

- [40] J. L. Bresloff, D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 95 (1975) 103.  
 [41] P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 407.  
 [42] G. Schwarz, *Eur. J. Biochem.* 12 (1970) 442.  
 [43] G. Schwarz, W. Balthasar, *Eur. J. Biochem.* 12 (1970) 461.  
 [44] R. Feulgen, *Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.* 84 (1913) 309.  
 [45] G. V. Gursky, *Biofizika* 11 (1966) 737.  
 [46] N. J. Pritchard, A. Blake, A. R. Peacocke, *Nature (London)* 212 (1966) 1360.  
 [47] B. Marcandalli, C. Winzek, J. K. Holzwarth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 368.  
 [48] H. G. Hertz, M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 68 (1964) 821.  
 [49] E. Wicke, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 106.  
 [50] A. Albert: *The Acridines*, 2. Aufl., Edward Arnold, London 1966.  
 [51] V. Zanker, *Z. Phys. Chem.* 199 (1952) 225.  
 [52] V. Zanker, *Z. Phys. Chem.* 200 (1952) 250.  
 [53] L. von Bertalanffy, F. D. von Bertalanffy, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 84 (1960) 225.  
 [54] R. B. Hill, K. B. Bensch, D. W. King, *Nature (London)* 184 (1959) 1429.  
 [55] K. Petschel, A. Naujok, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 76 (1982) 219.  
 [56] H. Koenig, *J. Cell Biol.* 19 (1963) 87.  
 [57] D. Wittekind, *Acta Histochem. (Suppl.)* 1 (1958) 247.  
 [58] K. Petschel, A. Naujok, P. Kempter, W. Seiffert, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 80 (1984) 311.  
 [59] M. Septinus, W. Seiffert, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 79 (1983) 443.  
 [60] U. Erbrich, A. Naujok, K. Petschel, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 74 (1982) 1.  
 [61] M. Septinus, T. Berthold, A. Naujok, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 82 (1985) 51.  
 [62] U. Erbrich, T. Berthold, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 76 (1982) 211.  
 [63] U. Erbrich, M. Septinus, A. Naujok, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* 80 (1984) 385.  
 [64] E. Heinen, A. Lepoint, R. Bassleer, G. Goessens, *Beitr. Pathol.* 153 (1974) 353.  
 [65] G. Soslau, M. M. K. Nass, *J. Cell Biol.* 51 (1971) 514.  
 [66] J. H. Röding, A. Naujok, H. W. Zimmermann, *Histochemistry*, im Druck.

## Resonanz-Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie

Neue analytische  
Methoden (27)

Von Robin J. H. Clark\* und Trevor J. Dines

Resonanz-Raman-Spektren werden erhalten, wenn die Wellenzahl der (monochromatischen) Anregungsstrahlung annähernd oder vollständig mit der eines Elektronenübergangs der streuenden Spezies übereinstimmt. Normalerweise sind derartige Spektren durch eine sehr große Intensitätszunahme bestimmter Raman-Banden charakterisiert; manchmal treten auch noch intensive Ober- und Kombinationsschwingungsbanden auf. Die Methode liefert detaillierte Informationen über angeregte Elektronenzustände, da nur die zu den Chromophoren gehörenden Schwingungszustände Resonanz-Raman-aktiv sind. Hinzu kommt die hohe Empfindlichkeit dieser Technik, die es ermöglicht, Verbindungen sogar noch in Konzentrationen von  $10^{-6}$  mol/L nachzuweisen. Die Resonanz-Raman-Spektroskopie eignet sich deshalb vor allem auch zum Studium von Chromophoren in biochemisch wichtigen Molekülen.

### 1. Einleitung

Theorie und Praxis der Resonanz-Raman(RR)-Spektroskopie haben sich innerhalb der letzten zehn Jahre so weit entwickelt, daß nun ein abgerundetes Bild gezeichnet werden kann. Ziel der vorliegenden Übersicht ist es, dies in verständlicher Weise zu tun und darüber hinaus die Anwendung der Methode auf dem weiten Feld der Anorganischen Chemie zu besprechen. Zu diesem Zweck befaßt sich Abschnitt 2 mit der Entwicklung der Theorie bis zum heutigen Stand. Dabei werden die Beziehung zwischen normaler Raman-Streuung und RR-Streuung aufgezeigt sowie die Natur der A-, B-, C- und D-Term-Streuung und die Streuung sowohl durch vollsymmetrische als auch durch nicht vollsymmetrische Moden. Außerdem wird die Bedeutung des Depolarisationsgrades einer Raman-Bande

auseinandergesetzt, und zwar hinsichtlich der Zuordnung von Schwingungs- und Elektronenübergangsbanden.

Im Anschluß an eine Diskussion der experimentellen Aspekte in Abschnitt 3 werden die Ergebnisse vieler Untersuchungen anorganischer Verbindungen besprochen – von zweiatomigen Spezies über zunehmend komplizierte Systeme bis hin zu Metallporphyrinen und verwandten Verbindungen. Wir beschränken uns dabei auf RR-Studien, die nach 1977 durchgeführt wurden, da eine Zusammenstellung früherer Arbeiten vorliegt<sup>[1]</sup>. Die Untersuchungen an kleinen Molekülen (Abschnitt 4) werden eingehender behandelt, da sie maßgeblich zum Verständnis des RR-Effekts beigetragen haben. Die Untersuchungen an größeren Molekülen (Abschnitt 5) werden an einigen anschaulichen Beispielen diskutiert; der Leser sei auf Übersichten verwiesen, die Spezies mit Metall-Metall-Bindungen<sup>[2]</sup>, gemischtvalente Moleküle<sup>[3,4]</sup> und Metallporphyrine<sup>[5]</sup> behandeln. Andere Übersichten betreffen RR-Untersuchungen an Halbleitern<sup>[6]</sup>, elektronische Raman-Streuung<sup>[7]</sup> sowie zeitaufgelöste Resonanz-Raman(TR<sup>3</sup>)-

[\*] Prof. Dr. R. J. H. Clark, Dr. T. J. Dines  
Christopher Ingold Laboratories, University College London  
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)

Experimente<sup>[8]</sup> (TR<sup>3</sup> steht für *Time-Resolved Resonance Raman*).

Zur Entwicklung der experimentellen und theoretischen Aspekte der RR-Spektroskopie haben viele Wissenschaftler beigetragen; wir nennen hier *Albrecht*<sup>[9–12]</sup>, *Shorygin*<sup>[13, 14]</sup>, *Behringer*<sup>[15, 16]</sup>, *Peticolas*<sup>[17, 18]</sup>, *Koningstein*<sup>[19–21]</sup>, *Rousseau*<sup>[22]</sup>, *Clark*<sup>[1, 23, 24]</sup>, *Stewart*<sup>[1, 24]</sup>, *Spiro*<sup>[25–27]</sup>, *Kiefer*<sup>[28]</sup>, *Tsuboi*<sup>[29, 30]</sup>, *Mortensen*<sup>[31]</sup>, *Siebrand* und *Zgierski*<sup>[32]</sup>, *Barron*<sup>[33, 34]</sup>, *Hong*<sup>[35]</sup> und *Heller*<sup>[36, 37]</sup>. Unter den vielen Nomenklaturesystemen wurde für diesen Beitrag das System ausgewählt, das im wesentlichen auf *Clark* und *Dines* zurückgeht<sup>[7, 38]</sup>.

Die RR-Spektroskopie beruht auf folgendem Befund: Wenn die Wellenzahl einer Anregungsstrahlung mit der eines erlaubten Elektronenübergangs des streuenden Moleküls übereinstimmt, werden bestimmte Raman-Banden außerordentlich verstärkt. Die Methode ist somit viel empfindlicher als die klassische Raman-Spektroskopie. Darüber hinaus erweist sie sich insofern als viel spezifischer, als ausschließlich Moden resonanzverstärkt werden können, die mit dem Chromophor des streuenden Moleküls zusammenhängen, der meistens besonders interessiert. Mit der RR-Spektroskopie lassen sich außerdem Unterschiede zwischen angeregten Zuständen und Grundzustand bestimmen; Befunde dieser Art sind für Spektroskopie, Photophysik und Photochemie von Bedeutung. – Wer sich nicht für Einzelheiten der Theorie interessiert, kann Abschnitt 2 überschlagen.

## 2. Theorie der Resonanz-Raman-Streuung

In diesem Abschnitt wird die Theorie vorgestellt, die man am häufigsten zur Interpretation von RR-Daten heranzieht. Sie gründet sich auf ältere Arbeiten von *Albrecht* et al.<sup>[9, 10]</sup> und *Shorygin* et al.<sup>[13, 14]</sup>. Die RR-Streuung wird mit der Streuungsgleichung von *Kramers* und *Heisenberg* beschrieben<sup>[39]</sup>, die aus der Störungstheorie 2. Ordnung erhalten wird. Neuere Methoden beziehen die Zeitkorrelations<sup>[36, 37]</sup> und die optische Transformationstheorie<sup>[11, 12]</sup> mit ein. Sie sollen die Probleme bei mehratomigen Molekülen leichter bewältigen können, bei denen mehrere Moden RR-aktiv sind; diese Ansicht wird aber nicht allgemein geteilt.

Für einen Raman-Übergang zwischen den Zuständen  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  eines streuenden Systems ist die Intensität des in einem Winkel von 90° zur Einstrahlrichtung gestreuten Lichts durch Gleichung (1) gegeben.

$$I_{fi}(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_{fi})^4 \mathcal{J}_0 \sum_{p,q} [\alpha_{pq}]_{fi} [\alpha_{pq}]_{fi}^* \quad (1)$$

$\mathcal{J}_0$  ist die Strahlungsleistung der einfallenden Strahlung,  $\tilde{\nu}_0$  und  $\tilde{\nu}_{fi}$  sind die Wellenzahlen der Anregungslinie bzw. des Raman-Übergangs  $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$ ,  $\epsilon_0$  ist die Durchlässigkeit des freien Raums und  $[\alpha_{pq}]_{fi}$  das  $p$ -te Element des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit [Gleichung (2)].

$$[\alpha_{pq}]_{fi} = \frac{1}{\hbar c} \sum_r \left( \frac{[\mu_p]_{fr} [\mu_q]_{ri}}{\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_r} + \frac{[\mu_q]_{fr} [\mu_p]_{ri}}{\tilde{\nu}_{fi} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_r} \right) \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist  $[\mu_p]_{fr}$  die  $p$ -te Komponente des Übergangsdipolmoments für  $|f\rangle \leftarrow |r\rangle$ .  $i\Gamma_r$  ist ein Dämpfungs-

faktor, der sich auf die Lebensdauer des Zustands  $|r\rangle$  bezieht. Streng genommen gilt die Summe über alle Zustände  $|r\rangle$  des Systems einschließlich  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$ , doch können für die Raman-Streuung  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  aus der Summe herausgelassen werden<sup>[40]</sup>. (Im SI-System gelten folgende Einheiten:  $I$ : W,  $\mathcal{J}_0$ : W m<sup>-2</sup>,  $\epsilon_0$ : F m<sup>-1</sup>,  $[\alpha_{pq}]_{fi}$ : C V<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> und  $[\mu_p]_{fr}$ : C m. Bei Verwendung der Einheit cm<sup>-1</sup> für die Wellenzahl muß die rechte Seite von Gleichung (2) mit 10<sup>8</sup> multipliziert werden.)

Für die normale Raman-Streuung, bei der weit vom Resonanzpunkt entfernt angeregt wird, ist der Tensor symmetrisch, d. h.  $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ ; er kann aber für elektronische Raman(ER)-Streuung und Resonanz-Raman(RR)-Streuung asymmetrisch werden.

Der Resonanz-Raman-Effekt wird durch die Anfangs- und End-Eigenzustände  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  sowie dadurch bestimmt, daß die Anregungsstrahlung und irgendein Elektronenübergang des Systems sehr ähnliche Wellenzahlen haben. Der RR-Effekt tritt also auf, wenn  $\tilde{\nu}_0 \approx \tilde{\nu}_{fi}$ , wobei  $[\alpha_{pq}]_{fi}$  ansteigt und als Konsequenz davon die Raman-Intensität zunimmt. Um z. B. festzustellen, welche Raman-Banden verstärkt werden und warum in RR-Spektren Folgen (Progressionen) von Oberschwingungsbanden beobachtet werden, muß die Abhängigkeit von  $[\alpha_{pq}]_{fi}$  von den Eigenschaften der angeregten Zustände anhand von Gleichung (2) bewiesen werden. Vor einer derartigen Analyse ist es jedoch sinnvoll, zunächst nicht die Resonanz-Raman-, sondern die normale Raman-Streuung zu betrachten.

### 2.1. Normale Raman-Streuung

Hier wird die adiabatische Born-Oppenheimer-Näherung herangezogen, bei der die Schwingungszustände  $|i\rangle$ ,  $|f\rangle$  und  $|r\rangle$  aus den Produkten der reinen Schwingungs- und reinen Elektronenzustände gebildet werden. Letztere beziehen sich auf einige festgelegte Positionen der Kerne und hängen parametrisch von den Normalkoordinaten  $Q_k$  des Moleküls ab. Unter der Annahme, daß sich das System zu Beginn und am Ende im elektronischen Grundzustand  $|g\rangle$  befindet (das heißt wenn es sich z. B. um einen Raman-Schwingungsübergang handelt), können wir schreiben:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |gm\rangle = |g\rangle|m\rangle \\ |f\rangle &= |gn\rangle = |g\rangle|n\rangle \\ |r\rangle &= |ev\rangle = |e\rangle|v\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

wobei  $|e\rangle$  einen angeregten Elektronenzustand und  $|m\rangle$ ,  $|n\rangle$  und  $|v\rangle$  Schwingungszustände der streuenden Spezies darstellen. Mit (3) kann man die Übergangspolarisierbarkeit durch Gleichung (4) ausdrücken.

$$[\alpha_{pq}]_{gn, gm} = \frac{1}{\hbar c} \sum_{ev} \left( \frac{\langle n|[\mu_p]_{ge}|v\rangle \langle v|[\mu_q]_{eg}|m\rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n|[\mu_q]_{ge}|v\rangle \langle v|[\mu_p]_{eg}|m\rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gn} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \quad (4)$$

$[\mu_p]_{ge}$  ist das rein elektronische Übergangsmoment für  $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$ . Im Gültigkeitsbereich der Born-Oppenheimer-Beziehung ist die Abhängigkeit eines solchen elektronischen Übergangsmoments von den  $k$  Normalkoordinaten ( $Q_k$ ) klein. Daher kann  $[\mu_p]_{ge}$  nach Gleichung (5) als schnell

konvergierende und um die Gleichgewichtslage expandierte Taylor-Reihe ausgedrückt werden.

$$[\mu_p]_{ge} = [\mu_p]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_p]_{ge}' Q_k + \dots \quad (5)$$

Es gilt

$$[\mu_p]_{ge}' = \partial[\mu_p]_{ge} / \partial Q_k$$

Die Terme höherer Ordnung dieser Reihe sind meistens vernachlässigbar klein. Eine zweite Vereinfachung folgt aus der Born-Oppenheimer-Näherung dadurch, daß die elektronischen Anteile und die Schwingungsanteile der Integrale in Gleichung (4) separiert werden können, wie z. B. in Gleichung (6) gezeigt wird.

$$\langle n | [\mu_p]_{ge} | v \rangle = [\mu_p]_{ge}^0 \langle n | v \rangle + \sum_k [\mu_p]_{ge}' \langle n | Q_k | v \rangle \quad (6)$$

Darüber hinaus können für den Grenzfall der Anregung in weiter Entfernung von jeder elektronischen Absorption die folgenden Näherungen eingeführt werden:

- 1) Die Nenner in der Übergangspolarisierbarkeit sind groß und unempfindlich gegenüber den Schwingungsquantenzahlen  $m$ ,  $n$  und  $v$ , so daß Unterschiede zwischen den Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{ev,gm}$  und  $\tilde{\nu}_{ev,gn}$  vernachlässigt werden können.
- 2) Die Zustände  $|v\rangle$  repräsentieren einen vollständigen orthonormalen Satz, und die Summe über sie kann mit dem Summensatz ermittelt werden, wonach gilt, daß  $\sum_v |v\rangle\langle v| = 1$ , und der aus der Matrixprodukt-Regel  $\sum_j A_{ij} B_{jk} = (AB)_{ik}$  resultiert.
- 3) Da  $(\tilde{\nu}_{ev,gm} - \tilde{\nu}_0)$  und  $(\tilde{\nu}_{ev,gn} + \tilde{\nu}_0)$  viel größer sind als die Dämpfungsfaktoren  $i\Gamma_{ev}$ , können letztere vernachlässigt werden.

Mit diesen Näherungen und unter Berücksichtigung von

$$(\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_0)^{-1} + (\tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_0)^{-1} = 2\tilde{\nu}_e(\tilde{\nu}_e^2 - \tilde{\nu}_0^2)^{-1}$$

kann die Übergangspolarisierbarkeit durch Gleichung (7) wiedergegeben werden.

$$\begin{aligned} [\alpha_{p\sigma}]_{gn,gm} = & \frac{1}{hc} \sum_e \frac{2\tilde{\nu}_e}{(\tilde{\nu}_e^2 - \tilde{\nu}_0^2)} [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \langle n | m \rangle + \\ & + \frac{1}{hc} \sum_e \sum_k \frac{2\tilde{\nu}_e}{(\tilde{\nu}_e^2 - \tilde{\nu}_0^2)} \{ [\mu_p]_{ge}' [\mu_\sigma]_{eg}^0 + [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}' \} \langle n | Q_k | m \rangle + \\ & + \frac{1}{hc} \sum_e \sum_k \frac{2\tilde{\nu}_e}{(\tilde{\nu}_e^2 - \tilde{\nu}_0^2)} [\mu_p]_{ge}' [\mu_\sigma]_{eg}' \langle n | Q_k Q_k | m \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

Da  $n$  und  $m$  Schwingungsquantenzahlen des elektronischen Grundzustands sind, lautet das Überlappungsintegral  $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$ . Daher trägt der erste Term in Gleichung (7) nur zur Raleigh-Streuung bei. Das Integral  $\langle n | Q_k | m \rangle$  ist dann ungleich null, wenn  $n = m \pm 1$ , und es nimmt für  $n = m + 1$  den Wert  $[h(m+1)/8\pi^2 c \tilde{\nu}_k]^{1/2}$  und für  $n = m - 1$  den Wert  $[h m / 8\pi^2 c \tilde{\nu}_k]^{1/2}$  an. Daraus folgt, daß der zweite Term in Gleichung (7) sowohl für die Stokes- als auch für die Anti-Stokes-Raman-Streuung im Schwingungsgrund-

zustand maßgeblich ist. Der dritte Term entspricht den ersten Oberschwingungen ( $k=k'$ ) und binären Kombinationsschwingungen ( $k \neq k'$ ), ist aber normalerweise so klein, daß die entsprechenden Banden in der normalen Raman-Streuung sehr schwach sind. Es ist klar ersichtlich, daß die Größe von  $[\alpha_{p\sigma}]_{gn,gm}$  von der Vertauschung von  $p$  und  $\sigma$  unbeeinflusst bleibt. Daher ist der Tensor der Übergangspolarisierbarkeit symmetrisch bezüglich der Spur und hat nur sechs unabhängige Komponenten. Dies kann als notwendige Eigenschaft des Grundzustands des Systems betrachtet werden.

## 2.2. Resonanz-Raman-Streuung

In den üblichen Beschreibungen der RR-Streuung behält zwar die Born-Oppenheimer-Näherung ihre Gültigkeit, aber die anderen Annahmen zur Beschreibung der normalen Raman-Streuung treffen nicht mehr zu. Das bedeutet:

- 1) Die  $v$ -Abhängigkeit der Nenner in Gleichung (4) kann nicht vernachlässigt werden, so daß der Summensatz nicht angewendet werden darf.
- 2) Die Größe der Differenz  $(\tilde{\nu}_{ev,gm} - \tilde{\nu}_0)$  ist vergleichbar mit der des Dämpfungsfaktors  $i\Gamma_{ev}$ , der somit nicht vernachlässigt werden darf.
- 3) Der Term 1. Ordnung  $\partial[\mu_p]_{ge} / \partial Q_k = [\mu_p]_{ge}'$  der Taylor-Entwicklung [Gleichung (5)] muß explizit definiert werden.

In der Störungsbeschreibung der Schwingungskopplung nach Herzberg und Teller<sup>[41]</sup> erscheint die Ableitung des Übergangsmoments, da die Ableitung des Hamilton-Operators nach der Normalkoordinate  $Q_k$  zur Vermischung des Zustands  $|e\rangle$  mit anderen Zuständen  $|s\rangle$  geeigneter Symmetrie führen kann [Gleichung (8)].

$$[\mu_p]_{ge} = [\mu_p]_{ge}^0 + \sum_s \sum_k [\mu_p]_{gs}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} Q_k + \dots \quad (8)$$

$$h_{es}^k = \langle e | \partial H / \partial Q_k | s \rangle_{Q_k=0}$$

$|s\rangle$  repräsentiert dabei einen anderen angeregten Zustand. Wie oben können die Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden.

Der Term  $h_{es}^k / \Delta \tilde{\nu}_{es}$  ist ein Maß für die Stärke der Schwingungskopplung der Zustände  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  über die Normalkoordinate  $Q_k$ . Die Herzberg-Teller-Entwicklung gilt nur für schwache Schwingungskopplung, d.h. innerhalb der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung. Bei starken Schwingungskopplungen, z.B. wenn  $\Delta \tilde{\nu}_{es}$  in der Größenordnung der Schwingungswellenzahlen liegt (in diesem Fall ist die nicht-adiabatische Kopplung von Bedeutung) oder null ist (wie für entartete Zustände, bei denen Jahn-Teller (JT)-Kopplung auftritt), darf sie nicht angewendet werden.

Für die Anregung unter Resonanzbedingungen sind einige erhebliche Vereinfachungen für die Übergangspolarisierbarkeit erlaubt. Dies ist möglich, weil der entsprechende angeregte Zustand die Summe über alle Zustände dominiert, wenn sich  $\tilde{\nu}_0$  der Übergangswellenzahl  $\tilde{\nu}_{ev,gm}$  annähert. Es reicht daher im allgemeinen aus, nur einen oder höchstens zwei elektronische Gesamtzustände zu be-

trachten. Darüber hinaus kann im Resonanzfall der nicht-resonante Teil der Übergangspolarisierbarkeit vernachlässigt werden. Berücksichtigt man diese Annahmen in Gleichung (4), so wird deutlich, daß es vier Beiträge zur Übergangspolarisierbarkeit gibt; den A-, B-, C- und D-Term [Gleichung (9)–(13)].

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{\text{gn, gm}} = A + B + C + D \quad (9)$$

mit

$$A = \frac{1}{\hbar c} [\mu_{\rho}]_{\text{ge}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{eg}}^0 \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}} \quad (10)$$

$$B = \frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum_{s \neq \text{e}} [\mu_{\rho}]_{\text{gs}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{eg}}^0 \frac{\hbar k_{\text{se}}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{se}}} \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | Q_{\text{k}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}} + \quad (11)$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum_{s \neq \text{e}} [\mu_{\rho}]_{\text{ge}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{gs}}^0 \frac{\hbar k_{\text{es}}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{es}}} \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | Q_{\text{k}} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}}$$

$$C = \frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum_{s \neq \text{g}} [\mu_{\rho}]_{\text{se}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{eg}}^0 \frac{\hbar k_{\text{gs}}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{gs}}} \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | Q_{\text{k}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}} + \quad (12)$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum_{s \neq \text{g}} [\mu_{\rho}]_{\text{gs}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{es}}^0 \frac{\hbar k_{\text{sg}}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{sg}}} \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | Q_{\text{k}} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}}$$

$$D = \frac{1}{\hbar^3 c^3} \sum_{s, s' \neq \text{e}} [\mu_{\rho}]_{\text{gs}}^0 [\mu_{\sigma}]_{\text{es}}^0 \frac{\hbar k_{\text{es}} \hbar k_{\text{es}'}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{es}} \Delta \tilde{\nu}_{\text{es}'}} \sum_{\nu} \frac{\langle n_{\text{g}} | Q_{\text{k}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | Q_{\text{k}'} | m_{\text{g}} \rangle}{\tilde{\nu}_{\text{ev, gm}} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{\text{ev}}} \quad (13)$$

In diesen Gleichungen wurden die Schwingungsquantenzahlen  $m$ ,  $\nu$  und  $n$  mit Indices versehen, um den jeweiligen elektronischen Zustand zu kennzeichnen; alle anderen Terme wurden bereits früher definiert. Im folgenden werden wir diese vier Beiträge getrennt betrachten.

### 2.2.1. A-Term-Resonanz-Raman-Streuung

Der A-Term-Beitrag zur Übergangspolarisierbarkeit ist dann ungleich null, wenn die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sind:

- 1) Die Übergangsdipolmomente  $[\mu_{\rho}]_{\text{ge}}^0$  und  $[\mu_{\sigma}]_{\text{eg}}^0$  müssen ungleich null sein
- 2) Die Produkte der Schwingungsüberlappungsintegrale (Franck-Condon-Faktoren)  $\langle n_{\text{g}} | v_{\text{e}} \rangle \langle v_{\text{e}} | m_{\text{g}} \rangle$  müssen zumindest für einige  $\nu$ -Werte ungleich null sein.

Die erste dieser beiden Bedingungen schreibt vor, daß der Elektronenübergang im Resonanzfall dipol-erlaubt sein soll. Daher erfordert die Methode Anregungen im Bereich einer intensiven Absorptionsbande, z. B. einer Charge-Transfer(CT)-Bande oder einer Bande vom  $\pi$ - $\pi^*$ -Typ. Von einer Anregung im Bereich einer schwachen Bande, wie einer Bande, die aus einem Ligandenfeld- oder einem spin-verbotenen Übergang resultiert, wird kein nennenswerter A-Term erwartet. Die aus der zweiten Bedingung resultierenden Einschränkungen sind weniger offensichtlich und rechtfertigen daher eine eingehende Diskussion.

Schwingungsüberlappungsintegrale des Typs  $\langle n_{\text{g}} | v_{\text{e}} \rangle$  sind null (ausgenommen für  $n = \nu$ ), es sei denn, die Schwingungswellenfunktionen  $\chi_n$  und  $\chi_{\nu}$  sind nicht-orthogonal. Für jede Schwingungsmode  $\nu_{\text{k}}$  eines Moleküls besteht dann Nicht-Orthogonalität dieser Wellenfunktionen, wenn im Grundzustand und in den angeregten Zuständen entwe-

der unterschiedliche Schwingungswellenzahlen vorliegen ( $\tilde{\nu}_{\text{k}}^{\text{e}} \neq \tilde{\nu}_{\text{k}}^{\text{g}}$ ), das heißt, wenn sich die Form der Energiehyperfläche verändert, oder wenn sich das Energieminimum entlang der Normalkoordinaten ( $\Delta Q_{\text{k}}$ ) verschiebt.

Aufgrund von Symmetrieargumenten kann eine solche Verschiebung nur bei vollsymmetrischen Moden auftreten, es sei denn, die Molekülsymmetrie hat sich im angeregten Zustand verändert. Wenn die Molekülsymmetrie im Grundzustand und in den angeregten Zuständen gleich ist, sind nur solche Änderungen von Bindungslängen und -winkeln möglich, bei denen die Molekülsymmetrie erhalten bleibt. Daher beschränken sich Änderungen der Geometrie auf solche entlang vollsymmetrischer Symmetriekoordinaten; das ist gleichbedeutend mit Verschiebungen entlang vollsymmetrischer Normalkoordinaten. Wird der Elektronenübergang jedoch von einer Änderung der Molekülsymmetrie begleitet, so gilt diese Einschränkung nicht mehr. Der Term „vollsymmetrisch“ bezieht sich dann nicht mehr auf die Punktgruppe des Grundzustands, sondern auf die Untergruppe, die durch die Operationen definiert wird, die die beiden Punktgruppen (der des Grundzustands und der des angeregten Zustands) gemeinsam sind („gemeinsame Gruppe“).

Wie Abbildung 1 zeigt, können vier Fälle (a)–(d) unterschieden werden. Es ist ersichtlich, daß die Orthogonalität der Wellenfunktionen für den Fall (a) nicht aufgehoben wird. Unter diesen Umständen existiert kein A-Term für Schwingungsmoden. Für den Fall (b) resultieren sowohl für die vollsymmetrischen als auch für die nicht vollsymmetrischen Moden von null verschiedene Überlappungsintegrale, während dies bei (c) und (d) nur für die vollsymmetrischen Moden zutrifft. In der Praxis hat sich gezeigt, daß sich die Schwingungswellenzahl normalerweise nur

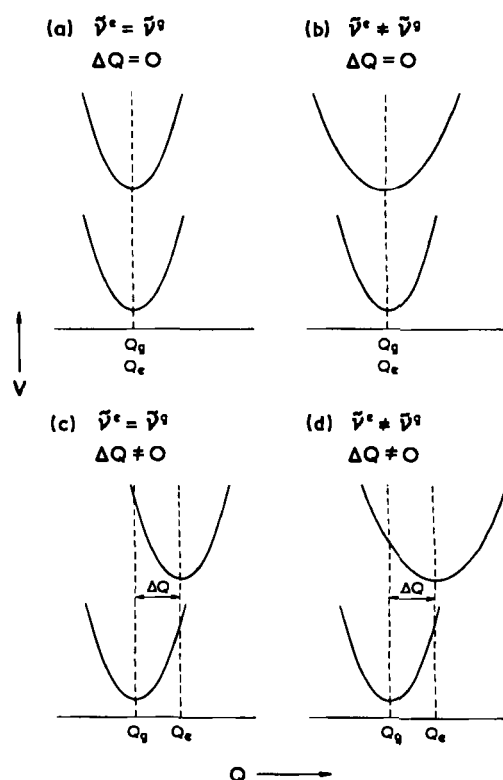


Abb. 1. Energiediagramme des Grundzustands und der angeregten Resonanzzustände mit den vier Fällen (a)–(d) (siehe Text).

dann signifikant ändert, wenn sich das Energieminimum verschiebt; Fall (d) ist somit der wichtigste. Je nach Größe von  $\Delta Q$  können die Franck-Condon-Faktoren  $\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$  eine beachtliche Größe bis hin zu mehreren Vielfachen von  $n$  erreichen. Daher kann der A-Term zu Oberschwingungen führen, deren Intensität mit der der Normal-schwingung vergleichbar ist.

### 2.2.2. B-Term-Resonanz-Raman-Streuung

Der B-Term-Beitrag zur Übergangspolarisierbarkeit resultiert aus der Schwingungskopplung des Resonanzzustands mit anderen angeregten Zuständen. Seine Größe ist vom Integral der Schwingungskopplung  $h_{es}^k$ , von den Produkten der Integrale des Schwingungsübergangs und des Überlappungsintegrals (z. B.  $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$ ), von den Übergangsdipolmomenten  $[\mu_p]_{ge}^0$  und  $[\mu_o]_{sg}^0$  sowie vom Energieunterschied zwischen den koppelnden Zuständen  $hc(\bar{\nu}_s - \bar{\nu}_e)$  abhängig. Damit der B-Term ungleich null ist, müssen sowohl der Resonanzübergang als auch der Übergang  $|s\rangle \leftarrow |g\rangle$  dipol-erlaubt sein. Wegen des zusätzlichen Faktors  $h_{es}^k (\bar{\nu}_s - \bar{\nu}_e)^{-1}$  in der Gleichung ist der B-Term normalerweise sehr viel kleiner als der A-Term. Wenn der Resonanzübergang jedoch zu keiner oder zu einer nur sehr kleinen Verschiebung  $\Delta Q_k$  führt, bleiben nur die „diagonalen Überlappungsintegrale“ ( $n=v$ ,  $v=m$ ) erhalten, und der A-Term wird null. In der Näherung für den harmonischen Oszillator sind  $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle$  und  $\langle v_e | Q_k | m_g \rangle$  ungleich null für  $n=v \pm 1$  und  $v=m \pm 1$ . Deshalb sind unter den Bedingungen, für die der B-Term von Bedeutung ist („diagonale Überlappungsintegrale“), die Produkte  $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$  und  $\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | Q_k | m_g \rangle$  auf die Fälle  $n=m \pm 1$  beschränkt; für das Tieftemperaturlimit ( $m=0$ ) leisten nur zwei solcher Produkte, nämlich  $\langle 1_g | Q_k | 0_e \rangle \langle 0_e | 0_g \rangle$  und  $\langle 1_g | 1_e \rangle \langle 1_e | Q_k | 0_g \rangle$ , einen Beitrag. Normalerweise muß die Kopplung zu nur einem anderen Zustand  $|s\rangle$  betrachtet werden, und die Summation fällt heraus; dabei resultiert für den B-Term Gleichung (14).

$$B = \frac{1}{h^2 c^2} [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_o]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \bar{\nu}_{se}} \left( \frac{\langle 1_g | Q_k | 0_e \rangle \langle 0_e | 0_g \rangle}{\bar{\nu}_{e0,g0} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{e0}} \right) + \frac{1}{h^2 c^2} [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_o]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \bar{\nu}_{es}} \left( \frac{\langle 1_g | 1_e \rangle \langle 1_e | Q_k | 0_g \rangle}{\bar{\nu}_{e1,g0} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{e0}} \right) \quad (14)$$

Natürlich tritt eine B-Term-Streuung nur für Normal-schwingungen ( $n=1$ ) auf, und die Symmetrierauswahlregeln sind durch die Symmetrien der Zustände  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  eingeschränkt. Das Schwingungskopplungsintegral  $h_{es}^k$  ist dann ungleich null, wenn die irreduziblen Darstellungen von  $v_k$  (das heißt  $\Gamma_k$ ) im direkten Produkt  $\Gamma_e \otimes \Gamma_s$  enthalten sind. Daraus folgt, daß eine B-Term-Aktivität sowohl für vollsymmetrische als auch für nicht vollsymmetrische Schwingungen erwartet werden kann. Im ersten Fall müssen  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  allerdings gleiche Symmetrie aufweisen.

### 2.2.3. C- und D-Term-Resonanz-Raman-Streuung

Der C-Term unterscheidet sich vom B-Term dadurch, daß der Grundzustand und nicht der angeregte Resonanzzustand mit anderen angeregten Zuständen koppelt. Es wird normalerweise angenommen, daß der C-Term wegen

des großen Energieunterschieds zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen vernachlässigbar klein ist; bisher liegen unseres Wissens keine experimentellen Befunde für C-Term-Streuung vor.

Der D-Term ist ebenfalls sehr viel kleiner als der B-Term. Er kann zu ersten Ober- ( $k=k'$ ) und binären Kombinations-schwingungen ( $k \neq k'$ ) sowohl für vollsymmetrische als auch für nicht vollsymmetrische Moden führen. Die Beobachtung schwacher Ober- und binärer Kombinations-schwingungen in RR-Spektren einiger Metallporphyrine wurden der D-Term-Streuung zugeschrieben (siehe Abschnitt 2.4 und 5.4).

### 2.3. Resonanz-Raman-Streuung bei vollsymmetrischen Moden

Die auf vollsymmetrische Normalschwingungen zurückzuführenden Raman-Banden können ihre Intensität unter Resonanzbedingungen durch A- oder B-Terme der Übergangspolarisierbarkeit verstärken. Aus den in Abschnitt 2.2 genannten Gründen ist jedoch nur der A-Term-Beitrag von Bedeutung. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der A- und B-Term-RR-Streuung vollsymmetrischer Normalschwingungen und ihrer Oberschwingungen eingehend diskutiert. Zu Beginn betrachten wir den einfachsten Fall, nämlich Spezies mit nur einer vollsymmetrischen Mode (wie zweiatomige, tetraedrische oder quadratisch-planare ( $MX_4$ ) sowie oktaedrische ( $MX_6$ ) Moleküle); in diesem Fall sind nur die diagonalen Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit ( $[\alpha_{pp}]_{gn,gm}$ ) ungleich null. Nimmt man weiterhin an, daß nur ein angeregter Resonanzzustand  $|e\rangle$  einen bedeutenden Beitrag leistet und daß sich außerdem alle Moleküle ursprünglich im Schwingungszustand  $m=0$  des elektronischen Grundzustands befinden (Tieftemperaturlimit), dann gilt Gleichung (15).

$$[\alpha_{pp}]_{gn,g0} = \frac{1}{hc} \frac{[\mu_p]_{ge}^0]^2}{\sum_v} \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle}{\bar{\nu}_{ev,g0} - \bar{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (15)$$

Für ein System mit nur einer vollsymmetrischen Normal-koordinate  $Q_1$  sind die Schwingungsüberlappungsintegrale eindimensional. Unter der Annahme harmonischer Potentiale für die Zustände  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  können die Überlappungsintegrale unter Verwendung der von Manneback entwickelten Rekursionsformeln<sup>[42]</sup> berechnet werden [Gleichung (16)].

$$\langle 0_e | 0_g \rangle = \left( \frac{2(\bar{\nu}_e^\dagger \bar{\nu}_e^\dagger)^{1/2}}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-\Delta^2}{2} \right) \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \langle n_g | v_e + 1 \rangle = & - \left( \frac{v}{v+1} \right)^{1/2} \left( \frac{\bar{\nu}_e^\dagger - \bar{\nu}_e^\dagger}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \right) \langle n_g | v_e - 1 \rangle + \\ & + \left( \frac{n}{v+1} \right)^{1/2} \frac{2(\bar{\nu}_e^\dagger \bar{\nu}_e^\dagger)^{1/2}}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \langle n_g - 1 | v_e \rangle - \\ & - \left( \frac{1}{v+1} \right)^{1/2} \Delta \left( \frac{2v\bar{\nu}_e^\dagger}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \right)^{1/2} \langle n_g | v_e \rangle \end{aligned} \quad (16b)$$

$$\begin{aligned} \langle n_g + 1 | v_e \rangle = & \left( \frac{n}{n+1} \right)^{1/2} \left( \frac{\bar{\nu}_e^\dagger - \bar{\nu}_e^\dagger}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \right) \langle n_g - 1 | v_e \rangle + \\ & + \left( \frac{v}{n+1} \right)^{1/2} \frac{2(\bar{\nu}_e^\dagger \bar{\nu}_e^\dagger)^{1/2}}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \langle n_g | v_e - 1 \rangle + \\ & + \left( \frac{1}{n+1} \right)^{1/2} \Delta \left( \frac{2v\bar{\nu}_e^\dagger}{\bar{\nu}_e^\dagger + \bar{\nu}_e^\dagger} \right)^{1/2} \langle n_g | v_e \rangle \end{aligned} \quad (16c)$$

In diesen Gleichungen ist der dimensionslose Verschiebungsparameter  $\Delta$  gegeben durch

$$\Delta = \left( \frac{4\pi^2 c}{h} \right)^{1/2} \Delta Q_1 \left( \frac{\bar{\nu}_1^e \bar{\nu}_1^g}{\bar{\nu}_1^e + \bar{\nu}_1^g} \right)^{1/2} \quad (16d)$$

Die Verschiebung  $\Delta Q_1$  des Potentialminimums des angeregten Zustands kann gemäß Gleichung (17) mit der Verschiebung entlang der Symmetriekoordinate  $\Delta S_1$  in Beziehung gesetzt werden:

$$\Delta Q_1 = \mu^{1/2} \Delta S_1 \quad (17)$$

Dabei ist  $\mu$  die von der Schwingung betroffene reduzierte Masse. Ausdrücke für  $\Delta Q_1$  als Funktion von  $\Delta r$  sind für einige gängige Molekülgeometrien in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.  $\Delta Q_1$  in Abhängigkeit von  $\Delta r$  für mehrere Molekülgeometrien.

$$\Delta Q_1 = \mu^{1/2} \Delta S_1$$

| Molekül-<br>typ                                     | Punkt-<br>gruppe | $\mu$                       | $\Delta S_1$   |
|---|------------------|-----------------------------|--|
| XY  | $C_{\infty v}$   | $\frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$ | $\Delta r$   |
| X <sub>2</sub>                                      | $D_{\infty h}$   | $m_x/2$                     | $\Delta r$   |
| MX <sub>2</sub><br>X <sub>3</sub>                   | $D_{\infty h}$   | $m_x$                       | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2)$   |
| MX <sub>3</sub><br>X <sub>3</sub><br>X <sub>4</sub> | $D_{3h}$         | $m_x$                       | $\frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$  |
| MX <sub>4</sub><br>X <sub>4</sub>                   | $D_{4h}, T_d$    | $m_x$                       | $\frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$                                  |
| MX <sub>6</sub><br>X <sub>6</sub>                   | $O_h$            | $m_x$                       | $\frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6)$ |

Die Franck-Condon-Überlappungsintegrale können sehr große Werte bis hin zu mehreren Vielfachen von  $n$  annehmen, wenn  $\Delta Q_1$  genügend groß ist. In diesem Fall können im RR-Spektrum mehrere Oberschwingungsbanden von  $\nu_1$  auftreten. Die Intensitätsverteilung innerhalb einer solchen Oberschwingungsprogression hängt von der Größe von  $\Delta Q$  ab (und damit von der Änderung  $\Delta r$  der Bindungslänge); und es gilt generell: Je größer die Verschiebung ist, um so länger ist die Progression. Bei kleinen Molekülen führt daher die Anregung in Resonanz mit einem Charge-Transfer- oder  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang normalerweise zu RR-Spektren, die eine charakteristische Oberschwingungsprogression  $\nu_1 \nu_1$  aufweisen.

Einsetzen von Gleichung (15) in Gleichung (1) und Erweiterung des quadratischen Modulus von  $[\alpha_{pp}]_{gn, g0}$  ergibt Gleichung (18) für die Stokesschen A-Term-Intensitäten.

$$I_{gn, g0}(\pi/2) = K(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{gn, g0})^4 |\mu_{pg}|^4 \times \sum_v \sum_{v'} \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle \langle n_g | v_e' \rangle \langle v_e' | 0_g \rangle [\varepsilon_v \varepsilon_{v'} + \Gamma_v \Gamma_{v'}]}{(\varepsilon_v^2 + \Gamma_v^2)(\varepsilon_{v'}^2 + \Gamma_{v'}^2)} \quad (18)$$

Dabei ist  $\varepsilon_v = \bar{\nu}_{ev, g0} - \bar{\nu}_0$ .  $K$  enthält alle in Gleichung (1) und (15) auftretenden Konstanten. Mit diesem Ausdruck ist es möglich, die Intensitätsveränderungen von Grund- und

Oberschwingungsbanden im Bereich der Resonanzabsorptionsbande zu berechnen. Eine solche Darstellung, das Anregungsprofil, unterscheidet sich deutlich vom Absorptionsspektrum, falls die Schwingungsfinestruktur des letzteren aufgelöst ist (kleines  $\Gamma$ ).

Während Absorptionsprofile einfach durch Überlagerung der individuellen Schwingungsbanden resultieren, gehen in die doppelte Summation in Gleichung (18) Überkreuzungsterme ( $v \neq v'$ ) ein, die zu Interferenzen zwischen Beiträgen verschiedener Schwingungszustände führen.

Diese Interferenzeffekte können verglichen mit der nur aus der Summe der individuellen Resonanzen resultierenden Streuung ( $v=v'$ ) zu einer Zu- oder Abnahme der Streuintensität führen. Wenn jedoch  $\Gamma$  zu groß ist, treten diese Interferenzen nicht in Erscheinung, und sowohl die Anregungsprofile als auch das Absorptionsspektrum sind glatt und ohne Feinstruktur. Die Maxima der Anregungsprofile sind dann für fortschreitende Oberschwingungen blauverschoben, wobei die Differenz zwischen den Maxima annähernd der Schwingungswellenzahl des angeregten Zustands entspricht.

Abbildung 2 zeigt den Einfluß des Verschiebungsparameters  $\Delta$  auf die Raman-Intensitäten. Zum besseren Verständnis wurde ein Modellsystem ausgesucht, in dem  $\bar{\nu}^e = \bar{\nu}^g$  und  $\Gamma = 0.2 \bar{\nu}^e$ . Die Anregungsprofile für  $\nu_1$ ,  $2\nu_1$  und  $3\nu_1$  sind für mehrere  $\Delta$ -Werte aufgeführt. Diese Profile zeigen deutlich die oben erwähnten Interferenzeffekte und es ist sofort zu erkennen, daß Anregungsprofile empfindlicher auf Veränderungen von  $\Delta$  reagieren als Absorptionsbanden. Mit zunehmendem  $\Delta$  wird das Maximum in den

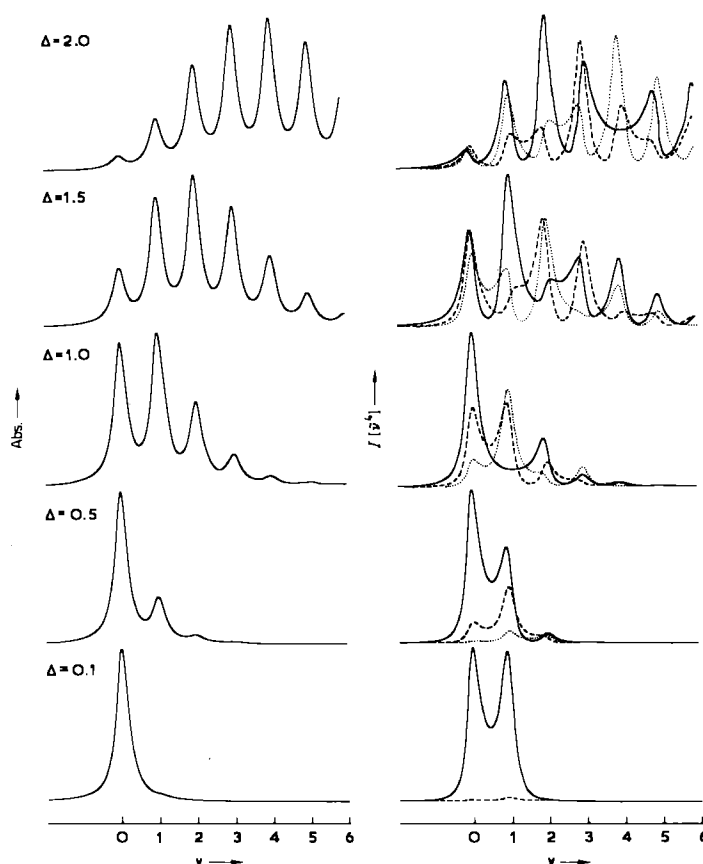


Abb. 2. Links Absorptionsspektren und rechts Resonanz-Raman-Anregungsprofile ( $\nu_1$  (—),  $2\nu_1$  (---) und  $3\nu_1$  (···)-Banden) für mehrere Werte des Verschiebungsparameters  $\Delta$ ;  $\bar{\nu}^e = \bar{\nu}^g$  und  $\Gamma = 0.2 \bar{\nu}^e$  (Abszissen: Schwingungsquantenzahlen  $\nu$  des angeregten Zustands). Abs. = Absorption,  $I$  = Raman-Intensität.

Anregungsprofilen zu höherer Wellenzahl verschoben; die Intensität der Oberschwingungen nimmt relativ zu der der Grundschiwingungen zu, so daß die Oberschwingungen in einigen Bereichen des Spektrums die intensiveren Linien ergeben.

Durch Anpassung berechneter Anregungsprofile an experimentelle Daten können die Parameter  $\Delta$  und  $\Gamma$  extrahiert werden. Somit ermöglicht diese Technik eine genaue Bestimmung von Geometrie und Lebensdauer angeregter Zustände; einige Ergebnisse derartiger Berechnungen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Man muß sich jedoch vergegenwärtigen, daß nicht nur die homogene Verbreiterung (die auf die Lebensdauer zurückgeht) zur Linienbreite beiträgt, sondern daß die inhomogene Bandenverbreiterung ebenfalls in Betracht zu ziehen ist. Die inhomogene Verbreiterung beruht auf Veränderungen der Molekülumgebung (das heißt den unterschiedlichen Lagen der Moleküle); die daraus resultierende „Verteilung“ der elektronischen Energien wird mit einer Gauß- oder einer Lorentz-Verteilung beschrieben. Wenngleich eine Gauß-Verteilung normalerweise die inhomogene Verbreiterung korrekt beschreibt, wird meistens, da der Einfluß der Bandenform nicht allzu groß ist, der Einfachheit halber eine Lorentz-Funktion gewählt<sup>[43,44]</sup>. Die inhomogene Bandenform ist dann durch Gleichung (19) gegeben.

$$\mathcal{L}(\tilde{\nu}) = \frac{\gamma}{[(\tilde{\nu}_{e0}) - \tilde{\nu}_{e0}]^2 + \gamma^2} \quad (19)$$

$\gamma$  ist die inhomogene Bandenbreite (halbe Breite auf halber Höhe) und  $(\tilde{\nu}_{e0})$  der Durchschnittswert der Wellenzahl des Elektronenübergangs. Dem Effekt der inhomogenen Verbreiterung auf die Übergangspolarisierbarkeit wird durch Einbeziehung in obige Bandenform-Funktion und Integration über alle Werte für  $\tilde{\nu}_{e0}$  Rechnung getragen [Gleichung (20)].

$$[\alpha_{pp}]_{gn,0} = \frac{1}{hc} \|\mu_p\|_{ge}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev,0} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \right) \mathcal{L}(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu}_{e0} \quad (20)$$

Derartige Integrale wurden von Siebrand et al.<sup>[43,44]</sup> berechnet. Für die Raman-Intensität resultiert Gleichung (21) mit  $\Sigma = \Gamma + \gamma$ .

$$I_{gn,0}(\pi/2) = K(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{gn,0})^4 \|\mu_p\|_{ge}^4 \sum_v \sum_{v'} \langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | 0_g \rangle \langle n_g | v'_e \rangle \langle v'_e | 0_g \rangle \times \left( \frac{[(\epsilon_v - \epsilon_{v'})^2 + 4\Gamma\Sigma][\epsilon_v \epsilon_{v'} + \Sigma^2] - 2(\epsilon_v - \epsilon_{v'})\gamma\Sigma}{[\epsilon_v^2 + \Sigma^2][\epsilon_{v'}^2 + \Sigma^2][(\epsilon_v - \epsilon_{v'})^2 + 4\Gamma^2]} \right) \quad (21)$$

$\Gamma$  ist selten größer als  $0.5\tilde{\nu}_0^*$ , aber  $\gamma$  kann Werte zwischen null und einigen tausend  $\text{cm}^{-1}$  annehmen (setzt man in Gleichung (21)  $\gamma=0$ , resultiert Gleichung (18)). Wenn Anregungsprofile breit und nicht aufgelöst sind, so leistet  $\gamma$  den dominierenden Beitrag zur Bandenbreite. Wie Abbildung 3 zeigt, wirken sich homogene und inhomogene Verbreiterung deutlich verschieden auf die Anregungsprofile

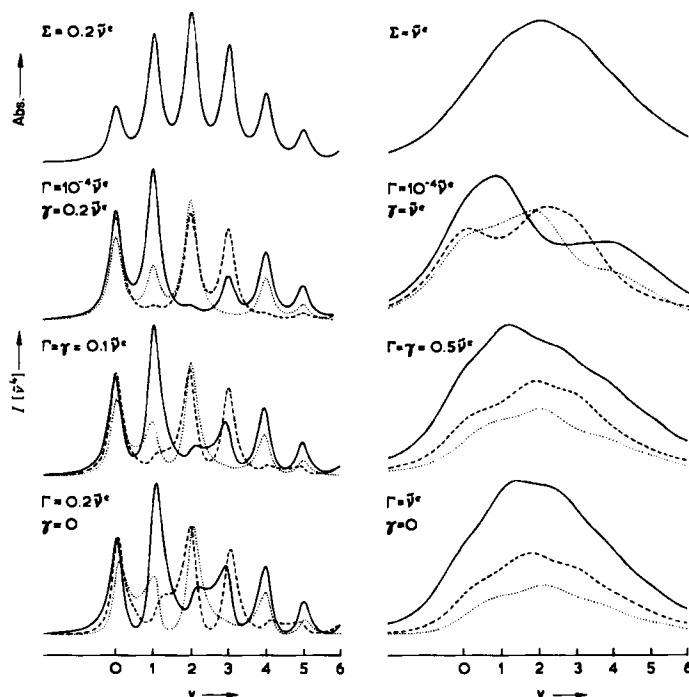


Abb. 3. Oben Absorptionsspektren und darunter Resonanz-Raman-Anregungsprofile ( $\nu_1$  (—),  $2\nu_1$  (---) und  $3\nu_1$  (···)-Banden) für  $\tilde{\nu}^* = \tilde{\nu}_0^*$ ,  $\Delta = 1.5$  und  $\Sigma = 0.2\tilde{\nu}^*$  oder  $\tilde{\nu}^*$  (Abszissen: Schwingungsquantenzahlen  $v$  des angeregten Zustands). Die Anregungsprofile sind gegeben für  $\Gamma/\gamma = \infty$ , 1 und ca. 0 ( $\Gamma$  kann nicht gleich null gesetzt werden, da das Anregungsprofil sonst unbestimmt ist). Abs. = Absorption,  $I$  = Raman-Intensität.

aus. So spielt  $\gamma$  bei den vorher erwähnten Interferenzphänomenen keine Rolle, und ein zunehmender  $\Gamma$ -Beitrag (durch den  $\Sigma$  konstant gehalten wird) führt zu einer Abnahme der Intensitäten der Oberschwingungen verglichen mit der Intensität der Grundschiwingung. Es ist möglich,  $\Gamma$  über die Aufnahme der Anregungsprofile von Molekülen in unterschiedlichen Umgebungen (das heißt in unterschiedlichen Lösungsmitteln oder Wirtgittern) zu bestimmen. Damit kennt man die Lebensdauer des angeregten Zustands, der von der Molekülumgebung weitgehend unabhängig ist. Diese Information kann nicht aus Absorptionsspektren erhalten werden, denn diese sind gegenüber Veränderungen der relativen Beiträge von  $\Gamma$  und  $\gamma$  unempfindlich, und die Bandenbreiten sind durch die Summe  $\Sigma$  gegeben.

Bisher haben wir uns auf Moleküle beschränkt, die nur eine vollsymmetrische Mode aufweisen und bei denen nur ein angeregter Zustand zur Übergangspolarisierbarkeit beiträgt. Letztere Annahme ist nicht zulässig, wenn zwei oder mehrere ( $N$ ) angeregte Zustände nahe beieinander liegen. Die Übergangspolarisierbarkeit muß dann die Summe der Beiträge jedes Zustands enthalten [Gleichung (22)].

$$[\alpha_{pp}]_{gn,0} = \frac{1}{hc} \sum_{i=1}^N \|\mu_p\|_{ge,i}^2 \sum_{v_i} \frac{\langle n_g | v_{e,i} \rangle \langle v_{e,i} | 0_g \rangle}{\tilde{\nu}_{e_i,v} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{e_i,v}} \quad (22)$$

Die Raman-Intensität ist durch Gleichung (23) gegeben.

$$I_{gn,0}(\pi/2) = K(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{gn,0})^4 \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N \|\mu_p\|_{ge,i}^2 \|\mu_p\|_{ge,i'}^2 \sum_v \sum_{v'} \langle n_g | v_{e,i} \rangle \langle v_{e,i} | 0_g \rangle \langle n_g | v'_{e,i'} \rangle \langle v'_{e,i'} | 0_g \rangle \times \left( \frac{[(\epsilon_v^i - \epsilon_{v'}^{i'})^2 + (\Gamma_i + \Gamma_{i'})](\epsilon_v^i \epsilon_{v'}^{i'} + \Sigma_i \Sigma_{i'}) - \frac{1}{2}(\epsilon_v^i - \epsilon_{v'}^{i'}) (\gamma_i + \gamma_{i'}) (\Sigma_i + \Sigma_{i'})}{[\epsilon_v^i + \Sigma_i^2][\epsilon_{v'}^{i'} + \Sigma_{i'}^2][(\epsilon_v^i - \epsilon_{v'}^{i'})^2 + (\Gamma_i + \Gamma_{i'})^2]} \right) \quad (23)$$

Zusätzlich zu den Interferenzen der Schwingungsbeiträge ein und desselben Zustands existieren noch Interferenzen zwischen Beiträgen verschiedener Zustände. Sie resultieren aus in bestimmten Positionen unterschiedlichen Vorzeichen der  $\varepsilon_i^j$ -Werte und treten auch dann auf, wenn  $\Delta$  für einen Zustand positiv und für einen zweiten negativ ist. Einige Beispiele solcher Interferenzeffekte sind in Abbildung 4 gezeigt.

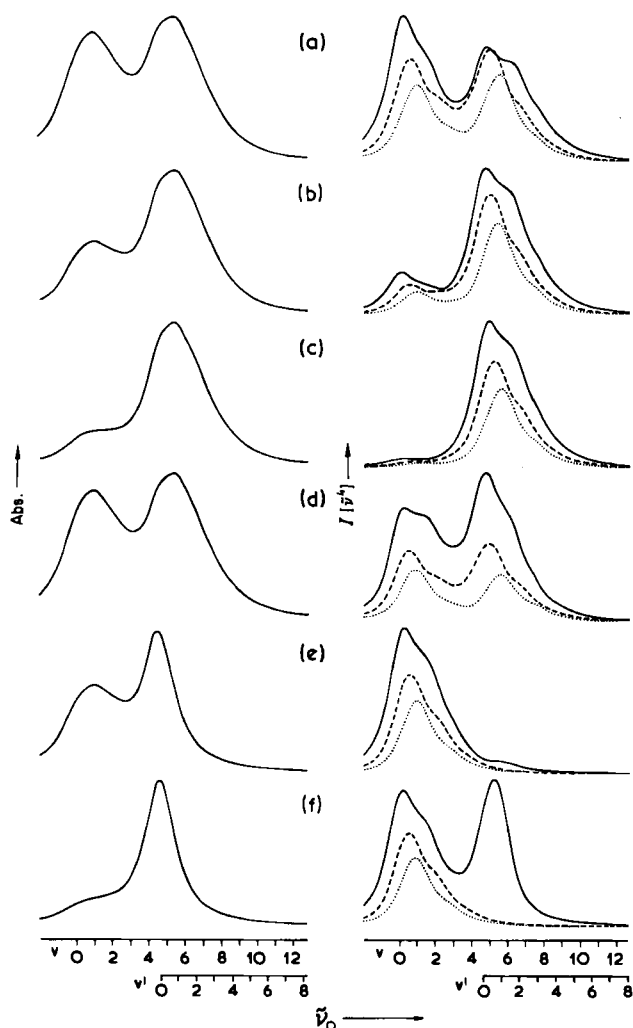


Abb. 4. Links Absorptionsspektren und rechts Resonanz-Raman-Anregungsprofile ( $v_1$  (—),  $2v_1$  (---) und  $3v_1$  (···)-Banden) für Beispiele, bei denen zwei Elektronenübergänge,  $|e_1\rangle \leftarrow |g\rangle$  und  $|e_2\rangle \leftarrow |g\rangle$ , einen Beitrag leisten. (a)  $R_{12}=1$ ,  $\Delta_1=\Delta_2=1.5$ ; (b)  $R_{12}=2$ ,  $\Delta_1=\Delta_2=1.5$ ; (c)  $R_{12}=5$ ,  $\Delta_1=\Delta_2=1.5$ ; (d)  $R_{12}=1$ ,  $\Delta_1=1.5$ ,  $\Delta_2=-1.5$ ; (e)  $R_{12}=1$ ,  $\Delta_1=1.5$ ,  $\Delta_2=0.1$ ; (f)  $R_{12}=5$ ,  $\Delta_1=1.5$ ,  $\Delta_2=0.1$ .  $R_{12} = |\langle \mu_{01} \rangle_{g_2}^0 / \langle \mu_{01} \rangle_{g_1}^0|^2$ ;  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  sind die Verschiebungsparameter für die beiden Übergänge (Abszissen: Schwingungsquantenzahlen der angeregten Zustände  $|e_1\rangle$  ( $v$ ) und  $|e_2\rangle$  ( $v'$ ), wobei  $\tilde{\nu}^1 = \tilde{\nu}^2$ ). Andere Parameter:  $\Delta\tilde{\nu}_{e_2e_1} = 4.3 \tilde{\nu}^1$  und  $\Gamma = \gamma = 0.5 \tilde{\nu}^1$ . Die beobachteten Interferenzeffekte nehmen bei kleineren  $\Gamma$  und  $\gamma$  ab.

Die Erweiterung der Theorie auf Moleküle mit mehreren vollsymmetrischen Moden ergibt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß die Normalkoordinaten des angeregten Zustands mit denen des Grundzustands übereinstimmen. Die multidimensionalen Überlappungsintegrale  $\langle \bar{n}_g | \bar{v}_e \rangle$  lassen sich nach Gleichung (24) als Produkte der eindimensionalen ausdrücken.

$$\langle \bar{n}_g | \bar{v}_e \rangle = \langle (n_1 n_2 n_3 \dots n_N)_g | (v_1 v_2 v_3 \dots v_N)_e \rangle = \prod_{i=1}^N \langle n_{ig} | v_{ie} \rangle \quad (24)$$

Durch Einsetzen dieser Produkte entweder in Gleichung (18) („one-state“) oder Gleichung (23) („multi-state“) können die Anregungsprofile berechnet werden. Paßt man diese den experimentellen Daten an, so können Werte für  $\Delta Q_1$ ,  $\Delta Q_2$  etc. abgeleitet werden, das heißt die Verschiebungen des Potentialminimums des angeregten Zustands entlang jeder der vollsymmetrischen Normalkoordinaten. Die Beziehung zwischen diesen Verschiebungen und geometrischen Änderungen bei Elektronenanregung (Änderung von Bindungslängen und -winkeln) ist weniger offensichtlich als im Fall mit nur einer Mode. Die internen Koordinaten hängen über die Matrix-Gleichung (25) mit den Normalkoordinaten zusammen.

$$R = LQ \quad (25)$$

$R$  ist eine die  $3N-6$  internen Koordinaten umfassende Spaltenmatrix;  $Q$  ist die Spaltenmatrix der  $3N-6$  Normalkoordinaten, und  $L$  ist die quadratische Matrix, welche die Transformation der Normalkoordinaten in interne Koordinaten bewirkt.  $L$  wird durch Lösen der Schwingungssäkulargleichung erhalten. Für die Zustände  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  können wir Gleichung (26) und (27) schreiben.

$$R_g = L_g Q_g \quad (26)$$

$$R_e = L_e Q_e$$

$$R_e - R_g = L_e Q_e - L_g Q_g \quad (27)$$

Unter der Annahme, daß die  $L$ -Matrix im angeregten Zustand unverändert ist (diese Annahme ist ohne genaue Kenntnis der Schwingungen des angeregten Zustands unmöglich), folgt

$$R_e - R_g = L(Q_e - Q_g) \quad (28a)$$

oder

$$\Delta R = L \Delta Q \quad (28b)$$

In Gleichung (28) ist  $\Delta R$  eine Spaltenmatrix der Veränderungen der internen Koordinaten und  $\Delta Q$  eine Spaltenmatrix der Normalkoordinaten-Verschiebungen. Unter Einbeziehung der Molekülsymmetrie kann Gleichung (28) zu Gleichung (29) umgeformt werden.

$$\Delta R = \tilde{U} \mathcal{L} \Delta Q \quad (29)$$

Hier ist  $\tilde{U}$  die umgeformte Matrix, welche die internen Koordinaten mit den Symmetriekoordinaten in Beziehung setzt, und  $\mathcal{L}$  ist die symmetrisierte Version der  $L$ -Matrix. Die  $\mathcal{L}$ -Matrix geht über in eine diagonale Blockform. Nur der Block mit den vollsymmetrischen Koordinaten muß berücksichtigt werden.

RR-Spektren von Molekülen mit mehr als einer vollsymmetrischen Mode können Oberschwingungsprogressionen für jede der aktiven Schwingungen zeigen, d. h. für solche, für die Verschiebungen entlang den Normalkoordinaten vorkommen. Außerdem können Kombinationsschwingungsprogressionen mit Quanten aus mehr als einer Mode auftreten. Es gilt generell, daß die am stärksten verschobene Koordinate zur größten Intensitätszunahme und zur längsten Oberschwingungsprogression führt. Wenn detaillierte Berechnungen nicht durchführbar sind,



ist es auf dieser Basis immer noch möglich, die Geometrie des angeregten Zustands qualitativ abzuschätzen.

Ein Spezialfall der Dominanz der A-Term-Streuung liegt dann vor, wenn alle Verschiebungen ( $\Delta Q$ ) sehr klein, aber ungleich null sind<sup>[38]</sup>. In diesem Fall wird aus den Gleichungen (16) ersichtlich, daß unter der Annahme  $\tilde{\nu}_i^e = \tilde{\nu}_i^g$  die Überlappungsintegrale folgende Werte annehmen:

$$\begin{aligned}\langle 1_g | 1_e \rangle &= \langle 0_g | 0_e \rangle = 1 \\ \langle 1_g | 0_e \rangle &= -\langle 0_g | 1_e \rangle = -\Delta\end{aligned}$$

Integrale mit  $n \neq v$ , in denen entweder  $n$  oder  $v$  einen Wert von 2 oder größer hat, können näherungsweise null gesetzt werden, da sie höhere Potenzen von  $\Delta$  enthalten ( $\Delta \ll 1$  und somit  $\Delta^2 \ll \Delta$ ). Die Summation über alle  $v$  beschränkt sich daher auf die Beiträge von  $v=0$  und  $v=1$ , und die Franck-Condon-Faktoren sind nur für  $n=0$  (Rayleigh-Streuung) und  $n=1$  (Raman-Normalstreuung) ungleich null. Daher sind in dieser Näherung für kleine Verschiebungen Oberschwingungen verboten.

Die multidimensionalen Franck-Condon-Faktoren können durch Gleichung (30) ausgedrückt werden.

$$\langle \bar{n}_g | \bar{v}_e \rangle \langle \bar{v}_e | \bar{0}_g \rangle = \langle 1_{ug} | 0_{ue} \rangle \langle 0_{ue} | 0_{ag} \rangle \prod_{i=1}^{m-1} \langle 0_{ig} | v_{ie} \rangle^2 \quad (30a)$$

oder

$$\langle 1_{ag} | 1_{ae} \rangle \langle 1_{ae} | 0_{ag} \rangle \prod_{i=1}^{m-1} \langle 0_{ig} | v_{ie} \rangle^2 \quad (30b)$$

Innerhalb der Näherung für kleine Verschiebungen hat das Produkt den Wert eins, so daß jede Schwingungsmode als unabhängiger Oszillator behandelt werden kann. Das Anregungsprofil für die  $a$ -te Grundschiwingung ist durch Gleichung (31) gegeben.

$$\begin{aligned}I_{g1,ug0} &= K (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{g1,ug0})^4 |\mu_p|_{ge}^0|^4 \times \\ &\times \Delta_a^2 \frac{\left\{ \frac{\Sigma}{\Gamma} [\varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2 + 2\Sigma^2] [(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2 + 4\Gamma^2] - 2[\varepsilon_0\varepsilon_1 + \Sigma^2][(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4\Gamma\Sigma] \right\}}{(\varepsilon_0^2 + \Sigma^2)(\varepsilon_1^2 + \Sigma^2)[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4\Gamma^2]}\end{aligned} \quad (31)$$

$\Delta_a$  ist der Verschiebungsparameter für die  $a$ -te vollsymmetrische Mode mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_a$ . Wenngleich es nicht möglich ist, über diese Näherung absolute Werte für die Verschiebungsparameter zu bestimmen, kann aus den relativen Intensitäten der RR-Banden doch deren relative Größe (aber ohne Vorzeichen) abgeleitet werden. Bei Molekülen, die sich ursprünglich in Schwingungsniveaus  $m > 0$  befanden, lassen sich die relativen Verschiebungen nach Gleichung (32) berechnen.

$$\frac{|\Delta_a|}{|\Delta_b|} = \left\{ \frac{I_{g1,ug0}(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_b)^4}{I_{g1,ug0}(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_a)^4} \left( \frac{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_a/kT)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_b/kT)} \right) \frac{\tilde{\nu}_a^2}{\tilde{\nu}_b^2} \right\}^{1/2} \quad (32)$$

Wie oben betont, kann für vollsymmetrische Moden dann B-Term-Streuung auftreten, wenn die angeregten Zustände  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  gleiche Symmetrie haben. Die B-Term-Anregungsprofile für vollsymmetrische Moden sind durch Gleichung (33) gegeben.

$$\begin{aligned}I_{g1,ug0} &= K |\mu_p|_{ge}^0|^2 |\mu_p|_{gs}^0|^2 \left( \frac{h_{es}^a}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} \right)^2 (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{g1,ug0})^4 \times \\ &\times \frac{\left\{ \frac{\Sigma}{\Gamma} [\varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2 + 2\Sigma^2] [(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2 + 4\Gamma^2] + 2[\varepsilon_0\varepsilon_1 + \Sigma^2][(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4\Gamma\Sigma] \right\}}{(\varepsilon_0^2 + \Sigma^2)(\varepsilon_1^2 + \Sigma^2)[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4\Gamma^2]}\end{aligned} \quad (33)$$

Der wellenzahl-abhängige Teil dieses Ausdrucks unterscheidet sich von dem in Gleichung (31) dadurch, daß der zweite Term des Zählers positiv anstatt negativ ist. Dies kann zu destruktiver Interferenz zwischen den 0-0- und 0-1-Maxima und zu konstruktiver Interferenz in anderen Übergängen führen; für den A-Term trifft genau das Gegenteil zu. Abbildung 5 zeigt Beispiele für B-Term- und A-Term-Anregungsprofile (im Fall kleiner Verschiebungen), und in Abbildung 6 wird der Effekt der A-Term/B-Term-

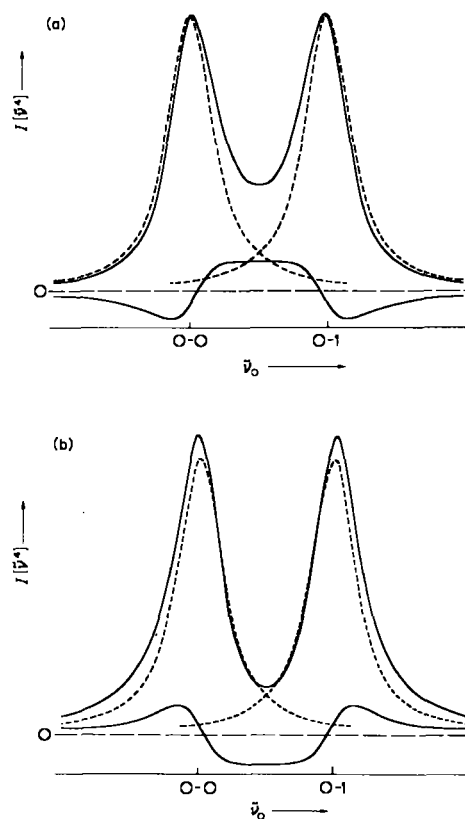


Abb. 5. Anregungsprofile für (a) A-Term-Streuung bei kleiner Verschiebung und (b) B-Term-Streuung. Die Abbildung zeigt die 0-0- und 0-1-Beiträge (---) sowie die Interferenzbeiträge (—) zur Raman-Intensität  $I$ , berechnet mit  $\Gamma = \gamma = 0.1 \tilde{\nu}_e$ .

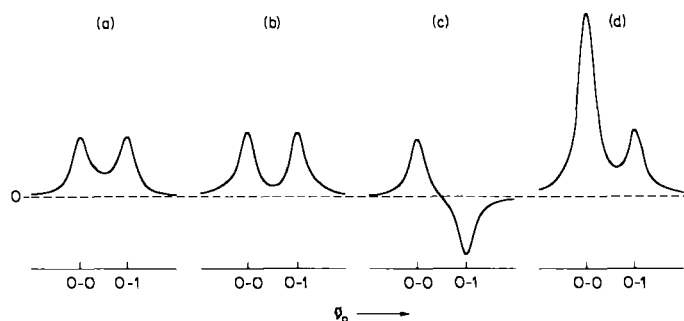


Abb. 6. Anregungsprofil (d) für Interferenz zwischen A-Term- und B-Term-Beiträgen. Die Abbildung zeigt (a) die A-Term-, (b) die B-Term- und (c) die A-Term/B-Term-Wechselwirkungsbeiträge zur Raman-Intensität für den Fall, daß A-Term und B-Term gleich sind, berechnet mit  $\Gamma = \gamma = 0.1 \tilde{\nu}_e$ . Variation von  $\Gamma/\gamma$  bewirkt nur geringfügige Veränderungen.

Interferenz demonstriert; diese tritt auf, wenn beide Terme in der gleichen Größenordnung liegen<sup>[45]</sup>. Die Wechselwirkung ist konstruktiv für die 0-0- und destruktiv für die 0-1-Resonanz – die Verhältnisse kehren sich jedoch um, wenn die Übergangsmomente  $[\mu_p]_{gs}^0$  und  $[\mu_p]_{gs}^1$  entgegengesetzte Vorzeichen haben. Für nicht-adiabatische Kopplung zwischen den Zuständen  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  können die gleichen Anregungsprofile resultieren (siehe Abschnitt 2.4).

#### 2.4. Resonanz-Raman-Streuung bei nicht vollsymmetrischen Moden

RR-Banden, die nicht vollsymmetrischen Grundschnitten zuzuschreiben sind, erhalten ihre Intensität über einen von drei Streuungsmechanismen:

- 1) A-Term-Aktivität aufgrund einer Veränderung der Molekülsymmetrie im angeregten Resonanzzustand
- 2) A-Term-Aktivität aufgrund von Jahn-Teller (JT)-Kopplung im angeregten Zustand
- 3) B-Term-Streuung über Schwingungskopplung des Resonanzzustands mit einem zweiten angeregten Zustand.

Wenn ein Molekül während der Anregung seine Symmetrie ändert, sind solche Moden A-Term-aktiv, die innerhalb einer Untergruppe vollsymmetrisch sind. Diese Untergruppe resultiert aus Symmetrieeoperationen, die der Punktgruppe des Grundzustands und der des angeregten Zustands gemeinsam sind (gemeinsame Gruppe). Ein gutes Beispiel ist das Ethylenmolekül, das im Grundzustand eine planare  $D_{2h}$ - und im ersten angeregten Zustand ( ${}^1B_{1u}$ ) eine verdrehte  $D_{2d}$ -Geometrie aufweist. Die gemeinsame Gruppe ist  $D_2$ . Aus der Korrelation von  $D_2$  mit  $D_{2h}$  wird ersichtlich, daß Moden mit  $a_g$ - und  $a_u$ -Symmetrie A-Term-aktiv sind. Natürlich ist die  $a_u$ -Grundschnitten ( $\nu_7$ , Verdrehung um die C=C-Bindung) Raman-inaktiv, aber deren geradzahlig Vielfache, z. B.  $2\nu_7$ ,  $4\nu_7$  usw., haben  $A_g$ -Symmetrie und sind folglich Raman-aktiv. Anregung im Bereich des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs von Ethylen (193.4 nm-Strahlung<sup>[46]</sup>) führt zu RR-Spektren mit Progressionen in der  $\nu(C=C)$ -Mode und geradzahlig harmonischen Schwingungen von  $\nu_7(a_u)$ . Diese 1983 durchgeführte Untersuchung ergab somit den ersten eindeutigen Hinweis auf eine verdrehte Geometrie von Ethylen im angeregten Zustand. Es ist eine allgemeine empirische Regel, daß die für die Geometrieänderung beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand maßgeblichen Schwingungskordinaten zu resonanzverstärkten Raman-Banden führen (Regel von Tsuboi<sup>[47]</sup>).

Bei entarteten angeregten Resonanzzuständen kann auch für einige nicht vollsymmetrische Moden A-Term-Aktivität auftreten. Die nicht vollsymmetrischen Schwingungen, die zu den irreduziblen Darstellungen des direkten symmetrischen Produkts  $\{\Gamma_e \otimes \Gamma_e\}$  gehören, können die JT-Kopplung im angeregten Zustand bewirken. Einige gängige Beispiele derartig beeinflusster angeregter Zustände sind  $T_2(T_d)$ ,  $T_{1u}(O_h)$  und  $E_u(D_{4h})$ . Ihre direkten Produkte lauten

$$\begin{aligned} T_2 \otimes T_2 &= \{A_1 + E + T_2\} + \{T_1\} \\ T_{1u} \otimes T_{1u} &= \{A_{1g} + E_g + T_{2g}\} + \{T_{1g}\} \\ E_u \otimes E_u &= \{A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}\} + \{A_{2g}\} \end{aligned}$$

Schwingungen, die sich als antisymmetrischer Teil des direkten Produkts (in eckigen Klammern) transformieren, sind nicht JT-aktiv, da sie die Entartung des angeregten Zustands nicht aufheben. Dieser Punkt läßt sich am besten an einem Ion der Punktgruppe  $D_{4h}$  erläutern. Abbildung 7 zeigt den Einfluß von Schwingungen mit  $b_{1g}$ -,  $b_{2g}$ - und  $a_{2g}$ -Symmetrie für das quadratisch-planare Ion  $[Pt(CN)_4]^{2-}$ . Während die  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Schwingungen die für die doppelte Entartung maßgebliche  $C_4$ -Achse aufheben, tut eine  $a_{2g}$ -Schwingung dies nicht. Aus diesem Grund sind die  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Moden, nicht aber die  $a_{2g}$ -Mode JT-aktiv.

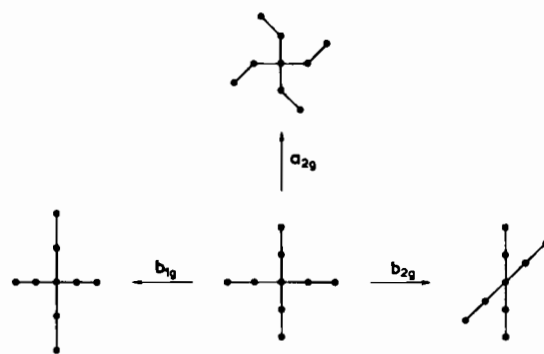


Abb. 7. Wirkung von  $a_{2g}$ -,  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Verzerrungen bei einer  $D_{4h}$ -Spezies wie  $[Pt(CN)_4]^{2-}$ .

Der Einfluß des JT-Effekts des angeregten Zustands auf RR-Spektren kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- 1) Das Auftreten von Kombinationsbandenfolgen mit Quanten von vollsymmetrischen Moden plus einem Quant einer JT-aktiven Schwingung (kleiner JT-Effekt)
- 2) Das Auftreten von Kombinationsbandenfolgen mit Quanten von vollsymmetrischen Moden plus mehreren Quanten von JT-aktiven Schwingungen sowie von deren Oberschwingungsprogressionen (starker JT-Effekt).

Es ist zu erwarten, daß der JT-Effekt des angeregten Zustands dynamischer Natur ist und daß das Molekül nicht bleibend verzerrt wird. Somit handelt es sich bei den größeren Geometrieänderungen bei der Anregung zu einem entarteten angeregten Zustand um solche, an denen vollsymmetrische Moden beteiligt sind, und Fall 2 ist eine Art Rarität.

Für viele mehratomige Moleküle ist die B-Term-Streuung die Hauptquelle der RR-Aktivität nicht vollsymmetrischer Moden. Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, hängt ihre Größe vom Schwingungskopplungsintegral  $h_{es}^k$  ab. Damit eine nicht vollsymmetrische Koordinate  $Q_k$  B-Term-aktiv ist, muß sie notwendigerweise eine wirksame Kopplung des Resonanzzustands  $|e\rangle$  mit einem zweiten angeregten Zustand  $|s\rangle$  aufweisen. Gruppentheoretisch gesprochen muß  $\Gamma_k$  im Produkt  $\Gamma_e \otimes \Gamma_s$  enthalten sein. Aus Gleichung (14) läßt sich Gleichung (34) für die Übergangspolarisierbarkeit ableiten.

$$\begin{aligned} [\alpha_{p0}]_{g1,g0} &= \frac{1}{h^2 c^2} [\mu_p]_{gs}^0 [\mu_{\alpha}]_{es}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} \langle 1|Q_k|0\rangle (\epsilon_0 + i\Gamma)^{-1} + \\ &+ \frac{1}{h^2 c^2} [\mu_p]_{gs}^0 [\mu_{\alpha}]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} \langle 1|Q_k|0\rangle (\epsilon_1 + i\Gamma)^{-1} \end{aligned} \quad (34)$$

Dabei ist

$$\langle 1|Q_k|0\rangle = \langle 1_c|Q_k|0_g\rangle = \langle 1_g|Q_k|0_c\rangle$$

Bei genauer Betrachtung dieses Ausdrucks wird offensichtlich, daß  $\alpha_{p\sigma} \neq \alpha_{\sigma p}$ ; der Polarisierbarkeitstensor ist demnach asymmetrisch. Er läßt sich nach Gleichung (35) als Summe symmetrischer und antisymmetrischer Tensoren ausdrücken.

$$\alpha_{p\sigma} = \left( \frac{\alpha_{p\sigma} + \alpha_{\sigma p}}{2} \right) + \left( \frac{\alpha_{p\sigma} - \alpha_{\sigma p}}{2} \right) \quad (35)$$

Die Matrixelemente sind durch Gleichung (36) festgelegt.

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{p\sigma} \rangle_{g^1, g^0} \pm \langle \alpha_{\sigma p} \rangle_{g^1, g^0} &= \frac{1}{h^2 c^2} \frac{\hbar^2 \epsilon_{es}}{\Delta \nu_{es}} \langle 1|Q_k|0\rangle \times \\ &\times \left\{ [\mu_p]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 + [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{sg}^0 \right\} \left( \frac{1}{\epsilon_0 + i\Gamma} \pm \frac{1}{\epsilon_1 + i\Gamma} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

Anregungsprofile für Raman-Banden mit Beiträgen symmetrischer (+) und antisymmetrischer (−) Tensoren sind durch Gleichung (37) gegeben.

$$I_{g^1, g^0}^{(\pm)} = K \frac{\left\{ \frac{\Sigma}{\Gamma} [\epsilon_0^2 + \epsilon_1^2 + 2\Sigma^2] [(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 + 4\Gamma^2] \pm 2[\epsilon_0\epsilon_1 + \Sigma^2] [(\epsilon_0 - \epsilon_1)^2 + 4\Gamma\Sigma] \right\}}{(\epsilon_0^2 + \Sigma^2)(\epsilon_1^2 + \Sigma^2)[(\epsilon_0 - \epsilon_1)^2 + 4\Gamma^2]} \quad (37)$$

Der antisymmetrische Tensor gleicht dem, der aus dem A-Term (bei kleiner Verschiebung) resultiert, das heißt, es liegt eine konstruktive Wechselwirkung zwischen den 0-0- und 0-1-Resonanzen und eine destruktive Wechselwirkung in allen anderen Fällen vor. Daher wird der antisymmetrische Tensorbeitrag außerhalb der Resonanzregion null, und die normale (off-resonance)-Schwingungs-Raman-Streuung wird ausschließlich von einem symmetrischen Polarisierbarkeitstensor beherrscht. Im Gegensatz dazu kann bei elektronischer Raman-Streuung auch im off-resonance-Fall antisymmetrische Streuung beteiligt sein. Die bemerkenswertesten Beobachtungen antisymmetrischer Streuung nicht vollsymmetrischer Moden gelangen bei Metallporphyrin-Systemen. Die durch Anregung innerhalb der Q-Bande ( $E_u$ -Symmetrie) erhaltenen Resonanz-Raman-Spektren werden von der B-Term-Streuung derjenigen Schwingungen geprägt, die den Q-Zustand mit dem energetisch höherliegenden Soret-Zustand (ebenfalls  $E_u$ -Symmetrie) koppeln. Die B-Term-aktiven Schwingungen sind gegeben durch

$$E_u \otimes E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$$

Der antisymmetrische Teil des Produkts ( $A_{2g}$ ) führt zu antisymmetrischer Streuung. Manchmal werden in RR-Spektren von Metallporphyrinen schwache Oberschwingungsbanden der  $a_{1g}$ -,  $a_{2g}$ -,  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Moden beobachtet; bei ihnen handelt es sich um die bisher einzigen Beispiele für D-Term-Streuung.

Abschließend sollen zwei mögliche Komplikationen erwähnt werden:

- 1) Die Wechselwirkung zwischen den Beiträgen zur Übergangspolarisierbarkeit aus JT-Aktivität („intramanifold

coupling“) und B-Term-Aktivität („intermolecular coupling“)

- 2) Die nicht-adiabatische Kopplung, die auftreten kann, wenn die Zustände  $|e\rangle$  und  $|s\rangle$  eng beieinanderliegen, das heißt, wenn  $\Delta \nu_{es}$  mit den Wellenzahlen der Schwingungsbanden vergleichbar ist<sup>[48]</sup>.

Die Auswirkung dieser beiden Prozesse besteht darin, daß 0-0- und 0-1-Maxima in den Anregungsprofilen unterschiedliche Intensität haben. Moden mit  $a_{2g}$ -Symmetrie sind JT-inaktiv und zeigen nur den nicht-adiabatischen Effekt, der die 0-1-Resonanz favorisiert. Die anderen Moden rufen dagegen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen inter- und intramanifold-Beiträgen eher eine stärkere 0-0-Streuung hervor.

## 2.5. Der Depolarisationsgrad

Der Depolarisationsgrad für 90°-Raman-Streuung, die mit linear polarisierter Anregungsstrahlung erzeugt wurde (siehe Abb. 8), ist durch Gleichung (38) gegeben.

$$\rho(\pi/2) = \frac{I_{\parallel}(\pi/2)}{I_{\perp}(\pi/2)} \quad (38)$$

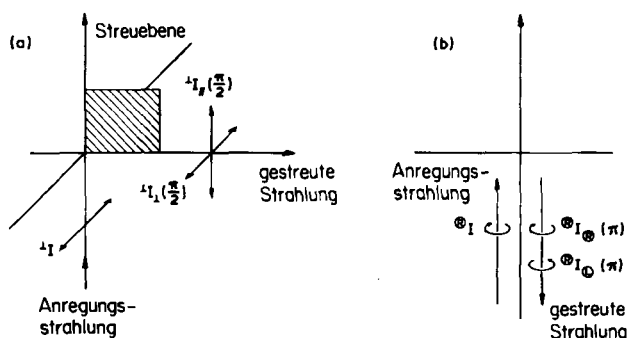


Abb. 8. Geometrie für (a) 90°-Streuung unter Verwendung von linear polarisierter Anregungsstrahlung und (b) 180°-Streuung unter Verwendung circular polarisierter Anregungsstrahlung.

$\perp$  und  $\parallel$  beziehen sich definitionsgemäß auf die Streuebene (die Ebene, in der die Fortpflanzungsrichtung der Anregungs- und der Streustrahlung liegt); die hochgestellten Zeichen gelten für die Anregungs-, die tiefgestellten für die Streupolarisation. Für eine Ansammlung willkürlich orientierter Moleküle kann der Ausdruck  $\rho(\pi/2)$  nach Gleichung (39) über die Tensor-Invarianten  $\bar{\alpha}$ ,  $\gamma_s$  und  $\gamma_{as}$  formuliert werden.

$$\rho(\pi/2) = \frac{3\gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma_s^2} \quad (39)$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\ \gamma_s^2 &= \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + \\ &\quad + \frac{3}{2}[(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{zx} + \alpha_{xz})^2]] \\ \gamma_{as}^2 &= \frac{3}{4}[(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{zx} - \alpha_{xz})^2] \end{aligned}$$

Für die Schwingungs-Streuung, die nicht auf RR-Effekten beruht, wird  $\gamma_{as}^2$  null, da der antisymmetrische Polari-

sierbarkeitstensor unter diesen Bedingungen verschwindet (siehe Abschnitt 2.4). In diesem Fall wird folgendes beobachtet<sup>[49]</sup>:

- 1) Für nicht vollsymmetrische Moden sind nur die nicht-diagonalen Elemente des Polarisierbarkeitstensors ( $\alpha_{\rho\sigma}$ ) sowie die Kombination ( $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ ) ungleich null. Daher gilt  $\bar{\alpha} = 0$  für alle nicht vollsymmetrischen Moden und  $\rho(\pi/2) = 3/4$
- 2) Für Moleküle mit kubischer Symmetrie ( $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ ) gilt im Fall vollsymmetrischer Moden  $\gamma_s^2 = 0$  und  $\rho(\pi/2) = 0$ . Sowohl  $\bar{\alpha}$  als auch  $\gamma_s^2$  können für vollsymmetrische Moden nicht-kubischer Moleküle ungleich null sein, und es gilt  $0 \leq \rho(\pi/2) \leq 3/4$ .

Der Depolarisationsgrad der RR-Streuung wird von der Symmetrie des Resonanzübergangs bestimmt und kann wertvolle Hilfe bei der Bandenzuordnung leisten. Für vollsymmetrische Moden von Molekülen, die keiner der Punktgruppen  $C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$ ,  $C_2$  und  $C_{2h}$  angehören, sind nur die diagonalen Polarisierbarkeitskomponenten ( $\alpha_{\rho\rho}$ ) ungleich null. Wenn der Resonanzübergang nicht entartet ist, dann ist nur eine davon ungleich null (z. B.  $\alpha_{xx}$ , wenn der Übergang x-polarisiert ist), und gemäß Gleichung (39) gilt  $\rho(\pi/2) = 1/3$ . Genauso kann gezeigt werden, daß ein doppelt entarteter Resonanzübergang (x,y-Polarisation) zu  $\rho(\pi/2) = 1/8$  führt und daß für Moleküle mit kubischer Symmetrie, bei denen nur dreifach entartete Übergänge dipol-erlaubt sind (x,y,z-Polarisation),  $\rho(\pi/2) = 0$  gilt. Zwei zusätzliche Sonderfälle können dann auftreten, wenn entweder zwei nicht-entartete Zustände dicht beieinander liegen oder wenn ein nicht-entarteter Zustand dicht bei einem doppelt entarteten Zustand liegt. Im ersten Fall hängt der Wert für  $\rho(\pi/2)$  von den relativen Größen von z. B.  $\alpha_{xx}$  und  $\alpha_{yy}$  ab (siehe Abb. 9) und variiert als Funktion der Anregungswellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  (Polarisationsdispersion). Entsprechend ist im zweiten Fall der Wert von  $\rho(\pi/2)$  abhängig von den relativen Größen von z. B.  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  und  $\alpha_{zz}$  (Abb. 10).

Gehört das Molekül einer der Punktgruppen  $C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$ ,  $C_2$  und  $C_{2h}$  an, so können, falls B-Term-Streuung auftritt, auch die nicht-diagonalen Komponenten ( $\alpha_{\rho\sigma}$ ) ungleich

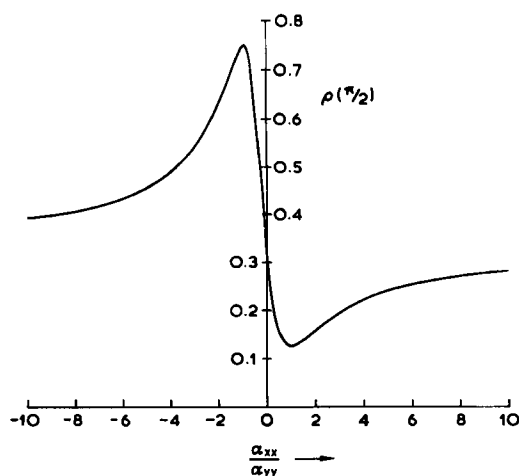


Abb. 9.  $\rho(\pi/2)$  als Funktion von  $\alpha_{xx}/\alpha_{yy}$  für den Fall, daß zwei nicht-entartete Übergänge zur Übergangspolarisierbarkeit beitragen.

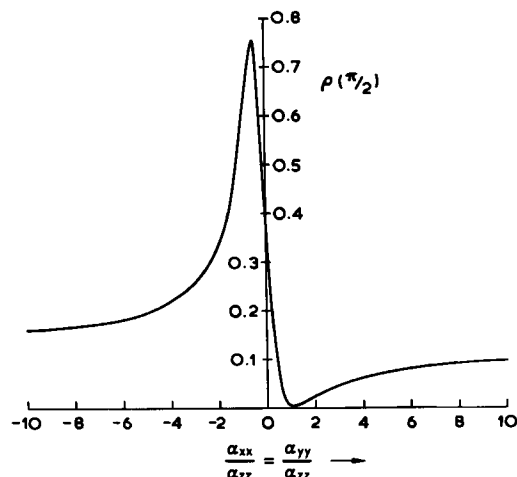


Abb. 10.  $\rho(\pi/2)$  als Funktion von  $\alpha_{xx}/\alpha_{zz} = \alpha_{yy}/\alpha_{zz}$  für den Fall, daß ein entarteter und ein nicht-entarteter Übergang zur Übergangspolarisierbarkeit beitragen.

null sein. Daher wird  $\rho(\pi/2)$  höchstwahrscheinlich zwischen null und  $3/4$  liegen.

Eine Abweichung von dem oben beschriebenen Verhalten ist zu erwarten, wenn der elektronische Grundzustand entartet ist. In diesem Fall ist der Raman-Übergang kein reiner Schwingungsübergang mehr. Der Raman-Übergang für das Tieftemperaturlimit lautet  $|g\rangle|n\rangle \leftarrow |g\rangle|0\rangle$ , und die irreduzible Darstellung für diesen Prozeß ist durch  $\Gamma_g \otimes \Gamma_n \otimes \Gamma_g \otimes \Gamma_1$  gegeben ( $v=0$  ist notwendigerweise vollsymmetrisch). Für einen nicht-entarteten Grundzustand ist das Produkt einfach  $\Gamma_n$ , denn es gilt  $\Gamma_g \otimes \Gamma_g = \Gamma_1$ . Es ist jedoch ebenfalls klar, daß ein entarteter Grundzustand die Übergangssymmetrie beeinflusst. Als Beispiel sei der doppelt entartete  $E_g''$ -Grundzustand eines oktaedrischen Moleküls (Punktgruppe  $O_h$ ) angeführt. Es gilt  $E_g \otimes E_g = A_{1g} + T_{1g}$ , und daher transformieren die zu  $\nu_1(a_{1g})$  und seinen Oberschwingungen beitragenden Raman-Banden nach  $A_{1g} + T_{1g}$ . Sowohl  $\bar{\alpha}$  als auch  $\gamma_{as}^2$  sind ungleich null, und  $\rho(\pi/2)$  kann, abhängig von der relativen Größe von  $\bar{\alpha}$  und  $\gamma_{as}^2$ , jeden beliebigen Wert zwischen null und unendlich annehmen, was zur Dispersion im gesamten Resonanzbereich führt. Ein solches Verhalten wurde bei  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  und  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  beobachtet<sup>[50]</sup>, bei denen der Grundzustand die Spin-Bahn-Komponente  $E_g''$  des  $^2T_{2g}$ -Terms darstellt.

Ist der Grundzustand nicht bahn-entartet, zeigt aber Spin-Entartung, dann kann starke Spin-Bahn-Kopplung ein Mischen des Grundzustands mit den entarteten angeregten Zuständen derselben Spin-Entartung hervorrufen. Dadurch erhält der Grundzustand einen gewissen entarteten Charakter, und der Depolarisationsgrad vollsymmetrischer Moden kann ungewöhnlich groß werden. Dieser Fall wurde jedoch nur einmal beobachtet, und zwar bei  $[\text{FeBr}_4]^-$ , bei dem die Spin-Bahn-Kopplung zu einem Mischen des  $^6A_1$ -Grundzustands mit angeregten Sextett-Zuständen führt; für die  $\nu_1$ -Bande im RR-Spektrum wird  $\rho(\pi/2) = 0.15$  beobachtet<sup>[51,52]</sup>.

Für nicht vollsymmetrische Moden hat  $\bar{\alpha}$  den Wert null; der Wert für  $\rho(\pi/2)$  hängt von der relativen Größe von  $\gamma_s^2$  und  $\gamma_{as}^2$  ab. Falls bei einer vorgegebenen Symmetrieklasse nur symmetrische oder nur antisymmetrische Tensorkomponenten auftreten, nimmt  $\rho(\pi/2)$  die Werte  $3/4$

bzw.  $\infty$  an und zeigt keine Dispersion. Beispiele für derartige Schwingungsmoden sind die  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Moden (symmetrischer Tensor) sowie die  $a_{2g}$ -Moden (antisymmetrischer Tensor) von Metallporphyrinen. Im Gegensatz hierzu liegt  $\rho(\pi/2)$  in den Fällen, in denen sowohl die symmetrischen als auch die antisymmetrischen Tensorkomponenten zur selben irreduziblen Darstellung transformieren (beispielsweise  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  oder  $B_{3g}$  in der Punktgruppe  $D_{2h}$ ), zwischen  $3/4$  und  $\infty$  und zeigt Dispersion im gesamten Resonanzbereich. Die Veränderung von  $\rho(\pi/2)$  in Abhängigkeit von der Anregungswellenzahl [Gleichung (40)] ergibt sich unmittelbar aus den Gleichungen (37) und (39).

$$\rho(\pi/2) = \frac{3}{4} + \frac{5}{4} \frac{\gamma_{as}^2}{\gamma_s^2} = \frac{3}{4} + \frac{5}{4} \left| \frac{[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,go} - [\alpha_{\sigma\rho}]_{gn,go}}{[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn,go} + [\alpha_{\sigma\rho}]_{gn,go}} \right|^2 = \quad (40)$$

$$= \frac{3}{4} + \frac{5}{4} \frac{\left\{ \frac{\Sigma}{\Gamma} [\epsilon_0^2 + \epsilon_1^2 + 2\Sigma^2][(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 + 4\Gamma^2] - 2[(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 + 4\Gamma\Sigma][\epsilon_1\epsilon_0 + \Sigma^2] \right\}}{\left\{ \frac{\Sigma}{\Gamma} [\epsilon_0^2 + \epsilon_1^2 + 2\Sigma^2][(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 + 4\Gamma^2] + 2[(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 + 4\Gamma\Sigma][\epsilon_1\epsilon_0 + \Sigma^2] \right\}}$$

Der Polarisationsgrad  $\rho(\pi/2)$  erreicht sein Maximum in der Mitte zwischen den 0-0- und 0-1-Resonanzen und fällt beidseitig asymptotisch gegen  $3/4$  ab. Sein Maximalwert ist, wie Abbildung 11 zeigt, eine Funktion von  $\Gamma$  und  $\gamma$ .

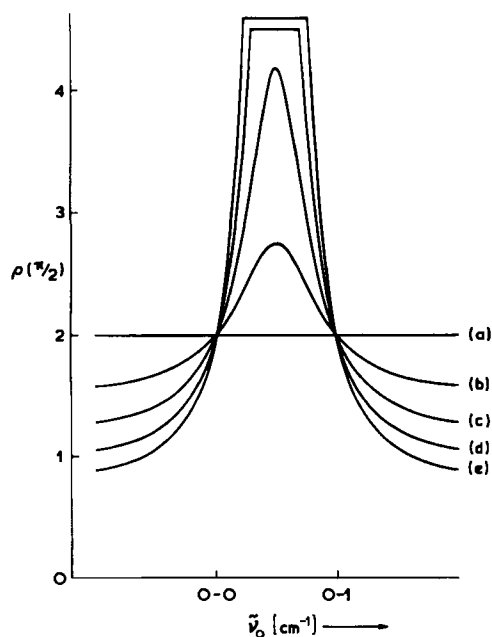


Abb. 11. Polarisationsdispersion für gemischte symmetrische/antisymmetrische B-Term-Streuung. (a)  $\Gamma = 10^{-4} \tilde{\nu}^2$ ,  $\gamma = 0.1 \tilde{\nu}^2$ ; (b)  $\Gamma = 0.025 \tilde{\nu}^2$ ,  $\gamma = 0.075 \tilde{\nu}^2$ ; (c)  $\Gamma = \gamma = 0.05 \tilde{\nu}^2$ ; (d)  $\Gamma = 0.075 \tilde{\nu}^2$ ,  $\gamma = 0.025 \tilde{\nu}^2$ ; (e)  $\Gamma = 0.1 \tilde{\nu}^2$ ,  $\gamma = 0$ .

Die Oberschwingungen nicht entarteter, nicht vollsymmetrischer Moden transformieren alle zu vollsymmetrischen Darstellungen, und ihre  $\rho(\pi/2)$ -Werte entsprechen denen vollsymmetrischer Normalschwingungen. Oberschwingungen entarteter Normalschwingungen transformieren wie der symmetrische Teil des direkten Produkts (z.B. in der Punktgruppe  $O_h$ :  $\{E_g \otimes E_g\} = A_{1g} + E_g$  und  $\{T_{2g} \otimes T_{2g}\} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$ ). Werte für  $\rho(\pi/2)$  von Oberschwingungen entarteter Schwingungen wurden von Pawlikowski und Zgierski bestimmt<sup>[53]</sup>.

Eine andere Methode zur Untersuchung der Polarisationsseigenschaften der RR-Streuung arbeitet mit circular polarisierter Anregungsstrahlung bei einer Streugeometrie von  $180^\circ$  (siehe Abb. 8). Die ermittelten Größen sind der „inverse Quotient“  $\mathcal{P}(\pi)$ , das heißt, das Intensitätsverhältnis von gleich- und entgegengesetzt drehendem Streulicht, und der Circulationsgrad  $\mathcal{C}(\pi)$  des gestreuten Lichts [Gleichung (41) bzw. (42)].

$$\mathcal{P}(\pi) = \frac{{}^{\circledast}I_{\circledcirc}(\pi)}{{}^{\circledast}I_{\oplus}(\pi)} = \frac{{}^{\circledcirc}I_{\oplus}(\pi)}{{}^{\circledcirc}I_{\circledcirc}(\pi)} = \quad (41)$$

$$= \frac{45\bar{\alpha}^2 + \gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2}{6\gamma_s^2}$$

$$\mathcal{C}(\pi) = \frac{{}^{\circledast}I_{\oplus}(\pi) - {}^{\circledast}I_{\circledcirc}(\pi)}{{}^{\circledast}I_{\oplus}(\pi) + {}^{\circledast}I_{\circledcirc}(\pi)} = - {}^{\circledcirc}\mathcal{C}(\pi) = \quad (42)$$

$$= \frac{45\bar{\alpha}^2 - 5\gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2}$$

Die Aufnahme von Raman-Spektren mit sowohl circular als auch linear polarisierter Anregungsstrahlung ermöglicht die Bestimmung aller drei Tensor-Invarianten. Solche „Total-Polarisationsmessungen“ wurden bei mehreren Verbindungen durchgeführt<sup>[54–58]</sup>. Darüber hinaus gelangen vor kurzem Circularpolarisationsmessungen an Proben, die in Alkalimetallhalogenid-Preßlingen dispergiert waren<sup>[59]</sup>.

Die Informationen dieses Abschnitts in Verbindung mit Punktgruppentabellen sollten es dem Leser ermöglichen, für Schwingungen jeden Typs und jeder Punktgruppe den Depolarisationsgrad unter Resonanzbedingungen zu bestimmen. Eine Auflistung von  $\rho(\pi/2)$ -Werten für die Symmetrieklassen aller gängigen Punktgruppen ist in <sup>(1)</sup> zu finden.

### 3. Experimentelle Techniken

Für Anregung, Dispersion und Nachweis der Resonanz-Raman(RR)-Streuung wird die gleiche Apparatur wie für die normale Raman-Spektroskopie verwendet, wenngleich das Bestrahlungsverfahren für die Proben kritischer ist. Um die RR-Spektroskopie bei möglichst vielen Molekülsorten anwenden zu können, ist Laseranregung für den gesamten sichtbaren und nahen UV-Bereich notwendig. Bisher dienten meistens Argon- und Kryptonionen-Laser sowie Farbstofflaser im „Dauerstrichbetrieb“ (continuous wave) zur Anregung. Farbstofflaser mit sieben Farbstoffen (Stilben 1, Stilben 2, Cumarin 30, Natriumfluorescein, Rhodamin 6G, Rhodamin 101 und LD 700) liefern eine kontinuierlich abstimmbare Strahlung im Bereich zwischen 395–800 nm. Leider ist bei Ionenlasern die Anzahl der Linien im nahen UV-Bereich (330–370 nm) gering, so daß für abstimmbare Strahlung bis hinunter zu 250 nm mehrere Laserquellen nötig sind. Bisher gibt es drei gängige Systeme:

- 1) Frequenzverdopplung bei modengekoppelten Ionen- oder Farbstofflasern. Bei etwa 40 MHz ist die Strahlung quasi-kontinuierlich; es wird allerdings nur eine bescheidene Durchschnittsleistung von ca. 10–20 mW erzielt.

- 2) Spektral eingeeingte Excimerlaser und excimer-gepumpte Farbstofflaser. Bei ca. 10 Hz haben sie eine Durchschnittsleistung in der Größenordnung von 1–10 W; sie sind allerdings sehr teuer
- 3) Frequenzverdreifung und -vervielfachung bei gepulsten Nd:YAG-Lasern, die einen Farbstofflaser pumpen können. Solche Systeme wurden häufig für zeitaufgelöste Resonanz-Raman-Untersuchungen (TR<sup>3</sup>) herangezogen.

Das gestreute Licht wird bei den meisten RR-Untersuchungen mit Photomultipliern über Photonenzählmethoden nachgewiesen. Vielfach werden Computer eingesetzt, die gleichzeitig das Spektrometer überwachen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen mit Vielkanal-Detektoren entweder über Fernsehkameras (Intensifier-Vidicon) oder über Diodensätze durchgeführt. Vielkanal-Detektoren verringern die Meßzeit um mehrere Größenordnungen und ermöglichen daher RR-Untersuchungen an photochemisch labilen Spezies. In Kombination mit picosekunden-gepulsten Lasern erleichtert die Vielkanal-Methode TR<sup>3</sup>-Experimente, bei denen kurzlebige Spezies und Moleküle in optisch (oder radiolytisch) gepumpten angeregten Zuständen untersucht werden können<sup>[8]</sup>.

Durch die starke Absorption des Laserstrahls bei der Aufnahme der Spektren stellen sich besondere Aufgaben. Es sind dies:

- 1) Die Optimierung der Konzentration der streuenden Spezies, um einen Kompromiß zwischen Absorptions- und Streuvorgängen zu erreichen. Erfahrungsgemäß wird die optimale Konzentration am besten durch Probieren bestimmt. Mehrfach wurde auch versucht, die optimale Konzentration für eine große Anzahl von Streugeometrien zu berechnen
- 2) Die Vermeidung der Probenüberhitzung im Laserfokus. Es wurden rotierende Zellen für Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase eingesetzt; in einigen Fällen wurden Vorrichtungen verwendet, die den fokussierten Laserstrahl linear oder circular über die Probe leiten. Schließlich wurden auch TR<sup>3</sup>-Studien an fließendem Probengut beschrieben<sup>[8]</sup>
- 3) Die Eliminierung von Photolyse und Lumineszenz. Beide können mit den oben erwähnten TR<sup>3</sup>-Techniken unterdrückt werden. Die Verwendung von Einkanal-Spektrometern in Verbindung mit gepulsten Lasern ermöglicht durch ein zeitlich abgestimmtes Öffnen und Schließen der Photonenzähl-Elektronik die Eliminierung der Lumineszenz.

Die Aufnahme von RR-Spektren bei tiefen Temperaturen bringt entscheidende Vorteile. Sie verringert den Beitrag der „heißen“ Banden zur Intensität auf ein Minimum und unterdrückt die Thermolyse. Dies führt zu schärferen Signalen und damit zur Verbesserung der Auflösung und des Signal/Rausch-Verhältnisses. Für Raman-Untersuchungen stehen Kryostaten zur Verfügung, wobei am häufigsten flüssiger Stickstoff (77 K), flüssiges Helium (4 K) oder auch im geschlossenen Kreis geführtes Heliumgas (10–12 K) als Kühlmittel verwendet werden. Die letztgenannten Kryostaten werden vielfach bei Matrix-Untersuchungen genutzt.

## 4. Resonanz-Raman-Untersuchungen an kleinen Molekülen

### 4.1. Zweiatomige Spezies

Neutrale und ionische zweiatomige Spezies wurden in den letzten 20 Jahren besonders eingehend RR-spektroskopisch untersucht. Während sich viele frühere Studien mit stabilen Spezies wie Halogen- und Interhalogen-Molekülen und -Ionen befaßten, konzentrieren sich die Untersuchungen in jüngster Zeit auf matrix-isolierte zweiatomige Metallspezies. In Tabelle 2 sind Befunde neuerer Untersuchungen zusammengefaßt (ältere Studien siehe <sup>[1,23]</sup>).

Jüngste Untersuchungen an Halogenen befassen sich mit der theoretischen Interpretation der Spektren von Br<sub>2</sub><sup>[77–79]</sup> und Cl<sub>2</sub><sup>[80–82]</sup>. Während die RR-Streuung von I<sub>2</sub> mit der Annahme erklärbar ist, daß die Übergangspolarisierbarkeit von <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup> als einzigem Elektronenzustand beherrscht wird (siehe <sup>[11]</sup>), kommt bei der Streuung von Br<sub>2</sub> ein Beitrag des abstoßenden <sup>1</sup>Π<sub>1u</sub>-Zustands hinzu. Eine theoretische Behandlung der Anregungsprofile<sup>[79]</sup> zeigte eindeutig eine Beteiligung beider Zustände am Streuprozess. Das theoretische Modell berücksichtigte zwar die Interferenz dieser Beiträge, vernachlässigte aber die Kopplung zwischen beiden Zuständen. Möglicherweise ist dies nicht zulässig, denn die Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Bereich zwischen 19 500 und 21 000 cm<sup>-1</sup> ist nur mäßig. Das RR-Verhalten von Cl<sub>2</sub> unterscheidet sich erheblich dadurch, daß scheinbar kein Beitrag des Zustands <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub> existiert. Anregung im Bereich der Absorptionsbande <sup>1</sup>Π<sub>1u</sub> ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> bei 363.8 nm führt zu einem RR-Spektrum mit einer Progression bis 8. Die Grundschiwingung nimmt bei UV-Anregung jedoch nur um den Faktor 1.3 zu (bezogen auf die Anregung im sichtbaren Bereich, das heißt, außerhalb des Resonanzbereichs), und die Intensität der ersten Oberschwingung beträgt nur 1/3 von der der Grundschiwingung. Diese Beobachtungen wurden mit nicht-resonanten Beiträgen höher liegender Energiezustände, besonders des Zustands a<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> bei 78 500 cm<sup>-1</sup>, zur Polarisierbarkeit erklärt. Das Fehlen eines a<sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup>-Beitrags bei Cl<sub>2</sub> wird damit begründet, daß der Übergang zu diesem Zustand spin-verboden ist. Sein Beitrag zur RR-Streuung bei Br<sub>2</sub> und noch stärker bei I<sub>2</sub> resultiert aus dem Übergang <sup>3</sup>Π<sub>0u</sub><sup>+</sup> ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, der aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung (diese nimmt von Cl zu I zu) spin-erlaubt wird.

Die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der RR-Spektroskopie matrix-isolierter dimerer Metallspezies sind besonders interessant, da sie wertvolle experimentelle Daten zur Überprüfung quantenchemischer Berechnungen liefern. Ein Beispiel für die RR-Streuung durch ein Metall-dimer ist in Abbildung 12 gezeigt. In Tabelle 2 sind alle bisherigen RR-Befunde von zweiatomigen Metallspezies aufgeführt; viele andere Metalldimere sind lumineszenzspektroskopisch charakterisiert worden<sup>[65]</sup>. Das Auftreten von Lumineszenz in einigen Anregungsbereichen verhinderte eine ausgedehnte Anwendung der RR-Spektroskopie und erschwerte die Messung von Anregungsprofilen. Es bleibt zu hoffen, daß diese Schwierigkeiten überwunden werden können, damit die Spektreninterpretation weitere Fortschritte machen kann. Insbesondere konnte bisher keine eindeutige Zuordnung der Elektronenbanden von Metalldimeren vorgeschlagen werden.

Tabelle 2. Resonanz-Raman-Daten zweiatomiger Spezies.  $\lambda_{\text{max}}$  = Wellenlänge der Raman-Bande,  $\lambda_0$  = Wellenlänge der Anregungsstrahlung,  $\omega_e$  = harmonische Frequenz,  $x_e$  = Anharmonizitätskonstante.

| Spezies                       | Bedingungen  | Bandenzuordnung                          | $\lambda_{\text{max}}$ [nm] | $\lambda_0$ [nm] | $\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ] | $\omega_e x_e$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkungen   | Lit.     |
|-------------------------------|--|--|-----------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|----------|
| Bi <sub>2</sub>               | Kr-Matrix, 8 K   | A ← X                                    | 560                         | 568.2            | 172.7                          | 0.35                               | Molekülkonstanten aus überlagertem Lumineszenzspektrum  | [60, 61] |
|                               | Ar-Matrix, 10 K  |  |                             | 555              | 174.3                          | 0.39                               |   |          |
| Br <sub>2</sub>               | wäBr. Lsg., 295 K  | $^2\Sigma_g^+ \leftarrow ^2\Sigma_u^+$   | 360                         | 355              | 187.2                          | -5.17                              |   | [62]     |
| Ca <sub>2</sub>               | Kr-Matrix, 12 K  | $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$   | 664                         | 647.1            | 80                             | 0.35                               | van-der-Waals-Dimer im Grundzustand; angeregter Zustand ist fester gebunden ( $\omega_e = 117$ cm <sup>-1</sup> )   | [63, 64] |
| Cl <sub>2</sub>               | wäBr. Lsg., 295 K  | $^2\Sigma_g^+ \leftarrow ^2\Sigma_u^+$   | 345                         | 355              | 286.4                          | -3.83                              |   | [62]     |
| Cr <sub>2</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K   |  |                             | 514.5            | 427.5                          | 15.75                              |   | [65]     |
| <sup>56</sup> Fe <sub>2</sub> | Ar-, Kr-Matrix, 11 K   |  |                             | 457.9            | 299.6                          | 1.4                                | viergliedrige Anti-Stokes-Progression wird der Strahlungsbesetzung aufgrund der langen Schwingungslebensdauer zugeschrieben   | [66]     |
| FeNi                          | Ar-, Kr-Matrix, 11 K   |  |                             | 457.9            | 320.0                          | 1.32                               |   | [67]     |
| Mn <sub>2</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K   |  | 650                         | 676.4            | 124.69                         | 0.24                               | zwei elektronische Raman-Banden bei 135.7 und 196.7 cm <sup>-1</sup>  | [67]     |
| Pb <sub>2</sub>               | Kr-, Xe-Matrix, 8–10 K   | $\text{FO}_u^+ \leftarrow \text{XO}_g^+$ | 515                         | 476.2, 447.1     | 110                            | 0.75                               | zweite starke Progression in Ar-Matrices ( $\omega_e = 123$ , $\omega_e x_e = 0.23$ cm <sup>-1</sup> ) wird Raman-Streuung vom angeregten Zustand A bei ca. 5500 cm <sup>-1</sup> zugeschrieben   | [68]     |
|                               | Xe-Matrix, 12 K  |  |                             | 496.5            | 108                            | 0.4                                |   | [69]     |
|                               | Ar-, Ne-Matrix, 8–10 K   |  |                             | 514.5            | 110 (Ne), 112.2 (Ar)           | 0.35                               |   | [70]     |
| S <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | Im Gitter von Ultramarinegrün                                    | $^2\Pi_g \leftarrow ^2\Pi_u$             | 393                         | 406.7            | 597.0                          | 2.5 ± 0.15                         | $\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0.14 \pm 0.03$ für Grundschwingungen der Spezies in Lsg. (Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /DMF) beweist, daß der Übergang x,y-polarisiert ist. $\Delta r = 0.30 \pm 0.01$ Å, $r = 300 \pm 50$ cm <sup>-1</sup> , $\gamma = 400 \pm 50$ cm <sup>-1</sup> [a, b] | [71, 72] |
| Se <sub>2</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K   |  |                             | 676.4            | 238.91                         | 0.93                               |   | [67]     |
| Se <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Im Gitter von Se-haltigem Ultramarin, 80 K                       | $^2\Pi_g \leftarrow ^2\Pi_u$             | 490                         | 488.0            | 329.6 ± 0.3                    | 0.70 ± 0.03                        | $\Delta r = 0.32 \pm 0.02$ Å, $r = 150 \pm 50$ cm <sup>-1</sup> , $\gamma = 400 \pm 100$ cm <sup>-1</sup> [b]   | [72]     |
| Sn <sub>2</sub>               | Ar-Matrix, 12 K  |  | 490                         | 488.0            | 188                            | 0.53                               |   | [73, 74] |
| Ti <sub>2</sub>               | Ar-Matrix, 11 K  |  |                             | 632.8            | 407.9                          | 1.08                               | Anti-Stokes-Progression wird ebenfalls beobachtet, legt lange Lebensdauer für Schwingungszustände nahe  | [75]     |
| V <sub>2</sub>                | Ar-Matrix, 11 K  |  |                             | 488.0            | 537.5                          | 4.2                                | Anti-Stokes-Progression. Drei zusätzliche Stokes-Progressionen werden elektronischer Raman-Streuung von einem angeregtem Zustand zugeordnet   | [75]     |
| Xe <sup>+</sup>               | [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> -Salz in SbF <sub>5</sub> -Lsg. | $^2\Pi_{1/2g} \leftarrow ^2\Sigma_u^+$   | 710                         | 676.4            | 123                            | 0 ± 1                              | isoelektronisch mit I <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | [76]     |

[a] DMF = Dimethylformamid. [b] Aus Berechnungen der Anregungsprofile.

Ein wichtiger Aspekt dieser Untersuchungen ist die Beobachtung von Anti-Stokes-Oberschwingungs-Progressionen bei Ca<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>. Sie können nicht aus einer thermischen Besetzung von Schwingungszuständen des Grundzustands resultieren, denn bei ca. 10 K müssen sich alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand  $v=0$  befinden. Der Effekt wurde der Besetzung von Zuständen mit  $v>0$  durch den RR-Prozeß selbst zugeschrieben, wobei

diese Zustände eine lange, bis jetzt noch nicht bekannte Lebensdauer haben sollen. Ein derartiges Phänomen könnte die Basis eines Infrarot-Lasers sein.

Abschließend befassen wir uns mit neueren Arbeiten über die Radikalanionen S<sub>2</sub><sup>-</sup> und Se<sub>2</sub><sup>-</sup> in Ultramarinen<sup>[72]</sup>. Im Ultramarin-Wirtgitter werden die Radikale in oktaedrischen Lücken des Alumosilicat-Gitters eingeschlossen und stabilisiert. Detaillierte Messungen der Anregungsprofile

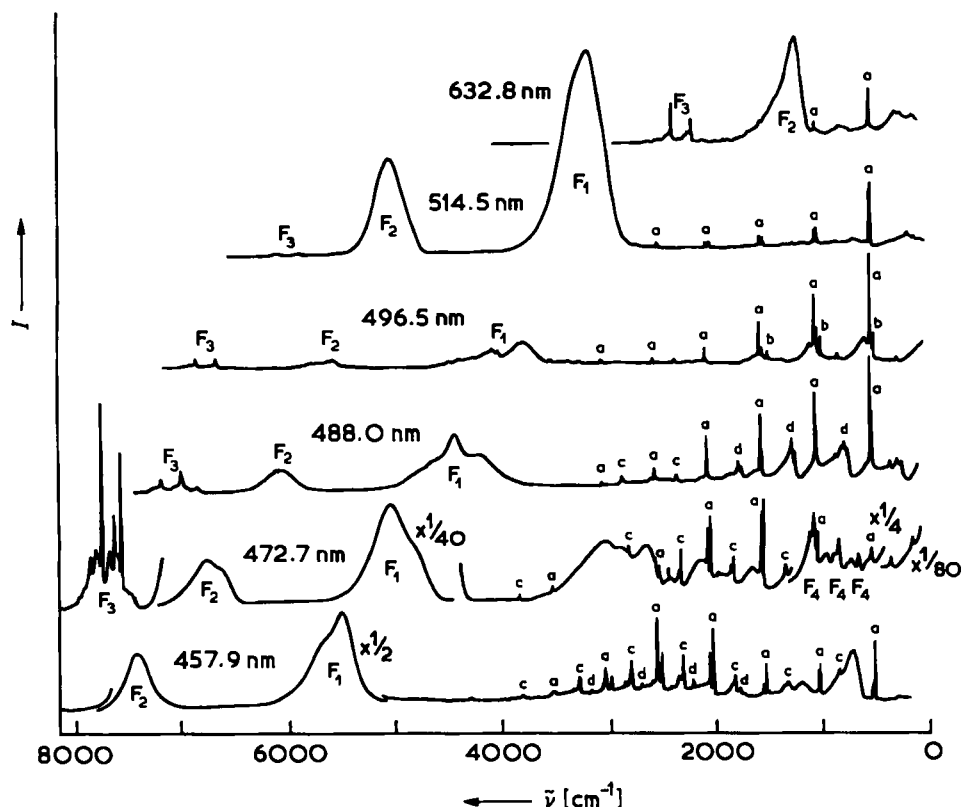


Abb. 12. Resonanz-Raman-Spektren von Vanadium ( $V_2$ -Spezies) in einer Argon-Matrix bei 15 K unter Verwendung der angegebenen Anregungslinien. Die Progression besteht aus (a) Raman-Banden des Grundzustands, (b) Raman-Banden angeregter Zustände und (c) und (d) elektronischen Raman-Banden. Die mit  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  und  $F_4$  gekennzeichneten Banden werden der Fluoreszenz zugeordnet (nach [75]).

der  $\nu$ -,  $2\nu$ - und  $3\nu$ -RR-Banden der Radikale ermöglichten es über Gleichung (21), die Änderung der Bindungslängen während der Anregung zu bestimmen. Diese Änderungen ( $0.30 \text{ \AA}$  für  $S_2^-$  und  $0.32 \text{ \AA}$  für  $Se_2^-$ ) sind beträchtlich und signalisieren eine Abnahme der Bindungsordnung von 1.5 im Grundzustand  $^2\Pi_u$  auf 0.5 im angeregten Zustand  $^2\Pi_g$ . Die Anwendung von Ultramarin als Wirtgitter für andere kleine (stabile und instabile) Spezies bietet eine interessante Möglichkeit für deren eingehende RR-spektroskopische Untersuchung.

#### 4.2. Drei- und vieratomige Spezies

Eine Zusammenfassung der jüngsten RR-spektroskopischen Untersuchungen dreiatomiger Moleküle liefert Tabelle 3. Einige davon befassen sich mit der Charakterisierung von Metall-Trimeren in Edelgasmatrices. Über die Eigenschaften von trimeren Metallspezies ist viel weniger bekannt als über die der dimeren. Informationen über die Struktur solcher dreiatomiger Spezies sind von Bedeutung, weil die Eigenschaften von Metallclustern und unendlichen Metallgittern sich nur auf diese Weise vergleichen lassen. In diesem frühen Stadium wird die Zuordnung der elektronischen Banden jedoch noch recht kontrovers diskutiert. Die meisten Spektren können anhand eines  $C_{2v}$ - oder eines verzerrten  $D_{3h}$ -Grundzustands der streuenden Spezies interpretiert werden; allerdings gibt es Hinweise, daß  $Cu_3$  ein fluktuierendes JT-Molekül ist, das selbst bei 15 K pseudorotiert.

Die RR-Daten vieratomiger Moleküle sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Diese Moleküle wurden seltener untersucht als die zwei- und dreiatomigen Spezies. Erwähnenswert ist der kürzlich erschienene Bericht über die Untersuchung von gasförmigem  $NH_3$ ; er kündigt ein neues Zeitalter der RR-Spektroskopie mit einer Anregungsstrahlung im fernen UV-Bereich an. Ziegler und Hudson<sup>[96]</sup> gelang unter Verwendung des fünften harmonischen Übergangs eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (212.8 nm) die Anregung des Singulett-Elektronenübergangs niedrigster Energie (ca. 190 nm), der dem Übergang eines einsamen Elektrons am Stickstoff in ein 3s-Orbital vom Rydberg-Typ zugeschrieben wird. Dieser Übergang führt zur Änderung der Molekülgeometrie von  $C_{3v}$  nach  $D_{3h}$ , wie eine lange Oberschwingungsprogression in der Deformationsbande  $\nu_2$  im Absorptionsspektrum beweist. Das RR-Spektrum zeigt eine Progression  $\nu_2 \nu_2$  bis  $\nu_2 = 4$  und darüber hinaus eine Kombinationsbandenprogression  $\nu_1 + \nu_2 \nu_2$  bis  $\nu_2 = 4$ . Letztere Beobachtung läßt erstmals den direkten Schluß zu, daß sich die N-H-Bindungslänge während der Anregung in den 190-nm-Zustand ändert. Diese Änderung sollte sich über die Messung der Anregungsprofile berechnen lassen.

Die quadratisch-planaren Moleküle  $S_4^{2+}$ ,  $Se_4^{2+}$  und  $Te_4^{2+}$  sind  $6\pi$ -Elektronensysteme und damit Beispiele für anorganische aromatische Spezies. In allen Fällen ist  $\pi^* \leftarrow \pi$  ( $^1E_u \leftarrow ^1A_{1g}$ ) der energetisch niedrigste erlaubte Übergang. Er entspricht einem Elektronentransfer vom nichtbindenden  $e_g$ - in das antibindende  $b_{2u}$ -Orbital. Anregung im Bereich der Absorptionsbanden führt zu RR-Spektren



Tabelle 3. Resonanz-Raman-Daten dreiatomiger Spezies.

| Spezies                       | Bedingungen   | Banden-<br>zuordnung                                      | $\lambda_{\max}$ [nm] | $\lambda_0$ [nm]  | $\omega_1$ [cm <sup>-1</sup> ]   | $x_{11}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkungen  | Lit.     |
|-------------------------------|---|---|-----------------------|-------------------|--|------------------------------|--|----------|
| ClO <sub>2</sub>              | CFCI <sub>3</sub> -Lsg., 295 K  | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> ← <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | 362                   | 457.9             | 951.2  | – 4.8                        | $\omega_2 = 451.4$ cm <sup>-1</sup> , $x_{12} = -8.1$ cm <sup>-1</sup> ; $\Delta Q_1 = 0.81$ Å amu <sup>1/2</sup> [a], $\Gamma = 240$ cm <sup>-1</sup> [a]     | [83, 84] |
| Cr <sub>3</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K  |   |                       | 514.5             | 313  | – 2                          | $\nu_2 = 123$ cm <sup>-1</sup> , $\nu_3 = 226$ cm <sup>-1</sup>  | [65]     |
| Cu <sub>3</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K  |   |                       | 595.9             | [b]  | [b]                          | pseudorotierendes, fluktuierendes JT-Molekül   | [85]     |
| I <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | Cs <sup>+</sup> -Salz in Ar-Matrix, 12–16 K                           | $\sigma_u^* \leftarrow \pi_g$                             | 355                   | 476.5             | 113.4 ± 0.2  | – 0.32 ± 0.04                |  | [86]     |
| Ni <sub>3</sub>               | Ar-Matrix, 10 K   |   |                       | 488.0             | 232.3  | – 1.0                        | Bindungswinkel 90–100° [c]   | [87]     |
| NO <sub>2</sub>               | Ar-, Kr-, Xe-Matrix, 15 K   | <sup>2</sup> B <sub>2</sub> ← <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | ≈ 500                 | 488.0, 514.5 (Ar) | 136.5 ± 0.5  | – 6.0 ± 0.5                  | $x_{22} = -0.6 \pm 0.3$ , $x_{13} = -29 \pm 3$ , $x_{33} = -25 \pm 3$ cm <sup>-1</sup>   | [88]     |
|                               |   |   |                       |                   | (Kr) 1329 ± 0.5  | – 7.5 ± 0.5                  | $x_{22} = -0.7 \pm 0.3$ , $x_{13} = -31 \pm 3$ , $x_{33} = -10 \pm 1$ , $x_{33} = -25 \pm 2$ cm <sup>-1</sup>  |          |
|                               |   |   |                       |                   | (Xe) 1321.9 ± 0.5  | – 6.1 ± 0.5                  | $x_{22} = -0.8 \pm 0.1$ , $x_{13} = -31 \pm 3$ , $x_{33} = -12 \pm 1$ , $x_{33} = -30 \pm 3$ cm <sup>-1</sup>  |          |
| O <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | γ-bestrahltes NaClO <sub>3</sub> , 11 K                               | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> ← <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | ≈ 440                 | 457.9             | 1031.6 A   | – 4.4                        | $\Delta Q_1 = 0.63$ Å amu <sup>1/2</sup> , $\Gamma = 514$ cm <sup>-1</sup>   | [89]     |
|                               | γ-bestrahltes Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |   |                       | 457.9             | 1034.5 B   | – 3.25                       | [a, d]. A, B: nicht-äquivalente Positionen der O <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen  | [90]     |
|                               | γ-bestrahltes AgClO <sub>3</sub>                                      |   |                       | 514.5             | 1050 A   | – 11.2                       |  | [91]     |
|                               | γ-bestrahltes Cd(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 15–300 K           |   |                       | 457.9             | 1060 B   | – 12.6                       |  | [92]     |
|                               |   |   |                       |                   | 1009 A   | – 5.4                        |  |          |
|                               |   |   |                       |                   | 1023 B   | – 8.4                        |  |          |
|                               |   |   |                       |                   | 1022   | – 3                          |  |          |
| Pb <sub>3</sub>               | Xe-Matrix, 12 K   |   | 455                   | 488.0             | 117  | – 0.2                        | D <sub>3h</sub> -Geometrie, $\nu_2(e') = 96$ cm <sup>-1</sup> [e]  | [68, 69] |
| S <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | DMF-Lsg. HMPA-Lsg. [f]  | <sup>2</sup> A <sub>2</sub> ← <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | 600                   | 647.1             | 537.5  | – 1.3                        |  | [71]     |
|                               |   |   |                       |                   | 536.1  | – 1.3                        |  |          |
| Sb <sub>3</sub>               | Ar-Matrix, 13 K   |   |                       | 476.5             | ≈ 218  | ≈ 0.3                        |  | [93]     |
| Se <sub>3</sub>               | Ar-Matrix, 12–15 K  |   |                       | 676.4             | 247  | – 0.5                        | Geometrie annähernd D <sub>3h</sub> , $\nu_2 = 145$ cm <sup>-1</sup> , $\nu_3 = 151$ cm <sup>-1</sup> ; elektronischer Raman-Übergang bei 395 cm <sup>-1</sup> | [67]     |
| <sup>80</sup> Se <sub>3</sub> | Ar-, N <sub>2</sub> -Matrix, 15 K                                     |   |                       | 514.5             | 312.15 ± 0.2   | – 0.53 ± 0.02                |  | [94]     |
| Te <sub>3</sub>               | N <sub>2</sub> -Matrix, 15 K  |   |                       | 647.1             | ( <sup>126</sup> Te <sub>3</sub> ) 206.33 ± 0.15<br>( <sup>130</sup> Te <sub>3</sub> ) 203.1 ± 0.1 | 0.24 ± 0.03<br>0.22 ± 0.05   | C <sub>2v</sub> -Geometrie, $\theta = 120 \pm 10^\circ$ (aus Berechnungen). Mehrfachbindung abgeleitet aus $f_r + f_{rr} = 2.1 \pm 0.1$ mdyn Å <sup>-1</sup>   | [95]     |

[a] Aus Berechnungen der Anregungsprofile. [b] Irreguläre Oberschwingungsprogression verhindert die Berechnung. [c] Aus der Isotopenfeinstruktur berechnet. [d] Aus Berechnungen des Absorptionsspektrums. [e] Geschätzt aufgrund von Oberschwingungen bei 192 cm<sup>-1</sup>. [f] HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Tabelle 4. Resonanz-Raman-Daten vieratomiger Spezies.

| Spezies                         | Bedingungen  | Banden-<br>zuordnung  | $\lambda_{\max}$ [nm] | $\lambda_0$ [nm] | $\omega_1$ [cm <sup>-1</sup> ] | $x_{11}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkungen   | Lit.     |
|---------------------------------|--|---|-----------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|---|----------|
| Bi <sub>4</sub>                 | Ar-, Kr-Matrix, 8–10 K   |   | 670                   | 676.4            | 152.5                          | – 0.3                        |   | [60, 61] |
| NH <sub>3</sub>                 | 45 Torr, 295 K   | <sup>1</sup> A <sub>2</sub> ' ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 192                   | 212.8            | [a]                            | [a]                          | Molekülgeometrie wechselt nach D <sub>3h</sub> im angeregten Zustand, belegt durch RR-Aktivität von $\nu_2$                   | [96]     |
| S <sub>4</sub> <sup>2+</sup>    | Lsg. in 65% Oleum  | <sup>1</sup> E <sub>u</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>  | 330                   | 350.7            | 584.7 ± 0.5                    | – 0.35 ± 0.05                | $x_{12} = -0.5 \pm 1$ cm <sup>-1</sup>  | [97]     |
| Se <sub>4</sub> <sup>2+</sup>   | Lsg. in 25% Oleum  | <sup>1</sup> E <sub>u</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>  | 410                   | 406.7            | 321.8 ± 0.5                    | – 0.55 ± 0.05                | $x_{12} = -1.3 \pm 1.0$ cm <sup>-1</sup>  | [97]     |
| Te <sub>4</sub> <sup>2+</sup>   | Lsg. in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                   | <sup>1</sup> E <sub>u</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>  | 510                   | 514.5            | 219.5 ± 0.5                    | – 0.30 ± 0.05                |   | [97]     |
|                                 | [Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> <sup>3-</sup> Salz, fest, 80 K |   |                       |                  | 214.1 ± 0.5                    | – 0.16 ± 0.05                | $x_{12} = -0.8 \pm 0.5$ cm <sup>-1</sup>  |          |
| [S <sub>3</sub> N] <sup>-</sup> | [Ph <sub>3</sub> P=N=PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> -Salz, 295 K              | <sup>1</sup> A' ← <sup>1</sup> A'                           | 468                   | 488.0            |                                |                              | Progressionen in allen drei Streckgrundschwingungen zeigen, daß der Elektronenübergang über alle vier Atome delokalisiert ist | [92]     |

[a] Irreguläre Oberschwingungsprogressionen verhindern die Berechnung.

mit einer intensiven  $\nu_1 \nu_1$ -Progression und schwächeren untergeordneten ( $\nu_1 \nu_1 + \nu_2$ )- und ( $\nu_1 \nu_1 + \nu_3$ )-Progressionen, wobei letztere auf JT-Effekte im angeregten Zustand unter Einbeziehung von  $Q_2(b_{1g})$  und  $Q_3(b_{2g})$  hindeuten. Bei  $\text{Se}_4^{2+}$  und  $\text{Te}_4^{2+}$  wird  $\nu_3$  jedoch von  $\nu_1$  überlagert, wie  $\rho(\pi/2) = 0.33$  zeigt. Für eine Anregung in Resonanz mit einem  $E_u$ -Zustand (x,y-Polarisation) muß gelten:  $\rho(\pi/2) = 1/8$  für  $\nu_1$  und  $\rho(\pi/2) = 3/4$  für  $\nu_3$ ; der für die überlappenden Banden gemessene  $\rho$ -Wert resultiert aus dem Intensitätsverhältnis  $I(\nu_1)/I(\nu_3)$  von 1.3. Nach einer Analyse der Schwingungsdaten fallen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  deshalb zusammen, weil die Kraftkonstante für die Wechselwirkung der beiden benachbarten Bindungen ( $f_{rr}$ ) nahezu null ist.

### 4.3. Tetraedrische Spezies

RR-Untersuchungen tetraedrischer Spezies (siehe Tabelle 5) konzentrieren sich auf Übergangsmetalloxo- und -thio-Anionen sowie auf Hauptgruppen- und Übergangsmetalltetrahalogenide. In allen Fällen fand die Anregung im Bereich der Charge-Transfer-Absorptionsbanden niedrigster Energie im sichtbaren oder nahen UV-Bereich statt. Beim resonanzangeregten Elektronenübergang wird ein Elektron vom  $t_1$ -Orbital der Liganden in das antibindende Metall-Ligand-Orbital  $e$  befördert (Abb. 13). Ein solcher Elektronenübergang hat eine deutliche Verlängerung der Bindungen zur Folge; daher werden die RR-Spektren durch intensive Oberschwingungsprogressionen in der  $\nu_1(a_1)$ -Mode gekennzeichnet. Zusätzlich werden Unterprogressionen, die einfachen Quanten einer oder mehrerer nicht vollsymmetrischer Moden  $\nu_2(e)$ ,  $\nu_3(t_2)$  und  $\nu_4(t_2)$  zuzurechnen sind, d. h. Progressionen des Typs  $\nu_1 \nu_1 + \nu_2$  etc., beobachtet. Sie werden der JT-Kopplung innerhalb des dreifach entarteten angeregten Zustands zugeschrieben, wobei alle drei nicht vollsymmetrischen Moden JT-aktiv sind.

In Fällen, in denen die Absorptionsspektren und die Anregungsprofile eine Schwingungsfeinstruktur aufweisen,

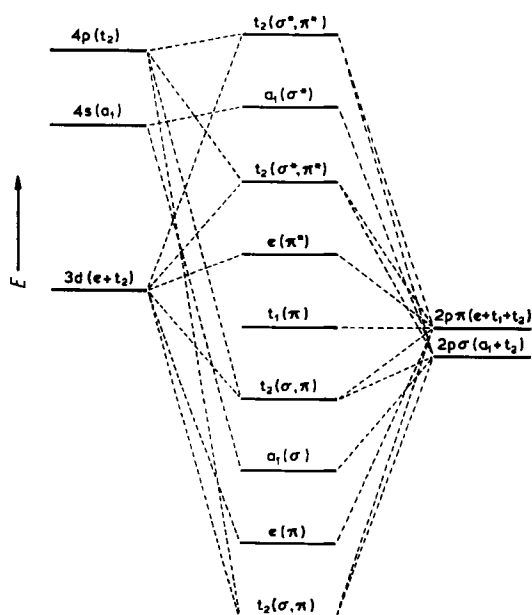


Abb. 13. Schematisches MO-Diagramm für tetraedrische Übergangsmetall-Komplexe.

wurden Anstrengungen unternommen, die Änderungen der Bindungslängen bei der Anregung zu berechnen, indem man die experimentellen Daten an Gleichung (21) anzupassen versuchte. Diese Abstandsänderungen, die zwischen  $0.029 \text{ \AA}$  für  $[\text{WS}_4]^{2-}$  und  $0.046 \text{ \AA}$  für  $[\text{MnO}_4]^-$  liegen, sind zusammen mit den anderen Parametern in Tabelle 5 aufgelistet. Alle Bindungslängenänderungen bei tetraedrischen Molekülen waren jedoch aufgrund eines Fehlers in der Beziehung zwischen  $\Delta r$  und  $\Delta Q$  falsch berechnet worden: Die Literaturwerte [24, 99, 102, 112, 115] sind um den Faktor zwei größer als die in der vorliegenden Übersicht angegebenen korrekten Werte. Das Absorptionsspektrum sowie die experimentellen und berechneten Anregungsprofile für  $[\text{MnO}_4]^- : \text{KClO}_4$  sind in Abbildung 14 wiedergegeben. Verglichen mit den Änderungen der Bindungslänge bei zweiatomigen Spezies (z. B.  $0.30 \text{ \AA}$  bei  $\text{S}_2^-$ ) sind diese Werte klein. Ursache ist die sehr viel kleinere Änderung der Bindungsordnung während der Anregung: 2.25 nach 2.125, verglichen mit der für  $\text{S}_2^-$  von 1.5 nach 0.5.

Das Elektronenspektrum von  $[\text{WS}_4]^{2-}$  zeigt im Bereich von 400 bis 450 nm eine starke Bande bei 400 nm und eine schwache Schulter bei ca. 430 nm. Die starke Bande wird

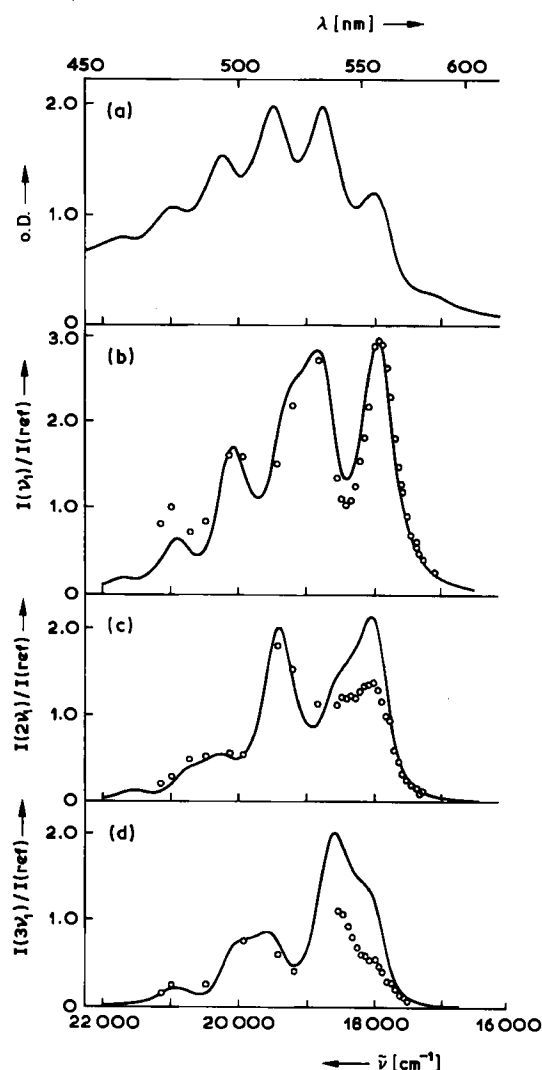


Abb. 14. (a) Absorptionsspektrum von  $[\text{MnO}_4]^- : \text{KClO}_4$  als  $\text{KClO}_4$ -Preßling bei Raumtemperatur. O.D. = optische Dichte. (b)-(d) Experimentelle Anregungsprofile (c) für die Banden  $\nu_1$ ,  $2\nu_1$  bzw.  $3\nu_1$  von  $[\text{MnO}_4]^-$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten Profile für  $f = 300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 0$  und  $\Delta r = 0.46 \text{ \AA}$  (nach [24]).

Tabelle 5. Resonanz-Raman-Daten tetraedrischer Spezies XY<sub>4</sub>. EP = Anregungsprofil.

| Spezies                            | Bedingungen  | Banden-<br>zuordnung                                      | $\lambda_{\max}$ [nm] | $\lambda_0$ [nm] | $\omega_1$ [cm <sup>-1</sup> ] | $x_{11}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkungen  | Lit.           |
|------------------------------------|--|---|-----------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|--|----------------|
| [CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | Ag <sup>+</sup> -Salz,<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Preßling, 15 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> |                       | 647.1            |                                |                              | EP rotverschoben vom Absorptionsmaximum; keine Oberschwingungsprogression  | [98]           |
|                                    | wäBr. Lsg., 295 K  |   |                       | 360–410          |                                |                              | Messung von $\nu_1$ -EP; Berechnungen liefern $\Gamma = 730$ cm <sup>-1</sup> , $\Delta r = 0.039$ Å, $\bar{\nu}_{00} = 24987$ cm <sup>-1</sup>                                  | [99]           |
| [FeBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz,<br>KBr-Preßling, 80 K  | <sup>6</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>6</sup> A <sub>1</sub> | 472                   | 476.5            | 203.8 ± 0.2                    | -0.35 ± 0.05                 | $x_{13} \approx 1$ cm <sup>-1</sup>  | [52, 56, 100]  |
| [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | [Et <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz,<br>MeNO <sub>2</sub> -Lsg., 295 K  | <sup>6</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>6</sup> A <sub>1</sub> | 365                   | 363.8            | 335.2 ± 0.2                    | -0.54 ± 0.07                 |  | [52]           |
| GeI <sub>4</sub>                   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 360.4                 | 363.8            | 158.9 ± 0.1                    | -0.09 ± 0.02                 |  | [101]          |
| [MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>   | [MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> : KClO <sub>4</sub> ,<br>KBr-Preßling, 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 545                   | 514.5            | 848.6 ± 0.3                    | -0.88 ± 0.07                 | $x_{13} \approx -2.3$ cm <sup>-1</sup> ; $\Gamma = 300$ cm <sup>-1</sup> [a], $\Delta r = 0.046 \pm 0.003$ Å [a]   | [24, 102, 103] |
|                                    |  |   |                       | 514.5            | 837.9 ± 0.4                    | -1.3 ± 0.2                   | $x_{13} \approx -2.6$ cm <sup>-1</sup> ; $\Gamma = 240$ cm <sup>-1</sup> [a], $\Delta r = 0.045$ Å [a]   | [24, 103]      |
|                                    | [Ph <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> -Salz,<br>KBr-Preßling, 295 K<br><sup>18</sup> O-angereichertes<br>KMnO <sub>4</sub> , RbBr-<br>Preßling, 295 K | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 514.5                 | 846.8 ± 0.1      | -1.22 ± 0.09                   |                              | [Mn <sup>16</sup> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  | [104,          |
|                                    |  |   |                       | 829.4 ± 0.1      | -1.24 ± 0.09                   |                              | [Mn <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>18</sup> O] <sup>-</sup>   | 105]           |
|                                    |  |   |                       | 817.8 ± 0.1      | -1.18 ± 0.09                   |                              | [Mn <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>   |                |
|                                    |  |   |                       | 807.7 ± 0.1      | -1.11 ± 0.09                   |                              | [Mn <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>  |                |
|                                    |  |   |                       | 798.4 ± 0.1      | -0.99 ± 0.06                   |                              | [Mn <sup>18</sup> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>  |                |
|                                    | [Ph <sub>4</sub> As] <sup>+</sup> -Salz, 295 K   | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 514.5                 | 837.1 ± 0.5      | -1.19 ± 0.1                    |                              |  | [106]          |
|                                    | [Ph <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> -Salz, 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 514.5                 | 836.4 ± 0.5      | -1.04 ± 0.1                    |                              |  | [106]          |
|                                    | [Et <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, KBr-<br>Preßling, 80 K   | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 514.5                 | 838.9            | -1.7                           |                              |  | [107]          |
|                                    | Ag <sup>+</sup> -Salz, 295 K   | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 514.5                 | 797.0 ± 0.3      | +1.4 ± 0.3                     |                              | positiver $x_{11}$ -Wert wird polarisierendem Effekt von Ag <sup>+</sup> zugeschrieben   | [108]          |
| [MnO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>  | [MnO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> : CsI, 80 K  | <sup>2</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>2</sup> E              | 580                   | 514.5            | 806.3 ± 0.4                    | -1.7 ± 0.1                   |  | [109]          |
|                                    |  |   |                       | 514.5            | 818.3                          | -2.3                         |  | [104]          |
|                                    |  |   |                       | 514.5            | 828.0                          | -3.3                         |  | [104]          |
|                                    |  |   |                       | 568.2            | 817.7 ± 0.5                    | -1.7 ± 0.2                   | $x_{13} = -2.0 \pm 0.5$ cm <sup>-1</sup> ; $\Gamma = 250 \pm 10$ cm <sup>-1</sup> [a], $\Delta r = 0.035 \pm 0.001$ Å [a], $\bar{\nu}_{00} = 15900$ cm <sup>-1</sup> [a]         | [110]          |
| [MoS <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | wäBr. Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 472                   | 488.0            | 454                            | 0 ± 0.5                      |  | [111]          |
|                                    | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, KBr-<br>Preßling, 80 K   | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> |                       | 476.5            | 452.0 ± 0.3                    | -0.47 ± 0.05                 | $x_{13} = -2.5 \pm 1.0$ cm <sup>-1</sup> ; $\Gamma = 265 \pm 10$ cm <sup>-1</sup> [a], $\Delta r = 0.035 \pm 0.003$ Å [a], $\bar{\nu}_{00} = 20233$ cm <sup>-1</sup> [a]         | [112]          |
| [MoSe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | wäBr. Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 563                   | 568.2            | 265                            | 0 ± 0.5                      |  | [111]          |
| [PS <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>   | Cu <sup>+</sup> -Salz, 80 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 480                   | 476.5            | 393.3 ± 0.2                    | -0.46 ± 0.03                 |  | [113]          |
| SnI <sub>4</sub>                   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 364.5                 | 363.8            | 151.2 ± 0.2                    | -0.02 ± 0.02                 |  | [101]          |
| TiBr <sub>4</sub>                  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 348.7                 | 363.8            | 232.8 ± 0.1                    | -0.07 ± 0.01                 | $x_{12} = -0.8$ , $x_{13} = -2.7$ , $x_{14} \approx 0.7$ cm <sup>-1</sup>  | [114]          |
| [WS <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>   | [NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> -Salz, 80 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 395                   | 406.7            | 490.5 ± 0.5                    | -1.1 ± 0.1                   |  | [115]          |
|                                    | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 80 K   | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> |                       |                  | 478.4 ± 0.5                    | -0.44 ± 0.05                 | $\Gamma = 100 \pm 10$ cm <sup>-1</sup> [a], $\gamma = 150 \pm 20$ cm <sup>-1</sup> [a], $\Delta r = 0.029 \pm 0.001$ Å [a], $\bar{\nu}_{00} = 24650 \pm 10$ cm <sup>-1</sup> [a] |                |
| [WSe <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>  | wäBr. Lsg., 295 K  | <sup>1</sup> T <sub>2</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1</sub> |                       | 488.0            | 279.5                          | 0 ± 0.5                      |  | [111]          |

[a] Aus Berechnungen der Anregungsprofile.

dem erlaubten Übergang <sup>1</sup>T<sub>2</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> zugeordnet, der dem Elektronenübergang e ← t<sub>1</sub> entspricht. Aus der angeregten Konfiguration (t<sub>1</sub>)<sup>5</sup>(e)<sup>1</sup> resultieren jedoch noch die drei anderen Terme <sup>1</sup>T<sub>1</sub>, <sup>3</sup>T<sub>1</sub> und <sup>3</sup>T<sub>2</sub>. Die Schulter bei 430 nm wird dem Übergang <sup>1</sup>T<sub>1</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> zugeschrieben. Die beiden anderen Zuordnungen kommen nicht in Betracht, da der Übergang <sup>3</sup>T<sub>2</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> geringere Energie haben sollte als

<sup>1</sup>T<sub>1</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> [159] und der Übergang <sup>3</sup>T<sub>1</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> sowohl spin- als auch orbital-verboten ist. Die im Bereich der Banden <sup>1</sup>T<sub>2</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> und <sup>1</sup>T<sub>1</sub> ← <sup>1</sup>A<sub>1</sub> gemessenen Anregungsprofile zeigen Minima im Gebiet der letzten Bande (Abb. 15). Dieses Verhalten kann mit Wechselwirkungen zwischen den Beiträgen von <sup>1</sup>T<sub>2</sub> und <sup>1</sup>T<sub>1</sub> an der Übergangspolarisierbarkeit erklärt werden. Unter der Annahme, daß  $\Delta r$  für beide Zu-

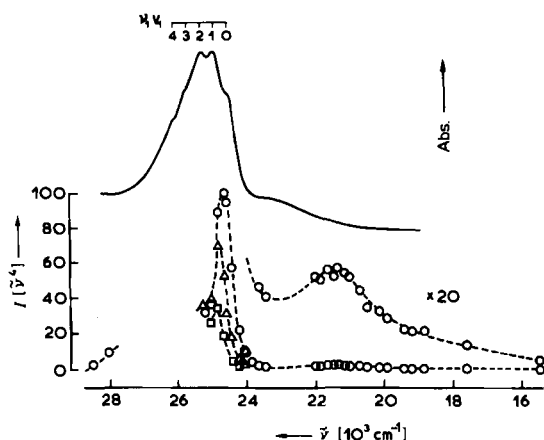


Abb. 15. Absorptionsspektrum von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WS}_4]$  bei 14 K (durchgezogene Linie) sowie Anregungsprofile für  $\nu_1$  (o),  $2\nu_1$  ( $\Delta$ ) und  $3\nu_1$  ( $\square$ ) bei 80 K (nach [115]).

stände gleich ist, wurden Anregungsprofile der Banden  $\nu_1$ ,  $2\nu_1$  und  $3\nu_1$  berechnet (Abb. 16). Diese Annahme scheint vernünftig, da beide Terme von der gleichen Anregungskonfiguration abstammen. Das Auftreten und die analoge Zuordnung ähnlicher Banden in den Absorptionsspektren von  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  [116] und  $[\text{MnO}_4]^-$  [117] stützen die Zuordnung  ${}^1\text{T}_1 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ . Leider erscheinen diese Banden in weniger gut zugänglichen Bereichen (385 bzw. 850 nm); RR-spektroskopische Untersuchungen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

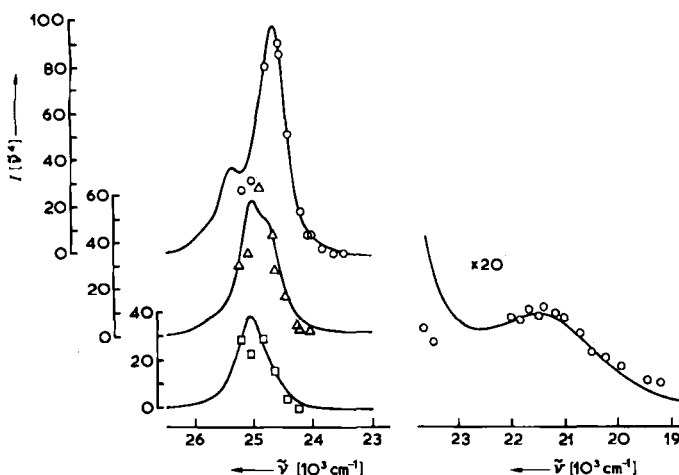


Abb. 16. Berechnete (durchgezogene Linien) und experimentelle Anregungsprofile der Banden  $\nu_1$  (o),  $2\nu_1$  ( $\Delta$ ) und  $3\nu_1$  ( $\square$ ) von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{WS}_4]$  bei 80 K (nach [115]).

Es sei darauf hingewiesen, daß für die  $\nu_1$ -Bande von  $[\text{FeBr}_4]^-$  für  $\rho(\pi/2)$  ein Wert von 0.15 erhalten wurde – erwarten würde man zunächst einen Wert von null. Dieser von null verschiedene Wert resultiert aus einem antisymmetrischen Beitrag zum Übergangspolarisierbarkeitstensor<sup>[56, 100]</sup>, der seinen Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung des  ${}^6\text{A}_1$ -Grundzustands mit mehreren angeregten Zuständen gleicher Spinmultiplizität hat. Die Größe dieses antisymmetrischen Tensorbeitrags wird vermutlich bestimmt von der Spin-Bahn-Kopplungskonstante sowohl der Metall- als auch der Ligandatome sowie reziprok durch den

Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen, an die er gekoppelt ist. Auf dieser Basis sollte man erwarten, daß die Werte für  $\rho(\pi/2)$  von  $\nu_1$  der Ionen  $[\text{FeX}_4]^-$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  vom Chlorid zum Iodid hin zunehmen. Diese Hypothese wird teilweise dadurch gestützt, daß für die  $\nu_1$ -Bande von  $[\text{FeCl}_4]^-$  ein  $\rho(\pi/2)$ -Wert von null beobachtet wird. Die schnelle Zersetzung von  $[\text{FeI}_4]^-$  in Lösung verhinderte eine Untersuchung dieser Spezies.

#### 4.4. Quadratisch-planare Spezies

In den letzten Jahren wurden keine neuen RR-Untersuchungen an quadratisch-planaren Spezies des Typs  $\text{MX}_4$  veröffentlicht. Für Beispiele wird daher auf frühere Übersichten verwiesen<sup>[1, 23]</sup>. Es gibt jedoch RR-spektroskopische Untersuchungen an Bis(dithio)-Komplexen von  $\text{Ni}^{II}$  [118–123] und  $\text{Cu}^{II}$  [120, 121], die für die Zuordnung der Elektronenbanden innerhalb dieser Verbindungsklasse nützlich waren. Die Kupferkomplexe interessieren als Modellverbindungen für das Studium von  $\text{Cu}^{II}$ -S-Wechselwirkungen in blauen Kupferproteinen. Bei allen untersuchten Systemen wurden die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich einem Charge-Transfer-Übergang zwischen Metall und Ligand (MLCT) zugeordnet, da eine Anregung im Bereich dieser Banden zu intensiven RR-Spektren führte, die von mehreren vollsymmetrischen Moden bestimmt werden. Da die meisten dieser Spektren keine Banden aufweisen, die entweder Oberschwingungen oder nicht vollsymmetrischen Moden zuzuordnen sind, kann man davon ausgehen, daß geometrische Veränderungen in diesen angeregten Zuständen auf geringfügige Änderungen einiger Bindungslängen und -winkel beschränkt sind. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die „rote Form“ von Bis(thiooxalato)nickel(II)<sup>[123]</sup>, für die folgende Progressionen beobachtet werden:  $\nu_1 \nu_1$  (bis  $\nu_1 = 6$ ) und  $\nu_1 \nu_1 + \nu_2$  (bis  $\nu_1 = 4$ ), wobei  $\nu_1$  eine Kombination von CC- und CS-, und  $\nu_2$  eine Kombination von CO- und CC-Streckkoordinaten sind. Hier verändert der  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Ni}$ -Ring während der Anregung deutlich seine Größe.

#### 4.5. Fünffach koordinierte Spezies

Die einzigen in neuerer Zeit untersuchten fünffach koordinierten Spezies sind die Tetrahalogenooxotechnetat(v)-Ionen  $[\text{TcOX}_4]^-$  mit  $\text{X} = \text{Br}$  [124] oder  $\text{I}$  [125]. Für das Bromid wurde eine Progression bis  $4\nu_4$  beobachtet, wobei  $\nu_4$  die Mode  $\nu(\text{TeBr}_4)$  (Klasse  $b_1$ ) ist. Dieser Befund ist ein deutlicher Hinweis auf einen starken JT-Effekt im angeregten Zustand unter Beteiligung von  $Q_4$ . Darüber hinaus treten schwache Banden auf, die  $2\nu_1$  und  $2\nu_1 \pm \nu_4$  zugeordnet wurden;  $\nu_1$  ist die Mode  $\nu(\text{TcO})$ . Das RR-Spektrum des Iodids zeigt eine  $\nu_1 \nu_1$ -Progression bis  $5\nu_1$  ( $\omega_1 = 1005.3 \pm 0.2$ ,  $x_{11} = -4.7 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) und mehrere schwache Progressionen des Typs  $\nu_1 \nu_1 + \nu_i$  ( $\nu_i = \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6$  sowie eine nichtidentifizierte Gittermode). Schwache erste Oberschwingungen von  $\nu_2$  ( $a_1$ ),  $\nu_3$  ( $a_1$ ),  $\nu_4$  ( $b_1$ ) und  $\nu_8$  ( $e$ ) werden ebenfalls beobachtet; es kann angenommen werden, daß die JT-Effekte im angeregten Zustand beim Iodid schwächer als beim Bromid sind.

4.6. Oktaedrische Spezies

Die RR-Spektren von Hexahalogenometallat-Ionen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Es handelt sich um Derivate der d<sup>3</sup>-, d<sup>4</sup>- und d<sup>5</sup>-Übergangsmetalle sowie die d<sup>10</sup>s<sup>2</sup>-Komplexe [TeX<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> mit X = Br oder I. Die d<sup>4</sup>- und d<sup>5</sup>-low-spin-Spezies sind von besonderem Interesse, da ihre Grundterme <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> und <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in vier bzw. zwei Zustände aufgespalten sind (Abb. 17). Diese Zustände liegen alle innerhalb eines Bereichs von ca. 5000 cm<sup>-1</sup>; in jedem Fall wurden Raman-Banden beobachtet, die Übergängen vom Grundzustand in diese Zustände zugeordnet werden können. Kürzlich berichteten wir über die Schwingungs-RR-Spektren und die

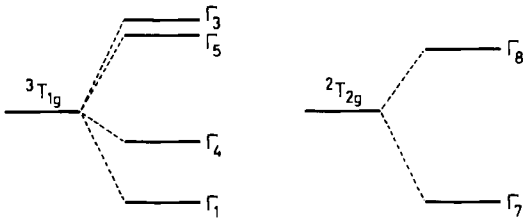


Abb. 17. Qualitatives Energiezustandsdiagramm für die Spin-Bahn-Aufspaltung der <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>- und <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>-Grundterme.

elektronischen RR-Spektren der Ionen [RuCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und [RuBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Die RR-Spektren und Anregungsprofile des Chlorids sind in Abbildung 18 wiedergegeben. Die elektro-

Tabelle 6. Resonanz-Raman-Daten von Hexahalogenometallat-Ionen. ER-Banden = elektronische Raman-Banden. MROA-Experiment = „Magnetic Raman optical activity“-Experiment.

| Spezies   | Bedingungen  | Banden-zuordnung   | $\lambda_{\text{max}}$ [nm]  | $\lambda_0$ [nm] | $\omega_1$ [cm <sup>-1</sup> ] | $x_{11}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkungen   | Lit.                 |
|---|--|--|------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|---|----------------------|
| [IrBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | K <sup>+</sup> -Salz, wäßr. Lsg.   | U <sub>g</sub> ( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) ← E <sub>g</sub> '( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) | 604                          | 510–680          |                                |                              | [a]   | [50]                 |
|   | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, KBr-Preßling, 80 und 15 K                        |  |                              | 600              | 210.3                          | 0 ± 0.5                      | ER-Bande $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_7$ ( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) mit Ursprung bei 4990 cm <sup>-1</sup> , Progressionen in $\nu_1$ und $\nu_5$  | [126, 127]           |
|   | K <sup>+</sup> -Salz, wäßr. Lsg.   |  |                              | 514.5, 577.5     |                                |                              | MROA-Experiment; negativer g-Wert für Grundzustand  | [128]                |
| [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 15, 80 K   | U <sub>g</sub> ( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) ← E <sub>g</sub> '( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) | 495                          | 488.0            | 341.4                          | 0 ± 0.3                      | ER-Bande $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_7$ ( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) mit Ursprung bei 5500 cm <sup>-1</sup> , Progressionen in $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_5$  | [126, 127, 129, 130] |
|   | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, MeCN-Lsg., K <sup>+</sup> -Salz, HCl-Lsg., 295 K |  |                              |                  |                                |                              | MROA-Experimente belegen negativen g-Wert für E <sub>g</sub> '( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) und positiven für U <sub>g</sub> '( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) [a]   | [50, 131, 132]       |
| [OsBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 80 K   | 2T <sub>1u</sub> ← A <sub>1g</sub>   | 450                          | 457.9            | 211.4                          | 0 ± 0.4                      | $x_{12} = -2 \pm 1$ , $x_{15} = -0.5 \pm 1$ cm <sup>-1</sup> ; ER-Banden bei 2810, 4850, 5000 cm <sup>-1</sup> den Übergängen $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_1$ , $\Gamma_5 \leftarrow \Gamma_1$ , $\Gamma_3 \leftarrow \Gamma_1$ zugeordnet | [126, 133, 134]      |
|   | K <sup>+</sup> -Salz, HBr-Lsg., 295 K  |  |                              | 488.0            |                                |                              | Zuordnung durch $\rho$ -Messungen bestätigt, positiver g-Faktor für $\Gamma_4$ ( <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> )   | [132, 134]           |
| [OsCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>               | [Et <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 80 K   | <sup>4</sup> T <sub>2u</sub> ← <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>  | 500                          | 488.0            | 376.6 ± 0.6                    | -0.8 ± 0.2                   | Bandenursprung bei 5800 cm <sup>-1</sup> dem Übergang $\Gamma_8$ ( <sup>2</sup> T <sub>2g</sub> ) ← $\Gamma_8$ ( <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> ) zugeordnet. $\rho(\pi/2) = 0.2$   | [135]                |
| [OsCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | K <sup>+</sup> -Salz, HCl-Lsg., 295 K  | T <sub>1u</sub> ← A <sub>1g</sub>  | 324, 375                     | 325, 454.5       |                                |                              | ER-Banden bei 2780, 5060, 5190 cm <sup>-1</sup> den Übergängen $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_1$ , $\Gamma_5 \leftarrow \Gamma_1$ , $\Gamma_3 \leftarrow \Gamma_1$ zugeordnet (aufgrund von $\rho$ -Messungen)                               | [50, 134]            |
|   | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 80 K   |  |                              | 514.5            |                                |                              | Bandenursprung bei 2800, 4880, 5090 cm <sup>-1</sup>  | [127]                |
| [OsI <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>               | K <sup>+</sup> -Salz, HClO <sub>4</sub> -Lsg., 295 K                                     | T <sub>1u</sub> ← A <sub>1g</sub>  | 387, 556, 565, 576           | 514.5            |                                |                              | ER-Banden bei 2640, 4600 cm <sup>-1</sup> den Übergängen $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_1$ , $\Gamma_{3,5} \leftarrow \Gamma_1$ zugeordnet (aufgrund von $\rho$ -Messungen)  | [134]                |
|   | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, 80 K   |  |                              | 647.1            | 156.9 ± 1                      | -0.8 ± 0.5                   | Bandenursprung bei 2580 ( $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_1$ ), 4440 ( $\Gamma_3 \leftarrow \Gamma_1$ ), 4710 cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_5 \leftarrow \Gamma_1$ )   | [127]                |
| [RuBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, KBr-Preßling, 80 K                               | T <sub>1u</sub> ← A <sub>1g</sub> (t <sub>2u</sub> ( $\pi$ ) → t <sub>2g</sub> )                   | 580                          | 568.2            | 200.8                          | -0.15                        | Bandenursprung bei 752 ( $\Gamma_4 \leftarrow \Gamma_1$ ), 1850 cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_{3,5} \leftarrow \Gamma_1$ )   | [136]                |
| [RuCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>              | [Ph <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> -Salz, KCl-Preßling, 80 K                               | T <sub>1u</sub> ← A <sub>1g</sub> (t <sub>1u</sub> ( $\pi, \sigma$ ) → t <sub>2g</sub> )           | 520                          | 501.7            | 326.5                          | -0.11                        | Bandenursprung bei 1529 cm <sup>-1</sup> ( $\Gamma_{3,5} \leftarrow \Gamma_1$ ). Auf diesem Ursprung basierende Progression in $\nu_1$ $\nu_1$ für $\lambda_0 = 457.9$ nm beobachtet  | [136]                |
| [TeX <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup><br>X = Br, Cl | [Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> -Salz, MeCN-Lsg., 295 K                                 | <sup>1,3</sup> T <sub>1u</sub> ← <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>                                      | (Br) 320–470<br>(Cl) 260–405 | 356.4<br>337.5   |                                |                              | $\rho(\pi/2) = 0.18 \pm 0.02$ für 2 $\nu_2$ , [TeBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , in guter Übereinstimmung mit theoretischer Vorhersage (3/14)   | [137]                |

[a] Anomaler Depolarisationsgrad für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_5$  aufgrund antisymmetrischer Tensorbeiträge, die aus der Entartung des Grundzustands resultieren.

nischen Raman-Banden und die Schwingungs-Raman-Banden zeigen aus bisher noch ungeklärten Gründen maximale Intensität für eine Resonanz mit verschiedenen angeregten Zuständen.

Polarisierung des Übergangs geschlossen ( $A_u \leftarrow A_g$  in der Faktor-Gruppe  $C_{2h}$ ). Unter Vernachlässigung einer Änderung der Schwingungswellenzahl im angeregten Zustand wird die beste Übereinstimmung mit den Anregungsprofi-

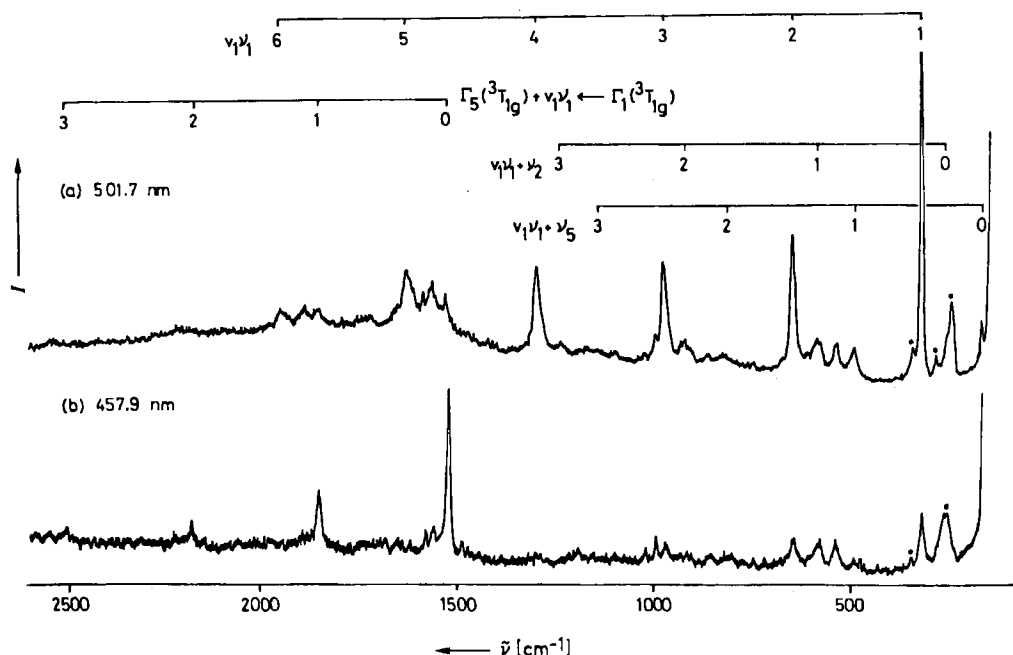


Abb. 18. Resonanz-Raman-Spektrum von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{RuCl}_6]$  (CsCl-Preßling bei 80 K); Anregung: (a) 501.7 nm- und (b) 457.9 nm-Strahlung. Die mit einem Stern versehenen Banden stammen von Verunreinigungen (nach [136]).

Die  $5d^5$ -Spezies  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  haben entartete Grundzustände des Kramers-Typs  $\Gamma_7(^2T_{2g})$ . Als Folge dieser Entartung führen alle drei Raman-aktiven Grundschwingungen ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$ ) zu anomal polarisierten Banden<sup>[50]</sup>. Einige der Hexahalogenometallate wurden mit einer relativ neuen Technik („magnetic Raman optical activity“) untersucht, die eine Vorzeichenbestimmung des g-Faktors des Grundzustands über differentiale Messungen der Circularintensität ermöglicht<sup>[131]</sup>.

#### 4.7. Spezies ohne diskrete Schwingungseinheit

In diesem Abschnitt werden RR-Untersuchungen an  $\text{ZrS}_3$ <sup>[138]</sup> und  $\text{HfS}_3$ <sup>[139]</sup> – beides Verbindungen mit zweidimensionaler Schichtstruktur – diskutiert. Wenngleich es sich streng genommen um Halbleiterspezies handelt, sollen sie doch hier besprochen werden, da ihr RR-Verhalten in vielerlei Hinsicht dem kleiner molekularer Spezies ähnelt. Bei  $\text{ZrS}_3$  beträgt der Energieunterschied zwischen den Bändern ca. 2.5 eV ( $20000 \text{ cm}^{-1}$ ); eine Anregung in diesem Bereich liefert RR-Spektren, deren Progressionen von drei Grundschwingungen (bei  $152$ ,  $285$  und  $326 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt werden. Diese werden der Schwingungsbewegung  $R'_y$ , einer vollsymmetrischen Streckschwingung der Zr–S-Bindung zwischen den Ketten bzw. der  $\nu_s(\text{ZrS}_2^-)$ -Schwingung zugeschrieben. Off-resonance-polarisierte Raman-Spektren deuten an, daß die Intensität aller drei Banden von  $\alpha_{yy}$ -Komponenten bestimmt wird. Da die Anregungsprofile dieser Banden ein Maximum nahe dem Absorptionsmaximum bei  $492 \text{ nm}$  haben, wurde auf eine y-

len bei Verwendung folgender Parameter erzielt:  $\bar{\nu}_{00} = 20325 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma = 450 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta = 0.894$  (Banden bei  $285$  und  $326 \text{ cm}^{-1}$ ) oder  $1.0$  (Bande bei  $152 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das erste Absorptionsmaximum von  $\text{HfS}_3$  liegt bei ca.  $22700 \text{ cm}^{-1}$ ; eine Anregung in diesem Bereich führt zu ähnlichen RR-Spektren und Anregungsprofilen wie bei  $\text{ZrS}_3$ . Die stärksten Banden sind die vier vollsymmetrischen Moden bei  $128$ ,  $261$ ,  $275$  und  $322 \text{ cm}^{-1}$ , bei denen, wie über off-resonance-Raman-Messungen gezeigt wurde, die  $\alpha_{yy}$ -Komponenten dominieren. Sowohl bei  $\text{ZrS}_3$  als auch bei  $\text{HfS}_3$  sollten mindestens zwei erlaubte y-polarisierte Übergänge zum RR-Streuvorgang beitragen.

### 5. Resonanz-Raman-Untersuchungen an größeren Molekülen

#### 5.1. Sechsfach koordinierte Übergangsmetallkomplexe

Es gibt mehrere RR-Untersuchungen an Tris( $\alpha$ -diimin)- und damit verwandten Komplexen von Eisen(II)<sup>[140–145]</sup>, Ruthenium(II)<sup>[146–152]</sup> und auch Osmium(II)<sup>[141, 148]</sup>. Das Interesse konzentrierte sich dabei auf  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridyl), da diese Spezies die Photolyse von Wasser katalysiert. Die RR-Untersuchungen an  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  umfaßten die Anregung im Bereich des ersten angeregten MLCT-Singulettzustands bei  $22000 \text{ cm}^{-1}$  sowie optisches Pumpen des ersten MLCT-Triplettzustands  $[\text{*Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (über den Singulettzustand), gefolgt von einer Resonanzanregung des besetzten Triplettzustands in einen höheren Triplettzustand. Der letztgenannte

Vorgang ermöglicht die Messung des RR-Spektrums des Ions im ersten angeregten Triplettzustand. Dieses Spektrum wird durch eine Anzahl neuer Schwingungsbanden charakterisiert, die um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  niedriger liegen als die des Ions im Grundzustand. Die Ähnlichkeit dieser Banden mit denen des Bipyridyl-Radikalanions führte zu dem Schluß, daß der Elektronentransfer vom Metall zu nur einem der bpy-Liganden erfolgt (anstatt zu einem alle drei umfassenden Molekülorbital); der angeregte Zustand kann somit als  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\bullet-})]^{2+}$  formuliert werden. Weitere Anhaltspunkte für dieses „lokalisierte“ Modell sind die Beobachtung zusätzlicher, im Vergleich zu denen des Grundzustands nicht verschobener Banden, die die Anwesenheit von neutralen Bipyridyl-Liganden im angeregten Zustand belegen, sowie ein ähnliches Verhalten von  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , substituierten Bis(bipyridyl)ruthenium(II)-Komplexen sowie *fac*- $[\text{XRe}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$  mit  $\text{X} = \text{Br}$  oder  $[\text{I}^{148, 152}]$ .

Tris( $\alpha$ -diimin)eisen(II)-Komplexe zeigen eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich ( $\lambda_{\text{max}} = 524\text{ nm}$  für  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ), die einem MLCT-Übergang  ${}^1\text{E} \leftarrow {}^1\text{A}_1$  zuzuschreiben ist, wie Untersuchungen der polarisierten Absorptionsbanden von Einkristallen ergaben. In allen Fällen wird eine nicht aufgelöste Schulter ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Absorptionsmaximums beobachtet, die einer Schwingungsseitenbande oder einem zweiten Elektronenübergang zugeordnet werden könnte. Von diesen Komplexen wurden innerhalb des gesamten Absorptionsbereichs RR-Spektren und Anregungsprofile gemessen, deren Ergebnisse auf der Basis eines einzelnen Übergangs interpretiert werden, der zu einer 0-0- und einer Anhäufung von 0-1-Banden führt<sup>[140]</sup>. Zu diesem Schluß gelangte man, da die am meisten verstärkten Raman-Banden im Bereich von  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurden (C–C- und C–N-Schwingungen des Liganden) und außerdem diese Moden die Schwingungsseitenbande im Absorptionsspektrum hervorriefen. Der Depolarisationsgrad der RR-Banden variiert jedoch von 0.10 bis 0.71<sup>[140]</sup>. Diese Beobachtung ist nicht in Einklang mit einer nur von einem  ${}^1\text{E} \leftarrow {}^1\text{A}_1$ -Resonanzübergang herrührenden RR-Streuung ( $\rho(\pi/2) = 1/8$  für vollsymmetrische Moden), kann aber durch Beiträge von angeregten  ${}^1\text{E}$ - und  ${}^1\text{A}_2$ -Resonanzzuständen erklärt werden. Neue absorptions- und CD-spektroskopische Befunde an  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  zeigen, daß es in diesem Spektralbereich mehrere Übergänge geben kann<sup>[153]</sup>. Wir sind dabei, das RR-Spektrum dieses Ions neu zuzuordnen.

Stufkens et al. untersuchten Carbonylimin- und -diimin-Komplexe von Cr, Mo, W, Re und Fe<sup>[154–157]</sup>. Die RR-Spektren dieser Komplexe wurden durch Anregung innerhalb der energetisch niedrigsten MLCT-Bande erhalten (d.h. zwischen 400 und 600 nm). Wie bei den oben diskutierten Diiminkomplexen zeigen die Spektren nur polarisierte Raman-Banden. Daher geht der Streumechanismus zweifelsfrei auf den A-Term zurück, und vermutlich gilt die Näherung der kleinen Verschiebung, da alle den Oberschwingungen zuzuordnenden Banden sehr schwach sind. Über Anregungsprofile und Messung des Circular dichroismus konnte gezeigt werden, daß die MLCT-Banden aus drei oder vier überlappenden Banden bestehen. Diese Banden werden einem Charge-Transfer-Übergang zugeschrieben, bei dem ein Elektron aus einem d-Orbital des Metalls in ein am Diimin-Liganden lokalisiertes  $\pi^*$ -Orbital ange-

hoben wird. Die RR-Daten sind mit dieser Zuordnung insofern in Einklang, als die Raman-Banden des Diimin-Liganden, und zwar diejenigen zwischen  $1400$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CC})$ - und  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingungen), am meisten verstärkt werden. Überraschenderweise werden die  $\nu_s(\text{cis-CO})$ -Banden ebenfalls verstärkt; dies legt nahe, daß die CO-Bindungslängen durch den Übergang in einen MLCT-Zustand beeinflusst werden. Da die  $\nu_s(\text{trans-CO})$ -Banden nicht Raman-aktiv sind, kann angenommen werden, daß der Effekt weder auf eine Oxidation des Metalls noch auf eine Änderung der  $\pi$ -Rückbindung während des Übergangs zurückzuführen ist. Stattdessen dürfte eine Wechselwirkung zwischen dem Diimin und den *cis*-Carbonyl-Liganden im angeregten Zustand die Aktivität der  $\nu_s(\text{cis-CO})$ -Banden herbeiführen. Eine derartige Wechselwirkung sollte mit kleiner werdendem Zentralatom zunehmen. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Intensität der  $\nu_s(\text{cis-CO})$ -Bande im Vergleich zu der der Bande  $\nu_s(\text{CN})$  für die Moleküle  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{diazabutadien})]$  in der Reihenfolge  $\text{M} = \text{W} < \text{Mo} < \text{Cr}$  zunimmt. Darüber hinaus sind diese Verbindungen bei Bestrahlung im Bereich der MLCT-Bande in Gegenwart eines Phosphanliganden photoreaktiv: Eine *cis*-Carbonylgruppe wird gegen das Phosphan mit einer Quantenausbeute zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-4}$  ausgetauscht. Auf experimentellem Weg wurde eine direkte Beziehung zwischen der Quantenausbeute und der Raman-Intensität der  $\nu_s(\text{cis-CO})$ -Bande festgestellt; Komplexe, die keinen Raman-Effekt für diese Schwingung zeigen, sind photochemisch stabil. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die RR-Spektroskopie bei der Interpretation der Photochemie anorganischer Moleküle wertvolle Hilfe leisten kann.

RR-Untersuchungen an  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ <sup>[158]</sup> im Bereich des Chrom-NO-Resonanzübergangs  ${}^2\text{B}_2 \leftarrow {}^1\text{B}_1$  haben gezeigt, daß  $\nu(\text{CrN})$  die Raman-Bande mit der größten Verstärkung und der längsten Progression (bis 3) ist. Nach Intensitätsberechnungen nimmt die Cr–N-Bindungslänge durch Anregung in diesen MLCT-Zustand um ca.  $0.1\text{ \AA}$  zu, und die Cr–C-Bindung wird ebenfalls (um ca.  $0.07\text{ \AA}$ ) verlängert.

## 5.2. Spezies mit Metall-Metall-Bindungen und verbrückte Komplexe

Von den vielen Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen<sup>[160]</sup> sind es die Spezies  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{Br}_8]^{4-}$  und  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{I}$ ) mit Metall-Metall-Vierfachbindung, bei denen sich die RR-Untersuchungen als besonders wertvoll erwiesen<sup>[161–166]</sup>. In allen Fällen besetzen die acht Halogenatome die Ecken eines Würfels unter Einschluß der  $\text{M}_2$ -Einheit; der MMX-Winkel beträgt ca.  $105^\circ$ . Die Molybdän- und Rheniumspezies sind isoelektronisch; die Molybdänverbindungen weisen eine einzelne mittelstarke, stark strukturierte Bande im sichtbaren Bereich auf. In jedem Fall wurde die MM-Streckschwingung als wichtigste Mode für die Progression identifiziert. Die Rheniumspezies zeigen mehrere Banden im ganzen sichtbaren und im nahen UV-Bereich (Abb. 19). Wie bei der Molybdänverbindung wurde die Bande niedrigster Energie dem Übergang  ${}^1\text{A}_{2u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$  ( $\delta^*(b_{1u}) \leftarrow \delta(b_{2g})$ ) zugeordnet. Die Anregung eines solchen Ions vom Grundzustand in

den Zustand  $^1A_{2u}$  hat einen Rückgang der MM-Bindungsordnung von vier auf drei und eine Verlängerung der Bindung zur Folge (daher die beobachtete Progression in  $\nu(\text{MM})$ ).

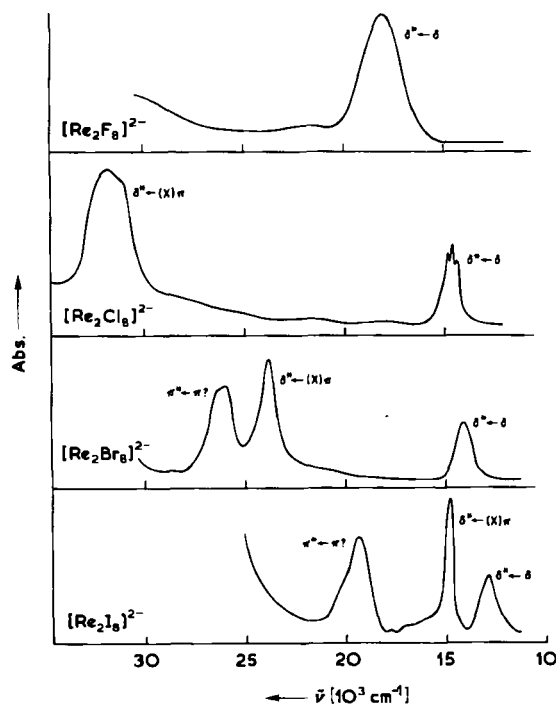


Abb. 19. Absorptionsspektren der Komplexe  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{X}_8]$  bei ca. 14 K im Bereich ihrer  $\delta^* \leftarrow \delta$ -,  $\delta^* \leftarrow \pi(\text{X})$ - und  $\pi^* \leftarrow \pi(?)$ -Übergänge ( $\text{CsBF}_4$ -,  $\text{KCl}$ -,  $\text{KBr}$ - und  $\text{CsI}$ -Preßlinge für  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  bzw.  $\text{I}$ ) (nach [167]).

Bestrahlung im Bereich der Bande  $\delta^* \leftarrow \delta$  führt zu RR-Spektren mit einer wesentlich verstärkten  $\nu(\text{MM})$ -Mode sowie einer langen Progression (bis 11) in  $\nu(\text{MM})$ . Diese Ergebnisse bestätigen die aus den Elektronenspektren gezogenen Schlußfolgerungen, nämlich daß die MM-Gleichgewichtsbindungs-länge im Zustand  $\delta^*$  deutlich größer ist als im Grundzustand. Besonders interessant sind die vier Dirhenium-Anionen in Abbildung 20. Ihre jeweils im Bereich der  $\delta^* \leftarrow \delta$ -Banden aufgenommenen Raman-Spektren zeigen lange Progressionen in  $\nu(\text{ReRe})$  (318, 275, 276 und  $257 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  bzw.  $\text{I}$ ). Diese Beobachtung deutet die Ähnlichkeit der niedrigsten Elektronenübergänge dieser Ionen an. Messungen des Depolarisationsgrads der  $\nu(\text{ReRe})$ -Raman-Bande im Bereich des  $\delta^* \leftarrow \delta$ -Übergangs stützen diese Annahme. Der Depolarisationsgrad nimmt für  $[\text{Re}_2\text{F}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  und  $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$  den Wert  $1/3$  an. Dieses Ergebnis ist nur dann möglich, wenn der elektronische Resonanzübergang z-polarisiert ist (Abschnitt 2.5). Das ist exakt die Polarisation des Übergangs  $\delta^* \leftarrow \delta$  (Übergangsmoment  $A_{2u}$  in der Punktgruppe  $D_{4h}$ , der die Ionen angehören) [167, 168].

Bestrahlung der Ionen im Bereich des zweiten Elektronenübergangs liefert in allen Fällen deutlich verschiedene Spektren (Abb. 21). Derartige Spektren zeigen eine Resonanzverstärkung der  $\nu(\text{ReX})$ -Banden und deren Oberschwingungen ( $\nu(\text{ReX})$  erscheint bei 624, 362, 211 und  $152 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  bzw.  $\text{I}$ ). Somit finden die Strukturänderungen der Ionen beim Übergang in den zweiten angeregten Zustand hauptsächlich entlang der  $\text{Re-X}$ -Koordi-

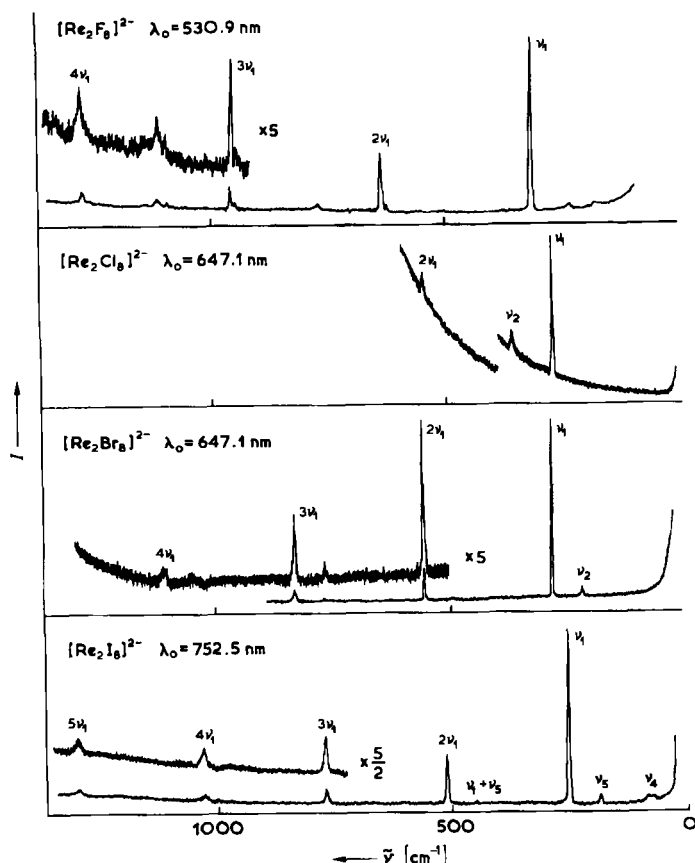


Abb. 20. Resonanz-Raman-Spektren der Komplexe  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{X}_8]$  bei ca. 80 K im Bereich ihrer  $\delta^* \leftarrow \delta$ -Übergänge (nach [168]).

nate statt. Dieses Ergebnis besagt eindeutig, daß es sich beim zweiten Elektronenübergang in allen Fällen um einen Charge-Transfer-Übergang vom Halogen zum Metall handelt. Die zweite starke Bande in den Elektronenspektren

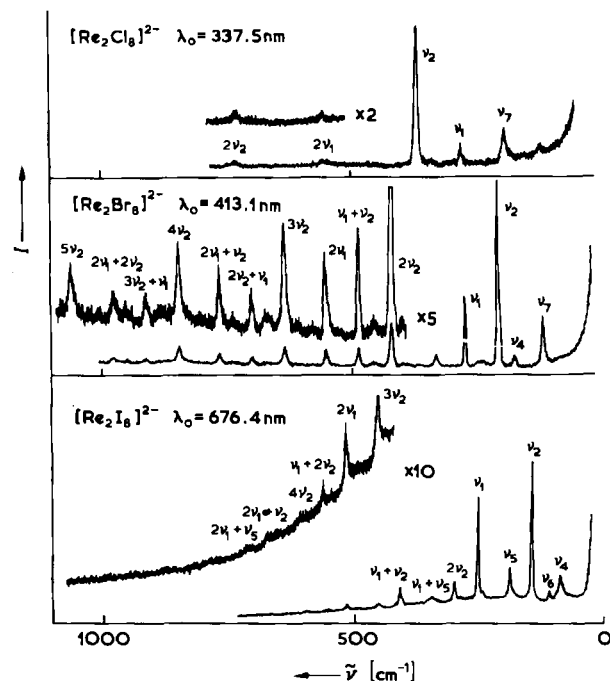


Abb. 21. Resonanz-Raman-Spektren der Komplexe  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{X}_8]$  bei ca. 80 K im Bereich ihrer  $\delta^* \leftarrow \pi(\text{X})$ -Übergänge (nach [167]).



der Ionen  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  ist daher dem Übergang  $b_{1u}(\delta^*) \leftarrow X_g(\pi)$ ,  ${}^1E_u \leftarrow {}^1A_{1g}$  zuzuschreiben. Dieses Ergebnis wird durch den Befund gestützt, daß der im Bereich der zweiten elektronischen Bande gemessene Depolarisationsgrad der  $\nu(\text{ReX})$ -Banden von  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  und  $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$  0.15 beträgt, d. h. dem für einen Übergang  ${}^1E_u \leftarrow {}^1A_{1g}$  geforderten Wert von  $1/8$  sehr nahe kommt.

Viele andere Spezies mit Metall-Metall-Mehrfachbindung zeigen im Bereich ihres niedrigsten Elektronenübergangs sehr stark aufgelöste RR-Spektren. Besondere Bedeutung unter den neueren Studien kommt den Untersuchungen an  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$  mit  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_3\text{H}_7$ <sup>[169]</sup> sowie verwandten Diosmium- und Dirhodium-carboxylaten<sup>[170, 171]</sup> zu. Zusätzlich zur Metall-Metall-Bindung werden die Metallatome hier durch die Carboxylatliganden verbrückt.

Ein anderer Typ verbrückter Spezies liegt vor, wenn die Metallatome durch ein oder mehrere Atome voneinander getrennt sind. Hier wurden  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  (Abb. 22) und verwandte Ionen besonders eingehend RR-spektroskopisch untersucht<sup>[172, 173]</sup>. Ihre Spektren zeigen intensive Progressionen der M–O–M-Streckschwingung ( $\nu_1$ ), der axialen und äquatorialen Streckschwingungen ( $\nu_2$  und  $\nu_3$ ), der Koordinate  $\delta(\text{OMX}_{\text{eq}})$  ( $\nu_4$ ) und der geradzahigen Vielfachen der IR-aktiven Moden  $\nu_5$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{MOM})$ ) und  $\nu_9$  ( $\delta(\text{MOM})$ ). Damit ist klar, daß der elektronische Resonanzübergang  ${}^1A_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$  mit einer deutlichen Änderung der Molekülgeometrie verbunden ist. Das Auftreten von Progressionen geradzahiger Vielfacher von  $\nu_5$  ( $a_{2u}$ ) und  $\nu_9$  ( $e_u$ ) ist ein deutlicher Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung im angeregten Zustand, wenngleich nicht ersichtlich ist, um welche Symmetrie es sich hier handeln könnte.

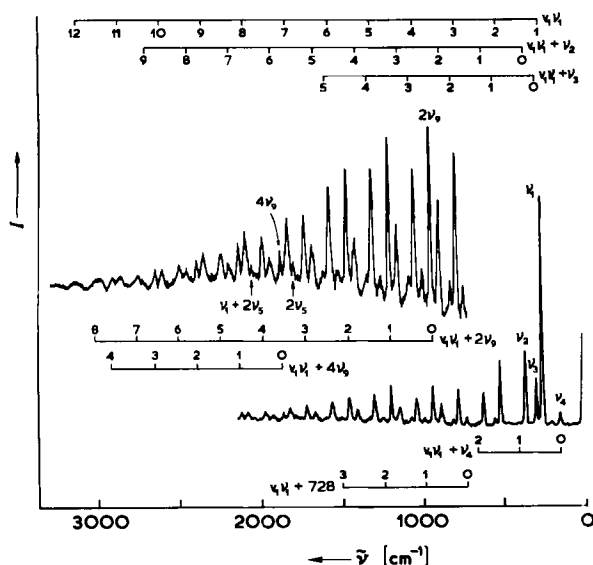


Abb. 22. Resonanz-Raman-Spektren von  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  bei ca. 80 K (488.0nm-Anregung) (nach [173]).

Beispiele für andere verbrückte Spezies sind Verbindungen mit  $\text{N}^{[174]}$ ,  $\text{N}_2$ <sup>[175]</sup> oder  $\text{O}_2$  (Peroxo und Hyperoxo)<sup>[176]</sup> als brückenbildende Einheit. In allen Fällen zeigten ihre RR-Spektren eine Reihe von Banden, die vollsymmetrischen Grundschwingungen zuzuordnen sind. Diese Beobachtung sowie die Abwesenheit von Oberschwingungen

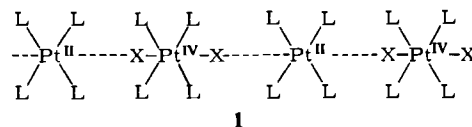
bei den meisten dieser Spezies deuten nur geringfügige und über viele Atome verteilte geometrische Veränderungen während der Anregung an<sup>[138]</sup>. Mehrere Untersuchungen befaßten sich mit  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -verbrückten Schwefelspezies mit  $[\text{MS}_4]^{2-}$ -Untereinheiten ( $\text{M} = \text{Mo}$  oder  $\text{W}$ )<sup>[177-179]</sup>. Einige solcher Molybdänkomplexe interessieren als Modellverbindungen für den MoFe-Cofaktor der Nitrogenase.

### 5.3. Gemischtvalente Komplexe

Komplexe, in denen das Metall in mehr als einer Oxidationsstufe zugegen ist, sind nicht nur in der Anorganischen Chemie, sondern auch in der Bioanorganischen Chemie und der Geologie von Bedeutung. Mindestens 40 Elemente des Periodensystems bilden gemischtvalente Verbindungen mit zum Teil bemerkenswerten Eigenschaften. Die „gemischte Valenz“ ist entscheidend für die Rolle der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster als Redox-Systeme in Enzymen wie Ferredoxin und Rubredoxin; viele (besonders eisenhaltige) Mineralien enthalten das Metall in mindestens zwei Oxidationsstufen.

Typisch für gemischtvalente Komplexe sind ihre Farbigkeit und ihre elektrische Leitfähigkeit. In vielen Fällen unterscheiden sich diese Eigenschaften erheblich von denen der Spezies mit Metallen in nur einer Oxidationsstufe. Die Farben bestimmter gemischtvalenter Spezies sind so intensiv, daß sie als Farbstoffe verwendet wurden (z. B. Berliner Blau oder Rutheniumrot); ferner lassen sich einige gemischtvalente Verbindungen am besten als eindimensionale Leiter beschreiben (z. B. KCP oder  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ) (Übersicht siehe [3, 4]).

Die Farben der gemischtvalenten Komplexe werden von Intervenzübergängen bestimmt, die als dipol-erlaubte Übergänge im allgemeinen intensiv sind. Die Raman-Untersuchungen dieser Komplexe im Bereich der Intervenzbanden erwiesen sich als sehr empfindliche Sonde für geometrische Veränderungen während der Anregung vom Grund- in den Intervenzzustand. Besonders eingehend wurden kettenförmige Komplexe wie *Wolfframs Rot* und Analoga untersucht; es handelt sich um gemischtvalente  $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Komplexe des Typs 1 mit  $\text{L} = \text{Amin}$  und  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  oder  $\text{I}$ .



Bestrahlung dieser Komplexe im Bereich der Intervenzbande führt zu einer enormen Intensitätssteigerung derjenigen Bande, die der symmetrischen Streckschwingung der Kette ( $\nu_1(\text{X}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{X})$ ) zugeordnet wird, sowie zu einer langen intensiven Oberschwingungsfolge  $\nu_1 \nu_1$  (bis 18) (Abb. 23). Diese Ergebnisse zeigen, daß die  $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{X}$ -Bindungslänge während der Anregung vom Grund- in den Intervenzzustand deutlich zunimmt (vermutlich um mindestens  $0.1 \text{ \AA}$ <sup>[180]</sup>). Genau diese Strukturänderung ist nach Leitfähigkeitsbefunden für eine Anregung in den  $\text{Pt}^{\text{III}}/\text{Pt}^{\text{III}}$ -Intervenzzustand zu erwarten, da die axialen Halogenatome in der entspannten Geometrie dieses Zu-

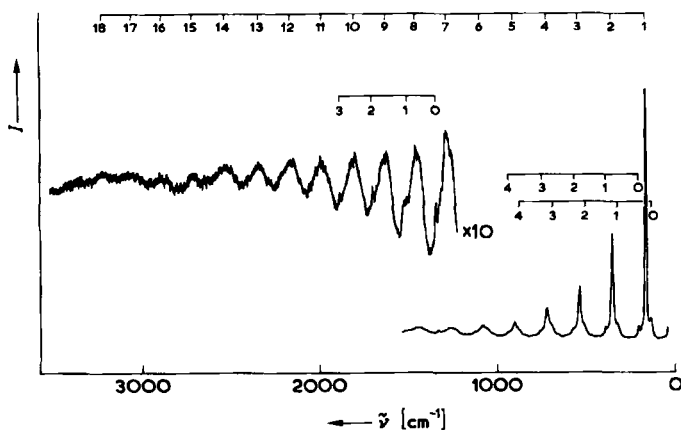
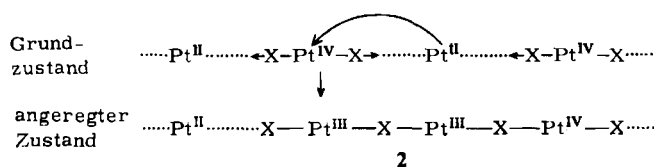


Abb. 23. Resonanz-Raman-Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{tn})_2][\text{Pt}(\text{tn})_2\text{Br}_2][\text{ClO}_4]_4$  als KBr-Preßling bei ca. 80 K (488.0 nm-Anregung). tn = 1,3-Propandiamin (nach [180]).

stands wie in 2 in der Mitte zwischen den  $\text{Pt}^{\text{III}}$ -Ionen liegen sollten. Messungen an Einkristallen bestätigen, daß die Kettenstretschwingung die für die Progression maßgebliche Mode ist (Abb. 24).



Entsprechende Untersuchungen mit ähnlichen Ergebnissen wurden an verwandten kettenförmigen  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Komplexen und gemischtvalenten Komplexen mit zwei unterschiedlichen Metallen, z. B.  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$  und  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$ , durchgeführt<sup>[181-183]</sup>. Die harmonischen Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten wurden aus den beobachteten Bandenwellenzahlen berechnet und tabelliert<sup>[3]</sup>. Die Wellenzahl  $\nu_1$  der symmetrischen Kettenstretschwingung wächst bei bestimmten linearen gemischtvalenten Platin-Kettenkomplexen mit zunehmender Anregungswellenzahl

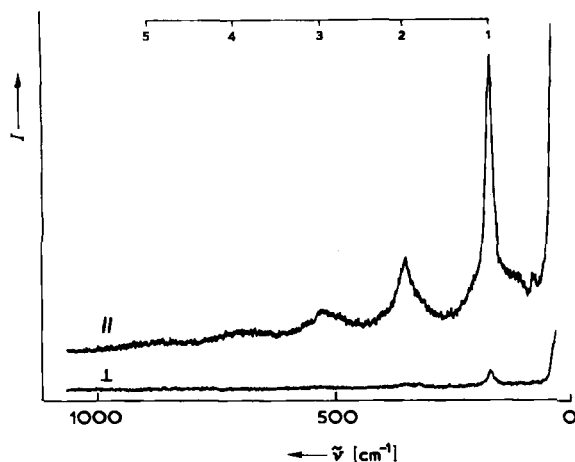


Abb. 24. Resonanz-Raman-Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{tn})_2][\text{Pt}(\text{tn})_2\text{Br}_2][\text{ClO}_4]_4$  (Einkristall) bei ca. 298 K, wobei die Anregungsstrahlung entlang der Z-Achse des Kristalls polarisiert war. Die Streustrahlung ( $\lambda_0 = 568.2 \text{ nm}$ ) wird senkrecht und parallel zur Z-Achse polarisiert gemessen (nach [180]).

$\nu_0$ <sup>[184]</sup>. Für jeden Satz von Komplexen nimmt die Änderung der Wellenzahl

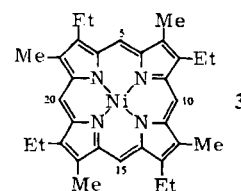
$$\nu_1(\nu_0 = \text{hohe Wellenzahl}) - \nu_1(\nu_0 = \text{niedrige Wellenzahl})$$

in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zu. Am größten ist sie bei solchen Komplexen, bei denen der Abstand  $\text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{Pt}^{\text{IV}}$  am geringsten und das Verhältnis der Bindungslängen  $r(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{X})/r(\text{Pt}^{\text{II}}-\text{X})$  am nächsten bei 1 liegt. Dieses Verhalten, das jedoch für keine der äquatorialen Moden beobachtet wurde, scheint daher eher auf Festkörpereffekte zurückzugehen als eine typische Eigenschaft gemischtvalenter Verbindungen zu sein.

Ein anderer Typ eines gemischtvalenten Komplexes, der besondere Erwähnung verdient, ist das Creutz-Taube-Ion  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyrazin})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ . Die Rutheniumatome liegen hier formal in den Oxidationsstufen +2 und +3 (oder beide +2.5) vor. Spektroskopische Methoden führten zu nicht übereinstimmenden Ergebnissen bezüglich der Elektronenstruktur – insbesondere des Delokalisierungsgrads – dieses Ions<sup>[185]</sup>. Die RR-Spektren zeigen mehrere breite, vollsymmetrischen Moden zuzuordnende Banden, die vermutlich vom Pyrazinring herrühren. Aufgrund der derzeit vorliegenden spektroskopischen Daten kann nicht eindeutig entschieden werden, ob das einsame Elektron an einem der Ru-Atome lokalisiert oder ob es delokalisiert ist. Ein weiterer, kürzlich untersuchter gemischtvalenter  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplex ist das Ion  $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}(\mu_3-\text{X}_3)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Während das einsame Elektron im  $A_1'$ -Grundzustand dieses Komplexes lokalisiert ist – die Ru-Zentren sind nicht äquivalent – deuten die RR-Spektren eine Delokalisierung dieses Elektrons im angeregten Zustand  $A_2''$  ( $14\,000\text{--}17\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) an<sup>[186]</sup>.

#### 5.4. Metallporphyrine

Das RR-spektroskopische Studium der Metallporphyrine und der Hämproteine hat sich seit *Spiros* Pionierarbeit vor mehr als zehn Jahren<sup>[25]</sup> zu einem Hauptanwendungsgebiet der Methode entwickelt. Zu diesem Thema sind viele Übersichten erschienen<sup>[5, 11, 26, 27]</sup>; wir wollen hier nur auf die wichtigsten Merkmale der RR-Spektren der Metallporphyrine eingehen. Ein Beispiel ist 3 (Nickel(II)-ätioporphyrin I).



Die Absorptionsspektren von Metallporphyrinen bestehen aus einer intensiven Bande im nahen UV-Bereich ( $\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) – der Soret-Bande – und einer schwächeren Q-Bande im sichtbaren Bereich ( $\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die ein 0-0-Maximum und eine Ansammlung von 0-1-Maxima zeigt. Die Lage dieser Banden variiert deutlich in Abhängigkeit vom zentralen Metallatom, seinem Spin- und Oxidationszustand, sowie von den Substituenten am Porphyrinring; die Soret-Bande liegt normalerweise ungefähr

zwischen 450 und 500, die Q-Bande zwischen 550 und 600 nm. Beide Banden werden  $\pi\text{-}\pi^*$ -( $^1E_u \leftarrow ^1A_{1g}$ )-Übergängen (bei idealisierter  $D_{4h}$ -Symmetrie) unter Beteiligung des Porphyrinrings zugeschrieben. *Gouterman* beschäftigte sich besonders eingehend mit der Elektronenstruktur von Metallporphyrinen<sup>[187]</sup> und fand, daß diese beiden Übergänge durch Elektronentransfer aus gefüllten, nahezu entarteten  $1a_{1u}$ - und  $3a_{2u}$ -Orbitalen in nicht gefüllte  $4e_g$ -Orbitale resultieren. Als Konsequenz der Konfigurationswechselwirkung ist der Übergang in den energetisch höherliegenden Soret-Zustand dipol-erlaubt, während der in den Q-Zustand fast ganz verboten ist. Daher erhält der letztgenannte Übergang seine Intensität aus der Herzberg-Teller-Schwingungskopplung des Soret- und Q-Zustands über  $a_{1g}$ -,  $a_{2g}$ -,  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Schwingungen, die zu der 0-1-Bandenansammlung führen.

Die RR-Spektren bei Anregung im Bereich der Q-Bande bestehen aus den Grundschwingungsbanden des Porphyrinrings (B-Term), die anhand ihres Depolarisationsgrads unterschieden werden können:  $\rho = 1/8$  ( $a_{1g}$ ),  $\rho = \infty$  ( $a_{2g}$ ) und  $\rho = 3/4$  ( $b_{1g}$  und  $b_{2g}$ ). Abweichungen von diesen Werten beweisen eine Symmetrierniedrigung – insbesondere den Verlust der vierzähligen Achse –, die auf Substituenten am Porphyrinring oder auf Wechselwirkungen mit der Molekülumgebung zurückzuführen ist. In diesem Fall kann eine gemischte symmetrische/antisymmetrische Streuung auftreten (siehe Abschnitt 2.5), die für nicht vollsymmetrische Moden  $3/4 < \rho < \infty$  ergibt; für vollsymmetrische Moden kann eine Abweichung von  $\rho = 1/8$  beobachtet werden. Solche Moden sind jedoch bei Anregung im Bereich der Q-Bande ziemlich schwach, und es können nicht immer korrekte Polarisationsdaten erhalten werden. Manchmal werden schwache Oberschwingungen einiger nicht vollsymmetrischer Grundschwingungen beobachtet; sie wurden der D-Term-Streuung zugeordnet.

Im Gegensatz dazu werden bei Anregung im Bereich der Soret-Bande RR-Spektren erhalten, die von Banden vollsymmetrischer Grundschwingungen bestimmt werden. Diese verdanken ihre Aktivität einer A-Term-beherrschten Streuung mit ziemlich kleinen Verschiebungsparametern. Soret-angeregte RR-Spektren wurden weit weniger als Q-angeregte RR-Spektren untersucht, hauptsächlich da eine Anregung im Soret-Bereich in den meisten Laboratorien nicht so leicht möglich ist. Dies dürfte sich jedoch ändern, und es ist dann mit einer Fülle experimenteller Daten zu rechnen. Über die Messung der Abweichung des  $\rho$ -Wertes von  $1/8$  bietet die Anregung im Bereich der Soret-Bande insbesondere die Möglichkeit einer „Überwachung“ der Symmetrierniedrigung (von  $D_{4h}$ ).

Anregungsprofile (hauptsächlich im Bereich der Q-Bande) wurden mehrfach gemessen und entsprechend dem gegenwärtigen Stand der RR-Theorie analysiert. Typisch für diese Anregungsprofile sind zwei Maxima unterschiedlicher Intensität (0-0 und 0-1) innerhalb der Q-Bande. Für die B-Term-Streuung wurde jedoch gleiche Intensität der 0-0- und 0-1-Resonanzen vorhergesagt. Wie bereits in Abschnitt 2.4 dargelegt, können Abweichungen von übereinstimmenden Streuintensitäten zwei Ursachen haben: nicht-adiabatische Kopplung zwischen den Q- und Soret-Zuständen oder JT-Verzerrung im Q-Zustand.

Die  $a_{2g}$ -Moden mit  $\rho = \infty$  sind nicht JT-aktiv und zeigen aus diesem Grund nur den nicht-adiabatischen Effekt, der

die 0-1-Resonanz begünstigt. Polarisiertere ( $\rho = 1/8$ ) und depolarisierte ( $\rho = 3/4$ ) Banden zeigen meistens eine stärkere 0-0-Streuung, die aus zusätzlichen A-Term-Beiträgen resultieren dürfte. Eine verstärkte Streuung im Bereich der 0-0-Resonanz kann auch durch eine A-Term/B-Term-Wechselwirkung hervorgerufen werden<sup>[45]</sup>. Beispiele für alle diese Effekte liefern die Anregungsprofile von Nickel-ätioporphyrin I (siehe 3) (Anregung im Bereich der Q-Bande) (Abb. 25)<sup>[188]</sup>. Bei ihnen handelt es sich um die vollständigsten Profile, die für ein symmetrisches Metallporphyrin erhalten wurden.

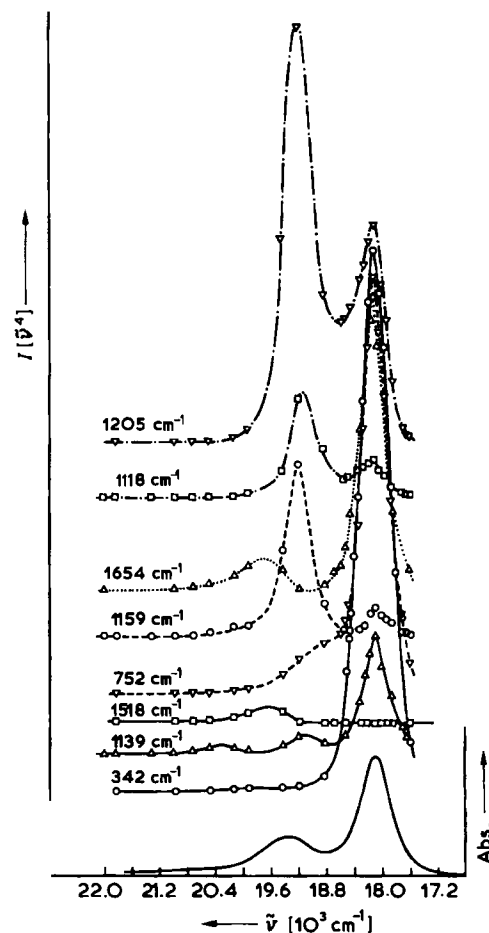


Abb. 25. Resonanz-Raman-Anregungsprofile (im Bereich der Q-Bande) von Nickel(II)-ätioporphyrin I in  $CDCl_3$ . Die Banden bei 1118 und 1205  $cm^{-1}$  sind umgekehrt polarisiert, die bei 752, 1159 und 1654  $cm^{-1}$  sind depolarisiert und die bei 342, 1139 und 1518  $cm^{-1}$  sind polarisiert. Das als oberstes gezeichnete Anregungsprofil stammt vom [5,10,15,20-D<sub>4</sub>]-Derivat (nach [188]).

Die detailliertesten Anregungsprofile im Bereich der Soret-Bande wurden für Ferrocyclochrom c (Bande bei 1362  $cm^{-1}$ ) und Ferricyclochrom c (Bande bei 1374  $cm^{-1}$ ) von *Champion* und *Albrecht* erhalten<sup>[189]</sup>. Das Anregungsprofil von Ferrocyclochrom c ist asymmetrisch und intensiver im Bereich der 0-1-Resonanz, während das von Ferricyclochrom c ein breites unstrukturiertes Maximum in gegenüber der 0-0-Resonanz leicht blauverschobener Position zeigt. Diese Ergebnisse wurden mit einem theoretischen Modell unter Berücksichtigung sowohl der homogenen als auch der inhomogenen Verbreiterung sowie eines mehrdimensionalen Unterbereichs von Schwingungs- und Librations-Moden im angeregten Zustand erklärt. Letztere wur-

den analytisch durch Annäherung des Produkts der Franck-Condon-Faktoren mit der Zustandsdichte an eine abgeschnittene Lorentz-Verteilung berechnet. *Shelnutt* hat jedoch überzeugend demonstriert, daß die erhöhte Streuung im Bereich der 0-1-Resonanz mit einer Einzel-Mode-Berechnung unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen inter- und intramanifold-Kopplung erklärt werden kann (d.h. einer Wechselwirkung zwischen A-Term- und B-Term-Streuung)<sup>[190]</sup>.

In diesem kurzen Abschnitt haben wir versucht, die wesentlichen Merkmale der Metallporphyrin-RR-Streuung darzulegen. Zu dieser Thematik existiert eine ausgedehnte Literatur mit dem Hauptakzent auf biologischen Aspekten wie Elektronentransfer, Atmungsfunktion, Katalyse sowie Speicherung und Transport von Metallionen. Die Schwierigkeiten einer theoretischen Analyse solcher Spektren werden durch die große Zahl der beteiligten Phänomene erheblich gesteigert. Hier sei eine Arbeit von *Shelnutt*<sup>[191]</sup> empfohlen, in der ein einfaches Modell für die Schwingungszustände entworfen wird, das die wesentlichen Charakteristika der Metallporphyrin-RR-Spektren, ihrer Anregungsprofile und ihrer Polarisationsdispersion herausstellt.

## 6. Schlußfolgerung und Ausblick

Die Raman-Spektroskopie, die bisher in der Anorganischen und Analytischen Chemie nur sehr beschränkt angewendet werden konnte, ist durch die Empfindlichkeit der RR-Spektroskopie zu einer Methode von großem Wert geworden. Nunmehr können durch RR-Spektroskopie nicht nur Spezies in sehr kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden, sondern man erhält auch spezifische Information über die Chromophore dieser Spezies. Da dieser Teil der Moleküle üblicherweise am meisten interessiert – besonders bei Molekülen von biochemischer Bedeutung – wird sich das Augenmerk zunehmend auf solche RR-Studien richten. Wachsende Aufmerksamkeit wird auch der Spektroskopie von Molekülen in angeregten Zuständen zukommen, von elektrochemisch erzeugten Spezies, von matrix-isolierten, thermisch empfindlichen Spezies sowie von instabilen Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.

Es ist zu erwarten, daß neue theoretische Entwicklungen in den nächsten Jahren das Ausmaß der aus den Experimenten erhältlichen Informationen erheblich steigern werden. Insbesondere dürfte die theoretische Analyse der Anregungsprofile und der Polarisationsdispersion der Raman-Banden von Molekülen, deren Absorptionsspektren keine Schwingungsfeinstruktur zeigen, größere Aufmerksamkeit finden. Zusammen mit einer größeren Auswahl von Anregungslinien wird es dies der RR-Technik ermöglichen, bei einer wesentlich größeren Zahl anorganischer Moleküle die Geometrie im angeregten Zustand zu bestimmen.

Eingegangen am 5. März 1985 [A 566]  
Übersetzt von Dr. Annette Schier, Garching

- [1] R. J. H. Clark, B. Stewart, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 1.
- [2] D. F. Shriver, C. B. Cooper, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 6 (1980) 127.
- [3] R. J. H. Clark, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 11 (1984) 95.
- [4] R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* 13 (1984) 219.

- [5] R. H. Felton, N.-T. Yu in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 347.
- [6] P. Y. Yu, *Top. Curr. Phys.* 14 (1979) 211.
- [7] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 9 (1982) 282.
- [8] G. H. Atkinson, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 9 (1982) 1.
- [9] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 1476.
- [10] J. Tang, A. C. Albrecht, *Raman Spectrosc.* 2 (1970) 33.
- [11] P. M. Champion, A. C. Albrecht, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 353.
- [12] B. R. Stallard, P. M. Champion, P. R. Cullis, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 712.
- [13] P. P. Shorygin, *Pure Appl. Chem.* 4 (1962) 87.
- [14] L. L. Krushinskii, P. P. Shorygin, *Opt. Spectrosc.* 11 (1961) 12, 80.
- [15] J. Behringer, *Raman Spectrosc.* 1 (1967) 168.
- [16] J. Behringer, *Mol. Spectrosc. Chem. Soc., London [Specialist Periodical Reports]* 2 (1974) 100; 3 (1976) 163.
- [17] W. L. Peticolas, L. Nafie, P. Stein, B. Fanconi, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1576.
- [18] B. B. Johnson, W. L. Peticolas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 27 (1976) 465.
- [19] J. A. Koningstein: *Introduction to the Theory of the Raman Effect*, D. Reidel, Dordrecht 1972.
- [20] J. A. Koningstein, *Mol. Spectrosc. Chem. Soc., London [Specialist Periodical Reports]* 4 (1977) 196.
- [21] J. A. Koningstein, *Vib. Spectra Struct.* 9 (1981) 115.
- [22] D. L. Rousseau, J. M. Friedman, P. F. Williams, *Top. Curr. Phys.* 11 (1979) 203.
- [23] R. J. H. Clark, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 1 (1975) 143.
- [24] R. J. H. Clark, B. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6593.
- [25] T. G. Spiro, T. M. Loehr, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 1 (1975) 98.
- [26] T. G. Spiro, P. Stein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 28 (1977) 501.
- [27] T. G. Spiro, *Phys. Bioinorg. Chem. Ser.* 2 (1983) 89.
- [28] W. Kiefer, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 3 (1977) 1.
- [29] Y. Nishimura, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 5 (1978) 217.
- [30] A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Vib. Spectra Struct.* 12 (1981) 145.
- [31] O. S. Mortensen, S. Hassing, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 6 (1980) 1.
- [32] W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *Excited States* 4 (1979) 1.
- [33] L. D. Barron, E. N. Svendsen, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 8 (1981) 322.
- [34] L. D. Barron, J. Vrbancich, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* 12 (1985) 215.
- [35] H.-K. Hong, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 801, 813; 68 (1978) 1253.
- [36] S.-Y. Lee, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4777.
- [37] D. J. Tannor, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 202.
- [38] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Mol. Phys.* 42 (1981) 193; 45 (1982) 1153.
- [39] H. A. Kramers, W. Heisenberg, *Z. Phys.* 31 (1925) 681.
- [40] O. S. Mortensen, E. N. Svendsen, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3185.
- [41] G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem.* 21 (1933) 410.
- [42] C. Manneback, *Physica* 17 (1951) 1001.
- [43] A. P. Penner, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 11.
- [44] W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4718.
- [45] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Chem. Phys. Lett.* 79 (1981) 321.
- [46] L. D. Ziegler, B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1197.
- [47] A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Science* 188 (1975) 359.
- [48] G. J. Small, E. S. Yeung, *Chem. Phys.* 9 (1975) 379.
- [49] D. A. Long: *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1977.
- [50] H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 5757; 69 (1978) 569.
- [51] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 72 (1976) 1885.
- [52] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Chem. Phys.* 70 (1982) 269.
- [53] M. Pawlikowski, M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* 48 (1977) 201; *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 106.
- [54] M. Pézolet, L. A. Nafie, W. L. Peticolas, *J. Raman Spectrosc.* 1 (1973) 455.
- [55] J. Nestor, T. G. Spiro, *J. Raman Spectrosc.* 1 (1973) 539.
- [56] P. Stein, J. M. Brown, T. G. Spiro, *Chem. Phys.* 25 (1977) 237.
- [57] P. W. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 267.
- [58] P. Stein, P. W. Jensen, T. G. Spiro, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 451.
- [59] R. D. Peacock, B. Stewart, *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984) 396.
- [60] K. Manzel, V. Engelhardt, H. Abe, W. Schulze, F. W. Froben, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 514.
- [61] F. Ahmed, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2156; 75 (1981) 110.
- [62] R. Willbrandt, N.-H. Jensen, A. H. Sillesen, K. B. Hansen, *Chem. Phys. Lett.* 106 (1984) 503.
- [63] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* 60 (1978) 69.
- [64] J. C. Miller, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 1701.
- [65] D. P. DiLella, W. Limm, R. H. Lipson, M. Moskovits, K. V. Taylor, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5263.
- [66] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4917.
- [67] M. Moskovits, D. P. DiLella, W. Limm, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 626.
- [68] K. Manzel, W. Schulze, F. W. Froben, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 557.
- [69] D. D. Stranz, R. K. Khanna, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2116.

- [70] H. Sontag, B. Eberle, R. Weber, *Chem. Phys.* 80 (1983) 279.
- [71] R. J. H. Clark, D. G. Cobbald, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3169.
- [72] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2766.
- [73] R. A. Teichman, M. Epting, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 336.
- [74] M. A. Epting, M. T. McKenzie, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 134.
- [75] C. Cossé, M. Fonassier, T. Mejean, M. Tranquille, D. P. DiLella, M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6076.
- [76] L. Stein, J. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Minihan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 502.
- [77] H. Chang, D.-M. Hwang, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3624.
- [78] J. A. Coxon, N. Gramari, M. Jacon, *J. Raman Spectrosc.* 8 (1979) 13.
- [79] O. Atabek, R. Lefebvre, M. Jacon, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2683.
- [80] H. Chang, D.-M. Hwang, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4777.
- [81] H. Chang, D.-M. Hwang, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 254.
- [82] F. Ghandow, M. Jacon, E. N. Svendsen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2150.
- [83] H. H. Eysel, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* 6 (1977) 140.
- [84] M. T. Bourgeois, M. Jacon, D. Van Labeke, H. H. Eysel, *J. Raman Spectrosc.* 6 (1977) 146.
- [85] D. P. DiLella, K. V. Taylor, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 524.
- [86] L. Andrews, E. S. Prochaska, A. Loewenschuss, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 463.
- [87] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2267.
- [88] F. Bolduan, H. J. Jodl, *J. Mol. Spectrosc.* 91 (1982) 404.
- [89] J. B. Bates, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1934.
- [90] G. M. Gualberto, M. A. Tenan, H. Veges, L. C. M. Miranda, J. Pezl, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 919.
- [91] L. C. Campelo, F. E. A. Melo, J. M. Filho, R. S. Katiyar, H. Varga, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 33.
- [92] J. Bojes, T. Chivers, W. G. Laidlaw, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4837.
- [93] H. Sontag, R. Weber, *Chem. Phys.* 70 (1982) 23.
- [94] H. Schnöckel, H.-J. Goecke, R. Elspér, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 78.
- [95] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 510 (1984) 72.
- [96] L. D. Ziegler, B. Hudson, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1110.
- [97] R. J. H. Clark, T. J. Dines, L. T. H. Ferris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2237.
- [98] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3585.
- [99] E. Campani, F. Ferri, G. Gorini, E. Polacco, G. Masetti, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 91.
- [100] L. D. Barron, C. Meehan, *Chem. Phys. Lett.* 66 (1979) 444.
- [101] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1681.
- [102] R. J. H. Clark, D. G. Cobbald, B. Stewart, *Chem. Phys. Lett.* 69 (1980) 488.
- [103] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 78 (1982) 723.
- [104] A. H. Jubert, E. L. Varet, *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 285.
- [105] A. H. Jubert, E. L. Varet, *J. Raman Spectrosc.* 13 (1982) 83.
- [106] A. H. Jubert, S. G. Manca, E. J. Baran, E. L. Varet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 197.
- [107] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 25.
- [108] A. H. Jubert, E. L. Varet, E. J. Baran, *J. Raman Spectrosc.* 15 (1984) 139.
- [109] T. P. Martin, S. Onari, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 1093.
- [110] R. J. H. Clark, T. J. Dines, J. M. Doherty, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2088.
- [111] E. Königer-Ahlborn, A. Müller, *Spectrochim. Acta A* 33 (1977) 273.
- [112] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. L. Wolf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 78 (1982) 679.
- [113] M. L. A. Temperini, O. Sala, H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* 59 (1978) 10.
- [114] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 499.
- [115] R. J. H. Clark, T. J. Dines, G. P. Proud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2019.
- [116] L. W. Johnson, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* 7 (1970) 618.
- [117] C. J. Ballhausen, I. B. Trøjberg, *Mol. Phys.* 24 (1972) 689.
- [118] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2142.
- [119] L. Tosi, A. Garnier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 53.
- [120] O. Siiman, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2889.
- [121] R. Czernuszewicz, E. Maslowsky, K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta* 40 (1980) 199.
- [122] R. Czernuszewicz, G. Y. Lim, D. T. Haworth, K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) 167.
- [123] R. S. Czernuszewicz, K. Nakamoto, D. P. Strommen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1515.
- [124] W. Preetz, G. Peters, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1355.
- [125] G. Peters, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 138.
- [126] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 2063.
- [127] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 493 (1982) 104, 121.
- [128] L. D. Barron, J. Vrbancich, R. S. Watts, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 71.
- [129] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 265.
- [130] H. Hamaguchi, M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 131.
- [131] L. D. Barron, C. Meehan, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* 41 (1980) 945.
- [132] L. D. Barron, J. Vrbancich, *J. Raman Spectrosc.* 14 (1983) 118.
- [133] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 460 (1980) 17, 27.
- [134] K.-I. Ikeda, S. Maeda, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2698.
- [135] W. Preetz, M. Bruns, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 680.
- [136] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Mol. Phys.* 52 (1984) 859.
- [137] R. J. H. Clark, M. J. Stead, *Chem. Phys.* 91 (1984) 113.
- [138] C. Sourisseau, Y. Mathey, *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980) 128; *Chem. Phys.* 63 (1981) 143.
- [139] S. P. Gwet, Y. Mathey, C. Sourisseau, *Phys. Status Solidi B* 123 (1984) 503.
- [140] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, D. P. Strommen, B. Streusand, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 84.
- [141] B. Streusand, A. T. Kowal, D. P. Strommen, K. Nakamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1767.
- [142] P. J. Miller, R. S.-L. Chao, *J. Raman Spectrosc.* 8 (1979) 17.
- [143] R. S. Czernuszewicz, K. Nakamoto, D. P. Strommen, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 793.
- [144] P. W. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 267.
- [145] L. Griffiths, B. P. Straughan, D. J. Gardiner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 305.
- [146] R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4391.
- [147] M. Forster, R. E. Hester, *Chem. Phys. Lett.* 81 (1981) 42.
- [148] P. G. Bradley, N. Kress, B. A. Homberger, R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7441.
- [149] M. Basu, H. D. Gafney, T. C. Streckas, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2231.
- [150] R. W. Balk, D. J. Stufkens, R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1982) L49.
- [151] W. K. Smothers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1067.
- [152] S. McClanahan, T. Hayes, J. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4486.
- [153] J. Ferguson, F. Herren, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 371; J. Ferguson, F. Herren, G. M. McLaughlin, *ibid.* 89 (1982) 376; J. Ferguson, F. Herren, *Chem. Phys.* 76 (1983) 45.
- [154] D. J. Stufkens, *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 67, zit. Lit.
- [155] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 275.
- [156] M. W. Kokkes, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 439.
- [157] D. J. Stufkens, M. W. Kokkes, A. Oskam, *J. Mol. Struct.* 114 (1984) 61.
- [158] Y.-Y. Yang, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1500.
- [159] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* 16 (1976) 209.
- [160] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [161] R. J. H. Clark, M. L. Franks, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2691.
- [162] R. J. H. Clark, M. L. Franks, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2763.
- [163] R. J. H. Clark, N. R. D'Urso, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3088.
- [164] W. Preetz, L. Rudzik, *Angew. Chem.* 91 (1979) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 150.
- [165] W. Preetz, G. Peters, L. Rudzik, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1240.
- [166] H. D. Glicksman, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3197.
- [167] R. J. H. Clark, M. J. Stead in M. H. Chisholm (Hrsg.): *Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century*, ACS Symp. Ser. No. 211, 1983, S. 235.
- [168] R. J. H. Clark, M. J. Stead, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1214.
- [169] R. J. H. Clark, L. T. H. Ferris, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2759.
- [170] R. J. H. Clark, A. J. Hempleman, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, C. D. Flint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1775.
- [171] R. J. H. Clark, A. J. Hempleman, C. D. Flint, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [172] R. J. H. Clark, M. L. Franks, P. C. Turtle, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2473.
- [173] J. R. Campbell, R. J. H. Clark, *Mol. Phys.* 36 (1978) 1133; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 1103.
- [174] J. R. Campbell, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1239.
- [175] J. R. Campbell, R. J. H. Clark, M. J. Stead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2005.
- [176] R. E. Hester, E. M. Nour, *J. Raman Spectrosc.* 11 (1981) 43, 49, 59, 64.
- [177] A. Müller, A.-M. Dommrose, W. Jaegermann, E. Krickemeyer, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1061.
- [178] A. Müller, R. R. Filgueira, W. Jaegermann, S. Che, *Naturwissenschaften* 68 (1981) 93.
- [179] R. J. H. Clark, T. J. Dines, G. P. Proud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2299.
- [180] R. J. H. Clark, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3522.

- [181] R. J. H. Clark, V. B. Croud, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2499.  
 [182] S. D. Allen, R. J. H. Clark, V. B. Croud, M. Kurmoo, *Philos. Trans. R. Soc. London A314* (1985) 131.  
 [183] R. J. H. Clark, V. B. Croud, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 588.  
 [184] R. J. H. Clark, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 79 (1983) 519.  
 [185] U. Fűrholz, H.-B. Bűrgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 121.

- [186] R. S. Armstrong, J. K. Beattie, P. del Favero, V. M. Ellis, N. S. Hush, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L33.  
 [187] M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 1.  
 [188] J. A. Shelnutt, L. D. Cheung, R. C. C. Chang, N.-T. Yu, R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3387.  
 [189] P. M. Champion, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1110; 72 (1980) 6498.  
 [190] J. A. Shelnutt, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3948.  
 [191] J. A. Shelnutt, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6644.

## ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

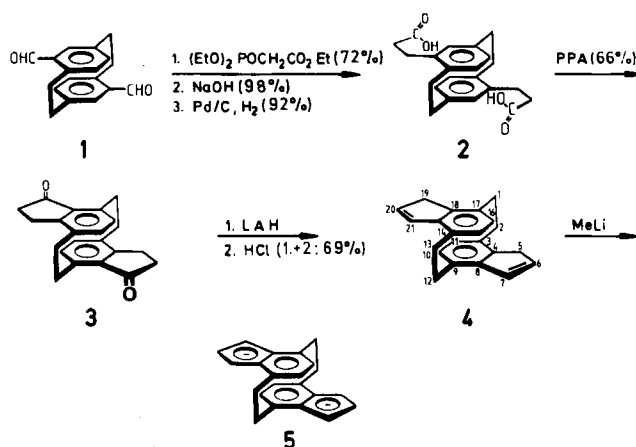
### [2.2]Indenophan-Dianion, ein neues zweilagiges Dianion

Von Ron Frim, Friedrich-Wilhelm Raulfs, Henning Hopf\* und Mordecai Rabinovitz\*

[2.2]Paracyclophane sind aromatische Kohlenwasserstoffe mit besonderen sterischen und elektronischen Eigenschaften. Die beiden  $\pi$ -Elektronensysteme durchdringen sich gegenseitig, so daß sich diese Arene verhalten, als hätten sie nur ein einziges  $\pi$ -System<sup>[1-3]</sup>. Paracyclophan-Anionen sind wegen der elektronischen Wechselwirkung zwischen eng benachbarten anionischen Untereinheiten gleichfalls von Interesse. Anionische Paracyclophane sind bereits früher studiert worden<sup>[4]</sup>; insbesondere hat Haenel<sup>[5]</sup> Darstellung und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *syn*- und *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophanen beschrieben. Über <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieser Spezies ist hingegen nichts bekannt<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über Darstellung sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Dianions des [2.2]Indenophans **5** sowie des Monoanions des [2.2]Benzoindenophans **7**. Dies ist die erste detaillierte Untersuchung der Eigenschaften von doppellagigen Mono- und Dianionen.

Die Synthese des [2.2]Indenophans **4** geht vom Dialdehyd **1**<sup>[7]</sup> aus, der durch Wittig-Horner-Kettenverlängerung, Verseifung und katalytische Hydrierung in die Dicarbonsäure **2** übergeführt wurde. Deren Cyclisierung ergab das „Indanonophan“ **3**, das zum entsprechenden Diol reduziert wurde. Säure-katalysierte Dehydratisierung lieferte schließlich das Indenophan **4**<sup>[7]</sup>. Analog wurde aus 4-Formyl[2.2]paracyclophan das Benzoindenophan **6** hergestellt<sup>[7]</sup>.

Die Reaktionen von **4** und **6** mit Methyllithium in [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran ([D<sub>8</sub>]THF) bei -78°C führen zu den Anionen **5** bzw. **7**. Gibt man **4** im NMR-Röhrchen zu einer farblosen Lösung von MeLi in [D<sub>8</sub>]THF (hergestellt aus käuflicher etherischer MeLi-Lösung), so färbt sich die Lösung orange. Nach einigen Minuten können saubere <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren registriert werden, die sich von denjenigen des Edukts **4** deutlich unterscheiden (Tabelle 1). Das sehr einfache <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Wasserstoffatome des Fünfrings ein Triplet und ein Dublett bei  $\delta=6.35$  (6-, 20-H) bzw. 5.80 (5-, 7-, 19-, 21-H) sowie ein Singulett bei  $\delta=5.23$  für die aromatischen und ein AA'BB'-Multipllett für die Brückenprotonen bei  $\delta=3.27-2.82$ .



Wenn ein zweilagiges Dianion wie **5** aus einer neutralen Vorstufe gebildet wird, können folgende NMR-spektroskopischen Phänomene erwartet werden: a) Abschirmung als Folge der negativen Ladung, b) Entschirmung als Folge der Bildung konjugierter  $10\pi$ -Elektronensysteme und c) Auswirkungen der „through-space“-Wechselwirkung zwischen den beiden Hälften der doppellagigen Struktur. Der Schwerpunkt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **5** liegt bei  $\delta=4.53$ , derjenige des Kohlenwasserstoffs **4** bei  $\delta=4.65$ . Die Abschirmung durch die negativen Ladungen wird also durch die Diatropie der beiden aromatischen Indenylid-hälften nahezu kompensiert (das gilt auch bei Berücksichtigung des Hybridisierungswechsels an C-5 und C-19). Aufgrund der Ladungen allein hätte man für dieses dreidimensionale Dianion anhand wohlbekannter Korrelationen<sup>[8]</sup> eine Verschiebung des Schwerpunkts des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zu  $\delta=3.45$  erwartet. Der Vergleich mit dem <sup>1</sup>H-

[\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, R. Frim  
 Department of Organic Chemistry  
 The Hebrew University of Jerusalem  
 Jerusalem, 91904 (Israel)

Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. F.-W. Raulfs  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig