

Molekulare Schwingungsexzitonen in Flüssigkeiten

Allgemeine Betrachtungen zur Auswirkung auf Raman-Bandenprofile
und experimentelle Untersuchungen an Methyljodid

G. Döge

Lehrstuhl A und Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **28 a**, 919–932 [1973]; eingegangen am 3. Februar 1973)

Molecular vibrational excitons in liquids

*General considerations about the influence on Raman band profiles and experimental studies
with methyl iodide*

The intermolecular coupling of molecular vibrations in molecular crystals is usually treated by the exciton concept. This is identical with the assumption that a potential, which describes the interaction of a vibrating molecule with its neighbours, perturbs the isolated molecule energies and thereby couples the motions of molecules. In most cases this potential will be the transition-dipole-transition-dipole interaction. If one assumes validity of the pair interaction approximation this concept should be able to describe the effects in the liquid state, too. The aim of these considerations is to show, how collective excitation can influence the shape of vibrational bands. Because dipole-dipole interaction is strongly orientation dependent, molecular reorientations perturb the coupling of the vibrations and cause motional narrowing. The behaviour of the shapes of the vibration bands of CH_3I is discussed on the basis of these considerations. One finds that the band shape of ν_2 is mainly broadened by vibration coupling. As expected a distinct motional narrowing is observed, if one increases the temperature from the melting point to the boiling point.

1.1. Einführung

Die Kopplung bestimmter innermolekularer Schwingungen mit gleichen Schwingungen benachbarter Moleküle ist im festen Zustand nachgewiesen und theoretisch behandelt worden. Grundlegend sind die Arbeiten von Davydov¹, Hornig und Hiebert² sowie Hexter³. Dort wurde gezeigt, daß die Anregung von Molekülpaaren mit Hilfe des Exzitonenkonzepts beschrieben werden kann, indem man die Übergangsdipol-Übergangsdipol-Wechselwirkung als Störpotential betrachtet, das die Schwingungsenergieniveaus isolierter Einzelmoleküle beeinflusst. Verbunden mit dieser Behandlung ist das Bild des resonanten Anregungstransportes, wobei die Quantenübergangsfrequenz sich der ungestörten Molekülschwingungsfrequenz überlagert. Auf Grund der im Verhältnis zum Festkörper vergleichbaren Dichte und damit auch ähnlicher Molekülabstände sollte eine solche Schwingungskopplung auch in der flüssigen Phase auftreten, wenngleich die strukturelle und die Bewegungsordnung die mit der Anregungswanderung verbundene Polarisationswellenausbreitung wesentlich beeinflussen werden. Daß solche Anregungs-

wellen in ungeordneten Phasen transportiert werden können, wurde zudem von Nicolis und Rice⁴ gezeigt. Es existieren aber bis jetzt kaum Arbeiten, die die Verhältnisse der Molekülschwingungsanregung in der flüssigen Phase näher beschreiben, offensichtlich auf Grund der oben genannten Schwierigkeiten. Noch weniger ist geeignetes experimentelles Material vorhanden. Der Grund hierfür nun dürfte in der Tatsache zu suchen sein, daß der Effekt solcher Kopplungserscheinungen auf die Schwingungsbandenprofile oft nicht deutlich in Erscheinung tritt und außerdem eine Reihe anderer Vorgänge ebenfalls das Bandenprofil beeinflusst. Die einzelnen Beiträge, die das summarische Profil ergeben, sind dann nicht oder nur schwer zu separieren. Das trifft besonders für die bei IR-Absorptionsmessungen erhaltenen Bandenkonturen zu.

Sicher ist, daß gründliche Untersuchungen aller Vorgänge, die die Schwingungsbandenbreite beeinflussen, noch bestehende Unklarheiten über Struktur und Bewegungsvorgänge in Flüssigkeiten aufhellen können.

Als Beitrag zu diesem Themenkreis hat sich diese Arbeit zum Ziel gesetzt, in einigen günstig liegenden Fällen die Schwingungskopplung in Flüssigkeiten mit Hilfe der im Raman-Spektrum erhaltenen Schwingungsbandenprofile nachzuweisen. Es soll dazu noch gezeigt werden, daß bereits beim gegenwärtigen,

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Döge, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10.



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.

noch ganz am Anfang befindlichen Stand der theoretischen Eörterung, experimentelle Untersuchungen der hier beschriebenen Art zu Ergebnissen führen können, die es gestatten, einige Fragen über das Verhalten reiner Flüssigkeiten und flüssiger Mischungen zu beantworten, die auf andere Weise nicht oder nur mit komplizierteren Verfahren zu klären wären.

1.2. Die kollektive Anregung im ungeordneten System bei Vernachlässigung der Molekülbewegung

Wie bei allen erwähnten Ansätzen zur Behandlung der Anregung von Molekülschwingungen in kristallinen Körpern soll auch hier der Störoperator unter Annahme der Gültigkeit der Paar-Wechselwirkungs-Näherung angesetzt werden, so daß der Gesamt-Hamilton-Operator von der Form

$$\mathcal{H} = H_0 + V = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>1}^N V_{ij} \quad (1.2.1)$$

ist. Die H_i sind die Operatoren der ungestörten Einzelmoleküle u. V_{ij} die der Paar-Moleküle. Dem Exzitonmodell entsprechend darf man die einfache Anregung des Gesamtsystems beschreiben durch die Aufnahme eines Schwingungsquants durch ein bestimmtes Bezugsmolekül i und sofort einsetzenden Übergang der Anregung auf andere Moleküle des Systems, so daß nach geraumer Zeit die Wahrscheinlichkeit, die Anregung bei einem beliebigen Molekül zu finden, gleich sein wird. Bezeichnet man mit ψ^+ die Schwingungseigenfunktion * für den einfach angeregten Zustand und mit nicht gekennzeichneten ψ die Funktionen für den Grundzustand, dann ist das Problem also, festzustellen, wie schnell unter der Wirkung der Störung ein von

$$\Phi_i = \psi_i^+ \prod_{j \neq i} \psi_j \quad (1.2.2)$$

beschriebener Zustand in einen von der Funktion

$$\Psi = \pm N^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (1.2.3)$$

beschreibbaren übergeht, wobei diese Form von (1.2.3) bereits berücksichtigt, daß das anregende Licht eine im Vergleich zum Molekülabstand sehr

große Wellenlänge besitzt. Die Korrektur zum Schwingungsenergieniveau eines Bezugsmoleküls i ist dann:

$$\hbar \Delta\omega_i = \mathcal{E}_i = \sum_{j \neq i} \int \Phi_i V_{ij} \Phi_j d\tau = \sum_{j \neq i} \mathcal{E}_{ij}. \quad (1.2.4)$$

Entsprechend dem verschwindend geringen Impuls des die Anregung verursachenden Erregerlichts müssen alle Molekülpaaire die gleiche Phasenbeziehung besitzen, wovon es dann nur die beiden Möglichkeiten $++$ und $+ -$ gibt, d. h. j schwingt in Phase bzw. in anti-Phase zu i . V_{ij} in (1.2.4) muß natürlich ein von den Normalkoordinaten abhängiger Teil der intermolekularen Wechselwirkung (WW) sein. Die verschiedene Indizierung der Φ -Funktionen ist ja bedingt durch das vorgegebene Ziel, nur die Wirkung der kollektiven Anregung auf das Bandenprofil behandeln zu wollen. Der vollständige Ausdruck enthält das Glied:

$$\sum_{j \neq i} \int \Phi_i V_{ij} \Phi_i d\tau = \sum_{j \neq i} D_{ij}^+ = D_i^+ \quad (1.2.5)$$

das einer Termverschiebung durch statische WW entspricht und spektroskopisch wirksam wird, wenn die entsprechende Größe für den Grundzustand:

$$D_i = \sum_{j \neq i} D_{ij} = \sum_{j \neq i} \int \Psi_G V_{ij} \Psi_G d\tau \quad (1.2.5a)$$

hiervon verschieden ist, also:

$$\Delta D = D_i^+ - D_i \neq 0 \quad (1.2.5b)$$

wird. Dieser Einfluß statischer Störungen ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit. Auf die Unterscheidungsmöglichkeiten der beiden Effekte wird im Abschnitt 1.4 eingegangen.

Aus (1.2.4) und den allgemeinen Vorstellungen über eine isotrope flüssige Phase (wobei zunächst die Molekülbewegung nicht in die Betrachtungen einbezogen wird) ist zu erwarten, daß für jedes beliebige Bezugsmolekül i die Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ einen anderen Wert annehmen wird, da kein Molekül genau die gleichen geometrischen Beziehungen zu seinen Nachbarn besitzen wird, die letztlich V_{ij} bestimmen. Es ist demnach eine Verteilung der Frequenzverschiebungen zu erwarten, die das beobachtete Bandenprofil $I(\Delta\omega)$ ausmacht. Die Fourier-Transformierte dieser Funktion ist die Relaxationsfunktion:

$$\Phi_{VE}(t) = \langle e^{i\Delta\omega t} \rangle = \int e^{i\Delta\omega t} I(\Delta\omega) d\omega. \quad (1.2.6)$$

Die spezielle Form von $I(\Delta\omega)$ hängt von der Art der WW V_{ij} ab. Gauß-Form wird häufig vom zentralen Grenzwerttheorem abgeleitet. Die Betrachtun-

* Im folgenden bezeichnen die nicht zusätzlich gekennzeichneten ψ , φ , Ψ bzw. \mathcal{H} nur die Schwingungsanteile von Wellenfunktion und Hamilton-Operator, wobei erstere im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als separierbar von den übrigen Beiträgen betrachtet werden.

gen sollen aber übertragbar sein auf verdünnte Lösungen, so daß hiervon kein Gebrauch gemacht werden soll.

Die Schwingungskopplung in festem Methyljodid wurde von Hexter³ der Übergangsdipol-Übergangsdipol-WW zugeschrieben, und nach den in der Einführung angestellten Betrachtungen sollte dann für die flüssige Phase nichts anderes zu erwarten sein.

V_{ij} für ein äquimolekulares Paar ist dann:

$$V_{ij} = -(\mu^2/R_{ij}^3) K_{ij} \quad (1.2.7)$$

mit

$$K_{ij} = 2 \cos \Theta_i^z \cos \Theta_j^z - \cos \Theta_i^x \cos \Theta_j^x \\ - \cos \Theta_i^y \cos \Theta_j^y;$$

R_{ij} ist der Abstand der punktförmig angenommenen Dipole. Θ_i^x ist der Winkel zwischen der Richtung des Dipols des Moleküls i und der x -Achse eines kartesischen Koordinatensystems, in dem R_{ij} auf der z -Achse liegt. Das Dipolmoment μ ist nach der Normalkoordinate q der betrachteten Schwingung zu entwickeln:

$$\mu = \mu_0 + (d\mu/dq)_0 q + \frac{1}{2} (d^2\mu/dq^2)_0 q^2 + \dots \quad (1.2.8)$$

Damit und mit (1.2.4) ergibt sich für \mathcal{E}_{ij} :

$$\mathcal{E}_{ij} = - \frac{K_{ij}}{R_{ij}^3} \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0^2 \frac{1}{2\gamma} = - \frac{M_i^2 K_{ij}}{R_{ij}^3}, \\ \gamma = 4\pi^2 \omega_0/\hbar. \quad (1.2.9)$$

\mathcal{E}_{ij} ist damit vom Übergangsmoment der Moleküle für die einfache Schwingungsanregung abhängig. Das heißt, auch im Raman-Spektrum ist kollektive Anregung nur dann gut beobachtbar zu erwarten, wenn die betreffende Schwingung auch in der IR-Absorption mit ausreichender Intensität zu beobachten ist.

Zu betrachten sind aber noch die Einschränkungen, die sich aus den Raman-Auswahl- bzw. Intensitätsregeln für die kollektive Anregung ergeben. Auch hier genügt es nach (1.2.4) sich mit dem Verhalten eines Molekülpaares zu befassen.

Für die beiden Exzitonenterme, die von (1.2.4) entsprechend den beiden erlaubten Phasenbeziehungen $\psi_j^+ = +\psi_i^+$ und $\psi_j^+ = -\psi_i^+$ beschrieben werden, gestalten sich diese Auswahl- und Intensitätsregeln für die Raman-Isotropiestreuung besonders einfach. Die Übergangswahrscheinlichkeiten P' und P'' für die beiden Schwingungsenergieniveaus des Molekülpaares $E' = E_0 + \mathcal{E}_{ij}$ und $E'' = E_0 - \mathcal{E}_{ij}$, wenn

E_0 die einfache Anregungsenergie des ungestörten Einzelmoleküls ist, sind nämlich:

$$P' = \int \Psi_G [\alpha^v(q_i) + \alpha^v(q_j)] (\Phi_i - \Phi_j) d\tau. \\ P'' = \int \Psi_G [\alpha^v(q_i) + \alpha^v(q_j)] (\Phi_i + \Phi_j) d\tau, \quad (1.2.10)$$

$\alpha^v(q)$ ist der Operator des Polarisierbarkeitstensors. Für Übergänge, bei denen sich die Quantenzahl um ± 1 ändert, ist er mit $\alpha' q$ gleichzusetzen, wobei α' die Ableitung nach der Normalkoordinate der betrachteten Schwingung darstellt. Für P' darf man also schreiben:

$$P' = 2^{-\frac{1}{2}} \int \psi_i \alpha' (q_i) \psi_i^+ d\tau + 2^{-\frac{1}{2}} \int \psi_j \alpha' (q_j) \psi_j^+ d\tau \\ = 2^{-\frac{1}{2}} (P_i + P_j), \quad (1.2.11a)$$

$$\text{analog ist:} \quad P'' = 2^{-\frac{1}{2}} (P_i - P_j), \quad (1.2.11b)$$

wobei P_i und P_j die Raman-Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelmoleküle sind, die im allgemeinen Fall (optisch aktive Substanzen beiseitegelassen) beliebig gegeneinander orientierte symmetrische Tensoren sind. Für die Isotropiestreuung jedoch sind sie isotrop und damit skalar zu behandeln. Damit ist nur P' von Null verschieden und die Streuintensität des Übergangs in den dazugehörigen Term $E_0 + \mathcal{E}_{ij}$ immer gleich, nämlich $2P^2$. Ob die Korrektur zum ungestörten Eigenwert selbst positiv oder negativ ist, hängt von der Art der WW der Schwingungen ab und wird bei Dipol-Dipol-WW von der gegenseitigen Orientierung der Übergangsdipole bestimmt.

Die (1.2.11a) entsprechende Phasenbeziehung $++$ beinhaltet, daß die an der Schwingung beteiligten Atome in den beiden Molekülen zur gleichen Zeit gleichsinnig bezüglich eines Molekülkoordinatensystems aus ihren Ruhelagen ausgelenkt sind. In diesem Falle sind die Übergangsdipole mit einer bestimmten Molekülrichtung verknüpft, so daß K_{ij} nicht nur mit der gegenseitigen Orientierung der Übergangsdipole verbunden ist, sondern gleichgesetzt werden kann mit einer Größe \mathcal{K}_{ij} , die nach einem analogen trigonometrischen Ausdruck von der gegenseitigen Orientierung der betreffenden Molekülrichtungen abhängt (Abbildung 1). Diese Umstände bewirken, daß die Intensitätsverteilung des polaren Anteils einer Raman-Schwingungsbande bei einem in Ruhe befindlichen System in direkter Weise mit der Verteilung der durch den Ausdruck $K_{ij} R_{ij}^{-3}$ dargestellten Größe zusammenhängt und damit die Molekülanordnung in einfacher Form widerspiegelt. Die Beziehung (1.2.4) kann dann geschrieben werden:

$$\mathcal{E}_i = - M_i^2 \sum_{j \neq i} \mathcal{K}_{ij} R_{ij}^{-3}. \quad (1.2.12)$$

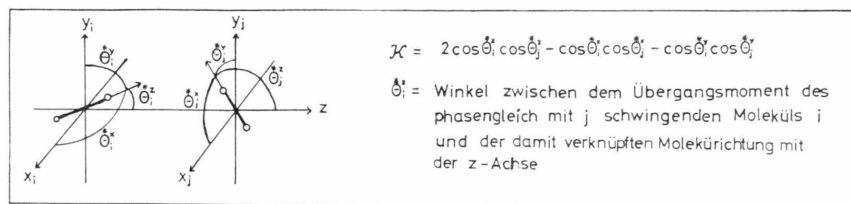


Abb. 1. Zur Definition der zur Beschreibung der Schwingungswchselwirkung verwendeten Größen.

Die zu beobachtende Frequenzverteilung $I(\Delta\omega)$ ist gegeben durch die Verteilung der Größe \mathcal{E}_{ij} , die sich nach (1.2.4) und (1.2.12) aus den durch Paar-WW gegebenen \mathcal{E}_{ij} herleitet. Von einer Verteilungsfunktion $n(\mathcal{E}_{ij})$ dieser Größe soll ausgegangen werden, um über die Verteilung $n(\mathcal{E}_i)$ und damit $I(\Delta\omega)$ etwas aussagen zu können. Dabei erscheint es im Moment zweckmäßig, folgendermaßen vorzugehen: Man bemüht sich, die genannten Aussagen über $n(\mathcal{E}_i)$ bzw. $I(\Delta\omega)$ unter vereinfachenden und verallgemeinerten Annahmen über die Struktur von Flüssigkeiten zu erhalten und versucht, übereinstimmendes bzw. abweichendes Verhalten der experimentell erhaltenen Bandenprofile zu deuten.

Würde man eine Paar-Verteilungsfunktion $n^{(2)}(R, \mathcal{K})$ kennen, die so definiert sei, daß sie die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der zwei Moleküle gleichzeitig Lagen einnehmen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch den Abstand R voneinander getrennt sind und die gegenseitige Orientierung den trigonometrischen Faktor \mathcal{K} bildet, dann wäre hierdurch in Kombination mit (1.2.9) ein Ausdruck für $n(\mathcal{E}_{ij})$ zu finden. In der Regel ist $n^{(2)}(R, \mathcal{K})$ natürlich nicht bekannt. Sind keine gegenseitigen Ausrichtungseffekte zu erwarten, was bei Dipol-Dipol-Wechselwirkung an die Erfüllung der Ungleichung $kT > \mu^2 R^{-3}$ gebunden ist, dann kann man die Verteilung von \mathcal{K}_{ij} erhalten, indem man jeder möglichen gegenseitigen Orientierung die gleiche Wahrscheinlichkeit zuschreibt. Eine solche Funktion $n(\mathcal{K})$ gibt für alle möglichen \mathcal{K} -Werte von -2 bis $+2$ die zugehörige relative Häufigkeit an. Die Momente dieser Verteilung, die nach

$$M(2n) = \int n(\mathcal{K}) \mathcal{K}^{2n} d\mathcal{K} / \int n(\mathcal{K}) d\mathcal{K} \quad (1.2.13)$$

definiert sind, können einer Arbeit von Keesom⁵ entnommen werden.

Die ersten haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} M(2) &= 2/3 = 0,66667, & M(6) &= 1,89388, \\ M(4) &= 24/25 = 0,96, & M(8) &= 4,52661. \end{aligned}$$

Mit ihnen ist die Fourier-Transformation der geraden Funktion $n(\mathcal{K})$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} F\{n(\mathcal{K})\} &= \int_0^\infty n(\mathcal{K}) \cos \mathcal{K} \kappa d\mathcal{K} \\ &= 1 - \left(\frac{M(2)}{2!}\right) \kappa^2 + \left(\frac{M(4)}{4!}\right) \kappa^4 \\ &\quad - \dots + (-1)^n \left(\frac{M(2n)}{(2n)!}\right) \kappa^{2n}. \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

Damit ist auch $n(\mathcal{K})$ gegeben, aber nicht in einfacher analytischer Form. Auf der Suche nach einer dieser Forderung entsprechenden Ersatzfunktion stößt man darauf, daß das 2. und 4. Moment der realen Werte der Funktion

$$f(\mathcal{K}) = (1 - \frac{1}{4} \mathcal{K}^2)^{3/2} \quad (1.2.15)$$

mit denen von $n(\mathcal{K})$ hinreichend gut übereinstimmen:

$$M(2) = 0,664, \quad M(4) = 0,996.$$

Die Breite der Verteilung von \mathcal{E}_i bzw. $\Delta\omega$ wird aber nicht nur von der Verteilungsfunktion von \mathcal{K} , sondern auch von der des Abstandes R bestimmt. Betrachtet man zunächst ein Atom der 1. Koordinationsschale, dann ist die Abstandsverteilung durch das 1. Maximum der Paarverteilungsfunktion $n^{(2)}(R)$ bzw. der radialen Verteilungsfunktion $g(R)$ gegeben. Solche Funktionen sind für verschiedene atomare Flüssigkeiten (flüssige Edelgase und Metalle) recht gut bekannt, und in der Regel ist das 1. Maximum als Gauß-Verteilung zu beschreiben. Dabei liegt die mittlere quadratische Abweichung bei $\sigma_1 = 0,1 \bar{R}_{i1}$, wenn R_{i1} den Abstand eines Moleküls der 1. Koordinationsschale bezeichnet. Dieser Wert soll auch bei den hier durchgeführten Abschätzungen als gültig angesehen werden. Somit ist das 1. Maximum der radialen Verteilungsfunktion von der Form:

$$\begin{aligned} g(R) &= -(2\pi)^{3/2} \sigma_1^{-1} \cdot \exp\{- (R_{i1} - \bar{R}_{i1})^2 / 2 \sigma_1^2\} \\ \text{mit} \quad \sigma_1^2 &= (\bar{R}_{i1} - \bar{R}_{i1})^2. \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

Die Verteilungsfunktion von \mathcal{E}_{ij} für ein Atom der 1. Koordination ist mit (1.2.12), (1.2.15) und

(1.2.16) nach einiger Rechnung zu erhalten:

$$n(\varepsilon_{il}) \propto \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}[1 - (\varepsilon_{il}/\mathcal{K} = 1 \varepsilon_{il})^2]^{3/2}}{\mathcal{K} = 1 \varepsilon_{il}} \quad (1.2.17)$$

$$\cdot \exp\left\{-M_i^{1/2}(\mathcal{K} = 1 \varepsilon_{il}^{-1/2} - \overline{\mathcal{K} = 1 \varepsilon_{il}^{-1/2}})/2 \sigma_1^2\right\} d \mathcal{K} = 1 \varepsilon_{il}.$$

Eine solche Funktion führt mit dem genannten σ -Wert zu einer sehr Gauß-ähnlichen Verteilung (Abbildung 2). Nimmt man nun zunächst konstante Koordinationszahlen z an, dann ist die Gesamtbreite der Verteilung unter Berücksichtigung von (1.2.1) durch z -fache Faltung von (1.2.17) gegeben, kann also durch ein Gauß-Profil mit $1/z$ -facher Breite dargestellt werden. Nicht konstante Koordinationszahlen führen nur bei sehr geringen Konzentrationen zu Schwierigkeiten. In allen anderen Fällen kann mit einer mittleren Koordinationszahl gerechnet werden. Der auf Grund des wachsenden R laufend ab-

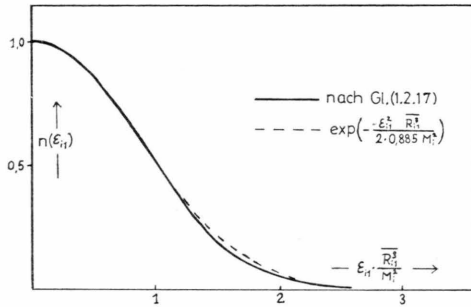


Abb. 2. Vergleich von $n(\varepsilon_{ij})$ nach (1.2.17) mit einem Gauß-Profil.

nehmende Einfluß der auf die der ersten Schale folgenden Koordinationen kann behandelt werden, indem unter Benutzung des genannten Modells gesetzt wird:

$$R_{in} \approx n R_{il} \quad \text{und:} \quad \sigma_n^2 = n \sigma_1^2.$$

Für noch größere R , also das Gebiet, in dem $g(R)$ strukturlos gleich eins ist, liefert das zentrale Grenzwerttheorem, wegen der mit R^2 wachsenden Vielzahl der Partner, ebenfalls eine Gauß-Verteilung. Da sich aber für die ohnehin verschwindend geringe Schwingungswechselwirkung in diesem Bereich noch schnelle Konvergenz mit zunehmendem Abstand ergibt, dürfte der aus diesem Abstandsgebiet resultierende Beitrag zur Verteilung von ε_i zu vernachlässigen sein.

Dagegen kann ein anderer Umstand das Spektrum der molekularen Schwingungsexzitonen wesentlich beeinflussen. Er ist dann gegeben, wenn sich die Änderungen der Ladungsverteilung während des

Schwingungsvorganges weitgehend in der Peripherie der Moleküle abspielen. Die Längenausdehnung l_i der Übergangsdipole erlangt dann Bedeutung, so daß die Punktdipol-Näherung verlassen werden muß.

Es ist dann zu berücksichtigen, daß die absoluten Beträge der radialen Komponenten der Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechend dem Faktor

$$f = 1/(1 - l_i^*)^2. \quad (1.2.18a)$$

zunehmen, während die tangentialen Komponenten kleinere Absolutbeträge erhalten, die aus denen der Punktdipol-Näherung durch Multiplikation mit

$$g = \frac{2}{l_i^{*2}} \left(1 - \frac{1}{(1 + l_i^{*2})^{1/2}}\right) \quad (1.2.18b)$$

zu erhalten sind. l_i^* ist das Verhältnis l_i/R_{ij} . Die Größe \mathcal{K} kann in diesem allgemeineren Fall geschrieben werden:

$$\mathcal{K} = 2 f \cos \Theta_i^{*z} \cos \Theta_j^{*z} - g \cos \Theta_i^{*x} \cos \Theta_j^{*x} - g \cos \Theta_i^{*y} \cos \Theta_j^{*y}. \quad (1.2.19)$$

Um die Auswirkung der räumlichen Ausdehnung der Übergangsdipole auf das Bandenprofil beurteilen zu können, wurden die zweiten und vierten Momente der Verteilungskurve $n(\mathcal{K})$ für diesen Fall berechnet. Es wurde erhalten:

$$M(2) = (2/g) (2 f^2 + g^2), \quad (1.2.20)$$

$$M(4) = (16/25) f^4 + (16/75) f^2 g^2 + (8/75) g^4.$$

Die Zahlenwerte für f , g , und das Verhältnis $M(4)/[M(2)]^2$ sind für verschiedene l_i^* in Tab. 1 aufgeführt. Für verschwindendes l_i^* werden nach (1.2.20) natürlich die von Keesom ermittelten Momente für die Punktdipol-Näherung erhalten. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen kann gezeigt werden, daß l_i^* , die nicht viel kleiner als eins sind, durchaus vorstellbar sind. Solche l_i^* -Werte scheinen bei einigen Substanzen überhaupt dafür verantwortlich zu sein, daß die Bandenverbreiterung durch molekulare Schwingungsexzitonen meßbare Größe

Tab. 1. Daten der $n(\mathcal{K})$ -Funktionen für nicht punktförmige Übergangsdipole.

l_i^*	f	g	$M(2)$	$M(4)/[M(2)]^2$
0	1,000	1,000	0,667	2,160
0,1	1,010	0,993	0,672	2,177
0,3	1,099	0,937	0,732	2,318
0,5	1,333	0,845	0,949	2,609
0,8	2,778	0,685	3,534	3,115
0,9	5,263	0,634	12,401	3,205
0,95	10,256	0,609	46,835	3,232

erreicht. Die Breite der Schwingungsbande, die etwa proportional der Quadratwurzel von $M(2)$ ist, nimmt mit l_i^* deutlich zu.

Das in der letzten Spalte angegebene Verhältnis $M(4)/[M(2)]^2$ zeigt an, daß mit zunehmendem l_i^* die Flanken der Verteilung stärker wachsen als die Ordinatenwerte bei kleinerem \mathcal{K} .

Zu betrachten sind nun noch die Verhältnisse, die sich ergeben, wenn die gegenseitige Orientierung der Moleküle nicht mehr als regellos angesehen werden kann. Mit der Beschränkung auf van der Waalsche Wechselwirkungen kann hierfür nur die Orientierungswirkung der statischen Dipolmomente der Moleküle verantwortlich sein. Mit merklicher Ausrichtung ist zu rechnen, wenn

$$\mu^2/R^3 k T \geq 1.$$

Die dann auftretende Beeinflussung der Häufigkeitsverteilung von \mathcal{K} läßt sich erfassen, wenn jede Komponente $n(\mathcal{K})$ mit dem entsprechenden Boltzmann-Faktor multipliziert wird, so daß sich bei Gültigkeit der Punktdipolnäherung mit der Gauß-Ersatzfunktion für $n(\mathcal{K})$ ergibt:

$$n'(\mathcal{K}) \propto \text{Re}(1 - \mathcal{K}^2)^{3/2} \cdot \exp\{-\mu^2/R^3 k T\}. \quad (1.2.21)$$

Bei dieser Entwicklung wurde \mathcal{K} mit der entsprechenden Orientierungsgröße der statischen Momente gleichgesetzt. (1.2.21) gilt daher nur für Normal-schwingungen, deren Übergangsdipol parallel zum statischen Moleküldipol liegt. Bei den hier interessierenden Schwingungen niedrigen Depolarisationsgrades, die immer symmetrisch sind, ist das stets der Fall. In Abb. 3 sind die erhaltenen Häufigkeitsverteilungen für \mathcal{K} bei Dipolorientierung für verschiedene $\mu^2/R^3 k T$ aufgetragen. Wenn dieser Parameter nicht wesentlich über eins ansteigt, dann sind die

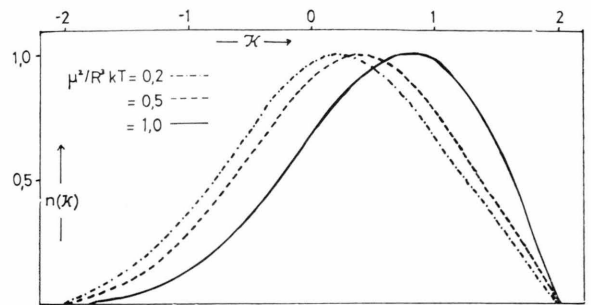


Abb. 3. $n(\mathcal{K})$ bei Dipolorientierung und parallel zum statischen Moment liegenden Übergangsdipolen.

Abweichungen der Maxima der Verteilungen von der Nullage demselben proportional, während die Halbwertsbreite kaum beeinflusst wird. Verstärkt wird der Orientierungseffekt, wenn auch die statischen Momente eine im Verhältnis zu R_{ij} bemerkbar werdende Längenausdehnung besitzen. Wird der Abstand der Schwerpunkte der entgegengesetzten Ladungen im Molekül mit $0,9 R_{ij}$ angenommen, dann ergeben sich die in Abb. 4 dargestellten Verteilungskurven. In allen Fällen, in denen die tatsächliche Verteilung $n'(\mathcal{K})$ von der für vollkommene Regellosigkeit geltenden $n(\mathcal{K})$ -Funktion abweicht, ist die Ermittlung der $n(\mathcal{E}_{ij})$ -Funktionen (1.2.17) mit Hilfe von $n'(\mathcal{K})$ durchzuführen. Das führt schließlich auch bei $n(\mathcal{E}_i)$ und $I(\Delta\omega)$ zu Unsymmetrie und Maxima-Verschiebung aus der Nullage.

1.3. Der Einfluß der Molekülbewegung

Die Beziehung (1.2.17) gab die Verteilung von \mathcal{E}_i bzw. $\Delta\omega_i$ bei jeweils einem Partner der Bezugsmoleküle an. Diese Beziehung war nach Abb. 2 an-

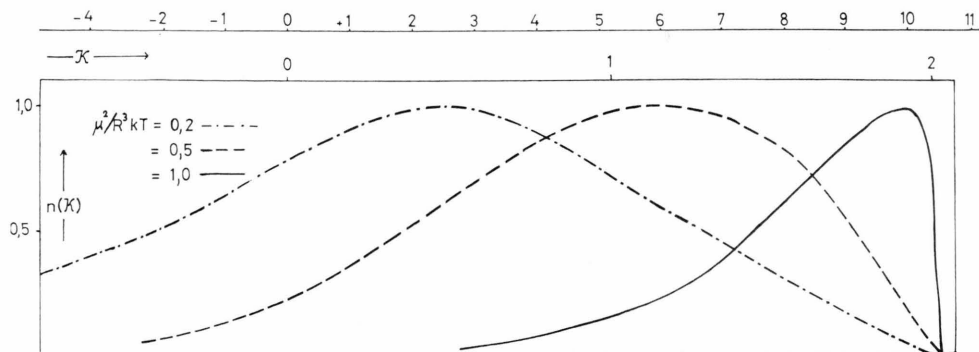


Abb. 4. $n(\mathcal{K})$ bei Dipolorientierung durch statische Dipolmomente mit einem Ladungsabstand von $0,9 R_{11}$. Obere \mathcal{K} -Skala: l_i^* des Übergangsdipols = $0,9 \pm$ untere Skala $l_i^*=0$.

zunähern mit der Gauß-Verteilung

$$I(\Delta\omega_i) = \exp \left\{ - \frac{(\Delta\omega_i)^2}{2 \langle (\Delta\omega_{ij})^2 \rangle} \right\}$$

mit $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = (0,885 M_i^2 / R_{ij}^3 \hbar)^2$.

Ist die mittlere Koordinationszahl z , dann ist die Frequenzverteilung bei Berücksichtigung aller Moleküle der 1. Koordination der Bezugsmoleküle

$$I(\Delta\omega_1) = \exp \left\{ - \frac{(\Delta\omega_1)^2}{2 z \langle (\Delta\omega_{ij})^2 \rangle} \right\}. \quad (1.3.1a)$$

Zieht man die weiteren Koordinationsschalen hinzu, dann darf man nach dem im vorangegangenen dargestellten $g(R)$ -Modell schreiben:

$$I(\Delta\omega) = \exp \left\{ - \frac{3(\Delta\omega)^2}{\pi^2 z \langle (\Delta\omega_i)^2 \rangle} \right\} \\ = \exp \left\{ - \frac{(\Delta\omega)^2}{2 \langle (\Delta\omega)^2 \rangle} \right\}. \quad (1.3.1b)$$

Bei Einführung der Molekülbewegung geht man zweckmäßigerweise von der Relaxationsfunktion (1.2.6) aus, die für das System, in dem die Moleküle keine Translations- und Umorientierungsbewegungen ausführen, zunächst lautet:

$$\Phi_{V\mathcal{E}}(t) = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \langle (\Delta\omega)^2 \rangle t^2 \right\}. \quad (1.3.2)$$

Den Auswirkungen der Molekülbewegung kann Rechnung getragen werden, indem man schreibt:

$$\Phi_{V\mathcal{E}}(t) = \langle \exp \{ i \int \Delta\omega(t) dt \} \rangle. \quad (1.3.3)$$

Die Verteilung von \mathcal{E}_i bzw. $\Delta\omega$ ist in jedem Zeitpunkt gleich der im starren System. Zusätzlich konnte sie angenähert in Gauß-Form angesetzt werden. In diesem Falle gilt⁶:

$$\Phi_{V\mathcal{E}}(t) = \exp \left\{ - \frac{\langle [\int_0^t \Delta\omega(t) dt]^2 \rangle}{2} \right\} \\ = \exp \left\{ - \langle (\Delta\omega)^2 \rangle \int_0^t (t-t') C(t') dt' \right\}. \quad (1.3.4)$$

$C(t')$ ist die auf den Anfangswert eins normierte Korrelationsfunktion der die Frequenzverschiebung beschreibenden Störung.

$$C(t') = \langle \Delta\omega(t) \cdot \Delta\omega(t+t') \rangle / \langle [\Delta\omega(t)]^2 \rangle. \quad (1.3.5)$$

Für $C(t)$ kann man in der bisher benutzten Paar-WW-Behandlung die Korrelationsfunktion des geometrischen Faktors $\mathcal{K}_{ij}/R_{ij}^{-3}$ setzen. Beachtet man, daß \mathcal{K} seinen Momentanwert in der Regel sehr viel schneller ändert als R^{-3} , dann kann man in erster

Näherung sogar die Korrelationsfunktion der Größe \mathcal{K} für $C(t')$ setzen:

$$C(t') \approx \mathcal{K} C(t') = \frac{\langle \mathcal{K}(t) \mathcal{K}(t+t') \rangle}{\langle [\mathcal{K}(t)]^2 \rangle} = \frac{\langle \mathcal{K}(0) \mathcal{K}(t) \rangle}{\langle [\mathcal{K}(0)]^2 \rangle}. \quad (1.3.6)$$

Anders ausgedrückt bedeutet das, daß die Translationsbewegung der Moleküle gegenüber der Umorientierung vernachlässigt wird. Das gilt natürlich nur, wenn orientierungsabhängige Potentiale Ursache der Schwingungskopplung sind, wie es bei der hier behandelten direkten WW der Übergangsmomente der Fall ist. Sind die Molekül-Umorientierungen unabhängig voneinander, kann man noch schreiben:

$$\mathcal{K} C(t) = \mathbf{C}(t)_i \cdot \mathbf{C}(t)_j = [\mathbf{C}(t)]^2, \quad (1.3.7)$$

wenn $\mathbf{C}(t)$ die Korrelationsfunktion eines Einheitsvektors in Richtung des Übergangsmoments des Moleküls ist. Für solche Korrelationen wird in der Regel exponentieller Zerfall gefunden, z. B. aus der Umorientierungsverbreiterung von IR-Absorptionsbanden. Die Funktionen können dann durch ihre Korrelationszeiten repräsentiert werden.

$$t_c = \int_0^\infty \mathbf{C}(t) dt : \text{für exp. Zerfall: } \mathbf{C}(t) = \exp \{ -t/t_c \}. \quad (1.3.8)$$

Mit (1.3.7) gilt dann auch:

$$\mathcal{K} t_c = \frac{1}{2} t_c \approx t_c \quad (1.3.9)$$

und (1.3.4) erhält unter diesen Voraussetzungen die Gestalt:

$$\Phi_{V\mathcal{E}}(t) = \exp \left\{ - \langle (\Delta\omega)^2 \rangle \cdot [t_c t + t_c^2 (e^{-t/t_c} - 1)] \right\}. \quad (1.3.10)$$

Damit ist die Verengung des Exzitonteils der inneren Linienbreite durch Molekülbewegungen für $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle^{-1/2} \sim t_c$ in der Form gegeben, die die Kontrolle der eingeführten Annahmen an Hand der Experimente gestattet. Für sehr lange t_c im Verhältnis zu $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle^{-1/2}$ geht (1.3.10) natürlich in (1.3.2) über. Im umgekehrten Fall erhält man:

$$\Phi_{V\mathcal{E}}(t) = \exp \left\{ - \langle (\Delta\omega)^2 \rangle t_c t \right\}. \quad (1.3.11)$$

Da die Berechtigung zur Anwendung von (1.3.2) in den meisten Fällen nicht gegeben ist, wird die Problematik klar, die in dem bisher geübten Verfahren liegt, bei der Bestimmung der Umorientierungskorrelationszeiten die notwendige Korrektur infolge der inneren Linienbreite temperaturunabhängig anzusetzen.

Das Ziel weiterer Arbeiten in dieser Richtung muß sein, die vereinfachenden Annahmen fallen zu lassen. Wird $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$ nicht in Gauß-Form eingeführt, kann man sich der Cumulant-Entwicklung bedienen. Sind $\mathbf{C}(t)_i$ und $\mathbf{C}(t)_j$ nicht unabhängig voneinander, müssen kollektive Umorientierungen in die Betrachtungen einbezogen werden. Schließlich ist in gewissen Fällen der Ortskorrelationsterm $R^{-2}\mathbf{C}(t)$ nicht zu vernachlässigen, ggf. sogar, wenn alle anderen Parameter bestimmbar sind, durch entsprechende Behandlung aus $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$ zu erhalten.

1.4. Unterscheidung von anderen Bandenbreiten-Effekten

Das Gesamtprofil einer Raman-Bande wird von der Fourier-Transformierten der vollständigen Relaxationsfunktion bestimmt:

$$\Phi(t) = \sum_k \langle a'_i(0) a'_k(t) \rangle \langle q_i(0) q_k(t) \rangle. \quad (1.4.1)$$

In der Regel spielen die Terme mit $k \neq i$ keine wesentliche Rolle. Dann ist

$$\Phi(t) = \langle a'_i(0) a'_i(t) \rangle \langle q_i(0) q_i(t) \rangle, \quad (1.4.1a)$$

und man kann schreiben:

$$\Phi(t) = \Phi_{0R}(t) \Phi_V(t), \quad (1.4.1b)$$

wobei a'_i den Tensor der Ableitungen der Polarisierbarkeitskomponenten nach der Normalkoordinate q_i einer bestimmten Schwingung des Moleküls i bezeichnet. $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$, im vorangegangenen Abschnitt näher erörtert, ist Teil von $\Phi_V(t)$:

$$\Phi_V(t) = \Phi_{V\mathcal{S}}(t) \cdot \Phi_{V\Delta\mathcal{S}}(t) \cdot \Phi'(t). \quad (1.4.2)$$

$\Phi_{V\Delta\mathcal{S}}(t)$ ist der Anteil der Schwingungsrelaxationsfunktion, der aus WW resultiert, wie sie von (1.2.5b) beschrieben werden. Bei Dipol-Dipol-WW würde es sich also um die Beeinflussung der Übergangsdipole durch statische Dipole der Nachbarmoleküle handeln. $\Phi'(t)$ steht nur für noch nicht erfaßte Relaxationsmechanismen, die hier aber wegen ihres geringen Einflusses bei einfachen molekularen Flüssigkeiten vernachlässigt werden können. $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$ und $\Phi_{V\Delta\mathcal{S}}(t)$ sind zu separieren. $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$ wird nur dann wirksam, wenn resonanter Schwingungsanregungstransport möglich ist. Verdünnt man eine bestimmte Molekülsorte in einer geeignet isotopensubstituierten Spezies der gleichen Molekülart, so daß also deren Schwingungsfrequenz zur gleichen Normalkoordinate deutlich verschoben ist, dann ist die Schwingungsreso-

nanz zwischen den verschiedenen Isotopenspezies unterbunden und nur noch zwischen isotopengleichen Molekülen möglich, im ganzen also stark eingeschränkt. Zeigt also eine Bande unter sonst gleichen Umständen in einer solchen Mischung eine deutliche Verschmälerung gegenüber der reinen Substanz, dann kann hieraus geschlossen werden, daß dies eine Folge der Resonanzunterbindung ist. Bei weitgehender Verdünnung in der isotopensubstituierten Substanz ist das fast vollständig der Fall, und der Breitenunterschied kann der Schwingungskopplung zugeschrieben werden, denn solche WW-Einflüsse, die $\Phi_{V\Delta\mathcal{S}}(t)$ beeinflussen, werden hierbei kaum verändert. Das Verfahren der Mischung von Isotopenspezies gleicher Moleküle hat sich bereits bei Festkörpern zur Unterscheidung der Faktorgruppen und der Lage-Gruppen-Aufspaltung bewährt.

Bei gewissen Substanzen hat man oft nicht die Möglichkeit, die isotopensubstituierte Verbindung für diese Versuche einsetzen zu können. In solchen Fällen empfiehlt sich die Untersuchung von Mischungen mit verschiedenartigen anderen Verbindungen. Hat man, wie meist, Grund zur Annahme, die WW sei hauptsächlich vom Dipol-Dipol-Typ, dann werden die nicht resonanten WW auch mit anderen Dipolmolekülen Auswirkungen zeigen, während sie mit unpolaren Molekülen unterbunden werden. Zeigt eine Substanz bei Verdünnung mit polaren und unpolaren Partnern annähernd gleiche Bandenbreitenabnahme, dann kann der betreffende Anteil nur von der Anregungswanderung, d. h. den Schwingungsexzitonen, herrühren. Hängt aber der gemessene Breitenunterschied vom Dipolmoment der Partner ab, dann kommt hier mit großer Wahrscheinlichkeit der Term ΔD zum Tragen. Die Betrachtungen lassen sich entsprechend auf andere WW-Arten übertragen.

Der wesentlichste Beitrag zur Gesamtbreite ist oft die von $\Phi_{0R}(t)$ beschriebene Umlagerungsverbreiterung. Ihr Einfluß ist bei Banden mittleren Depolarisationsgrades leicht zu erkennen und zu eliminieren, da sie nur auf die depolarisierte Komponente des Streulichts einwirkt. Sie wird daher bei den Experimenten mit verschieden polarisiertem Erregerlicht unterschiedlich wirksam. Allerdings ist die Separierung dieses Einflusses nur unter der Annahme möglich, daß die von $\Phi_V(t)$ beschriebene innere Linienbreite für depolarisierte und polare Streustrahlung gleich ist, was nicht immer gerechtfertigt zu sein scheint, wenn man z. B. bedenkt, daß $\Phi_{V\mathcal{S}}(t)$ von den Übergangswahrscheinlichkeiten (1.2.10) beein-

flußt wird, die aber für die isotrope und die anisotrope Streustrahlung verschieden sind. Die Rechnung zeigt aber, daß die innere Linienbreite bei beiden Arten der Streustrahlung gleich bleibt, wenn man willkürliche gegenseitige Orientierung annimmt.

Es gibt in der Regel demnach immer Möglichkeiten, die Breiteneinflüsse zuzuordnen oder zumindest die Verbreiterung durch Anregungstransport von allen anderen Einwirkungen zu unterscheiden. Zur Untersuchung wird man zweckmäßigerweise auf Banden zurückgreifen, die möglichst keine störenden Breiteneffekte anderer Art aufweisen.

2.1. Bemerkungen zu den Experimenten

2.1.1. Apparatives

Die Untersuchungen wurden mit einem Cary-Raman-Spektralphotometer Mod. 81 durchgeführt. Als Erregerlichtquelle diente bei der Mehrzahl der Messungen noch ein wendelförmiger Quecksilber-Niederdruckbrenner (ein sogen. Toronto-Brenner), der zum Schluß der Arbeiten durch einen 8 Watt-Argon-Ionen-Laser ersetzt wurde. Die Streuküvetten waren thermostatisierbar. Die Polarisationsrichtung des Erregerlichts konnte parallel und senkrecht zur Streulichtraustrittsrichtung eingestellt werden.

2.1.2. Auswertung

Die Betrachtung von Schwingungsbandenprofilen bzw. deren Halbwertsbreiten ist Hauptgegenstand der Diskussion der Versuchsergebnisse. Aufgabe der Auswertverfahren ist es deshalb, die wahren Bandenprofile $L(\omega)$ oder deren Breitenparameter aus den registrierten Profilen $R(\omega)$ zu erhalten. Das registrierte Profil stellt die Faltung der Apparatefunktion $A(\omega)$ mit der wahren Bandenkontur dar:

$$R(\omega) = L(\omega) * A(\omega) . \quad (2.1.2.1)$$

Will man $L(\omega)$ vollständig erhalten, führt nur die Entfaltung der registrierten Kurve vom Apparateprofil zum Ziel, was hier mit Hilfe der Fourier-Transformation möglich ist:

$$F\{L(\omega)\} = F\{R(\omega)\} / F\{A(\omega)\} = \Phi(t) . \quad (2.1.2.2)$$

Damit hat man gleich die entsprechenden Zeitkorrelationsfunktionen in der Hand, deren Diskussion oft wertvoller ist als die Betrachtung des eigentlichen Bandenprofils.

Das benutzte Raman-Spektralphotometer ist so gebaut, daß es eine lineare Wellenzahlskala besitzt.

Allerdings konnte in den Fällen, in denen es auf genaue absolute Wellenzahlangabe ankam, nicht auf zusätzliche Eichung verzichtet werden, weil offensichtlich die Gitterbewegungsmechanik des Monochromators temperaturempfindlich ist. Die Eichung wurde mit Hilfe der Hg-e- und der Hg-d-Linie vor und nach der jeweiligen Messung durchgeführt. Die erreichte Reproduzierbarkeit zeigt an, daß so in der Regel ein Fehler von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ nicht überschritten wird.

2.2. Ergebnisse und Diskussion

Als Substanz, an der die angestellten Betrachtungen einer Prüfung unterworfen werden sollen, wurde Methyljodid gewählt, weil diese Moleküle einfach aufgebaut sind und damit das Schwingungsspektrum übersichtlich wird. Dazu kommt Wasserstoff und Jod praktisch nur in einer Isotopenart vor. Daß natürlicher Kohlenstoff etwa 1% C-13 enthält, führt zu keinem störenden Isotopieeffekt, weil dieses Atom nur einmal im Molekül vertreten ist.

Das Methyljodidmolekül besitzt C_{3v} -Symmetrie. Alle eigentlichen Schwingungen des Moleküls sind somit im IR-Absorptionsspektrum und im Raman-Spektrum erlaubt. Die IR-Banden besitzen durchweg gute Intensitäten, was anzeigt, daß die Übergangsmomente M_i deutlich von Null verschieden sind. Nach (1.2.9) kann deshalb bei allen Normalschwingungen eine erkennbare Schwingungswechselwirkung erwartet werden.

Als erstes Kriterium, das anzeigt, welche Raman-Banden eine solche WW besonders deutlich zeigen werden, wurde das Schwingungsspektrum des festen Methyljodids untersucht. Die hier am WW-Fall beobachtbaren Aufspaltungen und die dafür geltenden Auswahlregeln hängen von der Kristallstruktur ab und können durch ein sogen. Korrelationsdiagramm beschrieben werden. Für Methyljodid liegen noch keine Röntgen-Strukturuntersuchungen vor. Von Mador und Quinn⁷ wird vermutet, daß CH_3J mit CH_3Cl isomorph ist, das in der Raumgruppe C_{2v}^{12} kristallisiert. Das Korrelationsdiagramm würde hiermit die in Abb. 5 wiedergegebene Gestalt annehmen. Da alle Rassen der Faktor-Gruppe im Raman-Spektrum erlaubt sind, können die A_1 -Schwingungen Aufspaltung in zwei Exzitonenbanden erfahren. Die Schwingungen der Rasse E können zusätzlich Lagegruppen-Aufspaltung erleiden und damit effektiv vier Teilbanden zeigen. Im IR-Spektrum ist die Fak-

torguppen-Rasse A_2 nicht erlaubt und hier deshalb eine Aufspaltung in maximal drei Komponenten möglich. Von Dows⁸ wurde jedoch beobachtet, daß ν_5 im Absorptionsspektrum vier Teilbanden zeigt, woraus Hexter³ schloß, daß die Kristallstruktur von Methyljodid anders sein sollte als die von Methylchlorid. Eigene Untersuchungen an flüssigem CH_3J zeigen jedoch, daß auch in der ungeordneten Phase in der Region von ν_5 schon zwei Banden beobachtbar sind, deren Maxima etwa die Mitte der Doppelbanden von Dows einnehmen. Hier kann das natürlich keine der im festen Zustand möglichen Aufspaltungen sein, und nur eine Komponente kann ν_5 entsprechen, so daß die Vermutung von Kopelman⁹ an Gehalt gewinnt, der annahm, daß eine dieser beiden Banden die in Fermi-Resonanz mit ν_5 stehende Kombination ($\nu_3 + \nu_6$) ist. Damit ist die Isomorphie von CH_3J und CH_3Cl durch das Experiment von Dows nicht widerlegt. Von ν_5 und ν_6 waren die Raman-Intensitäten zu schwach, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Die Resultate für die anderen Schwingungen zeigt die Tabelle 1. In den Abschnitten 1.2.1 und 1.2.3 wurde nachgewiesen, daß der polare Anteil einer Schwingungsbande nur einen der beiden vorhandenen Exzitonenterme zeigen kann. Die Banden der Rasse A_1 haben erwartungsgemäß niedrige Depolarisationsgrade: $\varrho_n(\nu_1) = 0,042$, $\varrho_n(\nu_2) = 0,078$ und $\varrho_n(\nu_3) = 0,250$. Das bedeutet, daß die auf den iso-

Phasen kann allerdings diese Frequenz durch unspezifische orientierungsunabhängige Abstoßungseffekte eine gewisse, wenn auch nur geringe Veränderung erfahren, so daß die Frequenz des freien Moleküls im Gasraum nicht immer eine gute Bezugsgröße ist.

Nach den Erkenntnissen des Abschnitts 1.2 sind in van der Waals-Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen die Moleküle normalerweise regellos verteilt. Der Mittelwert von K bzw. \mathcal{K} ist dann Null. Die durch die Terme \mathcal{E} und ΔD bewirkten Verschiebungen gruppieren sich in einem solchen Fall symmetrisch um die Molekülschwingungsfrequenz. Der Mittelpunkt der Schwingungsbande liefert dann die benötigte Bezugsgröße. Ist das Dipolmoment so groß, daß auch in der Nähe des Siedepunktes die Ungleichung $kT > \mu^2 R^{-3}$ noch nicht gilt, empfiehlt sich Verdünnung mit unpolaren Lösungsmitteln. Spezifische Störeffekte kann man ausschließen, wenn Experimente mit verschiedenen solchen Mischungspartnern zum gleichen Ergebnis führen. In Tab. 2 sind deshalb den Festkörperfrequenzen die Bandenschwerpunkte gegenübergestellt, die bei Untersuchung einer verdünnten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten wurden. Messungen unter Verwendung von Mischungen mit anderen Verbindungen lieferten übereinstimmende Ergebnisse. Bei Dipolmolekülen können die so erkennbaren Verschiebungen jedoch auch auf den Term ΔD zurückzuführen sein.

Ein Dipolanteil von ΔD ist ja gegeben, wenn die statischen Momente der Nachbarmoleküle mit dem Übergangsdipol des schwingungsangeregten Moleküls wechselwirken, was jedoch Anharmonizität oder starke Abweichung vom Punktdipol-Verhalten voraussetzt. Wie in Abschnitt 1.4 erörtert, ist das verlässliche Verfahren, den Resonanzanteil an der Verschiebung zu separieren, die Untersuchung von Mischungen mit einer anderen Isotopensorte derselben Verbindung. Die Ergebnisse solcher Messungen sind ebenfalls in Tab. 3 aufgenommen. Die Konzentration an CH_3J in den $\text{CH}_3\text{J} - \text{CD}_3\text{J}$ -Mischkristallen konnte nicht unter 50 Vol.-Proz. gesenkt werden, weil sonst die Intensitäten zu gering geworden wären. Im geordneten Festkörper gibt es keine Orientierungsverteilung wie in Flüssigkeiten. Im Mischkristall der beiden Isotopenspezies wird deshalb der Mittelwert von \mathcal{E}_i vom Mittelwert der Zahl der Moleküle der gleichen Isotopensorte in der nächsten Nachbarschaft von i abhängen. Bei dem Mischungsverhältnis 1 : 1 und gleichen Molvolumina kann diese Zahl nur ge-

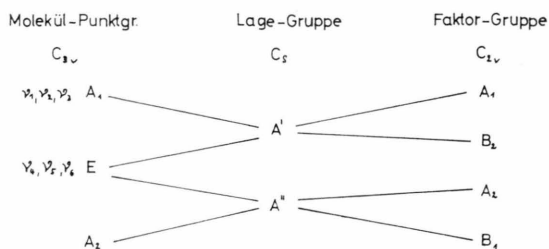


Abb. 5. Mögliches Korrelationsdiagramm für Methyljodid.

tropen Teil des Streutensors zurückzuführende Strahlung zumindest bei ν_1 und ν_2 praktisch die gesamte Streuintensität stellt. Von den beiden Aufspaltungstermen wird hier also nur einer zu beobachten sein. Die Anregungsübergangsgeschwindigkeit äußert sich dann nur in einer Frequenzverschiebung. Gewisse Schwierigkeiten bereitet die Wahl der Bezugsfrequenz, an der man diese Verschiebung messen kann. Die ungestörte Schwingungsfrequenz des freien Moleküls erhält man durch Messung im Gaszustand und Extrapolation auf den Druck Null. In kondensierten

Tab. 2. Raman-Banden-Maxima und $\Delta\nu_2$ der Methyljodid-Schwingungen ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 . Die Werte für $\Delta\nu_2$ stehen in Klammern. Alle Angaben in cm^{-1} . Abkürzungen: Pk = Polykristall, F = Flüssigkeit. Die Mischungen $\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$ waren etwa 1 : 1, die Lösung in CS_2 war im Verhältnis 4 : 20 = 13,8 Volumen-%. $\Delta\nu$ der Apparatefunktion $1,3 \text{ cm}^{-1}$.

Substanz	Phase	Temperatur (°C)	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
CH_3J	Pk	-196	2933,3 (1,5)	1231,8 (1,5)	525,0 (1,4)	3034,1 3032,0
CH_3J	Pk	-80	2936,5 (2,1)	1236,1 (2,0)	525,1 (1,4)	3035,0 3033,0
$\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$	Pk	-196	2934,7 (1,6)	1234,0 (3,3)	524,3 (1,9)	3034,9 3032,0
$\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$	Pk	-80	2938,8 (2,3)	1238,4 (3,6)	524,9 (1,9)	3035,7 3033,5
CH_3J	F	-60	2946,3 (3,0)	1239,5 (4,3)	524,2 (3,95)	—
CH_3J	F	+20	2949,4 (2,45)	1239,9 (3,0)	524,3 (3,35)	3046,8 (15,0)
$\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$	F	-60	2946,8 (3,4)	1239,7 (3,4)	523,5 (3,9)	—
$\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$	F	+20	2949,4 (2,9)	1240,5 (2,4)	524,0 (3,5)	—
$\text{CH}_3\text{J}-\text{CS}_2$	F	+30	2950,1 (2,7)	1239,9 (1,8)	526,4 (2,15)	—

nau die Hälfte der in der isotonenreinen Substanz vorhandenen Nachbarn ausmachen. Mit anderen Worten bedeutet das, daß der die Anregungswandergeschwindigkeit beschreibende Exzitonenterm in einer solchen 1 : 1-Mischung im Mittel auf die Hälfte des Null-Wertes bei unendlicher Verdünnung abgefallen sein muß. Das Schwingungsbandenmaximum ist also um den halben Aufspaltungs- bzw. Verschiebungsbetrag in Richtung des nicht resonanzgestörten Terms gewandert. Die Breite der Bande muß dabei anwachsen, weil die Verteilung der beiden Molekülsorten statistisch ist, und nicht jedes Molekül gleich viel arteigene Nachbarn hat. Außerdem sind in diese Tabelle noch Daten für die reine flüssige Phase und die flüssige Isotopenmischung aufgenommen. ν_4 zeigt als depolarisierte Schwingung eine echte Aufspaltung. Von den nach dem Korrelationsdiagramm möglichen vier Komponenten sind nur zwei entweder so intensiv oder so weit voneinander getrennt, daß sie experimentell nachgewiesen werden können. Aus der Tatsache, daß der Mischkristall aus beiden Isotopenarten etwa den gleichen Aufspaltungsbetrag zeigt wie der CH_3J -Kristall, ist zu folgern, daß hier die Lage-Gruppen-Aufspaltung beobachtet wird. Diese Schwingung fällt damit von vornherein für eine Untersuchung molekularer Schwingungsexzitonen in der flüssigen Phase aus. Dort ist sie zudem extrem breit, weil sie als unsymmetrische Schwingung von der Rotation um die Molekülachse beeinflusst wird. Das Verhalten der A_1 -Schwingungen ist unterschiedlich. ν_3 zeigt keine größeren Frequenzänderungen beim Übergang vom CH_3J -Kristall in den Mischkristall $\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$.

Schwingungsresonanz kann demnach auch hier nur unbedeutend sein. In der flüssigen Phase unterscheiden sich die mit der reinen Substanz erhaltenen Ergebnisse ebenfalls kaum von denen der $\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$ -Mischung. Die Frequenzänderung und vor allem die deutliche Änderung der Halbwertsbreite bei Mischung mit unpolaren Partnern zeigt eine Empfindlichkeit dieser Schwingung gegenüber lokalen Feldern an. Der Wechselwirkungsterm ΔD (1.2.5b) wird also einen merklichen Dipol-Dipol-Anteil enthalten. Die deutliche Anharmonizität dieser Schwingung* spricht für diese Annahme, wie auch eine eingehende experimentelle Untersuchung unter diesen Gesichtspunkten¹⁰. Schwerer deutbar scheinen zunächst die für ν_1 erhaltenen Ergebnisse. Die Molekülschwingungsfrequenz im reinen Polykristall ist nicht sehr, wenn auch deutlich meßbar, von der des Mischkristalls $\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$ verschieden. Ein gewisser Anteil Schwingungswechselwirkung ist somit sicher vorhanden, doch kann der nicht die relativ großen Frequenzänderungen beim Temperaturanstieg sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase erklären. Es spricht alles dafür, daß es sich hier um die Auswirkung eines starken Beitrags des Terms ΔD handelt. Die Art der Wechselwirkung kann aber nicht vom Dipol-Dipol-Typ sein, wie u. a. das Verhalten in Mischungen mit unpolaren Substanzen anzeigt. Allein die Bande von ν_2 erfährt eine größere Fre-

* Die den Schwingungsquantenzahländerungen $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ entsprechenden Übergänge sind jeweils um $6,9 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem nächstniedrigeren Übergang verschoben. Sie sind bereits in der flüssigen Phase bei höheren Temperaturen zu beobachten.

quenzverschiebung, wenn man im Festkörper art-eigene Nachbarmoleküle durch die deuterierte Verbindung ersetzt und damit die resonante Schwingungswchselwirkung herabdrückt. In der flüssigen Phase ist eine starke gegenseitige Dipolausrichtung nicht zu erwarten, weil die Größe $\mu^2/R^3 kT$ im untersuchten Temperaturgebiet zwischen 0,5 und 0,7 liegt. Auf jeden Fall ist mit diesen Werten sicher-gestellt, daß die Halbwertsbreite bei den geringen hier zu erwartenden Maximaverschiebungen nicht beeinträchtigt wird (Abbildung 3). Die Experimente bestätigen diese Erwartungen. Das Bandenmaximum ist innerhalb der experimentellen Fehlerbreite bei allen mit der reinen flüssigen Substanz und auch mit den flüssigen Mischungen durchgeführten Versuchen bei derselben Frequenz gefunden worden. Die Halb-wertsbreite zeigt dagegen bei Zumischung anderer Substanzen charakteristische Veränderungen. Sie nimmt in der $\text{CH}_3\text{J} - \text{CD}_3\text{J}$ -Mischung genau so ab, wie bei Verdünnung mit anderen Substanzen. Die Verbreiterung kann hier also keine Folge der durch benachbarte Dipolmoleküle erzeugten lokalen Felder sein. Genau wie im Festkörper wird diese Bande in der Flüssigkeit durch das Auftreten molekularer Schwingungsexzitonen beeinflusst. Weil in der flüssi-gen Phase die gegenseitige Molekülorientierung weitgehend willkürlich ist, äußern sich diese nicht in einer definierten Verschiebung, sondern in einer Verbreiterung wie es die Betrachtungen des Ab-schnitts 1.2 kaum anders erwarten lassen. Die Brei-tenänderung mit der Temperatur wird dann zunächst einmal eine Folge der thermischen Ausdehnung sein, die bei Flüssigkeiten neben der Erweiterung des intermolekularen Abstandes die Ausbildung sogen. Löcher¹¹ bewirken kann, was einer Abnahme der Koordination gleichkommt. Der wesentliche Grund einer Verminderung der Breite bei Erwärmung aber wird die Störung der Exzitonen durch die Wärme-bewegung der Moleküle sein. Eine solche Verschmä-lerung wird hier tatsächlich beobachtet, wie die ent-sprechenden experimentellen Daten der Tab. 1 aus-weisen. Da darüber hinaus alle Kriterien darauf hin-deuten, daß diese Bande fast ausschließlich vom re-sonanten Anregungstransport verbreitert wird, soll das Temperaturverhalten derselben noch etwas ein-gehender behandelt werden.

Besonderes Interesse verdienen dabei die Profile, die man erhält, wenn sich die Versuchssubstanz in Schmelzpunktnähe und kurz unterhalb des Siede-punktes befindet. Die bei diesen Extremtemperatu-

ren erhaltenen Ergebnisse werden den Temperatur-effekt der Halbwertsbreite besonders deutlich erken-nen lassen. Um die experimentellen Ergebnisse von den Apparateinflüssen zu befreien, wurden die re-gistrierten Profile, die symmetrisch waren, Fourier-transformiert. Die so erhaltenen Funktionen wurden mit dem Apparateprofil dividiert. Man erhält so die Fourier-Transformierte des wahren Profils. Diese stellt die Relaxationsfunktion $\Phi_{V\delta}(t)$ dar, die den zeitabhängigen Zerfall der Anregung in den Mole-külen der realen flüssigen Phase, in der Molekül-bewegung stattfindet, beschreibt. Die Abb. 6 und 7 zeigen diese Kurven für die $\text{CH}_3\text{J} \cdot \nu_2$ -Bande bei $+30^\circ\text{C}$ und -70°C . Am Verlauf derselben fällt auf, daß sie bei kurzen Zeiten in der logarithmi-schen Darstellung parabelähnliche Form besitzen und danach in die eine lineare Abhängigkeit ein-biegen. Dieses Verhalten entspricht dem von der Be-ziehung (1.3.10) geforderten, die für genügend kurze Zeiten immer in (1.3.2) und für hinreichend lange Zeiten in (1.3.11) übergeht. Aus der Krüm-mung bei $t=0$ läßt sich $\langle(\Delta\omega)^2\rangle$ bestimmen, und die Steigung bei großen t liefert t_c .

Für die in den Abb. 6 und 7 gezeigten Kurven erhält man dafür die Werte der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	$\langle(\Delta\omega)^2\rangle$ ($[\text{rad s}^{-1}]^2$)	t_c (s^{-1})
-70	$0,77 \cdot 10^{24}$	$1,16 \cdot 10^{-12}$
+30	$0,67 \cdot 10^{24}$	$0,63 \cdot 10^{-12}$

Der Unterschied von $\langle(\Delta\omega)^2\rangle$ ist durch den Dichteunterschied, der bei Temperaturerhöhung von -70 auf $+30^\circ\text{C}$ reichlich 10% beträgt, zu erklä-ren. Die Abnahme von t_c spiegelt die Zunahme der Bewegung der Moleküle wider.

t_c , das in (1.3.11) im Zähler des Exponenten steht, ist in etwa proportional der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ und diese nimmt nach Abb. 9 mit zunehmender Temperatur stetig ab.

Berechnet man mit (1.3.10) den vollständigen Kurvenverlauf, dann erhält man, wie die gestrichelte Kurve zeigt, im Übergangsgebiet zwischen Gauß-förmigem und exponentiellen Kurventeil eine gering-fügige Abweichung vom Experiment, die aber inner-halb der Meßgenauigkeit liegt.

In Abb. 8 sind $\Phi(t)$ -Kurven für eine $\text{CH}_3\text{J} - \text{CD}_3\text{J}$ 1:1-Mischung aufgetragen. Hier ist zu erwarten, daß die mittlere Koordinationszahl an arteigenen

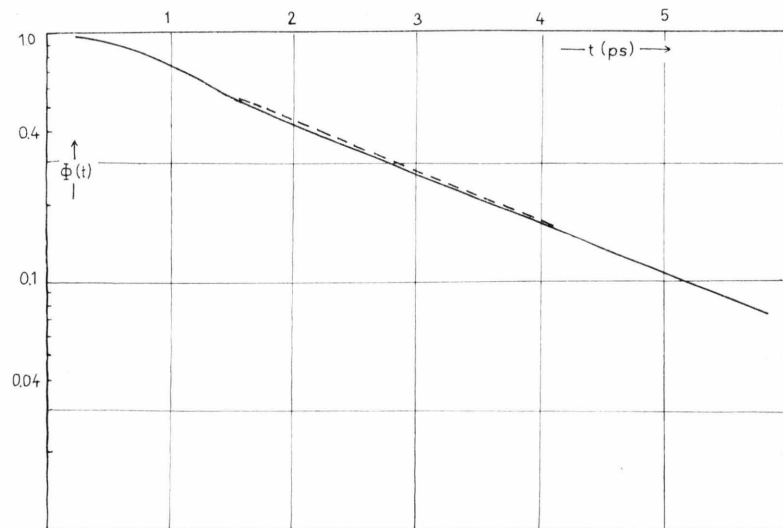


Abb. 6. $\Phi(t)$; CH_3J ; -70°C ; ——— experimentell;
----- nach (1.3.10).

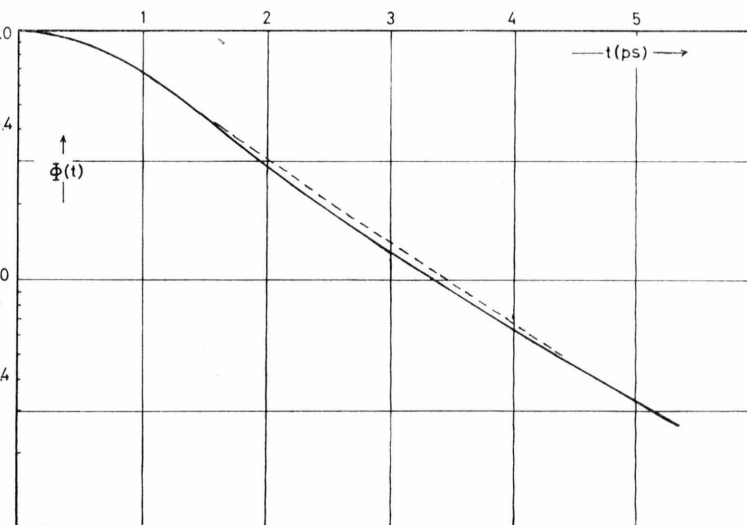


Abb. 7. $\Phi(t)$; CH_3J ; $+30^\circ\text{C}$; ——— experimentell;
----- nach (1.3.10).

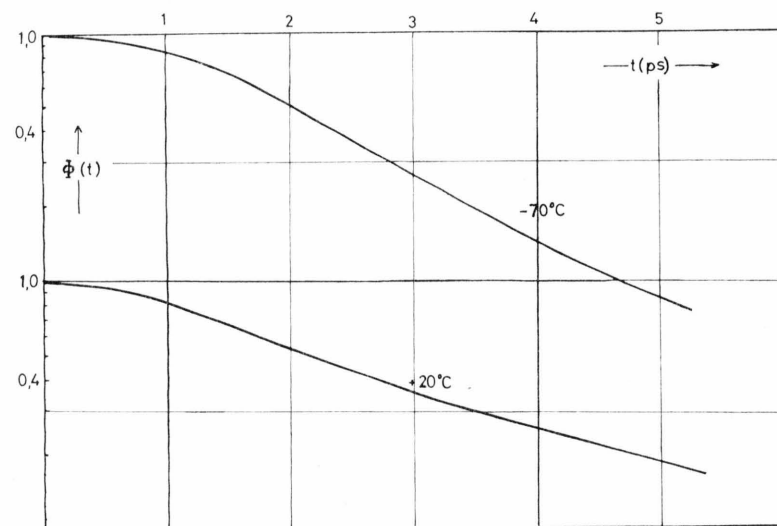


Abb. 8. $\Phi(t)$; $\text{CH}_3\text{J}-\text{CD}_3\text{J}$ 1 : 1.

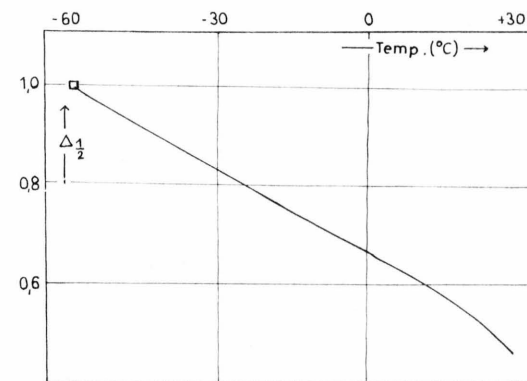


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{1/2}$ der ν_2 -Bande von CH_3J ; relative Werte.

Molekülen auf die Hälfte absinken wird, wenn eine statistische Verteilung existiert. Das ist bei Mischungen, bei denen sich die beteiligten Moleküle nur durch Isotopensubstitution unterscheiden, ganz sicher realisiert. Damit ist nach (1.3.1) zu erwarten, daß $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle$ auf den halben Wert zurückgeht. Tatsächlich erreichen in Übereinstimmung hiermit und mit (1.3.2) sowie (1.3.11) diese Kurven einen bestimmten Φ -Wert erst etwa beim $\sqrt{2}$ -fachen t -Wert im Kurzzeitbereich, und im Langzeitbereich beim 2-fachen t -Wert.

Die so erhaltenen t_c -Werte sind nach den im Abschnitt 1.2 angestellten Betrachtungen mit den Umorientierungskorrelationszeiten zu vergleichen. Unter der dort gemachten Annahme, die Größe K , die die gegenseitige Orientierung der Moleküle eines Paares beschreibt, verändere sich sehr viel schneller als der intermolekulare Abstand, würde t_c durch κt_c zu ersetzen sein, welches wiederum, wenn die beiden Moleküle eines Paares unabhängig umorientieren, den Wert $0,5 t_c$ annehmen sollte.

t_c ist dabei die Vektor-Korrelationszeit, wie sie aus der Umorientierungsverbreiterung von IR-Banden, die zu A_1 -Schwingungen des CH_3J gehören, erhalten werden können. Für ν_3 liegt eine solche Angabe von van Konynenburg und Steele¹² vor, bei der auch eine Korrektur gewisser Einflüsse der inneren Linienbreite bereits angebracht ist. Das Ergebnis für Zimmertemperatur: $t_c = 1,2$ psec würde dann in sehr guter Übereinstimmung mit der Forderung

$$t_c = 0,5 t_c$$

stehen, da für 30°C ja t_c zu 0,63 psec gefunden wurde. Der Autor selbst bestimmte im Rahmen anderer Untersuchungen für ν_3 die Tensorkorrelationszeit $\leftrightarrow t_c$ aus Raman-Untersuchungen für $+30^\circ\text{C}$ zu 1,29 psec und für -30°C zu 2,42 psec. Es ist in der letzten Zeit viel über das Verhältnis $\leftrightarrow t_c / t_c$ berichtet worden, und für gewisse Umorientierungs-Mechanismen ist durchaus ein Verhältnis von etwa 1 : 1 möglich, wenn auch $\leftrightarrow t_c$ in der Regel kleiner sein sollte als t_c .

Wäre das der Fall, dann würde auch die Translationsbewegung einen Beitrag zu t_c stellen. Dieser Umstand bedarf noch detaillierterer Betrachtung, wenn das Verhältnis $\leftrightarrow t_c / t_c$ näher untersucht ist.

Schließlich zeigt das Beispiel Methyljodid ganz klar, daß Schwingungskopplung einen deutlichen Beitrag zur sogen. inneren Linienbreite liefern kann. Dieser ist in der Regel dann keineswegs temperatur-unabhängig, wie oft angenommen. Noch weniger kann man diese innere Linienbreite von einer Schwingung auf eine andere übertragen. Gerade das wurde erneut u. a. von Nafie und Peticolas¹³ empfohlen, um die Umorientierungsverbreiterung von Raman-Banden bei nicht totalsymmetrischen Schwingungen bzw. IR-Banden Raman-inaktiver Schwingungen separieren zu können. Hilfreich kann in solchen Fällen die Beobachtung des Aufspaltungs- und Verschiebungsverhaltens bei Kristallisation sein, zumindest ist bei Abwesenheit solcher Erscheinungen nicht mit dem Auftreten einer inneren Linienbreite zu rechnen.

¹ A. S. Davydov, Theory of Molecular Excitons, Engl. Übers., New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

² D. F. Hornig u. G. L. Hiebert, J. Chem. Phys. **27**, 752 [1957].

³ R. M. Hexter, J. Chem. Phys. **33**, 1833 [1960].

⁴ G. Nicolis u. S. A. Rice, J. Chem. Phys. **46**, 4445 [1967].

⁵ W. H. Keesom, Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. **24b**, Sect. 6 [1912].

⁶ A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

⁷ I. L. Mador u. R. S. Quinn, J. Chem. Phys. **20**, 1837 [1958].

⁸ D. A. Dows, J. Chem. Phys. **29**, 484 [1958].

⁹ R. Kopelman, J. Chem. Phys. **44**, 3547 [1965].

¹⁰ G. Döge, Z. Naturforsch. **23a**, 1405 [1968].

¹¹ Zum Beispiel: J. D. Bernal u. S. V. King, Disc. Faraday Soc. **43**, 60 [1967].

¹² P. Van Konynenburg u. W. A. Steele, J. Chem. Phys. **56**, 4776 [1972].

¹³ L. A. Nafie u. W. L. Peticolas, J. Chem. Phys. **57**, 3145 [1972].