

Ein Verfahren zur Computer-Simulation der Rotationsstruktur von Raman-Banden

K. ALTMANN und G. STREY

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 27 a, 65–67 [1972]; eingegangen am 22. Oktober 1971)

A computer program for simulation of the rotational structure of Raman bands is described. The program is used for an analysis of the Raman spectra of gaseous chlorine.

In den letzten Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten zum Thema der Computersimulation von Infrarot-Bandenkonturen^{1–5}. Die Computersimulation besitzt gegenüber den herkömmlichen Auswertungsmethoden den Vorteil, daß sie neben den Frequenzlagen der Linien auch den Intensitätsverlauf einer Bande zu analysieren gestattet. Auf diese Weise werden auch nicht vollständig aufgelöste, überlagerte oder durch verschiedene Resonanzphänomene gestörte Banden der Untersuchung zugänglich. Diese Arbeit befaßt sich damit, die Anwendung dieser Methode auf Raman-Spektren an einem einfachen Beispiel, und zwar dem Rotations- sowie dem Rotations-schwingungsspektrum des Chlormoleküls und seiner Isotope, zu diskutieren. Als experimentelles Vergleichsmaterial dienen die von HOCHENBLEICHER^{6,7} gemessenen Spektren.

Im Raman-Effekt ist die Intensität einer zum Übergang $J, v \rightarrow J', v'$ (J Drehimpulsquantenzahl, v Schwingungsquantenzahl) gehörenden Linie nach PLACZEK⁸ durch

$$I(J, v \rightarrow J', v') = C (\nu_L + \nu_{J', v'}^J)^4 g_J b_{J'}^J (2J+1) \alpha_v^v \cdot (1/Z) \exp\{-G(J, v)/kT\}$$

gegeben. Hierbei wurden konstante Zahlenfaktoren in C zusammengefaßt. Die Bedeutung der anderen Größen ist: ν_L Wellenzahl der Erregerlinie, $\nu_{J', v'}^J$ Wellenzahl des Raman-Übergangs, also $\nu_{J', v'}^J = G(J, v) - G(J', v')$, $b_{J'}^J$ Rotationsabhängigkeit bzw. α_v^v Schwingungsabhängigkeit der Betragsquadrate des Polarisierbarkeitstensors⁹, $(1/Z) \exp\{-G(J, v)/kT\}$ Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes nach der Boltzmann-Statistik, Z Zustandssumme, g_J Kernspinartungsfaktor.

Die Größen $b_{J'}$ lassen sich mit Hilfe der Wignerschen $3-j$ -Symbole explizit angeben^{10,11}, und zwar gilt im Falle des zweiatomigen Moleküls¹² für die Anisotropiestreuung

$$b_{J'}^J = (2J' + 1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Für die Spurstreuung, die wegen $\Delta J = 0$ nur zu der unverschobenen Linie und dem Q -Zweig der Schwingungsbande beiträgt, ist $b_{J'}^J$ eine Konstante C' .

α_v^v hängt von den Schwingungsquantenzahlen ab. In harmonischer Näherung berechnen sich die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors für $\Delta v = \pm 1$ nach:

$$\begin{aligned} (\alpha(q))_{v \pm 1}^v &= [a_0 + \left(\frac{da}{dq}\right)_0 q + \dots]_{v \pm 1}^v \\ &= \left(\frac{da}{dq}\right)_0 \int \psi_v^*(q) q \psi_{v \pm 1}(q) dq \\ &= \left(\frac{da}{dq}\right)_0 q_{v \pm 1}^v \\ &= \left(\frac{da}{dq}\right)_0 \left(\frac{h}{8\pi^2 r}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{v+1} \right. \\ &\quad \text{für } \Delta v = +1, \\ &\quad \left. \sqrt{v} \right\} \text{ für } \Delta v = -1. \end{aligned}$$

Setzen wir das Quadrat des Ausdrucks vor der geschweiften Klammer gleich C'' , so erhalten wir, da die Intensität von den Betragsquadraten des Polarisierbarkeitstensors abhängt:

$$\alpha_{v \pm 1}^v = \begin{cases} C'' v + 1 & \text{für } \Delta v = +1, \\ C'' v & \text{für } \Delta v = -1. \end{cases}$$

Die Energieterme zur Berechnung der Linienlagen $\nu_{J', v'}^J$ lauten in der von uns gewählten Näherung

$$G(J, v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2.$$

Die beiden ersten Terme beschreiben den harmonischen und anharmonischen Anteil der Schwingungsenergie, die beiden letzten die Energie des starren Rotators und die Zentrifugaldehnungskorrektur.

Die Auswahlregeln für den Raman-Effekt an linearen Molekülen lauten

$$\Delta v = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2.$$

Mit Hilfe der angegebenen Ausdrücke läßt sich zu jeder Linie ν die zugehörige Intensität berechnen. Um das Spektrum mit Hilfe eines Computers zu



simulieren, wird der betrachtete Frequenzbereich durch eine äquidistante Unterteilung in ein eindimensionales Raster mit einer Intervallbreite von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ überführt. In dieses Raster werden die Linien nach ihrer Wellenzahl eingeordnet. Jeder Linie wird die ihr entsprechende Intensität $I(\nu)$ zugeordnet, und zwar so, daß $I(\nu)$ über dem entsprechenden Kästchen als Rechteckfunktion angetragen wird. Um die wirkliche Kontur des Spektrums zu erhalten, müssen nun die verschiedenen Ursachen berücksichtigt werden, die eine Verbreiterung der Linien und damit die endgültige Form des Spektrums bewirken, wie z. B. Doppler-Effekt, Stoßverbreiterung, Spaltbreite des Spektrographen. Alle diese Einflüsse auf die Linienbreite lassen sich jedoch in eine einzige Faltungsfunktion zusammenfassen, so daß sich die realistische Bandenkontur aus einem Faltungsintegral ergibt:

$$I_{\text{exp.}}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu') S(\nu' - \nu) d\nu'.$$

Die Faltungsfunktion S kann experimentell ermittelt werden, indem man die reine Rayleigh-Linie bei stark reduzierter Intensität, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen (Justierung, Spaltbreite) aufnimmt. Im Programm wird S durch eine Stufenfunktion approximiert, deren Genauigkeit von dem gewählten Raster abhängt.

Diskussion der berechneten Spektren

Die Spektren des Chlors entstehen aus einer Überlagerung der drei verschiedenen Isotopenkombinationen $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ und $^{37}\text{Cl}_2$.

a) Das reine Rotationsspektrum

Trotz der Überlagerung wird das Bild des Spektrums im wesentlichen vom Isotop $^{35}\text{Cl}_2$ geprägt, dessen aufeinanderfolgende Linien wegen des Kernspins $3/2$ im Verhältnis $5 : 3$ stehen. Die Linien der Isotope $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ und $^{37}\text{Cl}_2$ verschieben sich mit zunehmendem J immer weiter gegen die von $^{35}\text{Cl}_2$. Dieser Gangunterschied beträgt

$$\frac{\nu_{\text{rot}}(^{35}\text{J}_s)}{\nu_{\text{rot}}} = \frac{\mu}{\mu(^{35}\text{J}_s)} = 0,97,$$

also etwa 3% für $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Für kleinere J fallen die Linien aller Isotope noch gut zusammen und verstärken einander. Für $J \approx 17$ fallen die Linien des Isotops $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ etwa in die Mitte zwischen die des Isotops $^{35}\text{Cl}_2$, was zur Folge hat, daß die schwachen Linien kaum aufgelöst erscheinen. Für $J \approx 30$ fallen die Linien der Isotope wieder gut zusammen und verstärken einander. Für $J \approx 50$ fallen sie wieder in die Zwischenräume und die Auflösung nimmt ab. Im ganzen ergibt das eine Art Schwebung wie in Abb. 1 zu erkennen ist. Die Rechnung ergab Über-

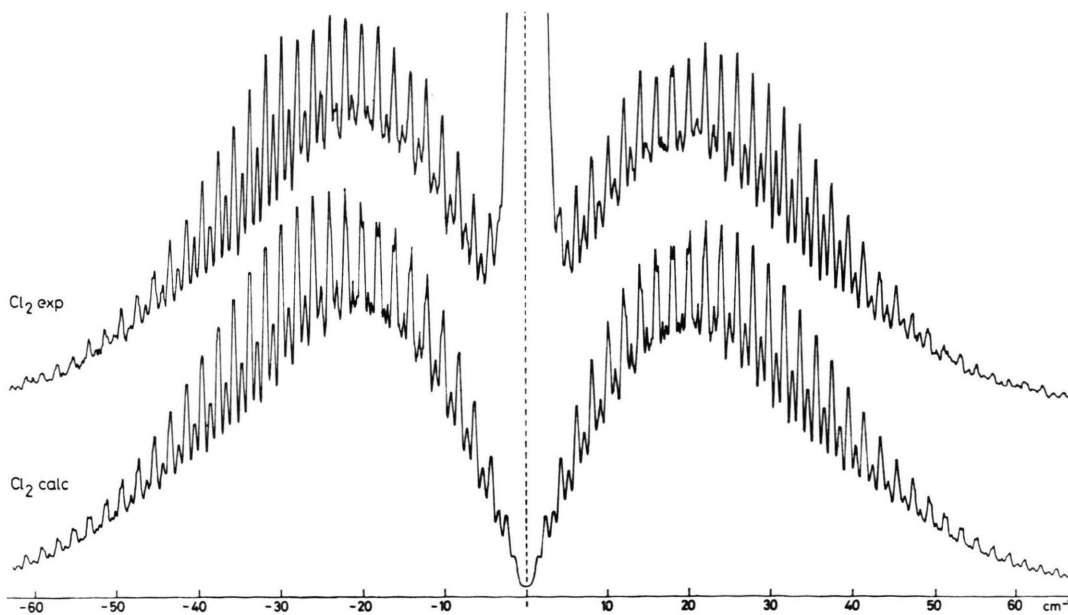


Abb. 1. Rotations-Ramanbande von Chlor mit Isotopieaufspaltung.

einstimmung mit dem Experiment, wenn eine Temperatur der Probe von 335 ± 10 K angenommen wurde.

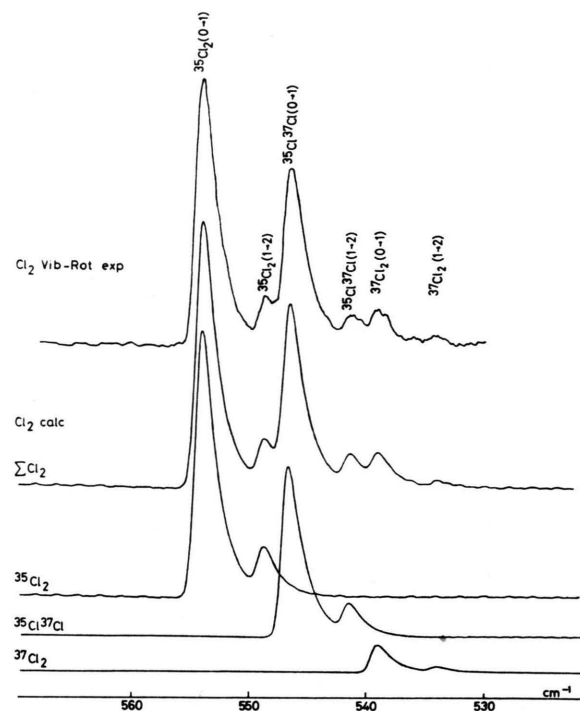


Abb. 2. Grundschwingungsbande und *hotbands* der Chlorisotope im Raman-Effekt.

b) Das Rotations-Schwingungsspektrum

Das Rotations-Schwingungsspektrum wurde mit allen Zweigen einschließlich der *hotbands* $v=1 \rightarrow v=2$ für alle Isotope berechnet, wobei die von CLYNE und COXON¹³ angegebenen Konstanten zugrunde gelegt wurden. Die *Q*-Zweige von Grundschwingung und zugehöriger *hotband* sind für jedes Isotop aus dem Spektrum zu erkennen, und zwar für $^{35}\text{Cl}_2$ bei $554,1 \text{ cm}^{-1}$ und $548,7 \text{ cm}^{-1}$, für $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ bei $546,6 \text{ cm}^{-1}$ und $541,4 \text{ cm}^{-1}$, für $^{37}\text{Cl}_2$ bei $539,0 \text{ cm}^{-1}$ und $534,0 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der *S*- und *O*-Zweige ist wegen der für sie verschwindenden Spurstreuung sehr gering. Die relativen Intensitätsverhältnisse von Isotop zu Isotop entsprechen in guter Übereinstimmung den der Berechnung zugrunde gelegten relativen Häufigkeiten der Isotope. Ebenso entspricht das Intensitätsverhältnis zwischen Grundschwingungsbande und *hotband* in guter Näherung dem sich aus der Theorie ergebenden Wert $2 \exp\{-\Delta E_v/kT\}$, wobei ΔE_v der Differenz der beiden untersten Schwingungsniveaus entspricht.

Herrn J. G. HOCHENBLEICHER danken wir für die Bereitstellung der Spektren, Herrn J. BRANDMÜLLER für sein Interesse an dieser Arbeit.

¹ C. DiLAURO u. I. M. MILLS, J. Mol. Spectry, **21**, 386 [1966].

² J. L. DUNCAN, J. Mol. Spectry, **22**, 247 [1967].

³ R. J. L. POPPLEWELL, F. N. MASRI u. H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta **23**, 2797 [1967].

⁴ R. WYATT, J. T. ROBERTS, R. E. WENTZ u. P. M. WILT, J. Chem. Phys. **50**, 2552 [1969].

⁵ C. W. BROWN u. J. OVEREND, Spectrochim. Acta **25 A**, 1535 [1969].

⁶ J. G. HOCHENBLEICHER, Diplomarbeit, München 1970.

⁷ J. G. HOCHENBLEICHER u. H. W. SCHRÖTTER, Appl. Spectry, **25**, 360 [1970].

⁸ G. PLACZEK u. E. TELLER, Z. Phys. **81**, 209 [1933].

⁹ Durch Einführung eines molekülfesten Koordinatensystems kann man die Matrixelemente der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors als ein Produkt aus zwei Faktoren darstellen, von denen der eine nur von den Rotationsquan-

tenzahlen, der andere nur von den Schwingungsquantenzahlen abhängt.

¹⁰ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin 1965.

¹¹ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. IV A, Relativistische Quantentheorie, Akademie-Verlag, Berlin 1970.

¹² Im allgemeinen Fall des linearen bzw. auch des symmetrischen Kreiselmoleküls verschwindet die Projektion des Drehimpulses auf die Figurenachse nicht. Dann gilt:

$$b_{J',K'}^{J,K} = (2J'+1) \left(-\frac{J'}{K'} \frac{J}{K} \right)^2.$$

¹³ M. A. A. CLYNE u. J. A. COXON, J. Mol. Spectry, **33**, 381 [1970].