahlen sind; und zwar ist das betreffende Atom ein Cl- oder ein Na-Atom, je nachdem  $n_1 + n_2 + n_3$  gerade oder ungerade ist.

Für jede vektorielle Wellenzahl  $f \equiv (f_1, f_2, f_3)$  hat das Steinsalzgitter sechs Eigenschwingungen mit sechs Frequenzen

$$\omega_i(f) \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6):$$

Zu jeder Eigenschwingung gehört eine Normalkoordinate  $q_{if}$ . Die Verdrückung eines Atoms des Gitters drückt sich durch die Normalkoordinaten folgendermaßen aus:

$$\xi_n = \sum_f \sum_{i=1}^6 q_i \left| \frac{A_{if}}{B_{if}} \right| \cos \left[ 2\pi a (n_1 f_1 + n_2 f_2 + n_3 f_3) + \frac{\varphi_{if}}{\psi_{if}} \right], \quad (2)$$

wo man die oberen ( $A, \varphi$ )- oder die unteren ( $B, \psi$ )-Ausdrücke nehmen muß, je nachdem  $n_1 + n_2 + n_3$  gerade oder ungerade ist, d. h. je nachdem es sich um ein Cl- oder um ein Na-Atom handelt. Zu summieren ist über alle Wellenzahlen des Debyespektrums.

Die Polarisierbarkeit  $\kappa$  eines Atoms  $n \equiv (n_1, n_2, n_3)$  des Gitters, hängt offenbar von den relativen Verschiebungen der umliegenden Atome ab. Sie ist also eine Funktion der Größen  $\xi_{n+l} - \xi_n$ , wo  $n$  und  $l$  eine Abkürzung für  $n_1, n_2, n_3$  und  $l_1, l_2, l_3$  darstellen. Wir wollen diese Funktion nach Potenzen dieser Variablen entwickeln, und zwar bis auf Glieder zweiter Ordnung; man findet:

$$\kappa = \kappa_0 + \sum_l \alpha_l (\xi_{n+l} - \xi_n) + \sum_{j,l} \beta_{jl} (\xi_{n+j} - \xi_n) (\xi_{n+l} - \xi_n). \quad (3)$$

Nun ist offenbar, wegen der Symmetrie des Gitters,  $\alpha_l = -\alpha_{-l}$ ; (3) wird also:

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{1}{2} \sum_l \alpha_l (\xi_{n+l} - \xi_{n-l}) + \sum_{j,l} \beta_{jl} (\xi_{n+j} - \xi_n) (\xi_{n+l} - \xi_n). \quad (4)$$

Um die Polarisierbarkeit des ganzen Kristalls zu erhalten, müssen wir den Mittelwert von (4) über das ganze Gitter nehmen; wir ersetzen in (4) die Ausdrücke (2) für die Verschiebungen und beachten, daß die Atome  $n+1$  und  $n+1$  gleichartig sind. Dann finden wir für die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{k}$  einen Ausdruck der Form

$$\bar{k} = k_0 + \sum_f \sum_{r,s=1}^6 A_{rsf} q_{rf} q_{sf}, \quad (5)$$

weil sich alle anderen Glieder durch die Mittelung fortheben.

Setzen wir diesen Ausdruck für die mittlere Polarisierbarkeit in (1) ein und beachten, daß  $E$  mit der Frequenz  $\nu$  des anregenden Lichtes schwingt und die Normalkoordinaten  $q_{if}$  mit den entsprechenden Eigenfrequenzen  $\omega_i(f)$ , so finden wir, daß das elektrische Moment  $M$  harmonische Komponenten mit den Kombinationsfrequenzen

$$\nu \pm 2\omega_i(f); \quad \nu \pm [\omega_i(f) + \omega_k(f)]; \quad \nu \pm [\omega_i(f) - \omega_k(f)] \quad (6)$$

hat, wobei nur Eigenfrequenzen derselben (vektoriellen) Wellenzahl zu kombinieren sind. Die Frequenzen (6) entsprechen den Stokesschen und anti-Stokesschen Ramanlinien; sie sind hier klassisch abgeleitet worden, man kann aber ohne Schwierigkeit zeigen, daß man auch mit einer quantentheoretischen Berechnung genau dieselben Frequenzen findet.

Das Ramanspektrum zweiter Näherung erstreckt sich also kontinuierlich von der Frequenz Null bis zum Doppelten der maximalen Eigenfrequenz, welche die Reststrahlenfrequenz, d. h. die Frequenz der Schwingung des Cl- und Na-Gitters gegeneinander ist. Aus der Grenze des Ramanspektrums bei 365 Wellenzahlen ergibt sich diese maximale Frequenz zu 183 Wellenzahlen, d. h. ungefähr  $55 \mu$ , in ziemlich guter Übereinstimmung mit der aus den Reststrahlen erhaltenen Wellenlänge von  $52 \mu$ .

Um die Intensitätsverteilung des Ramanspektrums zu berechnen, wären besondere Annahmen über die Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Kristallatome durch die elastischen Verzerrungen notwendig. Es scheint deswegen vorläufig aussichtslos, die feineren Einzelheiten des Spektrums erklären zu wollen. Es sei nur bemerkt, daß die Frequenzen, welche zu derselben elastischen Wellenzahl gehören, zu sehr vielen verschiedenen Kombinationsfrequenzen Anlaß geben. Für einige Frequenzen hat man übrigens Häufungen von Eigenschwingungen, welche Intensitätsmaxima im Ramanspektrum zur Folge haben, so daß man qualitativ recht gut das unregelmäßige Aussehen des beobachteten Ramanspektrums verstehen kann.