

Berechnung angenäherter Intensitätswerte Raman-aktiver Molekülschwingungen mit Hilfe eines modifizierten CNDO/II-Verfahrens

P. Bleckmann

Abt. Theoretische Organische Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1485–1488 [1974]; eingegangen am 14. Juni 1974)

An Approximate Calculation of Raman Intensities by Means of a Modified CNDO/II Method

The line intensities in Raman spectra of molecules are determined by means of a perturbation calculation. For this purpose the vibrating molecule was considered under the conditions of static electric fields causing the perturbation in directions parallel to the axis of a Cartesian co-ordinate system of the molecule. The calculated perturbation terms are inserted into the Hartree-Fock-Operator used in the CNDO/II-theory⁶. This calculation yields the induced dipole moment as a function of the normal coordinate Q , from which the polarizability change upon Q is obtained.

Die Aufnahme vollständiger Raman- und Infrarotspektren im gesamten Frequenzbereich von ca. $20 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ist heute dank der Laser-Raman-Spektroskopie und der Fern-Infrarot-Interferometer im allgemeinen nicht mehr schwierig. Die Auswertung der in den Spektren enthaltenen Informationen über Struktureigenschaften von Molekülen ist bisher aber nicht eindeutig auszuführen. Es gibt unendlich viele verschiedene Sätze von Kraftkonstanten, aus denen sich das gleiche Frequenz-Spektrum berechnen läßt. Bei Molekülen mit einer größeren Zahl von Atomen tritt zusätzlich das Problem auf, welche beobachtete Bande welcher berechneten Frequenz zuzuordnen ist. Man kann erwarten, daß die Zuordnung von Frequenzen und die Ermittlung des physikalisch sinnvollen Satzes von Kraftkonstanten erleichtert wird, wenn man gleichzeitig mit den Frequenzen auch die Intensitäten und die Polarisierungseigenschaften der Schwingungen auswertet. Aus diesem Grunde bemüht man sich seit langem, Intensitäten von Raman- und Infrarot-aktiven Schwingungen zu bestimmen^{1, 2}. Eine Näherungsmethode zur Berechnung von Raman- und Infrarotintensitäten liefert die „Valenzoptische Theorie“^{3, 4}. Der Nachteil dieser Theorie liegt in der Annahme, daß sich Polarisierbarkeits- und Dipolmomentsänderungen additiv aus Bindungsparametern zusammensetzen. Dieses Modell berücksichtigt damit nicht die sich bei den Schwingungen ändernden Wechselwirkungen zwischen den Kernen und Elektronen im gesamten Molekül. Um diese Wechselwirkungen bei Intensitätsberechnungen zu berücksichtigen, müssen quantenmechanische Berechnungsmethoden angewandt werden. Segal und Klein⁵ haben gezeigt, daß man Infrarot-Intensitäten mit Hilfe des CNDO-

Verfahrens⁶ ermitteln kann, indem man die Änderung des Moleküldipolmomentes während der Normalschwingung berechnet. Von uns wurde diese Methode mit Erfolg angewendet bei der Zuordnung einiger im Spektrum eng zusammenliegender IR-Banden zu berechneten Frequenzen des Hexamethylbenzols⁷.

Für die Bestimmung der Raman-Intensitäten von Molekülschwingungen muß die Polarisierbarkeit des Moleküls als Funktion der Normalkoordinaten berechnet werden. Die Berechnung der Polarisierbarkeit im nichtausgelenkten Zustand ist – zum Teil auch unter Anwendung halbempirischer quantenchemischer Verfahren – kürzlich beschrieben worden^{8, 9}. Die Ableitungen der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten der symmetrischen Valenz-Schwingungen von Molekülen und Ionen wurden von Long und Plane¹⁰ und von Lippincott und Nagarajan¹¹ an Hand des sogenannten Delta-Funktions-Modells berechnet¹².

Zur Bildung der Ableitung $\delta a / \delta Q$ der Polarisierbarkeit a nach der Normalkoordinate Q muß die absolute Größe von Q bestimmt werden. Die von uns angewandte Methode zur Frequenzberechnung liefert für jede berechnete Frequenz der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ eine genormte Eigenvektormatrix $L_x^{(\tilde{\nu})}$, die die Auslenkungen für jedes Atom i in einem kartesischen Koordinatensystem enthält¹³. Um diese Werte auf die *Quantentheoretischen Amplituden*¹⁴ umzurechnen, gehen wir aus von der Gleichung

$$x_{n,m}^{(\tilde{\nu})} = \sqrt{\frac{n h}{8 \pi^2 M c \tilde{\nu}}},$$

die die Amplitude $x_{n,m}^{(\tilde{\nu})}$ des linearen Oszillators beim Übergang

$$|n - m| = 1$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(n, m : Quantenzahlen der Energieeigenwerte E_n und E_m) beschreibt. Der genormte Eigenvektor $L_x^{(\bar{\nu})}$ ergibt sich daraus zu

$$L_x^{(\bar{\nu})} = x_{n,m}^{(\bar{\nu})} / D^{(\bar{\nu})}.$$

Der Faktor $D^{(\bar{\nu})}$ ist also der Wert, mit dem man die berechneten Eigenvektorkomponenten zu multiplizieren hat, um die ‚Quantentheoretische Amplitude‘ zu erhalten. Für ein Molekül mit N Atomen ergibt sich damit für $D^{(\bar{\nu})}$ beim Übergang von $m = 0$ nach $n = 1$:

$$D^{(\bar{\nu})} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \bar{\nu} \sum_{i=1}^N M_i [(L_x^{(\bar{\nu})})_{i,x}^2 + (L_x^{(\bar{\nu})})_{i,y}^2 + (L_x^{(\bar{\nu})})_{i,z}^2]}}$$

$[(L_x^{(\bar{\nu})})_{i,x}; (L_x^{(\bar{\nu})})_{i,y}; (L_x^{(\bar{\nu})})_{i,z}]$ = berechnete Komponenten der Eigenvektormatrix $L_x^{(\bar{\nu})}$ für die Auslenkungen des i -ten Atoms in die Richtungen x, y, z für die Frequenz der Wellenzahl $\bar{\nu}$; M_i = Masse des i -ten Atoms.].

In dem hier beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ableitungen $\delta\alpha_{ik}/\delta Q_j$ (α_{ik} = Komponente des Polarisierbarkeitsensors; Q_j = j -te Normalkoordinate) wurde die halbempirische CNDO/II-Theorie⁶ mit der Störung durch ein homogenes, statisches elektrisches Feld kombiniert. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die für den Fall des statischen Feldes berechneten Polarisierbarkeitsänderungen während der einzelnen Normalschwingungen näherungsweise in demselben Verhältnis stehen, wie man es auch erhielte unter der Bedingung des in Wirklichkeit bei der Aufnahme des Raman-Spektrums angewandten elektrischen Wechselfeldes. Daher können die ermittelten Werte nur für den ‚Nicht-Resonanzfall‘, also bei Anregung mit Licht aus einem Spektralbereich außerhalb von Absorptionsbanden als repräsentativ angesehen werden. Für ein statisches homogenes elektrisches Feld lautet der Beitrag des Feldes im Hamilton-Operator des Moleküls:

$$F' = e \sum_k r_k E.$$

(E = Feldstärke; r_k = Positionsvektor des k -ten Elektrons; e = Ladung eines Elektrons.)

Die Kernbeiträge im elektrischen Feld werden dabei nicht berücksichtigt, da deren Einfluß auf die Polarisierbarkeitsänderung als vernachlässigbar klein angesehen werden muß. Der Wellenzahlbereich des eingestrahlten Lichtes ($\sim 20\,000\text{ cm}^{-1}$) liegt genügend weit außerhalb des Spektralbereiches der Schwingungsbanden ($0 - 4000\text{ cm}^{-1}$).

Für ein Feld in Richtung der z -Achse ergibt sich daher für die Hauptdiagonalelemente der Matrix F' :

$$F'_{qq} = -z_A E_z.$$

Hierbei ist z_A die z -Komponente des Positionsvektors des Atoms A. Die Nebendiagonalelemente von F' setzen wir den von Pople und Segal⁶ eingeführten Hybridisierungstermen gleich. So ergibt sich für ein Atom A der zweiten Periode in einem Feld in z -Richtung:

$$F'_{qq} = -\langle q_{2s_A} | z | q_{2p_{z_A}} \rangle.$$

Die Funktionen q_{2s_A} und $q_{2p_{z_A}}$ sind Slater-Orbitale des $2s$ - und des $2p_z$ -Zustandes am Atom A (z = Elektronenortsvektor). Die Terme F'_{qq} und $F'_{qq'}$ werden kombiniert mit den Matricelementen des Hartree-Fock-Operators, die in unserem Verfahren nach der CNDO/II-Theorie⁶ berechnet werden. Man erhält danach für den Einfluß eines elektrischen Feldes in z -Richtung die folgenden Ausdrücke (Bezeichnungen nach Pople und Segal⁶):

$$F_{qq} = U_{qq} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{qq}) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) - z_A E_z;$$

$$F_{qq'} = \beta_{AB}^0 S_{qq'} - \frac{1}{2} P_{qq'} \gamma_{AB} - \langle q_{2s_A} | z | q'_{2p_{z_A}} \rangle.$$

Die Durchführung der Intensitätsberechnung sei am Beispiel der Molekülschwingungen des Cyclopropenons dargestellt. Man legt zweckmäßigerweise die Achsen des kartesischen Koordinatensystems in die Richtungen der Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls (Abbildung 1). Die Störung wird dann jeweils

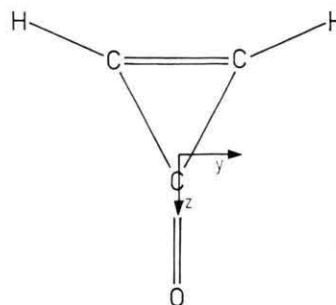


Abb. 1. Cyclopropenon (Orientierung des Moleküls im kartesischen Koordinatensystem).

durch ein Feld in x -, in y - und in z -Richtung hervorgerufen, und zwar für das nicht ausgelenkte Molekül und für das im Sinne der Normalkoordinaten um den Betrag $D^{(\bar{\nu})} L^{(\bar{\nu})}$ deformierte Molekül. Die berechneten induzierten Dipolmomente μ_x, μ_y und

μ_z sind mit den Feldstärken E_x , E_y und E_z verknüpft durch die Beziehung

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

(α_{ik} = Komponente des Polarisierbarkeitstensors).

Abbildung 2 soll zeigen, daß das Symmetrieverhalten des Tensors der Polarisierbarkeitsänderung richtig wiedergegeben wird. Für die antisymmetrische CH-Valenzschwingung der Frequenz $\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$ in der Rasse B_2 (Punktgruppe: C_{2v}), bei der die Tensorkomponente α_{yz} moduliert wird, erhält man die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit der induzierten Dipolmomente μ_y und μ_z von der Richtung des elektrischen Feldvektors. Für die Ableitungen am Nulldurchgang erhält man Werte ungleich Null gemäß dem Symmetrieverhalten nur für die Beziehungen

$$(\delta\mu_z/\delta Q)_0 = (\delta\alpha_{zy}/\delta Q)_0 E_y$$

und

$$(\delta\mu_y/\delta Q)_0 = (\delta\alpha_{yz}/\delta Q)_0 E_z.$$

Die geforderte Beziehung

$$(\delta\alpha_{zy}/\delta Q)_0 = (\delta\alpha_{yz}/\delta Q)_0$$

ist angenähert erfüllt.

Zur Intensitätsberechnung wird der mittlere Streukoeffizient S_k in der Raumwinkeleinheit für ein einzelnes nichtorientiertes Molekül bestimmt (1).

$$S_k = \left(\frac{\delta\bar{\sigma}_k}{\delta\Omega} \right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \text{sr}} \right]$$

($\bar{\sigma}_k$ = Wirkungsquerschnitt).

Mit $\bar{\alpha}' = \frac{1}{3} \cdot (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz})$

(Ableitung der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ nach der Normalkoordinate Q_j)

und

$$\bar{\gamma}' = \frac{1}{2} [(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2] + 6(\alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{xz} + \alpha'^2_{yz})$$

(Quadrat der Ableitung der Anisotropie $\bar{\gamma}$ nach der Normalkoordinate Q_j)

und unter der Bedingung, daß die Polarisierbarkeitsänderung

$$(\delta\alpha/\delta Q)_0 Q = (\mu_D - \mu_0)/E$$

(μ_D , μ_0 sind berechnete durch das Feld E induzierte Dipolmomente des deformierten und des nicht-deformierten Moleküls) für den Bereich der berechneten *Quantentheoretischen Amplitude* Q bestimmt wird, ergibt sich bei Anregung durch den elektrischen Feldvektor senkrecht zur Einstrahlungsrichtung

$$S_j^\perp = \frac{16 \pi^4 (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_j)^4}{1 - \exp\{-h c \tilde{\nu}_j/kT\}} g_j Q_j (\bar{\alpha}'^2 + \frac{7}{45} \bar{\gamma}'^2),$$

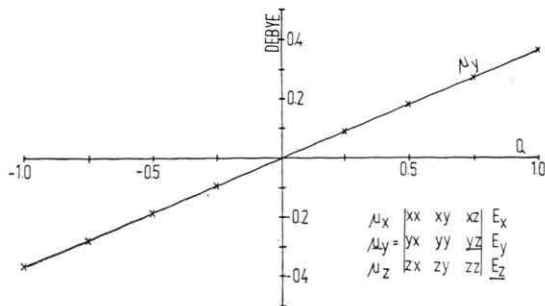
bei Anregung parallel zur Einstrahlungsrichtung

$$S_j^\parallel = \frac{16 \pi^4 (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_j)^4}{1 - \exp\{-h c \tilde{\nu}_j/kT\}} g_j Q_j^2 (\frac{6}{45} \bar{\gamma}'^2)$$

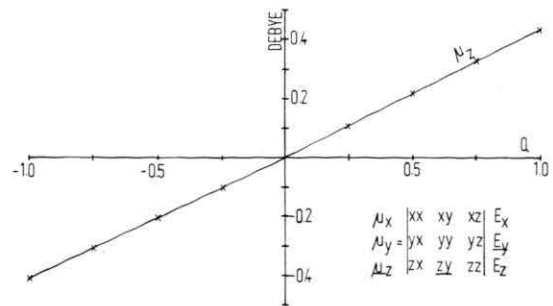
($\tilde{\nu}_0$: Wellenzahl der Erregerstrahlung; $\tilde{\nu}_j$: Wellenzahl der j -ten Normalschwingung; g_j : Entartungsgrad; Q_j : Amplitude).

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abb. 3 im Vergleich zum gemessenen Spektrum¹⁵ zeichnerisch dargestellt. Die Banden des berechneten Spektrums sind in Dreiecksform mit gleicher Basislänge für alle Frequenzen gezeichnet worden. Die Höhen der Dreiecke entsprechen den berechneten relativen Intensitätswerten.

In Abb. 3b erscheinen die berechneten Bandenhöhen der totalsymmetrischen Schwingungen (in Abb. 3b mit \times bezeichnet) als zu klein im Ver-



a) Verlauf der Komponente μ_y für Feld in z -Richtung ($|E_z| = 3,35 \cdot 10^4 [\text{g}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}]$).



b) Verlauf der Komponente μ_z für Feld in y -Richtung ($|E_y| = 3,35 \cdot 10^4 [\text{g}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}]$).

Abb. 2. Abhängigkeit des induzierten Dipolmomentes von der Normalkoordinate Q der antisymmetrischen CH-Valenzschwingung von Cyclopropenon ($\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$) im äußeren elektrischen Feld.

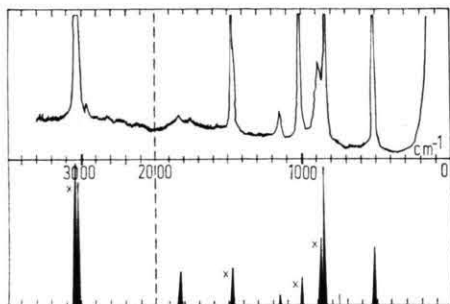


Abb. 3. Vergleich: Gemessenes Raman-Spektrum (3 a) — Berechnetes Raman-Spektrum (3 b) von Cyclopropan.

gleich zu den entsprechenden Banden des gemessenen Spektrums (Abb. 3 a). Diese Abweichung ist zurückzuführen auf Unzulänglichkeiten der beschriebenen Berechnungsmethode: Bei ebenen Molekülen werden für Schwingungen, deren Auslenkungen nur in der Molekülebene liegen, Polarisierbarkeiten senkrecht zur Ebene mit Null berechnet. Damit

gehen auch die Ableitungen $\delta a_{zz}/\delta Q$ der Polarisierbarkeit a_{zz} (totalsymmetrische Rasse) nach der Normalkoordinate Q mit Null in die Gleichungen für die Raman-Intensitäten ein. Dieser Nachteil folgt aus der Definition der s,p-Hybridisierungsterme⁶. Für die Hybridisierung senkrecht zur Molekülebene (z -Richtung) werden die Werte der Integrale

$$\langle q_{2s_A} | z | q_{2p_{z_A}} \rangle$$

$$(q_{2s_A}, q_{2p_{z_A}} = s\text{- und } p_z\text{-Funktion am Atom A})$$

gleich Null bei Nichtauslenkung der Atome in z -Richtung. Im Rahmen der weiteren Entwicklung des Verfahrens soll dieser Nachteil durch geeignete Korrekturen behoben werden. Darüber und über die Anwendung des Verfahrens auf die Intensitätsberechnung von Raman-aktiven Schwingungen komplizierterer Moleküle und organischer Molekülkristalle soll in einer Reihe weiterer Arbeiten berichtet werden.

¹ J. Brandmüller u. E. H. Moser, Einführung in die Raman-spektroskopie, Darmstadt 1962.

² H. A. Zzymanski, Raman Spectroscopy, Plenum Press, New York 1970.

³ M. V. Vol'kenshtein, Dokl. Acad. Nauk. SSSR **30**, 784 [1941].

⁴ M. V. Vol'kenshtein u. M. A. El'Yashevich, J. Phys. **7**, 101 [1944].

⁵ G. A. Segal u. M. Klein, J. Chem. Phys. **47**, 4236 [1967].

⁶ J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, S 136 [1965].

⁷ D. Bougeard, P. Bleckmann u. B. Schrader, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **77**, 1059 [1973].

⁸ N. S. Hush u. M. L. Williams, Chem. Phys. Letters **5**, 507 [1970].

⁹ H. Meyer u. A. Schweig, Theor. Chim. Acta **29**, 375 [1973].

¹⁰ T. V. Long u. R. A. Plane, J. Chem. Phys. **43**, 1144 [1968].

¹¹ E. R. Lippincott u. G. Nagarajan, Bull. Soc. Chim. Belges. **74**, 551 [1965].

¹² J. Tang u. A. C. Albrecht, Raman Spectroscopy, Edited by H. A. Szymanski, New York, London 1970.

¹³ P. Bleckmann u. B. Schrader, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1279 [1971].

¹⁴ R. Becker, Theorie der Elektrizität, 2. Band, Stuttgart 1959.

¹⁵ P. H. Finseth, Ph. D. Thesis, Pittsburgh 1973; F. A. Miller, persönliche Mitteilung; R. Schubert, A. Ansmann, P. Bleckmann u. B. Schrader, in Vorbereitung.