BERECHNUNG DER FREQUENZEN SOWIE DER INFRAROT- UND RAMAN-INTENSITÄTEN DER GITTERSCHWINGUNGEN DER MOLEKÜLKRISTALLE α- STICKSTOFF UND HARNSTOFF

von der Abteilung Chemie

der Universität Dortmund

zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl. Chem. Manfred Thibud

aus Dortmund

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Bleckmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.P. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 14. September 1984

Die vorliegende Arbeit entstand von Januar 1981 bis September 1984 in der Abteilung Chemie der Universität Dortmund.

Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann danke ich für die Betreuung der Arbeit sowie für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W.P. Neumann gilt mein Dank für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Den Herren Dr. W. Wiegeler, Dr. K.H. Link und Dr. H. Maly sowie Herrn H.D. Trippe danke ich für das stete Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Herrn U. Haß und Frau W. Buß für die Unterstützung bei den Ramanmessungen.

Dem Hochschulrechenzentrum bin ich für das Entgegenkommen bei der Bereitstellung von Datenverarbeitungskapazität an der Rechenanlage IBM 370/158 zu Dank verpflichtet.

Meiner Frau Renate danke ich für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der Arbeit.

Dem Verband der Chemischen Industrie sowie dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein- Westfalen danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Schwingungen in Kristallgittern sind seit den Arbeiten von Born und Karman /1/ Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Daran anknüpfend wurden Theorien für Gitterschwingungen entwickelt, die in einer Reihe von Artikeln publiziert wurden /2,3,4/.

Bei Gitterschwingungen in Molekülkristallen schwingen Moleküle gegeneinander. Dies kann experimentell durch Absorption von Ferninfrarotstrahlung (FIR- Spektroskopie) und durch Streuung von Licht (Raman- Spektroskopie) oder Neutronen (Neutronen- Streuung) untersucht werden. Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Schwingungstypen: Rotationsschwingungen (Librationen), bei denen sich die Moleküle um ihre Hauptträgheitsachse drehen und Translations-Schwingungen, bei denen die Moleküle entlang ihrer Hauptträgheitsachse verschoben werden.

Für die Gitterschwingungen werden die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander ins Spiel gebracht. Es kann von der Annahme ausgegangen werden, daß diese Wechselwirkungen beschrieben werden können durch Wechselbeziehungen zwischen Atomen in verschiedenen Molekülen. Mechanisch kann das durch zwischenmolekulare Federkräfte ausgedrückt werden. Diese Anschauung wurde bereits 1961 von Shimanouchi /5/ für erste theoretische Berechnungen benutzt. Diese ersten Ansätze behandeln die einzelnen Moleküle als starre, nicht schwingungsfähige Körper ('rigid bodies'). Die Kraftkonstanten dieser Federn können abgeschätzt werden aus Potentialansätzen für zwischenatomare Wechselwirkungen ('Lennard- Jones- Potential*, 'Buckingham- Potential'). Unberücksichtigt bei diesem Modell der starren Körper bleiben Wechselwirkungen, die zwischen den Gitter- und Molekül-Schwingungen auftreten können. Von Bleckmann wurde ein Verfahren entwickelt, das diese Wechselwirkungen bei der Berechnung der Freuquenzwerte mit erfaßt /6/. Ergebnisse der Berechnung nach diesem Modell sind mehrfach dargestellt worden /6,7,8,9,10/.

Für eine eindeutige Zuordnung der Gitterschwingungen zu gemessenen Banden reicht die Frequenzberechnung allein nicht aus. Oft ist es notwendig und wünschenswert, den zweiten Parameter, die Infrarot- und Raman- Intensität, zu berechnen. Für den Fall isolierter Moleküle (Gase, stark verdünnte Lösungen) ist die Theorie zur Intensitätsbestimmung dargestellt worden /11/. Für die Berechnung der Infrarot- Intensität kann nach einem Verfahren von Segal und Klein /12/ das Dipolmoment als Funktion der Schwingungsauslenkung mit Hilfe quantenmechanischer Verfahren bestimmt werden. Aus der Änderung des Dipolmoments ergibt sich dann die Infrarot- Intensität. Ein exaktes Verfahren zur Bestimmung der Raman- Intensitäten von Molekülschwingungen existiert nicht. Grund hierfür ist die schwierige Bestimmung der Polarisierbarkeitsänderungen der Moleküle während der Schwingung /13/. Theoretisch exakte Ansätze sind zwar entwickelt worden /14,15/, setzen aber die Kenntnis der Energiewerte aller möglichen elektronischen Zustände voraus. Da diese Werte nicht ermittelt werden können, müssen Näherungsverfahren für die Berechnung der Raman-Intensitäten angewendet werden,

Geht man von der Voraussetzung aus, daß sich das Molekül im elektronischen Grundzustand befindet ('Grundzustandsnäherung'), läßt sich die Änderung der Polarisierbarkeit allein auf die Änderung ihres statischen Anteils zurückführen /16/. Diese Annahme gilt für den 'Nichtresonanzfall', wenn die Erregerfrequenz hinreichend weit von Frequenzen elektronischer Übergänge entfernt liegt. Unter dieser Voraussetzung konnten die Raman- Intensitäten der Molekülschwingungen organischer Moleküle bestimmt werden /17,18,19/. Das Verfahren beruht darauf, daß mit Hilfe äußerer elektrischer Felder (diese simulieren den elektrischen Feldvektor des Lichtes) induzierte Dipolmomente während der Schwingung berechnet werden. Aus der Änderung der induzierten Dipolmomente während der Schwingung können die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Infrarot- und Raman- Intensitäten der Schwingungen im Gitter kann der theoretische Hintergrund der oben beschriebenen Verfahren übernommen werden. Berücksichtigt werden muß für die Rechnung die Periodizität im Kristall und die Wechselwirkungen der Moleküle innerhalb und außerhalb der verschiedenen Einheitszellen. Beide Voraussetzungen erschweren die Berechnung der Intensitäten. Dies rührt daher, daß für die exakte Wiedergabe der elektronischen Struktur einer Einheitszelle die Zellumgebung in geeigneter Weise wiedergegeben werden muß.

Dies bedeutet einen erheblichen quantenmechanischen Aufwand, der dazu führt, daß selbst kleine Kristallsysteme nicht berechnet werden können.

Erste Ansätze, den recht erheblichen Rechenaufwand zu reduzieren, wurden von Bleckmann und Wiegeler /20/ vorgeschlagen. Dabei brauchen nicht mehr sämtliche Nachbarzellen, sondern nur die Hälfte aller Nachbarzellen berücksichtigt zu werden. Die quantenmechanischen Eigenschaften werden durch nachträgliche Transformation der Gitterperiodizität unterworfen. Aber auch mit diesem Modell bleibt ein großer Rechenaufwand bestehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, das quantenmechanische Verfahren soweit zu vereinfachen, daß reale Kristallsysteme hinreichend genau berechnet werden können. Dazu muß eine Näherung zur Berechnung der elektronischen Struktur angesetzt werden. Es wird angenommen, daß die elektronische Struktur eines Moleküls von den nächsten Nachbarn beeinflußt wird und daß diese Beeinflussung vom quantenmechanischen Modell mit hinreichender Genauigkeit erfaßt wird.

In dieser Arbeit werden zunächst die Grundlagen der Frequenzberechnung in Kristallen und der theoretische Hintergrund der Infrarot- und Raman- Intensitätsbestimmung erläutert.

Im Kapitel 2.2.2 wird dann das quantenmechanische Modell auf die Bestimmung der elektronischen Strukturen in Kristallen erweitert. Eine rechnerische Beweisführung der angewendeten Methode schließt sich an.

In den Kapiteln 3 und 4 wird das neue Modell auf reale

Kristallsysteme (α- Modifikation des festen Stickstoffs, Harnstoff) angewendet. Zum Vergleich werden Berechnungen nach einer älteren Theorie (Theorie von Kastler und Rousset /21/) durchgeführt. Im Kapitel 3 wird versucht, mit Hilfe der neuen Berechnungsmodelle die endgültige Struktur von α- Stickstoff anhand der gemessenen Gitterschwingungsspektren zu klären. Im Kapitel 4 ist der quantenmechanische Beweis erbracht, daß Translationsschwingungen Ramanaktiv sein können. Dies wird auch durch experimentelle spektroskopische Befunde bestätigt /22/. Die Theorie von Kastler und Rousset /21/ hatte die Ramanaktivität von Translations-Schwingungen in Molekülkristallen ausgeschlossen.

2 Darstellung der theoretischen Grundlagen der Schwingungsfrequenz- und Schwingungsintensitätsbestimmung

2.1 Frequenzberechnung von Gitterschwingungen in Molekülkristallen

Die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen und Potentialenergieverteilungen (PED) (Normalkoordinatenanalyse) ist für Moleküle bereits mehrfach beschrieben worden /6,9,23/. Deshalb wird hier das Verfahren nur kurz dargestellt.

Ein System aus n gekoppelten Massepunkten führt Bewegungen (Schwingungen) aus, die mit der 'Lagrange- Gleichung' beschrieben werden können:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet L die Differenz aus kinetischer Energie T und potentieller Energie V (L = T - V), q eine verallgemeinerte Ortskoordinate. Wird die potentielle Energie in einer Taylor- Reihe um die Gleichgewichtslage nach den Ortskoordinaten q entwickelt und die Ausdrücke dritter und höherer Ordnung vernachlässigt (harmonische Näherung), so ergibt sich der Zusammenhang:

$$V = V_o + \sum_{i=1}^{3n}\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_o \cdot q_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n}\sum^{3n}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_o q_i \cdot q_j \qquad (2)$$

Wird der Ursprung der potentiellen Energie in die Gleichgewichtslage gelegt und berücksichtigt, daß in der Gleichgewichtslage ein Minimum der potentiellen Energie vorliegt ($\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_o = 0$), so erhält man den folgenden Ausdruck für die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^{3n} \sum^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \cdot \partial q_j}\right)_o \cdot q_i \cdot q_j \qquad (3)$$

Dabei hat der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \cdot \partial q_j}\right)_o \qquad (4)$$

die Bedeutung einer Kraftkonstanten $f_{i,j}$. Setzt man für die allgemeinen Ortskoordinaten die inneren Koordinaten (Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen) ein, so sind diese Kraftkonstanten in anschaulicher Weise diesen Bindungslängen-und Winkeländerungen zuzuordnen.

Mit entsprechenden Ausdrücken für die kinetische und potentielle Energie für die 'Lagrange- Gleichung' erhält man ein Gleichungssystem, das in Matrixform dargestellt wird. Die Lösungen des Gleichungssystems ergeben sich dann als Lösung des Eigenwertproblems

$$\det\ (\mathbb{F} - \lambda\, \mathbb{E}) = 0\ , \qquad (5)$$

wobei $\mathbb{F}$ die Kraftkonstantenmatrix und λ die Eigenwerte enthält. Die Matrix $\mathbb{E}$ ist die Einheitsmatrix.

Die Schwingungsfrequenzen ν_i lassen sich direkt aus den Eigenwerten λ_i bestimmen ($\nu_i^2 = \lambda_i/4\pi^2$). Aus den zugehörigen Eigenvektoren können die Schwingungsformen gewonnen werden.

Die Normalkoordinatenanalyse läßt sich anwenden auf die inneren (Molekülschwingungen) und auf die äußeren Mokehrt. Für die Molekülschwingungen werden auch Anteile der Gitterkräfte berücksichtigt. Es handelt sich bei dieser Betrachtungsweise um das 'Modell der nicht starren, flexiblen Moleküle im Gitterverband'.

Frühere Modelle interpretierten die Gitterschwingungen unter der Voraussetzung, daß sich die Moleküle während der Gitterschwingung wie nicht schwingungsfähige, starre Körper verhalten /24,25/. Diese Annahme ist aber nur bei Kristallen mit großen Molekülkraftkonstanten gerechtfertigt.

Aus diesem Grunde wurden alle Frequenzberechnungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, nach dem 'Modell der nicht starren, flexiblen Moleküle im Gitterverband' /6/ durchgeführt.

2.2 Grundlagen der Intensitätsberechnung Infrarot- und Ramanaktiver Gitterschwingungen

Die Infrarot- und Ramanspektroskopie liefern Informationen über das Schwingungsverhalten der Moleküle oder der Moleküle im Molekülkristall. Diese Spektroskopiearten beruhen aber auf grundsätzlich unterschiedlichen physikalischen Vorgängen. Darauf beruhen die unterschiedlichen Auswahlregeln für die Aktivität einzelner Schwingungen in der Infrarot- und Ramanspektroskopie.

Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um Absorption von Wärmestrahlung. Die Intensität der Absorption ist proportional dem Quadrat der Änderung des Dipolmomentes während der Normalschwingung:

$$I_{IR} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)^2 \qquad (8)$$

(μ: Dipolmoment; q: Normalkoordinate der Schwingung; I_{IR}: Infrarotintensität)

Bei der Ramanspektroskopie handelt es sich um einen Streuprozeß von Lichtquanten. Die Intensität der Streustrahlung (Streukoeffizient) ist proportional dem Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung:

$$I_{RA} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 \qquad (9)$$

(α: Polarisierbarkeit; q: Normalkoordinate der Schwingung; I_{RA}: Ramanintensität)

Zur Berechnung der Infrarotintensität muß die Änderung des Dipolmoments, für die Bestimmung der Ramanintensität die Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung berechnet werden. Diese Berechnungen können mit Hilfe quantenmechanischer Methoden durchgeführt werden. Im folgenden Kapitel 2.2.1 wird das quantenmechanische Modell der Intensitätsbestimmung Infrarot- und Ramanaktiver Schwingungen für Moleküle dargestellt. Im Kapitel 2.2.2 wird beschrieben, auf welche Weise das Intensitätsmodell erweitert werden muß, damit es auf Gitterschwingungen angewendet werden kann.

2.2.1 Quantenmechanische Grundlagen

Segal und Klein /12/ zeigten 1967, daß die Infrarot-Intensitäten der Molekülschwingungen von kleinen Molekülen mit Hilfe der CNDO- Methode /26/, einem semiempirischen quantenmechanischen Verfahren, bestimmt werden können. Dazu wird das Moleküldipolmoment für verschiedene Auslenkungen der Schwingungsamplitude berechnet. Die Ableitung des Dipolmoments nach der Normalkoordinate ($\partial\mu/\partial q$) kann damit gebildet werden.

Zur Bestimmung der Polarisierbarkeitsänderung wird folgende Überlegung angestellt:

Ein statisches, homogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke E induziert in einem Molekül ein Dipolmoment μ_i nach der Beziehung:

$$\mu_i = \alpha_E \cdot E \qquad (10)$$

Die Konstante α_E ist molekülspezifisch. Sie gibt die Polarisierbarkeit des Moleküls in Feldrichtung an. Ändert sich während einer Normalschwingung die Polarisierbarkeit α_E eines Moleküls, so bewirkt dies eine Änderung des induzierten Dipolmoments (E = const.). Damit ist

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_o \cdot \Delta q = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_o \cdot \Delta q \cdot E \qquad (11)$$

Der Ausdruck $(\partial\alpha/\partial q)_o$ beschreibt die Ableitung der Polarisierbarkeit α nach der Normalkoordinate q in der Ruhelage. Die Ableitung $(\partial\mu/\partial q)_o$ kann aus den quantenmechanischen Berechnungen bestimmt werden.

Ein Elektron erfährt von einem statischen, homogenen elektrischen Feld einen Energiebeitrag F_{el} nach der Beziehung:

$$F_{El} = e \cdot r \cdot E \tag{12}$$

(r: Ortsvektor des Elektrons; e: Ladung des Elektrons)
Für das Molekül mit k Elektronen gilt dann:

$$F = \sum_k F_{El,k} = e \cdot \sum_k r_k \cdot E \tag{13}$$

Dieser Energiebeitrag wird in den Hamiltonoperator H des quantenmechanischen Verfahrens eingeführt:

$$(H - F)\ \psi = \lambda\ \psi \tag{14}$$

(ψ: Eigenfunktionen; λ: Eigenwerte)
Mit diesem veränderten Hamiltonoperator wird das Dipolmoment für verschiedene Auslenkungen der Schwingung berechnet. Die Differenz aus den berechneten Dipolmomenten mit und ohne Feld sind den induzierten Dipolmomenten gleichzusetzen. Aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Normalkoordinate $\mu = f(q)$ läßt sich der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right) \cdot \Delta q \tag{15}$$

ableiten. Damit kann für nicht zu große Feldstärken E (der Proportionalitätsbereich zwischen μ und E darf nicht verlassen werden) über die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_o = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_o \cdot E \tag{16}$$

ein Zahlenwert für die erste Ableitung der Polarisierbarkeit nach der Normalkoordinate gefunden werden.

Bei Einführung des Koordinatensystems x,y,z ergibt sich die Beziehung

$$\begin{pmatrix} \mu_i(x) \\ \mu_i(y) \\ \mu_i(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \tag{17}$$

Die Tensorkomponenten werden für die Bestimmung des Streukoeffizienten benötigt. Für den Streukoeffizienten S einer Ramanaktiven Schwingung (Beobachtungsrichtung senkrecht zur Einstrahlrichtung; Polarisation des Lichtes parallel zur Polarisation der Erregerstrahlung) gilt:

$$S = \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot (\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu})^4}{1 - \exp(-h \cdot \tilde{\nu} \cdot c / k \cdot T)} \cdot Q^2 \cdot g \cdot (\overline{\alpha}'^2 + \frac{7}{45} \cdot \overline{\gamma}'^2) \tag{18}$$

$(cm^2/mol \cdot sr)$

($\tilde{\nu}_o$: Wellenzahl des Erregerlichts; $\tilde{\nu}$:Wellenzahl der beobachteten Schwingung; c: Lichtgeschwindigkeit; k: Boltzmann Konstante; h: Planck'sche Konstante; T: absolute Temperatur; g: Entartungsgrad der Schwingung; Q: Quantenmechanische Amplitude)

Hierbei sind $\overline{\alpha}'$ die mittlere Ableitung der Polarisierbarkeit

$$\overline{\alpha}' = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \tag{19}$$

und $\overline{\gamma}'^2$ das Quadrat der Ableitung der Anisotropie

$$\overline{\gamma}'^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right] + 6 \cdot (\alpha_{xy}{}^2 + \alpha_{xz}{}^2 + \alpha_{yz}{}^2) \tag{20}$$

Diese Theorie wurde bereits auf eine Vielzahl von organischen Molekülen mit Erfolg angewendet /17,18,19,23/.

2.2.2 Einbau des 'quantenmechanischen Modells' in die Gitterdynamik der Zelle. Gesetzmäßige Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit den Atomen der Zellumgebung.

Zur Berechnung von Infrarot- und Raman- Intensitäten in kristallinen Festkörpern bezieht man sich auf die Einheitszelle. Wie bei der Normalkoordinatenanalyse das Molekülpotential im Gitterverband um die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erweitert werden muß, so müssen auch im quantenmechanischen Verfahren diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit in die Rechnung in geeigneter Weise einbezogen werden. Dabei muß die Periodizität im Kristall berücksichtigt werden. Dies ist im quantenmechanischen Verfahren schwieriger durchzuführen als im mechanischen Modell der Frequenzermittlung.

Konnte man sich im mechanischen Frequenzmodell auf die Atome als Massepunkte beschränken, die zur Beschreibung der potentiellen Schwingungsenergie erforderlich sind, so stellt sich der quantenmechanische Zusammenhang zur Wiedergabe der Periodizität komplizierter dar.

Die elektronischen Eigenschaften des Atoms der Nachbarzelle werden entscheidend durch das Molekül beeinflußt, dem es angehört. Wird nun ein isoliertes Atom zur Berechnung der elektronischen Struktur benutzt, so ergeben sich andere polarisierende Eigenschaften. Auch ist nicht sicher, daß das angewendete quantenmechanische Verfahren zur Konvergenz führt. Diese ist aber Voraussetzung, um Aussagen über die elektronische Struktur der Atome machen zu können. Aus diesen Gründen müssen auch die in den Nachbarzellen liegenden Atome in die Moleküle eingebunden sein. Die quantenmechanischen Berechnungen müßten damit in einem umfangreichen System durchgeführt werden. Dies ist in Abbildung 2.2 am Beispiel eines eindimensionalen Kristalls mit zwei Molekülen in der Einheitszelle dargestellt.

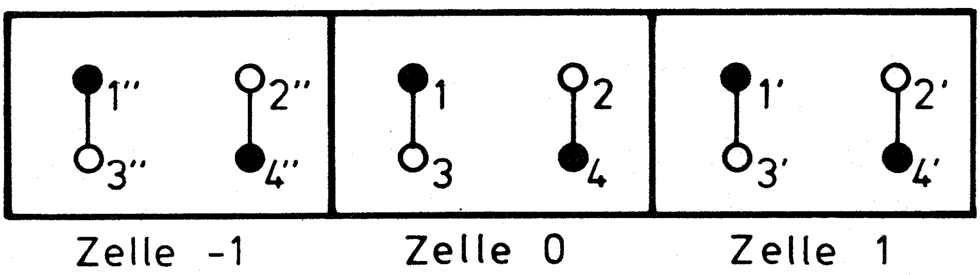


Abbildung 2.2: Eindimensionaler Kristall mit korrekten elektronischen Eigenschaften der Elementarzelle (Zelle 0).

Berechnet man das gesamte System der drei Zellen, so würden die quantenmechanischen Eigenschaften der Zelle 0 der Näherung entsprechend richtig wiedergegeben. Allerdings ist der Rechenaufwand hierfür beträchtlich.

Vorschläge zur Verringerung des Rechenaufwandes sind bereits beschrieben worden /9,20/. So läßt sich die elektronische Struktur des Systems in Abbildung 2.3 nach folgender Näherung beschreiben:

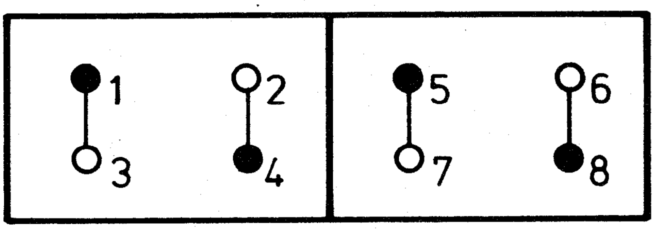


Abbildung 2.3: Eindimensionales System /9,20/.

Bei dieser eindimensionalen Anordnung zweier Einheitszellen besitzen die Atome 2,4,5 und 7 die richtige Umgebung. Den Atomen 1,3,6 und 8 dagegen fehlt die Umgebung an jeweils einer Seite. Da aber die Atome 5,6,7 und 8 durch Translation aus den Atomen 1,2,3 und 4 erzeugt werden, ist es möglich, die elektronischen Eigenschaften der Atome 5 und 7 auf die Atome 1 und 3 zu übertragen (Gitterperiodizität). Ebenso kann die elektronische Struktur der Atome 2 und 4 auf die Atome 6 und 8 überführt werden. Das auf diese Weise berechnete System ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

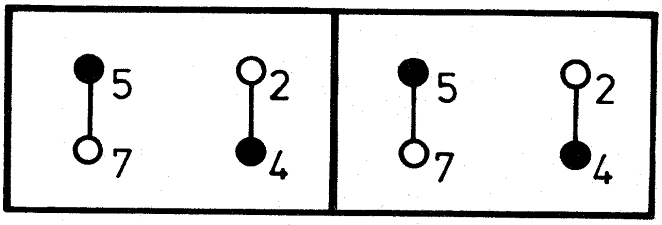


Abbildung 2.4: Eindimensionale Anordnung nach Übertragung der elektronischen Eigenschaften.

Auch bei diesem Modell ist der Rechenaufwand noch recht umfangreich.

Im folgenden wird ein Modell beschrieben, das es gestattet, die elektronische Struktur auch komplizierter Einheitszellen zu berechnen.

Für die Berechnung der quantenmechanischen Eigenschaften muß die Schrödingergleichung

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi \qquad (21)$$

(H: Hamiltonoperator; E: Erwartungswert der Energie; ψ: Molekül-, bzw. Kristallorbitale)

aufgestellt werden. Für die Gesamtenergie gilt:

$$\int \psi^{*} \cdot H \cdot \psi \cdot d\tau = E \qquad (22)$$

In der Dirac- Schreibweise ergibt sich die Gesamtenergie zu

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E \qquad (23)$$

Die Funktionen ψ und ψ^* sind Molekül- oder Kristallorbitale. Sie können aus den Atomorbitalen der beteiligten Atome durch Linearkombination (LCAO-MO, LCAO-CO) gewonnen werden.

$$\psi = \sum a_i \cdot \varphi_i \qquad (24)$$

Mit diesem Ansatz kann der Ausdruck $\langle\psi|H|\psi\rangle$ in Matrixform dargestellt werden. Die einzelnen Matrixelemente bedeuten dann:

$$h_{i,j} = \langle\varphi_i|H|\varphi_j\rangle = \iint \varphi_i^* \cdot \varphi_j \cdot d\tau_i \cdot d\tau_j \qquad (25)$$

Betrachtet man einen Kristall mit mehreren Molekülen in der Einheitszelle, so hat der Ausdruck $\langle\psi|H|\psi\rangle$ in Matrixschreibweise Blockstruktur, wenn die Moleküle isoliert voneinander angenommen werden. Die Blöcke längs der Hauptdiagonalen sind die jeweiligen Matrizen der einzelnen Moleküle, wenn den Atomen jeweils nur eine Funktion zugeordnet wird.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & 0 & 0 \\ h_{2,1} & h_{2,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{3,3} & h_{3,4} \\ 0 & 0 & h_{4,3} & h_{4,4} \end{pmatrix}$$

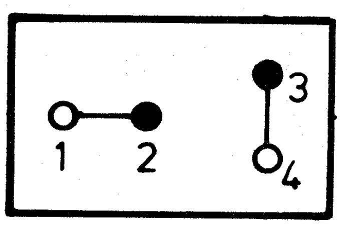


Abbildung 2.5: Blockstruktur des Ausdrucks $\langle\psi|H|\psi\rangle$ für einen Kristall mit zwei isolierten Molekülen in der Einheitszelle

Wechselwirken die Moleküle untereinander, so müssen die Wechselbeziehungen in das quantenmechanische Verfahren einbezogen werden. Da diese Wechselwirkungsintegrale mit größer werdendem Abstand sehr schnell kleiner werden, können Wechselwirkungen mit großem intermolekularen Abstand vernachlässigt werden. Als Näherung nehmen wir an, daß die elektronische Struktur hauptsächlich von den nächsten Nachbarn abhängt. Bei der Rechnung werden dann nur diese berücksichtigt.

Befindet sich diese Wechselwirkung innerhalb der Einheitszelle (Wechselwirkung zwischen Molekülen der Elementarzelle), so ist ein Einbau der entsprechenden Wechselwirkung an die richtige Position des Ausdrucks $\langle\psi|H|\psi\rangle$ direkt möglich (Abbildung 2.6).

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & 0 & 0 \\ h_{2,1} & h_{2,2} & h_{2,3} & h_{2,4} \\ 0 & h_{3,2} & h_{3,3} & h_{3,4} \\ 0 & h_{4,2} & h_{4,3} & h_{4,4} \end{pmatrix}$$

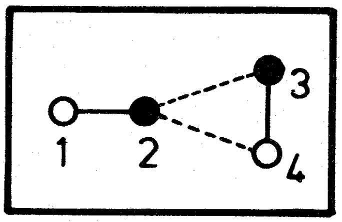
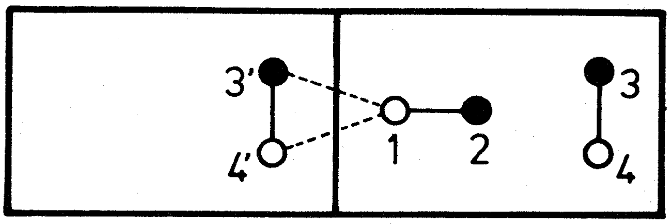


Abbildung 2.6: Einbau der zwischenmolekularen Wechselwirkung 2...3 und 2...4 innerhalb der Elementarzelle

Liegt ein Atom des wechselwirkenden Atompaares außerhalb der Elementarzelle, so führt dies zu einer Erweiterung der Basis, in der gerechnet wird. Der Gesamtausdruck $\langle\psi|H|\psi\rangle$ muß dann entsprechend der Abbildung 2.7 aufgebaut werden. Dabei wird allerdings die Einheit des elektronischen Systems um ein Molekül vergrößert.

Die Ausdrücke $h_{3',3'}$ und $h_{4',4'}$ sind identisch mit den Ausdrücken $h_{3,3}$ und $h_{4,4}$, was der Translationsbedingung



$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & 0 & 0 & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{3,3} & h_{3,4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{4,3} & h_{4,4} & 0 & 0 \\ h_{3',1} & 0 & 0 & 0 & h_{3',3'} & h_{3',4'} \\ h_{4',1} & 0 & 0 & 0 & h_{4',3'} & h_{4',4'} \end{pmatrix}$$

Abbildung 2.7: Einbau der zwischenmolekularen Wechselwirkungen 1...3 und 1...4 außerhalb der Einheitszelle

im Kristall genügt. Gleiches gilt auch für die Ausdrücke $h_{3',4'}$ und $h_{4',3'}$, die identisch mit den Ausdrücken $h_{3,4}$ und $h_{4,3}$ sind. Der Ausdruck $\langle\psi|H|\psi\rangle$ hat dann die in der Gleichung (26) angegebene Form.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & 0 & 0 & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{3,3} & h_{3,4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{4,3} & h_{4,4} & 0 & 0 \\ h_{3',1} & 0 & 0 & 0 & h_{3,3} & h_{3,4} \\ h_{4',1} & 0 & 0 & 0 & h_{4,3} & h_{4,4} \end{pmatrix} \qquad (26)$$

Dieser Ausdruck kann faktorisiert werden. Der Block, bestehend aus den Elementen $h_{3,3}$, $h_{4,4}$, $h_{4,3}$ und $h_{3,4}$, kann aus der Gesamtmatrix herausgezogen werden. Damit erhält die nun verkleinerte Matrix die in Beziehung (27) dargestellte Form.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & 0 & 0 \\ h_{3',1} & 0 & h_{3,3} & h_{3,4} \\ h_{4',1} & 0 & h_{4,3} & h_{4,4} \end{pmatrix} \qquad (27)$$

Dieser Ausdruck hat die Größe der zugeordneten Matrix der Einheitszelle (zwei Moleküle) und spiegelt durch die Elemente $h_{1,3'}$, $h_{1,4'}$, $h_{3',1}$ und $h_{4',1}$ die Wechselwirkungen wieder, die sich auf die Umgebung der Elementarzelle beziehen.

Der Ausdruck $\langle\psi|H|\psi\rangle$ kann nun vervollständigt werden mit den Wechselwirkungen innerhalb (Abb. 2.6) und außerhalb (Gl. 27) der Zelle (Gleichung 28).

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \begin{pmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & h_{2,3} & h_{2,4} \\ h_{3',1} & h_{3,2} & h_{3,3} & h_{3,4} \\ h_{4',1} & h_{4,2} & h_{4,3} & h_{4,4} \end{pmatrix} \qquad (28)$$

Diese Matrix beschreibt sowohl die Wechselwirkungen innerhalb der Einheitszelle als auch Wechselwirkungen, die durch Atome der umgebenden Einheitszellen hervorgerufen werden. Die Matrix ist dargestellt in der Basis der Funktionen der Elementarzelle. Die Integralbildung dagegen wird in der durch die umgebenden Einheitszellen erweiterten Basis durchgeführt.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren kann die quantenmechanische Bestimmung der Dipolmomente und deren Änderungen während der Schwingung erfolgen. Dazu muß sowohl die Elementarzelle als auch die geeignete Umgebung der entsprechenden Schwingungsauslenkung unterworfen werden. Aus den Änderungen der Dipolmomente während der Schwingung kann dann direkt nach den im Kapitel 2.2.1 dargestellten Grundlagen die Infrarot- Intensität der Schwingung berechnet werden.

Für die Bestimmung der Raman- Intensitäten gilt nach der oben angegebenen Theorie entsprechend:

$$\langle\psi|H-F|\psi\rangle = \Lambda \tag{29}$$

Damit sind die induzierten Dipolmomente bestimmbar, aus denen sich die Streukoeffizienten ableiten lassen. Für polykristalline Festkörper darf allerdings nicht die Streuformel (Gl. 18) unverändert angewendet werden. Diese gibt einen zu geringen Anteil der Anisotropiestreuung wieder. Ihr Anteil muß in der Streuformel von 7/45 auf 10/45 erhöht werden /27,28/. Die in den Kapiteln 3 und 4 berechneten Ramanintensitäten wurden sämtlich mit den erhöhten Anisotropieanteilen berechnet.

Das Modell darf nur auf größere Kristallsysteme mit mehreren Molekülen in der Elementarzelle angewendet werden, da bei geringen Gitterdimensionen Integrale innerhalb und außerhalb der Einheitszelle in vergleichbarer Größenordnung auftreten können. Bei Anwendung des Modells, das nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, werden Wechselwirkungsbeiträge vernachlässigt, was zu einer unzureichenden Wiedergabe der elektronischen Struktur des Kristalls führt. Weiterhin sollte das Modell nicht auf solche Kristalle angewendet werden, bei denen große Anteile weitreichender Kräfte (z.B. Dipol- Dipol- Wechselwirkungen) vorhanden sind. Ein Abbruch nach der ersten Elementarzelle würde hier die Realität nicht entsprechend wiedergeben.

2.2.3 Rechnerische Beweisführung für die korrekte Wiedergabe der quantenmechanischen Wechselwirkungen der Zellumgebung auf die Ursprungszelle.

Im folgenden sind zwei rechnerische Beweise angegeben, die die im Kapitel 2.2.2 angegebenen Formulierungen unterstützen.

Zunächst werden die Eigenwerte berechnet, die sich für einen Kristall mit zwei Molekülen ergeben. Die Struktur sei so, wie in Abbildung 2.8 dargestellt.

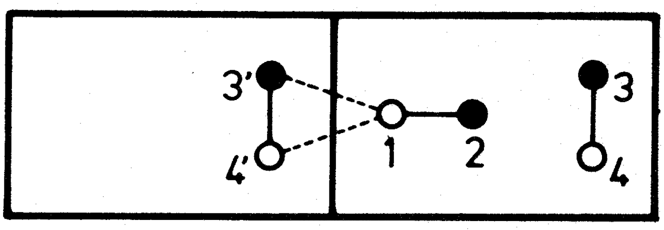


Abbildung 2.8: Struktur, die für die nachfolgende rechnerische Beweisführung benutzt wird

Es handelt sich um die rechnerische Ermittlung der Eigenwerte des Hamiltonoperators für einen Kristall mit zwei Molekülen in der Einheitszelle (Abbildung 2.8) mit Wechselwirkungen zu einer Nachbarzelle. Der Ausdruck stellt sich in folgender Form dar:

$$\det \langle\psi|H - \lambda E|\psi\rangle = 0 \tag{30}$$

$$\det \begin{bmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{bmatrix} = 0 \tag{31}$$

Die Entwicklung nach der zweiten Zeile ergibt:

$$- h_{1,2} \cdot \begin{vmatrix} h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$+ (h_{2,2}-\lambda) \cdot \begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,3'} & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \tag{32}$$

Durch Entwicklung nach jeweils der ersten Zeile ergibt sich:

$$- h_{1,2}^2 \cdot \begin{vmatrix} (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$+ h_{1,2} \cdot h_{1,3'} \cdot \begin{vmatrix} 0 & h_{3,4} \\ 0 & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$- h_{1,2} \cdot h_{1,4'} \cdot \begin{vmatrix} 0 & (h_{3,3}-\lambda) \\ 0 & h_{3,4} \end{vmatrix}$$

$$(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{1,1}-\lambda)\cdot\begin{vmatrix}(h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4}\\ h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda)\end{vmatrix}$$

$$-\ (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,3'}\cdot\begin{vmatrix}h_{1,3'} & h_{3,4}\\ h_{1,4'} & (h_{4,4}-\lambda)\end{vmatrix}$$

$$+\ (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,4'}\cdot\begin{vmatrix}h_{1,3'} & (h_{3,3}-\lambda)\\ h_{1,4'} & h_{3,4}\end{vmatrix} = 0 \qquad (33)$$

Nach weiterer Entwicklung ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
&- h_{1,2}^2\cdot\left[(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda) - h_{3,4}^2\right]\\
&+ 0\\
&- 0\\
&+ (h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{1,1}-\lambda)\cdot\left[(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda) - h_{3,4}^2\right]\\
&- (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,3'}\cdot\left[h_{1,3'}\cdot(h_{4,4}-\lambda) - h_{1,4'}\cdot h_{3,4}\right]\\
&+ (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,4'}\cdot\left[h_{1,3'}\cdot h_{3,4} - h_{1,4'}\cdot(h_{3,3}-\lambda)\right] = 0 \qquad (34)
\end{aligned}
$$

Nach Sortieren wird folgendes Gleichungssystem erhalten:

$$
\begin{aligned}
&+ (h_{1,1}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda)\\
&- h_{1,2}^2\cdot(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda)\\
&- h_{1,3'}^2\cdot(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda)\\
&- h_{1,4'}^2\cdot(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{3,3}-\lambda)\\
&- h_{3,4}^2\cdot(h_{1,1}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda)\\
&+ h_{1,2}^2\cdot h_{3,4}^2\\
&+ 2\cdot h_{1,3'}\cdot h_{1,4'}\cdot h_{3,4}\cdot(h_{2,2}-\lambda) = 0 \qquad (35)
\end{aligned}
$$

Aus diesem Gleichungssystem lassen sich die vier Eigenwerte λ_1 bis λ_4 bestimmen.

Die anderen rechnerischen Beweise zeigen, daß die Annahmen für die anderen Modelle auf ein Eigenwertproblem hinführen, das diesem gleicht.

Bestimmung der Eigenwerte des Ausdrucks $\langle\psi|H|\psi\rangle$ für die Einheitszelle mit der notwendigen Nachbarzelle.

$$\det\begin{bmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & 0 & 0 & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} & & 0 \\ 0 & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & 0 & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & 0 & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{bmatrix} = 0 \qquad (36)$$

Die Entwicklung nach der dritten Zeile ergibt:

$$(h_{3,3}-\lambda)\cdot\begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & 0 & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (h_{4,4}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$-\,h_{3,4}\cdot\begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & 0 & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{3,4} & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (37)$$

Die Entwicklung nach der dritten Zeile ergibt:

$$(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda)\cdot\begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$- h^2_{3,4}\cdot\begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (38)$$

Nach Zusammenfassen ergibt sich:

$$\left[(h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda)-h^2_{3,4}\right]\cdot\begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2} & h_{1,3'} & h_{1,4'} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,3'} & 0 & (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{1,4'} & 0 & h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (39)$$

Der erste Faktor ist die Lösung für ein isoliertes Molekül bestehend aus den Atomen 3 und 4. Es gilt

$$\det\begin{vmatrix} (h_{3,3}-\lambda) & h_{3,4} \\ h_{3,4} & (h_{4,4}-\lambda) \end{vmatrix} = (h_{3,3}-\lambda)\cdot(h_{4,4}-\lambda) - h^2_{3,4}$$

Die andere Teillösung ist identisch mit der Determinante , die sich aus der Anwendung des Kristallmodells (Gl. 31) ergibt.

Bestimmung der Eigenwerte des Ausdrucks <ψ|H|ψ> für ein Modell mit zwei Wechselwirkungen, die einen gleichen Abstand haben.

$$\det \begin{bmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & 0 & h_{1,2'} & h_{1,2'} \\ 0 & (h_{2,2}-\lambda) & 0 & 0 \\ h_{1,2'} & 0 & (h_{2,2}-\lambda) & 0 \\ h_{1,2'} & 0 & 0 & (h_{2,2}-\lambda) \end{bmatrix} = 0 \qquad (40)$$

Die Entwicklung nach der zweiten Zeile ergibt:

$$(h_{2,2}-\lambda)\cdot \begin{vmatrix} (h_{1,1}-\lambda) & h_{1,2'} & h_{1,2'} \\ h_{1,2'} & (h_{2,2}-\lambda) & 0 \\ h_{1,2'} & 0 & (h_{2,2}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (41)$$

Die Entwicklung nach der ersten Zeile führt zu:

$$(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{1,1}-\lambda)\cdot \begin{vmatrix} (h_{2,2}-\lambda) & 0 \\ 0 & (h_{2,2}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$- (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,2'}\cdot \begin{vmatrix} h_{1,2'} & 0 \\ h_{1,2'} & (h_{2,2}-\lambda) \end{vmatrix}$$

$$+ (h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,2'}\cdot \begin{vmatrix} h_{1,2'} & (h_{2,2}-\lambda) \\ h_{1,2'} & 0 \end{vmatrix} = 0 \qquad (42)$$

Die weitere Entwicklung führt zu:

$$(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{1,1}-\lambda)\cdot \left[(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda) - 0\right]$$

$$-(h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,2'}\cdot \left[h_{1,2'}\cdot(h_{2,2}-\lambda) - 0\right]$$

$$+(h_{2,2}-\lambda)\cdot h_{1,2'}\cdot \left[0 - h_{1,2'}\cdot(h_{2,2}-\lambda)\right] = 0 \qquad (43)$$

Nach Ordnen, Sortieren und Ausklammern der Ausdrucks $(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda)$ ergibt sich:

$$(h_{2,2}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda)\cdot \left[(h_{1,1}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda) - 2\cdot h^2_{1,2'}\right] = 0 \qquad (44)$$

Der zweite Faktor ist identisch mit der Lösung eines zweiatomigen Moleküls.

$$\det \begin{vmatrix} (h_{1,1}\lambda) & h_{1,2} \\ h_{1,2} & (h_{2,2}-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (45)$$

$$(h_{1,1}-\lambda)\cdot(h_{2,2}-\lambda) - h_{1,2} = 0 \qquad (46)$$

mit $h_{1,2} = 2\cdot h_{1,2'}$

3 Anwendung der Frequenz- und Intensitätsberechnung auf die Gitterschwingungen des kristallinen Stickstoffs (α- Modifikation)

3.1 Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation des kristallinen Stickstoffs (α- Modifikation)

Stickstoff geht bei 63 K in die feste Phase über. Dieser Festkörper wandelt sich bei ca. 20 K in die stabile kubische α- Modifikation um. Sie enthält vier Moleküle in der Elementarzelle. Die Gitterkonstante wurde aus Röntgenstrukturanalyse zu 5,644 Å bestimmt /29/.

Die Stickstoffatome besetzen die achtzählige Lage c der Raumgruppe Pa3 (T_h^6):

$x,x,x;\ \bar{x},\bar{x},\bar{x};\ 1/2+x,1/2-x,\bar{x};\ 1/2-x,1/2+x,x;$

$\bar{x},1/2+x,1/2-x;\ x,1/2-x,1/2+x;$

$1/2-x,\bar{x},1/2+x;\ 1/2+x,x,1/2-x$

Der Parameter x ergibt sich zu 0,054 /29/.

Die kartesischen Atomkoordinaten der Stickstoffatome der Elementarzelle sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die Struktur ist in Abbildung 3.1 als Projektion entlang der kristallographischen c- Achse auf die a-b- Ebene dargestellt. Die Bindungsachsen der Moleküle liegen auf den Raumdiagonalen, so daß von den Molekülen jeweils ein Atom oberhalb und ein Atom unterhalb der Ebene bei z=0 bzw. z=1/2 liegt.

Tabelle 3.1: Kartesische Atomkoordinaten (Å) der Elementarzelle (Struktur Pa3)

Atom	X	Y	Z
1	0,3076	0,3076	0,3076
2	-0,3076	-0,3076	-0,3076
3	3,1329	2,5171	-0,3076
4	2,5171	3,1329	0,3076
5	-0,3076	3,1329	2,5171
6	0,3076	2,5171	3,1329
7	2,5171	-0,3076	3,1329
8	3,1329	0,3076	2,5171

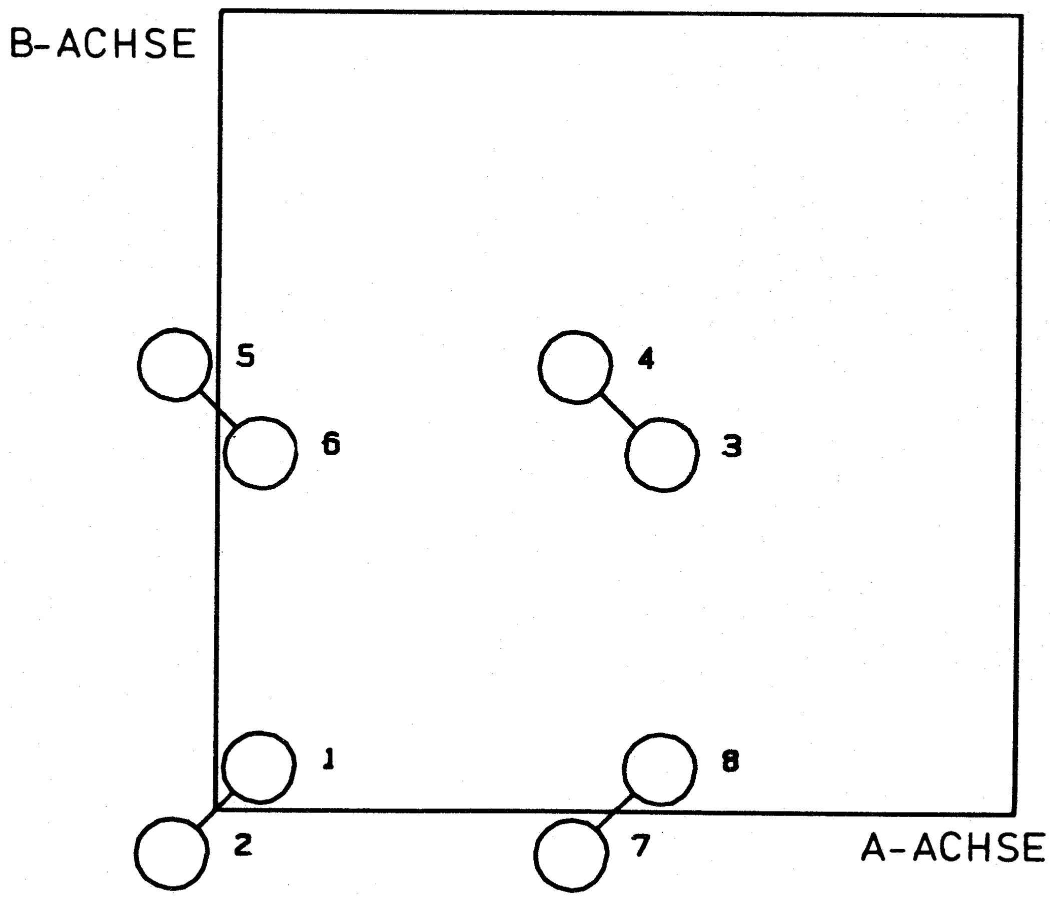


Abbildung 3.1: a-b- Projektion der Pa3- Struktur des α- Stickstoffs

Spätere Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben für die α- Modifikation eine kubische Struktur (Raumgruppe P_{2_13}; T^4) mit vier Molekülen in der Einheitszelle und einer Gitterkonstanten von 5,65 Å /30/. Die Stickstoffatome besetzen zweimal die vierzählige Lage a :

$$x,x,x;\ 1/2+x,1/2-x,\bar{x};\ \bar{x},1/2+x,1/2-x;\ 1/2-x,\bar{x},1/2+x$$

mit

$$x(N_1) = 0{,}0735 \quad \text{und} \quad x(N_2) = 0{,}0388.$$

Die kartesischen Atomkoordinaten der Einheitszelle sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2: Kartesische Atomkoordinaten (Å) der Elementarzelle (Stuktur P_{2_13})

Atom	X	Y	Z
1	0,4153	0,4153	0,4153
2	-0,2192	-0,2192	-0,2192
3	3,2403	2,4097	-0,4153
4	2,6058	3,0442	0,2192
5	-0,4153	3,2403	2,4097
6	0,2192	2,6058	3,0442
7	2,4097	-0,4153	3,2403
8	3,0442	0,2192	2,6058

Die Struktur ist in Abbildung 3.2 als a-b- Projektion entlang der kristallographischen c- Achse dargestellt.

Die P_{2_13} - Struktur entsteht aus der Pa3- Struktur durch Verschieben der Stickstoffmoleküle um 0,15 Å entlang der Bindungsachse. Dabei wird die hohe Symmetrie des

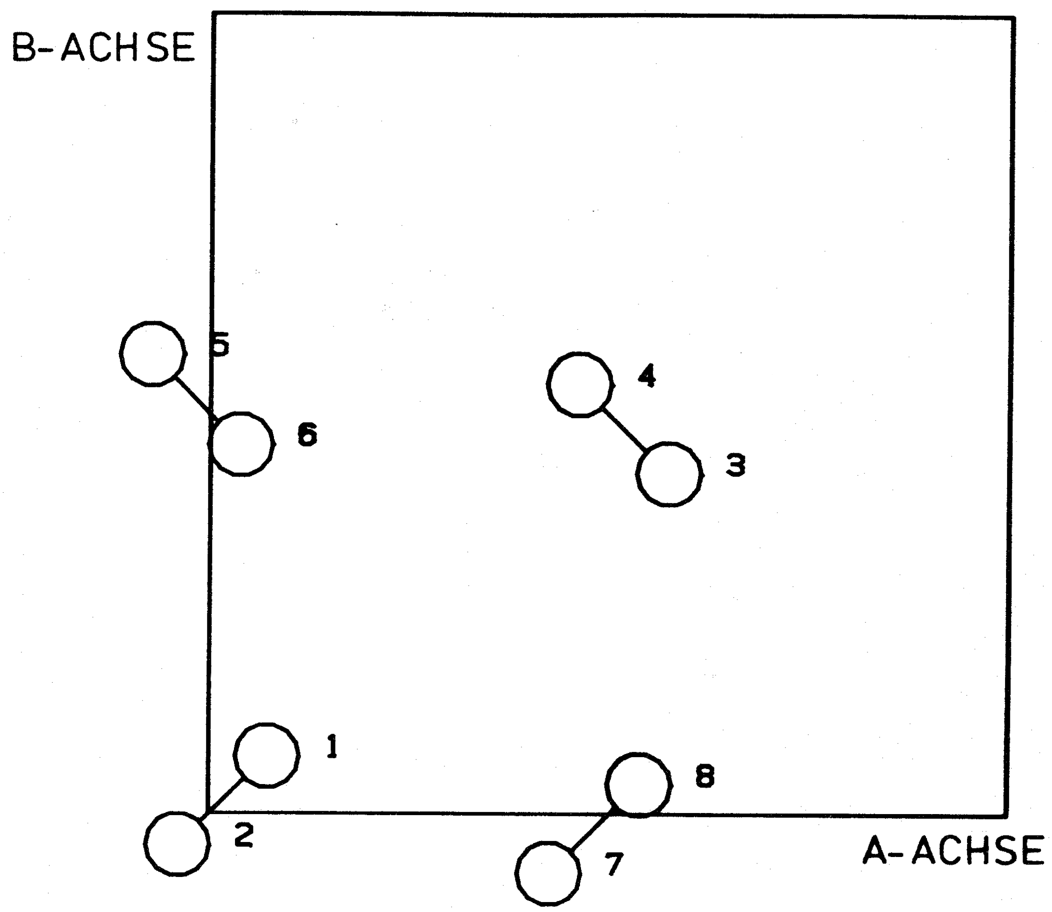


Abbildung 3.2: a-b- Projektion der Elementarzelle der $P_{2_1 3}$ - Struktur des Stickstoffs

Kristalls erniedrigt. Das Symmetriezentrum auf den Bindungsmittelpunkten geht dabei verloren. Dies hat entscheidende Auswirkungen auf die Auswahlregeln der Infrarot- und Ramanspektren der Molekül- und Gitterschwingungen.

3.2 Schwingungsanalyse der α- Modifikation des kristallinen Stickstoffs

Für die Einheitszelle mit N = 4 zweiatomigen Molekülen sind $N \cdot (3 \cdot n) - 3 = 21$ Schwingungen zu erwarten (n = Zahl der

Atome je Molekül). Von den 21 Schwingungen sind 4 Schwingungen den Molekülschwingungen zuzuordnen, so daß 17 Gitterschwingungen existieren. Durch Symmetriebetrachtungen können die einzelnen Schwingungen den Rassen der Faktorgruppe (T_h bzw. T) zugeordnet werden. So ergibt sich die Anzahl der Gitterschwingungen Z_G für die beiden Strukturmodelle des Stickstoffs zu:

$$Z_G\ (T_h) = 1 \cdot E_g + 2 \cdot T_g + 1 \cdot A_u + 1 \cdot E_u + 2 \cdot T_u = 17$$

$$Z_G\ (T) = 1 \cdot A + 2 \cdot E + 4 \cdot T = 17$$

Die höher symmetrische Struktur (Pa3; T_h^6) enthält ein Symmetriezentrum. Es gilt das 'Alternativverbot'. Die Ramanaktiven Schwingungen treten auf in den Rassen E_g und T_g der Faktorgruppe T_h, die Infrarotaktiven innerhalb der Rasse T_u. Unter Annahme der $P2_13$- Struktur (Faktorgruppe T) müßte das Ramanspektrum sieben Banden im Gitterschwingungsbereich aufweisen, da alle Rassen dann Ramanaktiv sind. Das Ferninfrarotspektrum sollte unter dieser Bedingung vier Banden zeigen, da nur die Rasse T Infrarotaktiv ist. Da die ν_a(N-N)- Valenzschwingung in der Rasse T liegt, sollte sie im IR- Spektrum beobachtet werden können.

3.2.1 Normalkoordinatenanalyse des kristallinen Stickstoffs der Raumgruppe Pa3

Die potentielle Schwingungsenergie der Einheitszelle setzt sich zusammen aus einem Molekülterm und einem Gitterterm:

$$V = V_{Mol} + V_{Git}$$

Die konsequente Anwendung der Gitterdynamik (Wellenvektor $k = 0$) führt zur Berücksichtigung der in Abbildung 3.3 dargestellten innermolekularen und zwischenmolekularen Atom- Atomkraftkonstanten. Es handelt sich hierbei um die innermolekulare Größe $\Delta r_1 \cdot f_1 \cdot \Delta r_1$ und die zwischenmolekularen Größen $\Delta r_2 \cdot f_2 \cdot \Delta r_2$ und $\Delta r_3 \cdot f_3 \cdot \Delta r_3$.

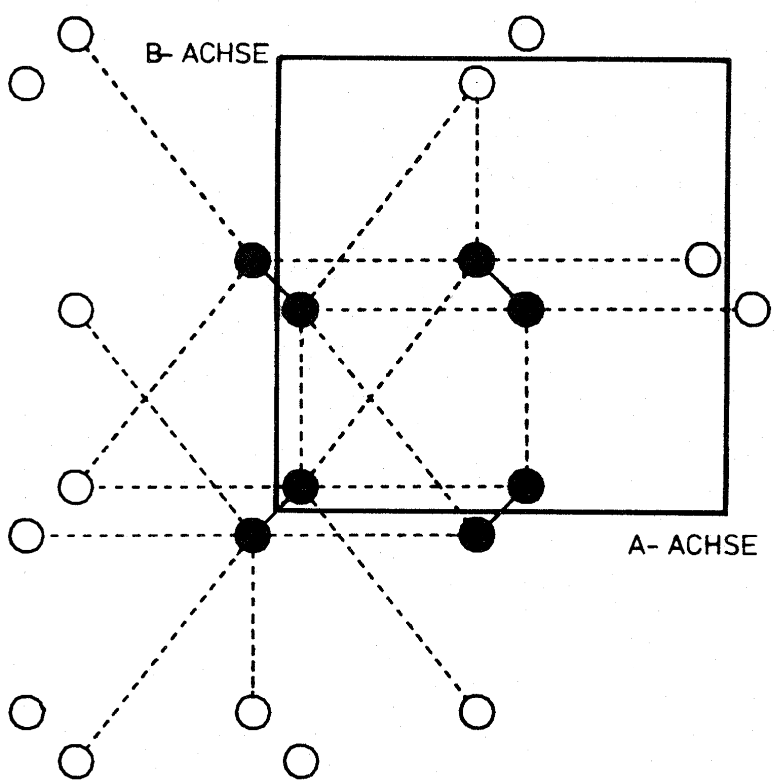


Abbildung 3.3 a: Darstellung der innermolekularen Kraftkonstanten (———) und der zwischenmolekularen Kraftkonstanten (-----) mit dem Abstand $R\ (N...N)_1 = 3,59$ Å als a-b- Projektion

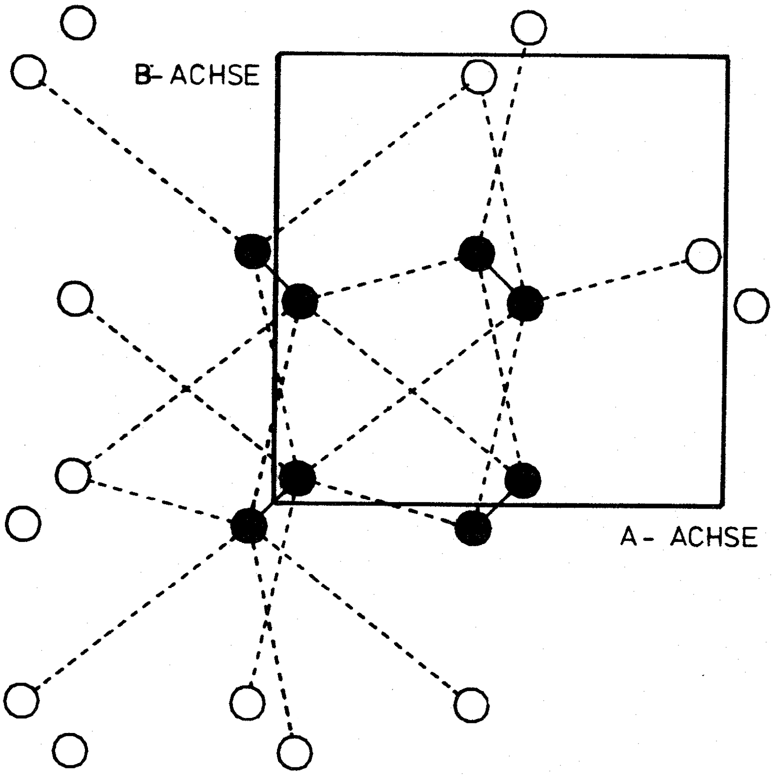


Abbildung 3.3 b: Darstellung der zwischenmolekularen Kraftkonstanten (-----) mit dem Abstand $R(N...N)_2 = 3{,}64$ Å als a-b- Projektion

Die gesamte Potentialfunktion setzt sich zusammen aus:

$$2\,V_{Mol} = 4\cdot(\Delta r_1\cdot f_1\cdot \Delta r_1)$$

$$2\,V_{Git} = 24\cdot(\Delta r_2\cdot f_2\cdot \Delta r_2) + 24\cdot(\Delta r_3\cdot f_3\cdot \Delta r_3)$$

mit den Kraftkonstanten

f_1 = 22,33 mdyn/Å (Molekülkraftkonstante)
f_2 = 0,0028 mdyn/Å für $R(N...N)_1 = 3{,}59$ Å
f_3 = 0,0025 mdyn/Å für $R(N...N)_2 = 3{,}64$ Å

Die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse - die Frequenzwerte, Potentialenergieverteilungen und Rassenzuordnungen- sind in Tabelle 3.3 den gemessenen Frequenzen gegenübergestellt.

Tabelle 3.3: Gemessene /31/ und berechnete Schwingungsfrequenzen, Potentialenergieverteilungen für die α-Modifikation des Stickstoffs (Faktorgruppe T_h)

Gemessen	Berechnet		
Frequenz (cm^{-1})	Frequenz (cm^{-1})	PED (%)	Zuordnung
2328,3	2327,1	100f1	A_g
33,0	33,3	46f2 + 54f3	E_g
2329,5	2327,2	100f1	T_g
61,0	39,7	47f2 + 53f3	T_g
37,2	35,6	58f2 + 42f3	T_g
--	32,8	78f2 + 22f3	A_u
--	38,1	58f2 + 42f3	E_u
69	50,5	53f2 + 47f3	T_u
49	35,6	41f2 + 59f3	T_u

Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Frequenzen konnten allein mit Hilfe der angegebenen Kraftkonstanten nicht weiter verbessert werden. Es sollten demnach noch zusätzliche Kräfte im Kristall wirken, die in dem hier beschriebenen Potentialfeld nicht erfaßt sind.

Bei den Ramanaktiven Gitterschwingungen handelt es sich um Librationen, da einzig bei diesen die auf den Bindungsachsen liegenden Inversionszentren erhalten bleiben. Von diesen Schwingungen ist in der Abbildung 3.4 jeweils eine der entarteten Schwingungen abgebildet. Es handelt sich um dimetrische Projektionen der Schwingungsformen /32/. Die Pfeillängen sind um den Faktor 10 größer als die relativen Molekülabmessungen.

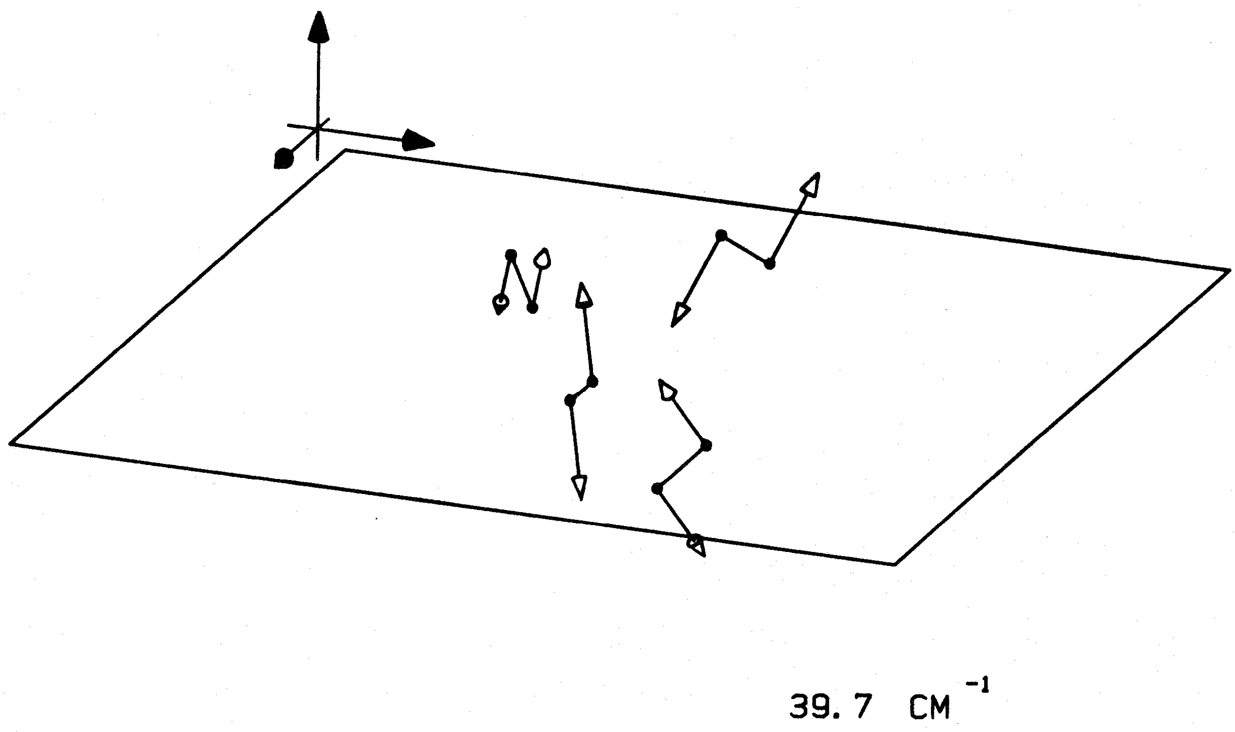
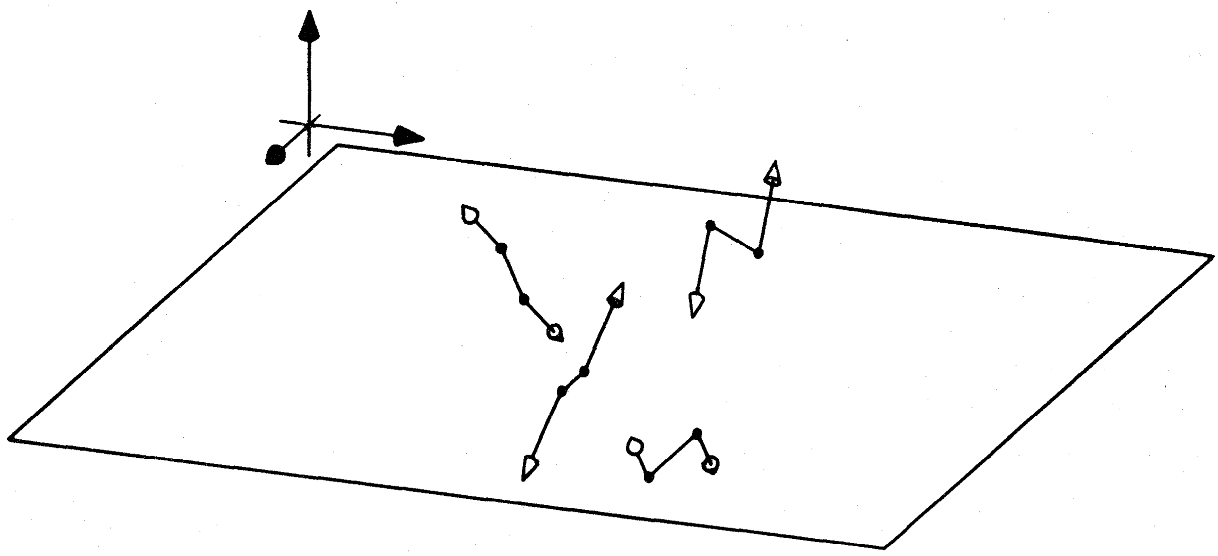
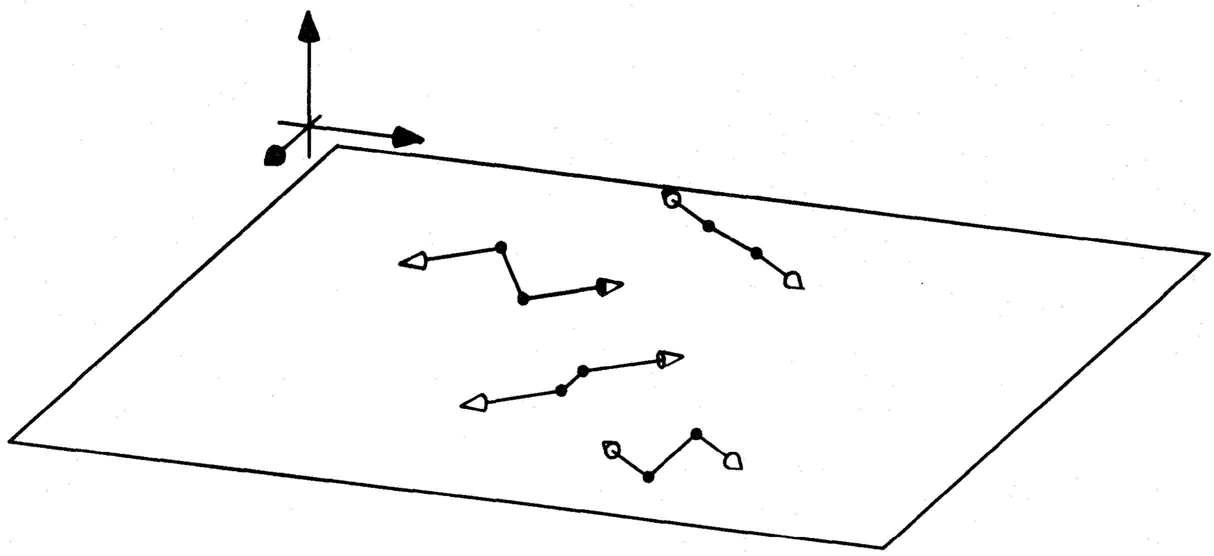


Abbildung 3.4 a: Darstellung der Gitterschwingungsform der Ramanaktiven Libration (39,7 cm^{-1})



$35.6\ CM^{-1}$

Abbildung 3.4 b: Darstellung der Gitterschwingungsform der Ramanaktiven Libration ($35,6\ cm^{-1}$)



$33.3\ CM^{-1}$

Abbildung 3.4 c: Darstellung der Gitterschwingungsform der Ramanaktiven Libration ($33,3\ cm^{-1}$)

3.2.2 Normalkoordinatenanalyse des kristallinen Stickstoffs der Raumgruppe P_{2_13}

Wegen der geringeren Symmetrie der P_{2_13}- Struktur mußte die Umgebung der Einheitszelle sowie das Potentialfeld neu bestimmt werden. Es wurden drei verschiedene intermolekulare Atom- Atomabstände berücksichtigt mit $R(N...N)_1 = 3{,}43$ Å, $R(N...N)_2 = 3{,}56$ Å und $R(N...N)_3 = 3{,}72$ Å. In der Potentialfunktion V wurden nur Valenzkraftkonstanten berücksichtigt. Entsprechend der Darstellung (7) erhält man:

$$V = V_{Mol} + V_{Git}$$

$$V_{Mol} = 4\cdot(\Delta r_1\cdot f_1\cdot \Delta r_1)$$

$$V_{Git} = 12\cdot(\Delta r_2\cdot f_2\cdot \Delta r_2) + 12\cdot(\Delta r_3\cdot f_3\cdot \Delta r_3) + 12\cdot(\Delta r_4\cdot f_4\cdot \Delta r_4)$$

mit den Kraftkonstanten

$f_1 = 22{,}36$ mdyn/Å (Molekülkraftkonstante)

$f_2 = 0{,}0055$ mdyn/Å für $R(N...N)_1 = 3{,}43$ Å

$f_3 = 0{,}0043$ mdyn/Å für $R(N...N)_2 = 3{,}56$ Å

$f_4 = 0{,}0033$ mdyn/Å für $R(N...N)_3 = 3{,}72$ Å

Die mit diesem Kraftfeld berechneten Frequenzen, Potentialenergieverteilungen und Rassenzuordnungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

Auch bei dieser Modellrechnung tauchen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Frequenzwerten auf, die wiederum zu der Annahme führen, daß weitere Kräfte im Kristall wirken, die durch das oben beschriebene Kraftfeld nicht erfaßt werden.

Tabelle 3.4: Berechnete Frequenzen, Potentialenergieverteilungen und Rassenzuordnungen für die $P2_13$ - Struktur (Faktorgruppe T)

Frequenz (cm^{-1})	PED (%)	Zuordnung
2328,7	100f1	A
31,7	67f2 + 11f3 + 22f4	A
47,6	61f2 + 17f3 + 22f4	E
31,1	69f2 + 30f4	E
2328,8	100f1	T
56,6	46f2 + 20f3 + 34f4	T
47,5	28f2 + 61f3 + 11f4	T
43,7	56f2 + 12f3 + 32f4	T
32,6	17f2 + 63f3 + 20f4	T

3.3 Strukturanalyse der α- Modifikation des kristallinen Stickstoffs mit Hilfe der kombinierten Anwendung von Frequenz- und Intensitätsanalyse der Gitterschwingungen

Die röntgenographische Strukturermittlung der α- Modifikation führt zu zwei verschiedenen Strukturvorschlägen /29,30/.

Es soll versucht werden, mit Hilfe der kombinierten Anwendung des neu entwickelten Frequenz- und Intensitätsmodells Aussagen zur Struktur der α- Modifikation zu erhalten. In allen gemessenen Ramanspektren /31,33,34,35/

treten im Gitterschwingungsbereich lediglich drei Banden auf. Im fernen Infrarot beobachtet man zwei starke Absorptionen /36,37/. Die Aufgabe besteht nun darin, diese experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der beiden Faktorgruppen T und T_h zu interpretieren. Diejenige Faktorgruppe, die die bestmögliche Übereinstimmung mit den gemessenen Daten liefert, sollte der tatsächlichen Kristallstruktur entsprechen.

3.3.1 Berechnung der Ramanintensitäten der Gitterschwingungen auf der Grundlage der Pa3 (T_h^6) - Struktur

Die Raman- Intensitäten der Gitterschwingungen werden auf quantenmechanischem Wege ermittelt. Die Berechnung wird nach zwei verschiedenen theoretischen Modellen durchgeführt.

Im ersten Modell wird der Streukoeffizient nach der Theorie von Kastler und Rousset /21/ berechnet. Nach dieser Theorie können nur Librationen Ramanaktiv sein, da nur bei diesen die Projektionen der den Molekülen einbeschriebenen Polarisierbarkeitstensoren auf die Kristallachsen während der Schwingung geändert werden, während bei Translationsschwingungen diese Tensoren nur parallel zu den Kristallachsen verschoben werden. Das setzt voraus, daß die Moleküle in der Einheitszelle als isolierte Systeme ohne Wechselwirkungen zu der Umgebung zu betrachten sind.

Im zweiten Modell werden die Streukoeffizienten nach der im Kapitel 2.2.2 beschriebenen Theorie berechnet. Hierbei sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen einbezogen. Die Ergebnisse der beiden Modelle sind in Tabelle 3.5 den gemessenen Frequenzen und deren relativen Raman- Intensitäten gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Berechnete und gemessene Raman- Intensitätswerte für die Pa3- Struktur (T_h^6) des α- Stickstoffs (nur Librationen Ramanaktiv)

Gemessen		Berechnet				
		Modell I*		Modell II*		
Frequenz (cm^{-1})	rel. Intensität (%)	Streukoeffizient S $\left(\frac{10^{21} cm^2}{mol \cdot sr}\right)$	rel. Intensität (%)	Streukoeffizient S $\left(\frac{10^{21} cm^2}{mol \cdot sr}\right)$	rel. Intensität (%)	S_2/S_1
61	≃1	9,1	14	9,7	11	1,07
37	33	18,7	29	24,8	29	1,32
33	100	64,6	100	86,9	100	1,35

*) Modell I : Modellrechnung nach der Theorie von Kastler und Rousset

Modell II : Modellrechnung nach der neuen Theorie

Der Vergleich zeigt, daß beide Berechnungsmodelle zu Werten führen, die relativ gut mit den gemessenen übereinstimmen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Theorie von Kastler und Rousset für die Rotationsschwingungen (Librationen) Raman- Intensitäten berechnet und es sich bei den im Ramanspektrum als Banden beobachteten Gitterschwingungen nur um Librationen handelt.

Das mit den Daten des Modells II berechnete Ramanspektrum ist in Abbildung 3.5 im Vergleich mit dem gemessenen Ramanspektrum /31/ dargestellt.

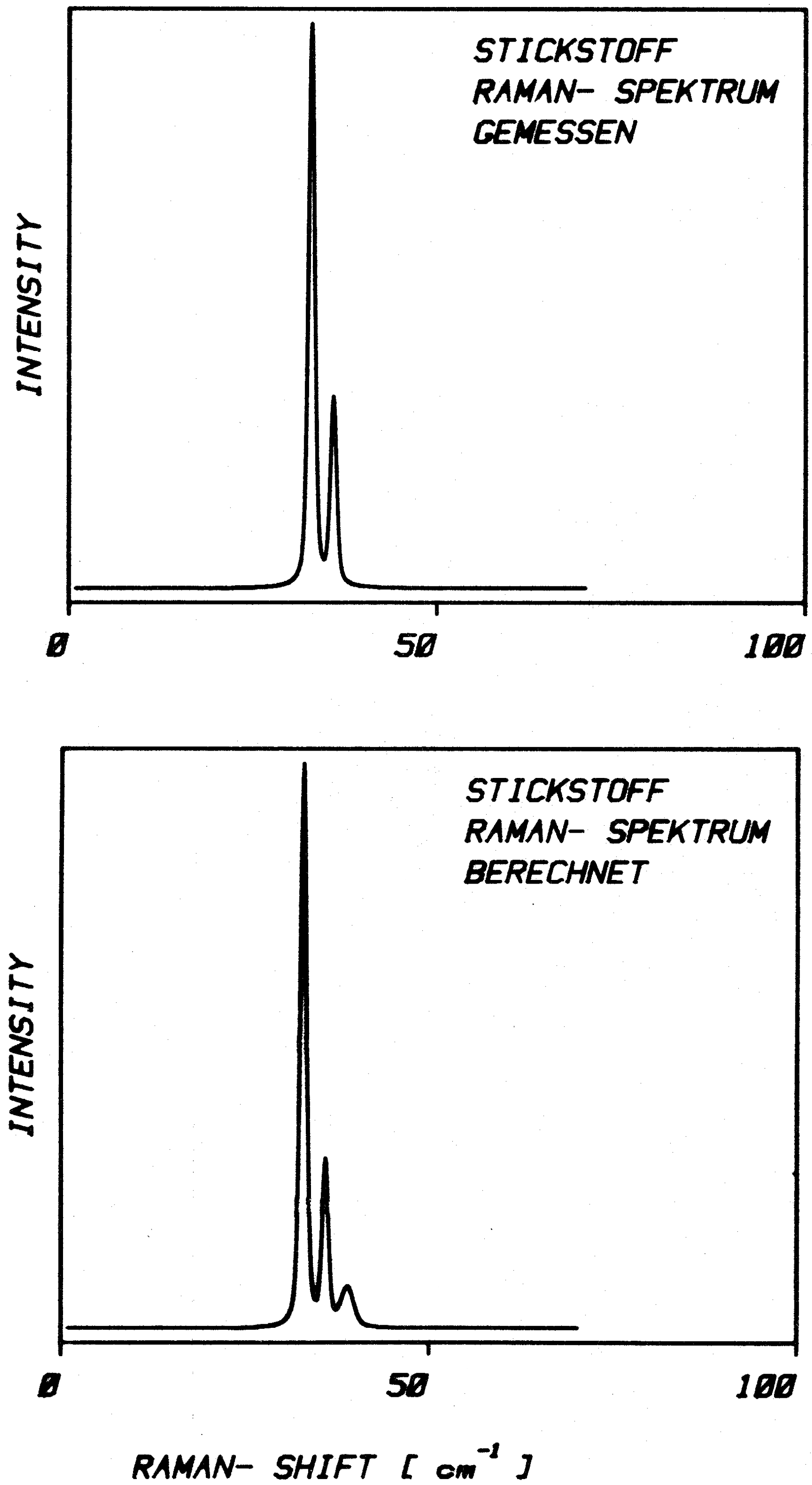


Abbildung 3.5: Gemessenes und berechnetes Ramanspektrum der Gitterschwingungen von Stickstoff

3.3.2 Berechnung der Raman- Intensitäten der Gitterschwingungen auf der Grundlage der $P_{2_1 3}$ (T^4) - Struktur

Die Raman- Intensitäten wurden auf quantenmechanischem Wege nur nach dem neuen Modell II berechnet. Die Frequenzen und die berechneten relativen Raman- Intensitäten sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.6: Berechnete Frequenzen und relative Raman-Intensitäten für die $P_{2_1 3}$ - Struktur (T^4) des α- Stickstoffs

Frequenz (cm^{-1})	rel. Raman-Intensität (%)
56,6	2
47,6	4
47,5	41
43,7	17
32,6	40
31,7	1
31,1	100

Berechnet man die Frequenzen und Intensitäten der Gitterschwingungen unter Annahme der $P_{2_1 3}$ - Struktur, so ergeben sich für die drei Banden bei 31, 33 und 48 cm^{-1} die hohen Intensitätswerte von 100, 40 und 41. Danach sollte die Bande bei 44 cm^{-1} mit der relativen Intensität 17 auch im Spektrum auftauchen. D.h.: Im Ramanspektrum müßten bei Vorliegen der Symmetrie T^4 vier Banden zu beobachten sein. Das steht im Gegensatz zu Aussagen aus dem gemessenen Ramanspektrum, das nur drei Banden liefert. Damit kann für die α- Modifikation des kristallinen Stickstoffs die Faktorgruppe T_h zugrunde gelegt werden.

4 Anwendung der Frequenz- und Intensitätsberechnung auf die Gitterschwingungen des kristallinen Harnstoffs

4.1 Struktur des kristallinen Harnstoffs

Harnstoff ($H_2N-CO-NH_2$) kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\overline{4}2_1m$ (D_{2d}^3) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten die Gitterkonstanten a=b= 5,661 Å und c = 4,712 Å, sowie die Atomlagen der schweren Atome bestimmt werden /38/. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome besetzen die zweizählige Lage c:

$$0,1/2,z;\ 1/2,0,\overline{z}$$

mit

$$z(C) = 0,3308 \text{ und}$$
$$z(O) = 0,5987$$

Die Stickstoffatome dagegen besetzen die vierzählige Lage e:

$$x,1/2+x,z;\ x,1/2-x,z;\ 1/2+x,x,\overline{z};\ 1/2-x,x,\overline{z}$$

mit

$$x(N) = 0,1429 \text{ und } z(N) = 0,1848$$

Die Lage der Wasserstoffatome konnte durch Neutronenbeugung bestimmt werden /39/. Sie besetzen zweimal die vierzählige Lage e mit

$$x(H_1)= 0,2522 \text{ und } z(H_1)= 0,2839$$
$$x(H_2)= 0,1365 \text{ und } z(H_2)= 0,9724$$

Die mit diesen Strukturangaben berechneten kartesischen Atomkoordinaten sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1 Kartesische Atomkoordinaten (Å) der Elementarzelle des kristallinen Harnstoffs

Atom	X	Y	Z
1 (C)	0,0	2,8305	1,5587
2 (O)	0,0	2,8305	2,8211
3 (N)	0,8090	2,0215	0,8708
4 (N)	-0,8090	3,6395	0,8708
5 (H)	-1,4277	4,2582	1,3377
6 (H)	-0,7727	3,6032	-0,1301
7 (H)	1,4277	1,4028	1,3377
8 (H)	0,7727	2,0578	-0,1301
9 (C)	2,8305	0,0	-1,5587
10 (O)	2,8305	0,0	-2,8211
11 (N)	2,0215	-0,8090	-0,8708
12 (N)	3,6395	0,8090	-0,8708
13 (H)	4,2582	1,4277	-1,3377
14 (H)	3,6032	0,7727	0,1301
15 (H)	1,4028	-1,4277	-1,3377
16 (H)	2,0578	-0,7727	0,1301

Die Elementarzelle ist in der Abbildung 4.1 als Projektion entlang der c- Achse dargestellt. Die Abbildung 4.2 zeigt die Elementarzelle in einer Projektion längs der a- Achse.

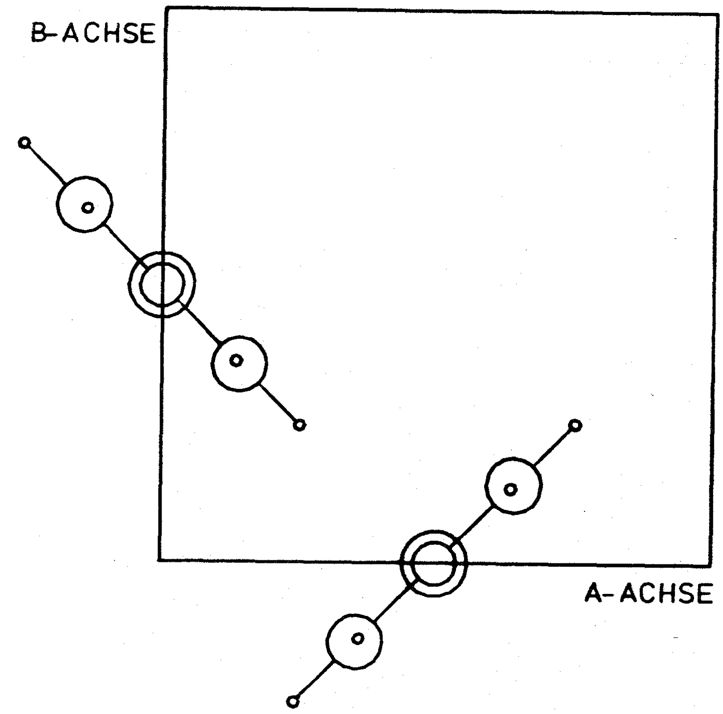


Abbildung 4.1: Elementarzelle des kristallinen Harnstoffs als Projektion entlang der c- Achse

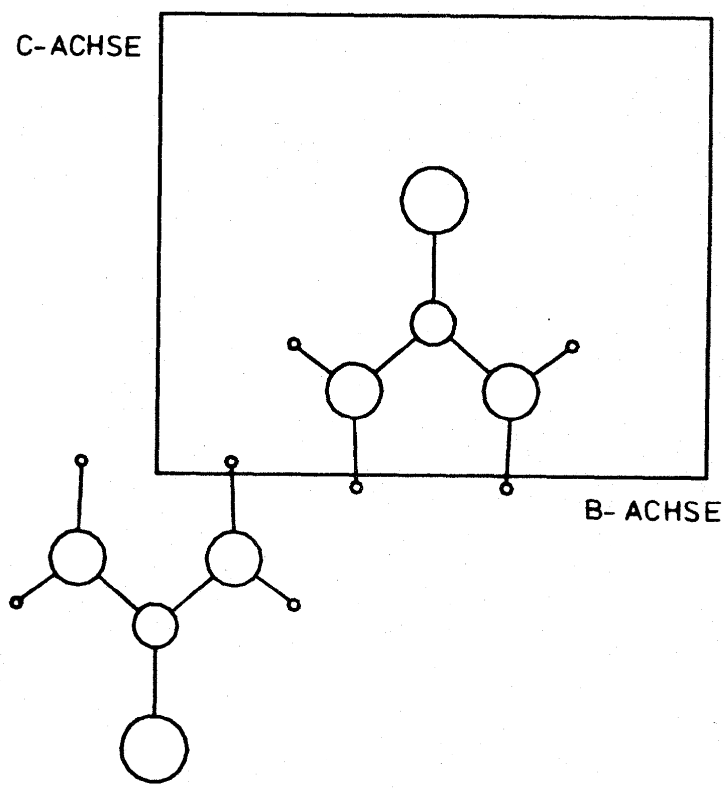


Abbildung 4.2: Elementarzelle des kristallinen Harnstoffs als Projektion entlang der a- Achse

4.2 Normalkoordinatenanalyse des Harnstoffeinkristalls

Mit N=2 Molekülen in der Einheitszelle berechnet sich die Anzahl der Gitterschwingungen zu $Z_G = 6 \cdot N - 3 = 9$. Diese Schwingungen können durch Symmetriebetrachtungen den einzelnen Rassen der dem Kristallsystem zugrunde liegenden Faktorgruppe (D_{2d}) zugeordnet werden. So ergibt sich die Zahl der Gitterschwingungen für die einzelnen Rassen zu:

$$Z_G = 1 \cdot A_1 + 1 \cdot A_2 + 1 \cdot B_1 + 3 \cdot E = 9$$

Im Harnstoffkristall existieren intermolekulare Atom-Atom- Bindungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen), die einen Abstand von 2.0 bis 3.2 Å besitzen. Die Berechnung wurde wiederum mit einer Potentialfunktion V durchgeführt, die einen Molekül- und einen Gitteranteil besitzt /9,40/.

$$V = V_{Mol} + V_{Git}$$

Für das Kraftfeld des Gitters wurden nur Valenzkraftkonstanten berücksichtigt. Diese sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Kraftkonstanten im Harnstoffkristall /9/

Kraftkonstante		Atompaar	Abstand (Å)
Bezeichnung	Wert (mdyn/Å)		
f1	0,050	O...H	2,06
f2	0,047	O...H	2,07
f3	0,022	H...H	2,57
f4	0,015	H...H	3,12
f5	0,028	C...H	2,69
f6	0,010	O...N	2,99
f7	0,001	O...N	3,04
f8	0,038	N...H	3,15
f9	0,028	N...H	3,18

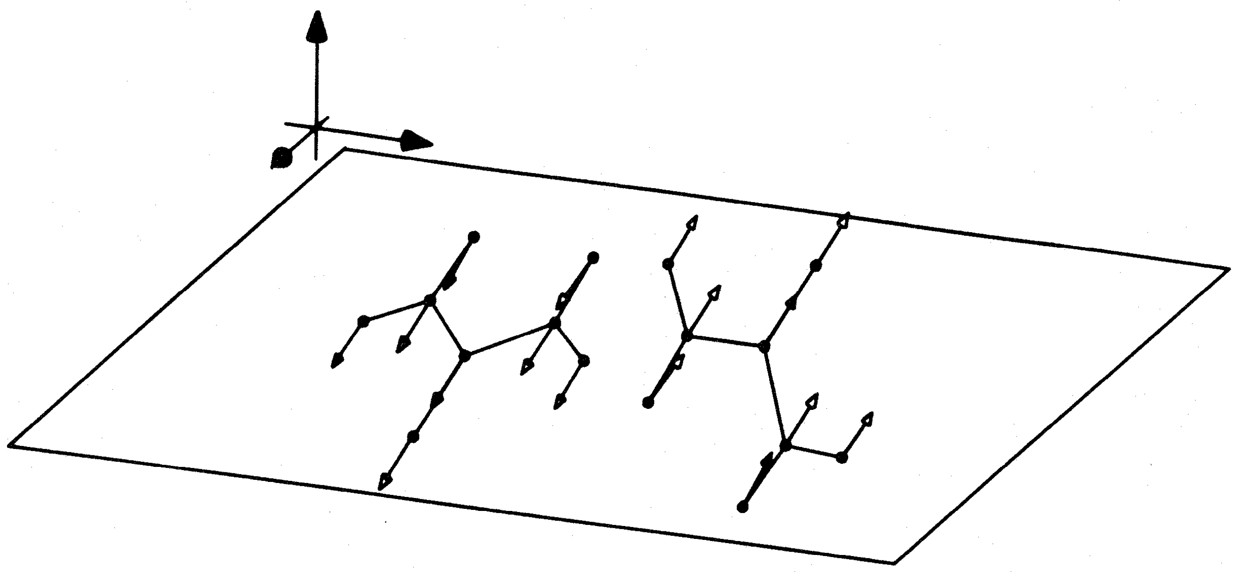
Die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse /9/ sind in Tabelle 4.3 mit den gemessenen Frequenzen /41,42,43,44/ der Gitterschwingungen dargestellt.

Tabelle 4.3 Gemessene und berechnete Frequenzen, Potentialenergieverteilungen und Rassenzuordnungen /9/

Gemessen	Berechnet		
Frequenz (cm^{-1})	Frequenz (cm^{-1})	PED (%)	Zuordnung
124	110,3	14f3 + 22f5 + 43f9	A1
---	121,0	45f9 *)	A2
59	39,0	11f3 + 27f4 + 28f8 *)	B1
173	170,1	14f1 + 29f2 + 12f5	E
135	134,5	17f8 + 16f9*)	E
102	106,7	61f1 + 12f2 + 15f9	E

*) Diese Frequenzen sind nicht nur von den Gitterkraftkonstanten abhängig. So hängen sie bis zu 35% von der γ(NCHH) out of plane Schwingung ab

Der Eigenvektor der Gitterschwingung in A1 mit der Frequenz 110,3 cm^{-1} ist in Abbildung 4.3 als dimetrische Projektion /32/ dargestellt. Die relative Größe der Auslenkungen ist mit dem Faktor 8 multipliziert worden.
Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß es sich um eine Translationsschwingung der Moleküle gegeneinander handelt. Diese wird auch im Spektrum - wenn auch mit geringer Intensität - beobachtet. Das steht im Widerspruch zur Theorie von Kastler und Rousset /21/, nach der Translationsschwingungen im Gitter keine Ramanintensitäten zeigen dürfen.



HARNSTOFF RASSE A1 110.3 CM^{-1}

Abbildung 4.3: Schwingungsform der Gitterschwingung in der Rasse A1

4.3 Bestimmung der relativen Infrarot- und Raman-Intensitäten

Die Bestimmung der Infrarot- und Raman- Intensitäten erfolgte nach den zwei theoretischen Modellvorstellungen. Im ersten Modell werden nur die isolierten Moleküle der Einheitszelle berücksichtigt (orientiertes Gas- Modell). Im zweiten Modell werden die Moleküle der Umgebung nach der neu entwickelten Theorie (Kapitel 2.2.2) in die Rechnung mit einbezogen. Auf diese Weise kann ein direkter Vergleich zwischen den Ergebnissen beider Modelle Aussagen über die Wirkung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen gestatten.

Die Ergebnisse der rechnerischen Bestimmung der Ferninfrarot- Intensitäten sind in Tabelle 4.4 den gemessenen Daten /41/ gegenübergestellt.

Tabelle 4.4: Gemessene /41/ und berechnete Frequenzen und FIR- Intensitäten $(\partial\mu/\partial q)^2$ des kristallinen Harnstoffs

Gemessen		Berechnet				
			Modell I		Modell II	
Frequenz (cm^{-1})	rel. Intensität (%)	Zuordnung*	$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2$	rel. Intensität (%)	$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2$	rel. Intensität (%)
173	100	T	177,2	100	169,8	100
135	7	R	48,4	27	34,5	20
102	5	R	4,5	3	8,4	5

*) T: Translationsschwingung
R: Rotationsschwingung (Libration)

Die Tabelle zeigt, daß die Anwendung des Modells II, das die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt, zu Ergebnissen führt, die in besserer Übereinstimmung stehen als diejenigen Werte, die auf der Grundlage isolierter Moleküle (Modell I) bestimmt wurden. Damit ist gezeigt, daß die polarisierenden Einflüsse der Molekülumgebung in nicht zu vernachlässigender Weise auch die Infrarot- Intensitäten mitbestimmen.

In Abbildung 4.4 ist das gemessene mit dem berechneten Ferninfrarotspektrum dargestellt.

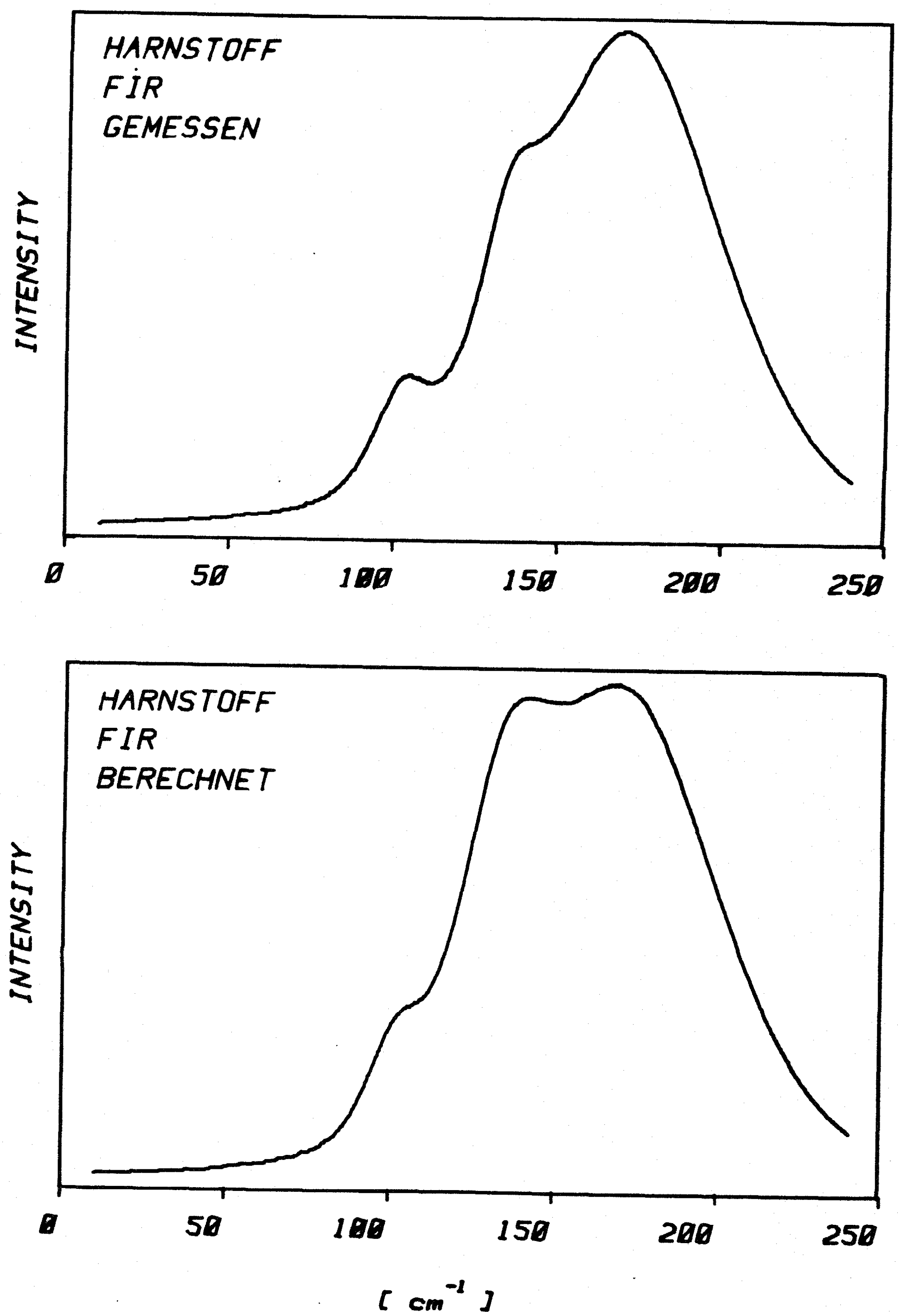


Abbildung 4.4: Gemessenes und berechnetes Ferninfrarotspektrum des kristallinen Harnstoffs

Berechnete und gemessene Ramanintensitätswerte sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Gemessene und berechnete Raman- Intensitäten der Gitterschwingungen des kristallinen Harnstoffs

Gemessen		Berechnet					
			Modell I		Modell II		
Frequenz (cm^{-1})	rel. Intensität (%)	Zuordnung*	Streukoeffizient S $\left(\frac{10^{20} cm^2}{mol \cdot sr}\right)$	rel. Intensität (%)	Streukoeffizient S $\left(\frac{10^{20} cm^2}{mol \cdot sr}\right)$	rel. Intensität (%)	$\frac{S(II)}{S(I)}$
173	1	T	0,8	0	1,8	1	2
135	12† (135 und 124)	R	8,5	5	13,9	7	2
124		T	0,002§	0	5,6	3	2800
102	17	R	15,4	9	43,6	23	3
59	100	R	174,0	100	187,0	100	1

*) T: Translationsschwingung; R: Rotationsschwingung

†) Die Banden bei 124 und 135 cm^{-1} konnten nicht isoliert registriert werden. Die intensivere Bande liegt bei 135 cm^{-1}

§) Der Intensitätsanteil dieser Schwingung begründet sich darauf, daß diese Schwingung zu 11% mit inneren Schwingungen mischt.

An diesem Beispiel eines Molekülkristalls mit kleinen zwischenmolekularen Abständen ist zu erkennen, daß intermolekulare Wechselwirkungen in der quantenmechanischen Intensitätsberechnung einen nicht vernachlässigbaren Einfluß ausüben. Aus diesen Wechselwirkungen bezieht die Translationsschwingung ihre Intensität.

Das gemessene und berechnete Ramanspektrum ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

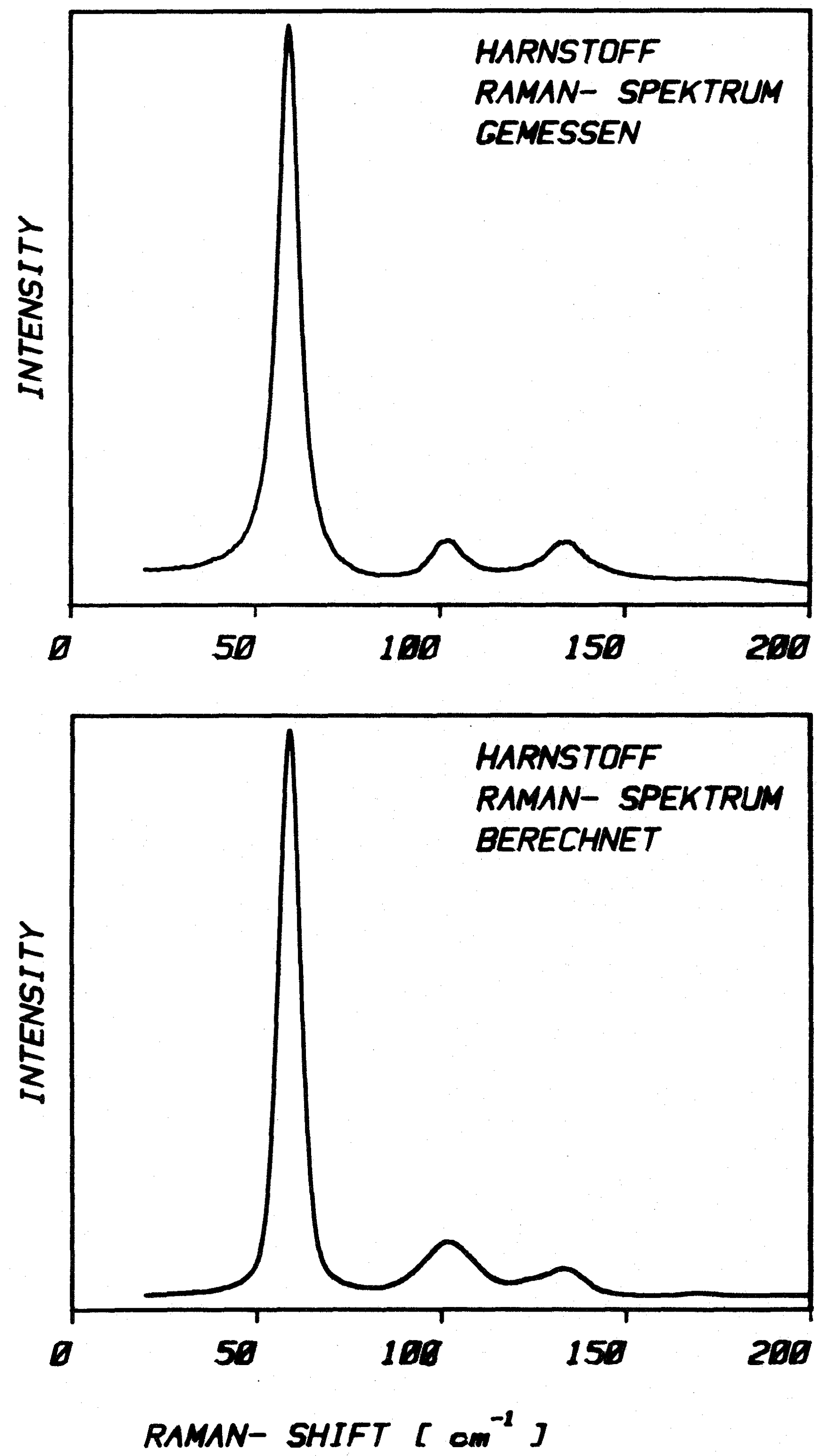


Abbildung 4.5: Gemessenes und berechnetes Ramanspektrum von kristallinem Harnstoff

Die Abbildung zeigt eine recht gute Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Spektrum. Das gemessene Spektrum wurde auf einem Coderg T 800 Ramanspektrometer registriert. Als Erregerlichtquelle diente ein Ar^{+}- Ionenlaser, Modell 171 der Firma Spectra Physics bei 514,5 nm.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung von Frequenz- und Intensitätswerten von Gitterschwingungen beschrieben. Die Intensitäten werden auf quantenmechanischem Wege berechnet. Für Molekülkristalle mußte dafür ein Modell entwickelt werden, bei der die zwischenmolekularen Wechselwirkungen entsprechend der Theorie der Gitterdynamik eingebaut werden.

Mit Hilfe dieser kombinierten Verfahren der Frequenz- und Intensitätsanalyse werden die Gitterschwingungen der kristallinen Verbindungen α- Stickstoff und Harnstoff untersucht. Es zeigt sich, daß die gemessenen Schwingungsspektren in guter Näherung durch das Modell simuliert werden können.

Das Modell ist in der Lage, auch den reinen Translationsschwingungen im Gitter Ramanintensitätsanteile zuzuordnen. Diese Intensitäten ergeben sich aus den gegenseitigen polarisierenden Einflüssen der Moleküle untereinander.

Das Gebiet der weitreichenden Gitterwechselwirkungen (z.B. Dipol- Dipol- Wechselwirkungen) bleibt in dieser Modellbetrachtung unberücksichtigt. Inwieweit diese bei stark polaren Systemen die experimentellen Ergebnisse beeinflussen, muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

6 Literaturverzeichnis

/ 1/ M. Born und T. von Karman, Physik. Z. 13, 297 (1912)

/ 2/ W. Cochran, Rept. Prog. Phys. 26, 1 (1963)

/ 3/ M. Blackman, Handbuch der Physik, ed. by S. Flügge

/ 4/ M. Born und K. Huang, 'Dynamical Theorie of Crystal Lattices', Clarendon (Oxford) 1954

/ 5/ T. Shimanouchi, M. Tsuboi und T. Miyazawa, J.Chem.Phys. 35, 1597 (1961)

/ 6/ P. Bleckmann, Habilitationsschrift Dortmund 1975

/ 7/ L. Colombo, P. Bleckmann, B. Schrader, R. Schneider und T. Plesser, J.Chem.Phys. 61, 3270 (1974)

/ 8/ P. Bleckmann, B. Schrader, W. Meier und T. Takahashi, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1279 (1971)

/ 9/ W. Wiegeler, Dissertation Dortmund 1979

/10/ P. Bleckmann und M. Thibud, J. Mol. Struct. 80, 331 (1982)

/11/ P. Bleckmann, Z. Naturforsch, 29a 1485 (1974)

/12/ G.A. Segal und M. Klein, J. Chem. Phys 47, 4236 (1967)

/13/ G. Plazcek, Handbuch der Radiologie Band 6, Teil 1, Seite 205

/14/ P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) 114, 710 (1927)

/15/ J. Tang und A.C. Albrecht, 'Raman Spectroscopy' ed. by H.A. Szymanski, Vol. 2, Plenum Press (New York) 1970

/16/ D.A. Long, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 217, 203 (1953)

/17/ P. Bleckmann und W. Wiegeler, J. Mol. Struct. 42, 227 (1977)

/18/ W. Wiegeler und P. Bleckmann, J. Mol. Struct. 65, 153 (1980)

/19/ W. Wiegeler und P. Bleckmann, J. Mol. Struct. 66, 273 (1980)

/20/ W. Wiegeler und P. Bleckmann, J. Mol. Struct. 61, 165 (1980)

/21/ A. Kastler und A. Rousset, J. de Physique et le Radium, VIII/II, 49 (1941)

/22/ B. Schrader et al, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1263 (1971)

/23/ H. Maly, Dissertation Dortmund 1983

/24/ W. Cochran, Advan. Phys. 10, 401 (1961)

/25/ G. Venkataraman und V.C. Sahni, Reviews of modern Physics, Vol. 42/4 (1970)

/26/ J.A. Pople und D.L. Beveridge, 'Approximate Molecular Orbital Theory', Mc Graw- Hill (1970)

/27/ M.A. Lopez-Bote und S. Montero, J. Raman Spectrosc. 9, 386 (1980)

/28/ M.A. Lopez-Bote und S. Montero, J. Raman Spectrosc. 15, 4 (1984)

/29/ L.H. Bolz, M.E. Boyd, F.A. Maue und H,S. Peiser, Acta Cryst. 12, 247 (1959)

/30/ T.I. Jordan, H.W. Smith, W.E. Streib und W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys, 41, 756 (1964)

/31/ A. Anderson, T.S. Sun und M.C.A. Donkersloot, Can. J. Phys. 48, 2265 (1970)

/32/ R. Schneider, Dissertation Dortmund, 1974

/33/ M. Brith, A. Ron und O. Schnepp, J. Chem. Phys. 51, 1318 (1969)

/34/ F.D. Medina und W.B. Daniels, Phys. Rev. Lett. 32, 167 (1974)

/35/ R. Minkwitz, persönliche Mitteilung

/36/ A. Anderson und G.E. Leroi, J. Chem. Phys. 45, 4359 (1966)

/37/ A. Ron und O. Schnepp, J. Chem. Phys. 46, 3991 (1967)

/38/ P. Vaughan und J. Donohue, Acta Cryst. 5, 530 (1952)

/39/ J.E. Worsham (jr.), H.A. Levy und S.W. Peterson, Acta Cryst. 10, 319 (1957)

/40/ H. Dollhaine, Diplomarbeit Dortmund 1973

/41/ A.L. Geddes und G.L. Bottger, J. Chem. Phys. 55, 1990 (1971)

/42/ J. Lefebvre und F. Wallart, C. R. Acad. Sc. (Paris), Ser. B, 271, 227 (1970)

/43/ J.L. Arnau und P.A. Giguere, C. R. Acad. Sc. (Paris), Ser. B, 268, 245 (1969)

/44/ L.C. Couture- Mathieu, Compt. Rendues. 229, 495 (1949)