

# Über die Raman-Bandenbreite der C–J-Streckschwingung von Methyljodid in flüssiger Phase

G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Technische Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 23 a, 1405–1407 [1968]; eingegangen am 8. Juli 1968)

Die Breiten von im Raman-Effekt in der flüssigen Phase gemessenen Schwingungsbanden können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Geht man zunächst von van der Waals-Flüssigkeiten aus, dann führen, neben anderen kleinere Beiträge liefernden Ursachen, die im folgenden aufgeführten Gründe zu relativ großen Bandenbreitenbeeinflussungen:

- Rotationseinflüsse<sup>1, 2</sup>;
- zwischenmolekulare Kopplung gleicher Schwingungen gleichartiger Moleküle<sup>3, 4</sup>;
- Verbreiterung durch fluktuierende elektrostatische Felder, hervorgerufen durch benachbarte Dipolmoleküle<sup>4–6</sup>.

Fall a) betrifft nur die depolarisierte Komponente einer Raman-Bande;

Fall b) ist grundsätzlich für jede IR-aktive Bande möglich, aber nicht immer beobachtbar;

Fall c) beschränkt sich natürlich auf polare Substanzen und Schwingungen, die außer im Raman-Effekt auch im IR auftreten.

Experimentelle Maßnahmen lassen unter gewissen Umständen eine Unterscheidung der genannten Breiteninflüsse bzw. eine Abschätzung der Einflüsse der einzelnen Erscheinungen auf die summarischen Bandenbreiten zu. Die Auswirkungen der Rotation können bei Banden mittleren Depolarisationsgrades untersucht werden durch Vergleich der Ergebnisse, die man für die Halbwertsbreite bei den Messungen mit den verschiedenen Polarisationszuständen des Erregerlichtes erhält, da diese Messungen unterschiedliche Anteile der depolarisierten Komponente enthalten, auf die allein die Rotation von Einfluß sein kann. Eine Unterscheidung bzw. partielle Zuordnung zu b und c ist möglich durch Betrachtung des Verhaltens der Bandenbreiten in Mischungen mit einer anderen Isotopensorte des betreffenden Moleküls, weil hier unter der Annahme, daß die Geometrie der Anordnung und das Dipolmoment kaum geändert werden und damit die lokalen Felder in Betrag und Verteilung erhalten bleiben, die Schwingungen der benachbarten unterschiedlichen Isotopensorten der Verbindung nicht koppeln können (wenn die Profile der Banden gleicher Normalschwingungen keine Überlappung zeigen). Für den Fall, daß bei bestimmter Schwingung im wesentlichen nur einer dieser beiden Effekte wirksam wird (was relativ häufig der Fall ist), dann dürfte eine Unterscheidung zwischen b und c auch ohne dieses Isotopenexperiment möglich

sein. Falls also nur b zum konzentrationsabhängigen Teil der Bandenbreite beiträgt, dann sollte dieser Anteil eine reine „Selbstverbreiterung“ sein und daher mit der Konzentration art eigener Moleküle in der Nachbarschaft eines bestimmten Moleküls abnehmen, und zwar unabhängig vom Dipolmoment der Moleküle der Mischungskomponente. Überwiegt dagegen der unter c beschriebene Einfluß, so ist für Mischungen mit polaren Komponenten ein grundsätzlich anderes Verhalten der Bandenbreite zu erwarten als in Mischungen mit unpolaren Mischungspartnern. Während für letztere ein monoton Abnehmen der Bandenbreite bei Konzentrationsabnahme der betrachteten Dipolsubstanz zu erwarten ist, wird in Mischungen mit polaren Komponenten die Bandenbreite eine Funktion zumindest von Dipolmoment und Größe der Moleküle der Mischungskomponente sein. Abb. 1 zeigt die Abnahme der Bandenbreite der C–J-Streckschwingung des Methyljodids bei ca. 525 cm<sup>-1</sup> in Mischungen mit Schwefelkohlenstoff. Aufgetragen sind die experimentellen, sowie die auf Apparatefunktion = Null extrapolierten Werte. Die Durchführung der Extrapolation wurde früher<sup>3</sup> beschrieben. Die Messungen wurden mit den verschiedenen Polarisationszuständen des Erregerlichtes ( $\perp$  =

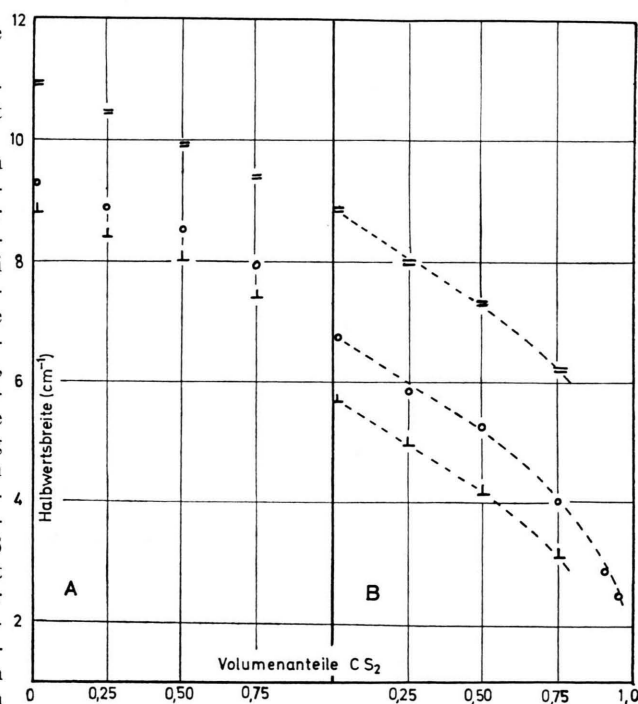


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreite der C–J-Streckschwingung des Methyljodids. A=experimentelle Werte, erhalten mit einer Halbwertsbreite der Apparatefunktion von 4,6 cm<sup>-1</sup>, B=korrigierte Werte.  $A_{d\perp}=0,35$ ,  $A_{d\parallel}=0,48$ ,  $A_{d\parallel}=0,73$ .

<sup>1</sup> K. A. VALIEV u. L. D. ESKIN, Opt. i Spektr. 12, 758 [1962].

<sup>2</sup> R. G. GORDON, J. Chem. Phys. 44, 1830 [1966].

<sup>3</sup> G. DÖGE, Z. Naturforsch. 23 a, 1130 [1968].

<sup>4</sup> W. BUCHHEIM, Phys. Z. 36, 694 [1935].

<sup>5</sup> K. A. VALIEV, Opt. i Spektr. 11, 465 [1961].

<sup>6</sup> A. V. SECHKARIYOV, Opt. i Spektr. 19, 721 [1965].



senkrecht zur Streurohrachse polarisierter  $\mathcal{E}$ -Vektor des Erregerlichtes,  $\parallel$  = parallel zur Streurohrachse polarisierter  $\mathcal{E}$ -Vektor des Erregerlichtes und  $\circ$  = zirkular polarisiertes Erregerlicht) durchgeführt.  $A_d$  bezeichnet den Anteil der depolarisierten Komponente, den diese Messungen repräsentieren. Dieser Wert hängt vom Depolarisationsgrad  $\varrho_n$  und der Einstrahlungsgeometrie ab. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Bandenbreiten ist klar erkennbar. Aus dem parallelen Verlauf der so erhaltenen Konzentrationsabhängigkeiten kann man schließen, daß die beobachtete Breitenänderung sowohl die polare als auch die depolarisierte Komponente der Streustrahlung betrifft und damit erweist sich der Anteil der Bandenbreite, der auf Rotationserscheinungen zurückzuführen ist, als nahezu konzentrationsunabhängig. Der konzentrationsabhängige Anteil der Bandenbreite ist demnach b und c zuzuschreiben. In Tab. 1 sind die experimentellen und die auf Apparatefunktion = Null extrapolierten Werte der Halbwertsbreiten der C—J-Streckschwingung von  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{CD}_3\text{J}$  in den reinen Substanzen und in der 1 : 1-Mischung angegeben. Die Halbwertsbreite der Apparatefunktion beträgt bei diesen Experimenten  $4,60\text{ cm}^{-1}$ .

	$\text{CH}_3\text{J}$ rein		$\text{CD}_3\text{J}$ rein		1:1-Misch.	
	exp.	korr.	exp.	korr.	exp.	korr.
$\text{CH}_3\text{J}$ -525 $\text{cm}^{-1}$ -Bande	9,28	6,50	—	—	9,28	6,50
$\text{CD}_3\text{J}$ -495 $\text{cm}^{-1}$ -Bande	—	—	8,88	6,05	8,92	6,10

Tab. 1. Halbwertsbreiten der C—J-Schwingungsbande von  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{CD}_3\text{J}$  in den reinen Substanzen und der 1 : 1-Mischung in  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Bandenbreiten bleiben praktisch konstant und deshalb dürfte die experimentell beobachtbare Bandenbreitenänderung bei Mischung mit unpolaren Partnern den unter c geschilderten Einflüssen zuzuordnen sein. Nach dem oben gesagten müßte dann auch das Verhalten der Bandenbreite dieser Schwingung in Mischungen gleicher Konzentration mit Substanzen unterschiedlicher Polarität eine gewisse Abhängigkeit erkennen lassen. In Abb. 2 sind die experimentell erhaltenen Halbwertsbreiten (die Halbwertsbreite der Apparatefunktion beträgt hierbei  $5,12\text{ cm}^{-1}$ ) über dem Dipolmoment der Moleküle der Mischungskomponente aufgetragen. Eine Abhängigkeit ist zu erkennen. Die Streuung ist zu erwarten, da nicht nur das Moment, sondern auch die Größe der Moleküle, die Lokalisierung des Moments im Molekül und andere Einflüsse (Assoziation usw.) nicht ohne Einfluß auf die Größe und Streuung der erzeugten lokalen Felder sind. Ein weiteres Kriterium, das andeutet, daß der konzentrationsabhängige Teil der

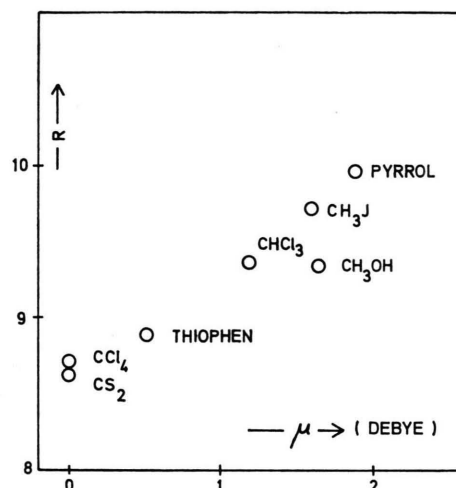


Abb. 2. Registrierte Halbwertsbreiten (R) in einigen 1 : 1-Mischungen.

Breite der C—J-Schwingungsbande in der flüssigen Phase vom unter c beschriebenen Verbreiterungsmechanismus herrührt und die gesamte Bandenbreite somit in ihren Hauptbeiträgen auf a und c zurückzuführen ist, ist durch die Beobachtung gegeben, daß diese Bande im Kristall sehr scharf wird. Die Halbwertsbreite beträgt dann unter  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Hieraus ist zu folgern, daß die Rotation um eine Achse, die rechtwinklig zur c-Achse liegt, zum Erliegen kommt und die in der Flüssigkeit fluktuierenden lokalen Felder zusammenfallen zum Gleichgewichtsfeld im Kristall, das, wenn alle Moleküle identische Lagen einnehmen, an allen Molekülorten konstant ist und keinen Beitrag zu einer Verbreiterung mehr liefern kann. Sein Einfluß kann sich lediglich in einer Verschiebung gegenüber der entsprechenden Frequenz im freien Molekül äußern. Die Frequenzlagen dieser Methyljodschwingung sind in Tab. 2 für einige charakteristische Fälle der Vollständigkeit halber angegeben.

Ebenfalls der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß bei großer Auflösung ( $1,5\text{ cm}^{-1}$ ) die hier beschriebene Schwingungsbande ein Nebenmaximum bei ca.  $518\text{ cm}^{-1}$  zeigt (Abb. 3). Aus der Tatsache, daß die Intensität dieses Nebenmaximums mit abnehmender Temperatur zurückgeht und abermals  $7\text{ cm}^{-1}$  niedriger bei  $511\text{ cm}^{-1}$  ein weiteres, noch weit schwächeres Maximum existiert, ist anzunehmen, daß es sich hier um die Übergänge  $1 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 3$  handelt. Durch die Art der durchgeführten Extrapolation auf maximale Auflösung wird eine Störung der Bandenbreitenmessung durch diese Erscheinung ebenfalls eliminiert.

Mischung	$\text{CH}_3\text{J}$ rein	$\text{CH}_3\text{J}-\text{CS}_2$ 1 : 3	$\text{CH}_3\text{J}-\text{CS}_2$ 1 : 1	$\text{CH}_3\text{J}-\text{CS}_2$ 3 : 1	$\text{CH}_3\text{J}$ rein	$\text{CH}_3\text{J}$ rein
Zustand	Gas	Flüssigkeit			Festkörper	Festkörper
Bandenmitte	529,1	525,7	524,8	523,9	523,1	523,0

Tab. 2. Frequenzlagen der C—J-Schwingung in Methyljodid in  $\text{cm}^{-1}$ .

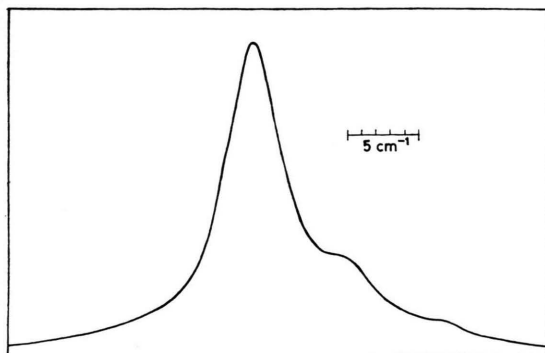


Abb. 3. Profil der 525 cm<sup>-1</sup>-Bande bei hoher Auflösung.

Die hier geschilderten Experimente zeigen also im wesentlichen, daß die in reinem Methyljodid gemessene Bandenbreite der C—J-Schwingung Beiträge enthält, die auf die Einwirkung durch Nachbarmoleküle erzeugter lokaler Felder zurückzuführen sind, die hier ca. 4 cm<sup>-1</sup> ausmachen. Nach einem groben Bild, das Polarisierungseffekte vernachlässigt, wirken äußere Felder je nach Richtung verstärkend oder abschwächend auf polare Bindungen und beeinflussen somit über die Kraftkonstante die Schwingungsfrequenz. Der hier beschriebene Breiteninfluß sollte deshalb auch bei IR-

Messungen wirksam werden. Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der IR-Bandenbreite haben das bestätigt. Die absolute Bandenbreite ist auf Grund der Rotationseinflüsse allerdings größer und entspricht damit der depolarisierten Komponente der Raman-Bande. Jedoch erscheint es nach dem hier geschilderten nicht zulässig, das summarische Profil einer solchen Bande der Berechnung einer Zeitkorrelationsfunktion der Rotation zugrunde zu legen. Durch geeignete Versuchsbedingungen sollten vorher andere Bandenbreiteneinflüsse eliminiert werden. Zeitkorrelationsfunktionen dieser Art wurden von FAVELUKES u. a.<sup>7</sup> für die Rotation um die Figurenachse aus der CH<sub>3</sub>J-884 cm<sup>-1</sup>-IR-Bande und für die Rotation um eine rechtwinklig hierzu stehende Achse aus dem IR-Profil der hier näher untersuchten C—J-Schwingung ermittelt. Nach Berücksichtigung des Bandenbreiteneinflusses nach c ergibt sich eine geringere Zerfallsgeschwindigkeit der Korrelationsfunktion.

Herrn Prof. Dr. CORDES bin ich für die Überlassung der zur Durchführung der Arbeiten notwendigen Geräte und für die diese Arbeit fördernden Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. — Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>7</sup> C. E. FAVELUKES, A. A. CLIFFORD u. B. CRAWFORD JR., J. Phys. Chem. **72**, 962 [1968].

## On the Nature of the N<sub>1</sub> Center in KCl

GERHARD LEHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster,  
Germany

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1407—1408 [1968]; received 12 July 1968)

Evidence is presented to show that the N<sub>1</sub> absorption band in additively colored KCl is identical with the R<sup>+</sup> band of SCHNEIDER and RABIN. Formation of this center gives an explanation for the low thermal stability of R centers. Thermal stability and mechanisms of formation and destruction of such ionized centers are discussed. Equivalent centers are postulated in other alkali halides. In KBr the reported positions of N<sub>1</sub> and R<sup>+</sup> bands are almost identical.

M and R centers have been shown by kinetic<sup>1</sup>, thermodynamic<sup>2</sup> and electron spin resonance studies<sup>3,4</sup> to be aggregates of two and three F centers respectively, but the nature of the N centers is still unknown

although from analogy they might be expected to be complexes of four F centers as proposed by PICK<sup>5</sup>. Measurements of the relative intensities<sup>6-8</sup> and kinetics of formation<sup>7,9</sup> and destruction<sup>7</sup> indicate that the N<sub>1</sub> band at about 960 nm<sup>7,9</sup> and the N<sub>2</sub> band at 1028 nm<sup>7</sup> (1080 nm according to<sup>9</sup>) belong to different centers. According to kinetic studies<sup>1</sup> the N<sub>2</sub> center indeed contains four F centers while N<sub>1</sub> consists of only two. The R<sup>+</sup> center, that is a complex of two F centers and a negative ion vacancy, also has an absorption band at 960 nm<sup>10</sup> and it is the purpose of this paper to present evidence showing that N<sub>1</sub> and R<sup>+</sup> centers are, in all likelihood, identical. Such ionized F aggregate centers can be formed by redistribution of thermally liberated electrons leading to an equilibrium\* between neutral and ionized centers:

$$\frac{n_{\ominus}}{n_F} = a(T) \frac{n_{M^+}}{n_M} = b(T) \frac{n_{R^+}}{n_R} = \dots \quad (1)$$

<sup>1</sup> S. SCHNATTERLY and W. D. COMPTON, Phys. Rev. **135**, A 227 [1964].

<sup>2</sup> J. D. ZAHRT, A. B. SCOTT, and E. H. COKER, J. Chem. Phys. **46**, 791 [1967].

<sup>3</sup> H. SEIDEL, Phys. Letters **7**, 27 [1966].

<sup>4</sup> D. C. KRUPKA and R. H. SILSBEE, Phys. Rev. Letters **12**, 193 [1964].

<sup>5</sup> H. PICK, Z. Physik **159**, 69 [1960].

<sup>6</sup> R. HERMANN, M. C. WALLIS, and R. F. WALLIS, Phys. Rev. **103**, 87 [1956].

<sup>7</sup> S. HATTORI, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1454 [1962].

<sup>8</sup> W. E. BRON, Phys. Rev. **125**, 509 [1962].

<sup>9</sup> A. HALPERIN, A. A. BRANER, M. SCHLESINGER, and N. KRISTIANPOLLER, Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague 1960, Czech. Acad. Sci., p. 724, Prague 1961.

<sup>10</sup> I. SCHNEIDER and H. RABIN, Phys. Rev. Letters **13**, 690 [1964].

\* The term equilibrium means equilibrium distribution of electron with given distribution of anion vacancies, but not equilibrium distribution of anion vacancies in the crystal. This electron distribution is disturbed by generation of just one kind of ionized center, e. g. F<sup>+</sup> centers by F light illumination.