

Raman- und IR-Spektren adsorbierter Moleküle, V. Mitteilung. Aufhebung der Entartung durch Adsorption.

G. KARAGOUNIS, G. PAPAVALASSIOU und G. MAKRIYANNIS
*Physikalisch-Chemisches Laboratorium der National Hellenic Research Foundation,
48 Basileos Konstantinou ave. Athens, Greece*

(Received 24-7-71)

Am Beispiel des hochsymmetrischen Hexamethylentetraminmoleküls (T_d) wird experimentell gezeigt, dass sowohl die IR- als auch die Ramanbanden eine Aufhebung der Entartung durch Adsorption an SiO_2 erfahren. Der Befund kann als Zuordnungskriterium der Schwingungsbanden dienen.

Es wird festgestellt, dass die Ramanbanden einen Ausgleich ihrer Intensitäten durch den Adsorptionsvorgang zeigen. Die Deutung dieser Beobachtung auf Grund der Kuhn-Thomas-Regel erlaubt zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption an Hand von Intensitätsdaten zu unterscheiden.

It is shown, that the degeneracy of the IR and Raman bands of the highly symmetrical (T_d) hexamethylentetramine is removed by adsorption on SiO_2 surfaces. This fact can be used as a criterion for the assignment of the bands. The adsorption causes an equalization of the intensities of the Raman bands. The explanation of this observation on the base of the Kuhn-Thomas rule makes it possible to distinguish between physical adsorption and chemisorption.

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt,^{1,2} dass es möglich ist, Ramanspektren von Molekülen in adsorbiertem Zustand aufzunehmen, wobei Oberflächenbelegungen der Substrate bis hinunter zu monomolekularen Schichten zur Untersuchung kamen. Die dabei zu überwindende Schwierigkeit lag hauptsächlich in der geringen Lichtintensität der Ramanlinien der Adsorbate. Inzwischen ist diese Schwierigkeit durch Anwendung von LASER-Lichtquellen weitgehend behoben, so dass über Ramanspektren adsorbierter Moleküle von den verschiedensten Seiten berichtet worden ist.³⁻¹²

Wir haben die Arbeiten auf diesem Gebiete mit einer Neon-Helium Laser-Lichtquelle von 50 Milliwatt Leistung wieder aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung soll über einen Versuch berichtet werden, durch den Vorgang der Adsorption eine Aufhebung der Entartung zu bewirken derart, dass eine Aufspaltung von doppelt oder dreifach entarteten Schwingungen beobachtet wird. Unseres Wissens ist bis heute nur ein einziger Versuch in dieser Richtung unternommen worden.¹⁶

Wir führen zunächst eine modellmässige Überschlagsrechnung über die Grösse des zu erwartenden Effektes durch, indem wir die Wellenzahldifferenzen berechnen, die an einer entarteten Bande durch die Adsorption, d.h. durch die Feldwirkung der Unterlage, hervorgerufen wird.

Ein dreidimensionaler harmonischer Oszillator wird in einen Abstand X_0 von der Oberfläche gebracht. Die Feldwirkung erstreckt sich nur in der z — Richtung senkrecht zur Krystalloberfläche. In den x — und y — Richtungen wird ein konstantes Potential angenommen. Das Problem der Berechnung der Aufhebung der Entartung reduziert sich somit auf die Berechnung der Energieänderung die ein linearer harmonischer Oszillator durch das inhomogene Feld erfährt. In Gleichung (1)

$$\Delta E = \int \psi^* H' \psi d\tau \quad (1)$$

ist auf Grund der Störungsrechnung die Energiedifferenz ΔE als Funktion des Störoperators H' und der Eigenfunktion dargestellt. Als Störoperator H' ist das inhomogene elektrische Feld der Kristalloberfläche und als Funktionen Ψ_0 und Ψ_1 sind die Eigenfunktionen des linearen harmonischen Oszillators für den Grund- und den ersten angeregten Zustand eingesetzt worden. Diese lauten:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_0 &= B^{1/4} e^{-\frac{B}{2} x^2} \\ \Psi_1 &= B^{1/4} 2\pi B \cdot X e^{-\frac{B}{2} x^2} \end{aligned} \right\} B = \frac{K}{\pi h c \bar{\nu}} \quad (2)$$

$$H' = \frac{32\pi e}{a^2} \cdot q \cdot X e^{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{a} (X_0 + X)} \quad (3)$$

Für die Kraftkonstante K in Gleichung (2) sind für $\bar{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ der Wert $5,8 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ und für $\bar{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ der Wert $0,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ eingesetzt worden. In der Gleichung des Störoperators (3) bedeuten e die Elementarladung des Elektrons, q die schwingende Ladung, a die Gitterkonstante der Kristalloberfläche, x_0 den Gleichgewichtsabstand des Oszillators von der Kristalloberfläche und x dessen maximale Ausschwingung. In diesem Ausdruck ist die Abhängigkeit der Feldstärke vom Abstand senkrecht zur Oberfläche nach der von Hückel¹³ für die Alkalihalogenide angegebene Gleichung enthalten. Für diese Modellrechnung sind die Werte der Konstanten des LiF eingesetzt worden. Die Auswertung des Integrates (1) führt zur Gleichung (4), welche die Grösse der

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{16\pi^2 \sqrt{2} e q h c}{a^3} \cdot \left(\frac{\bar{\nu}}{k}\right)^2 \cdot e^{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{a} (X_0 - \frac{\pi h c}{\sqrt{2} a} \cdot \frac{\bar{\nu}}{k})} \cdot \left(\frac{8\pi^2}{a^2} + \frac{4}{h c} \cdot \frac{k}{\bar{\nu}}\right) \quad (4)$$

Energieaufspaltung einer entarteten Schwingung als Funktion des elektrischen Feldes darstellt. Als Schwingungsrichtung des linearen Oszillators ist die der grössten Feldinhomogenität, d.h. senkrecht zur Oberfläche der Kristallunterlage, angenommen worden. In Fig. 1 sind diese Wellenzahldifferenzen für zwei Wellenzahlen 3300 und 700 cm^{-1} als Funktion der Feldstärke bzw. als Funktion des Abstands x_0 senkrecht zur Oberfläche eines LiF Krystalles angegeben. Es ist ersichtlich, dass diese Differenzen zwar in den weitesten Grenzen mit dem Abstand variieren, d.i. von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ bis 960 cm^{-1} , dass sie jedoch für einen Abstand von $2,0$ - $3,5 \text{ \AA}$ im Bereich einer bequemen Beobachtbarkeit (20 - 70 cm^{-1}) liegen.

Zur Prüfung dieses Vorhabens wurde das Raman-bzw. IR-Spektrum des Hexamethylentetramins (Urotropins) gewählt, das im Hochvakuum auf SiO_2 (sp. Oberfläche $650 \text{ m}^2/\text{gr}$) in monomolekularer bzw. trimolekularer Schicht aufgedampft wurde. Das Urotropinmolekül (Fig. 2) gehört der Symmetriegruppe T_d an, und sein Schwingungsspektrum zerfällt, nach der gruppentheoretisch abgeleiteten allgemeinen Gleichung (5), in die Schwingungsrassen

$$N_i = \frac{1}{N_G} \cdot \sum_i^n \chi \left(\frac{a}{M} \right) \chi_i \quad (5)$$

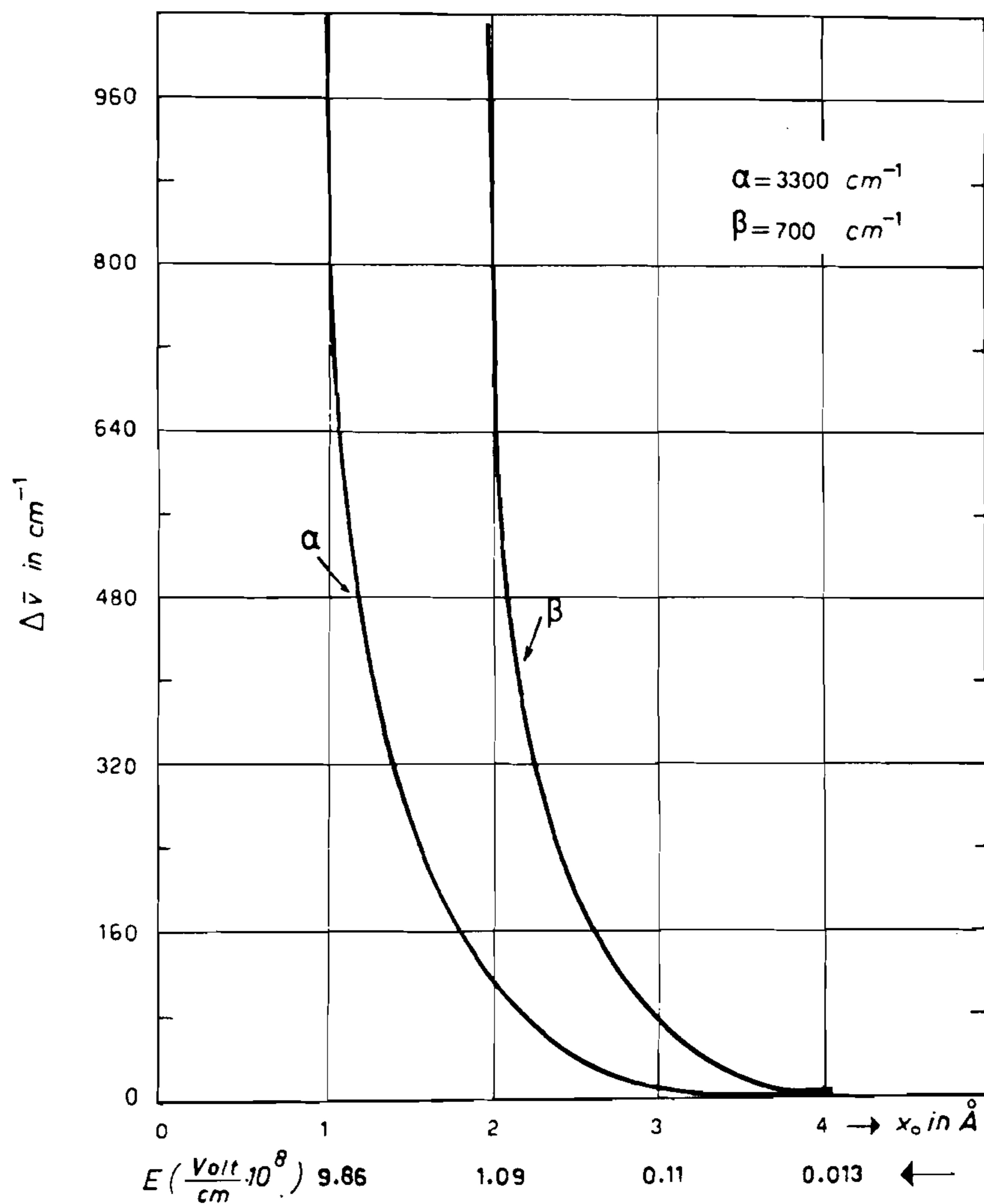


Fig. 1. Energieänderung zweier Emissionslinien des harmonischen Oszillators in Abhängigkeit von der Stärke eines äusseren inhomogenen elektrischen Feldes.

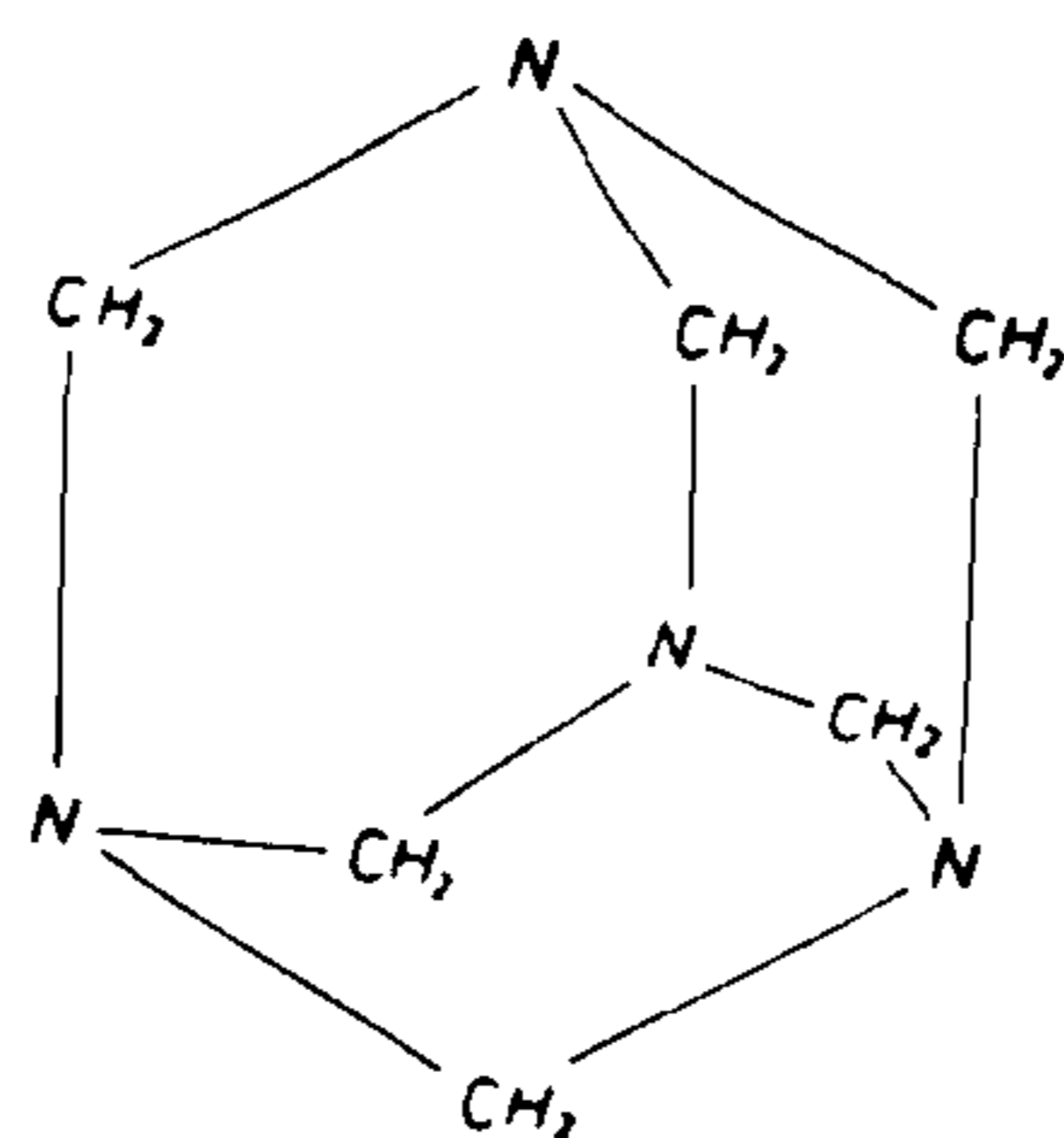


Fig. 2: Das Urotropinmolekül.

oder irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 , E , F_1 , F_2 . Von den insgesamt 60 Grundschnungen des Moleküls entfallen 4 Schwingungen auf die Rasse A_1 und sind ramanaktiv und IR-verboten. Der total inaktiven Rasse A_2 gehört eine einzige Schwingung, der doppelt entarteten E_2 5 ramanaktive und keine IR-aktive, der total inaktiven F_1 6 dreifach entartete und der F_2 -Rasse 9 dreifach entartete an, welche sowohl raman- als auch IR-aktiv sind. Diese Ableitungen erfolgen auf Grund der Gleichung (5) und der Charaktere

der irreduziblen Darstellungen der Gruppe T_d (Tabelle I). In dieser Gleichung bedeuten

Tabelle I

	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3S_4^2 \equiv 3C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	1	-1	-1

N_G die Gesamtzahl der Elemente der Symmetrie-Gruppe, n die Zahl der Elemente einer jeden irreduziblen Darstellung und (χ_i) die Charaktere derselben. Für $\chi_M^{(\alpha)}$ werden verschiedene Gleichungswerte,* je nachdem es sich um Raman oder IR Schwingungen handelt, eingesetzt. Die Summation erfolgt über sämtliche Symmetrierassen (irreduzible Darstellungen) der Gruppe. Nur wenn N_i bei dieser Berechnung einen von Null verschiedenen Wert annimmt, sind die betreffenden Schwingungen im Raman bzw. im IR-Gebiet aktiv.

Experimentelles

Für die Aufnahme der Raman-Spektren wurde als Lichtquelle eine He-Ne Laser-Röhre der Spectra Physics, Model 125, verwendet, welche die Linie 6328\AA bei 50 mWatt Leistung emittierte. Der Laser-Strahl passierte ein Interferenzfilter Balzer B 40, das unerwünschte He-Ne Linien sehr stark abschwächte, wobei jedoch auch die Intensität der Hauptlinie 6328\AA um 50% vermindert wurde. Als Küvetten verwendeten wir verschiedentlich improvisierte Formen, welche dem jeweiligen Zwecke angepasst waren. Für die spektrale Zerlegung der Streustrahlung benutzten wir einen Doppelmonochromator Jarrell-Ash, Model 25-103, dessen spektrales Auflösungsvermögen es erlaubte, auch bei 25cm^{-1} von der Laser-Linie 6328\AA entfernt Beobachtungen anzustellen.

Ein Photomultiplier I.T.T. Typ FW-130, der zur Verminderung des Rauschens thermoelektrisch auf -25° abgekühlt wurde, sorgte für die Umwandlung der Ramanlinien in Photostrom, der einem Photon-Counting System der Hamner Electronics Co. zur Verstärkung zugeführt wurde. Die hohe Spannung für den Photomultiplier (1800 Volt) lieferte ein hochstabilisiertes Gerät von Albert Knott (Typ NSHV-2,5 BN 651A), und ein Siemens Kompensograph, Typ K7726-314, kam für die Registrierung der Linien zur Anwendung.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines IR-9-Beckman-Instruments aufgenommen, und für die Tieftemperaturmessungen benutzten wir die Küvetten für variable Temperaturen von RIIIC Typ VLT-2.

Das Hexamethylentetramin war ein Präparat der Firma Fluka, das zur Reinigung wiederholt im Hochvakuum sublimiert wurde.

Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle II sind die Raman- und IR-Spektren des reinen Urotropins in Lösung (Wasser und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel) sowie in festem Zustand (vgl. auch Fig. 3) bzw. in KBr Pastillen angegeben. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren und unseren Messungen. Neben den relativen Intensitäten der beobachteten Banden (s = stark, m = mittel, sw = schwach) ist auch die Schwingungsrasse angegeben, zu der nach der Zuordnung von Mathieu¹⁴ die stärkeren Banden gehören. In Tabelle III sind die Raman- sowie die IR-Spektren des Urotropins adsorbiert an SiO_2 für Belegungsdichten von drei bzw. einer Molekülschicht nach den Ergebnissen dieser Messungen verzeichnet.

* Vergl. die Darstellung in der Monographie von J. Brandmüller und H. Moser. «Einführung in die Ramanspektroskopie» Seite 80. Steinkop Verlag Darmstadt. 1962.

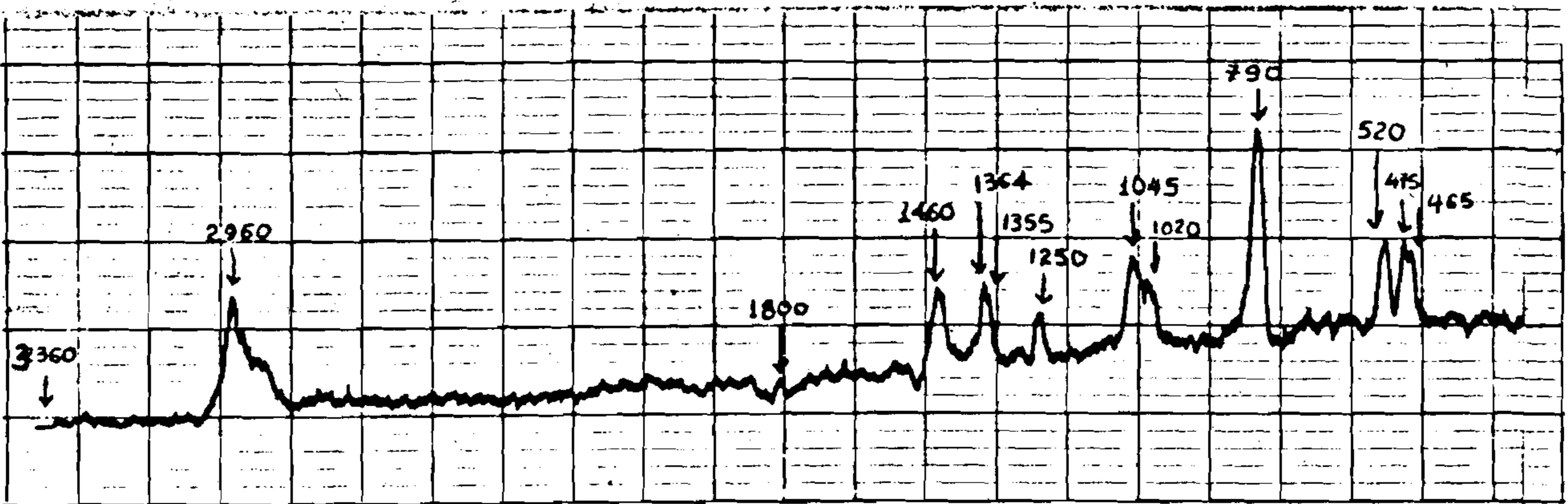


Fig. 3. Raman-Spektrum des Urotropins in Pulverform.

Aus dem Vergleich der Daten dieser beiden Tabellen und der Figuren 4 und 5 ergibt sich, dass in der Tat die Urotropinbanden in adsorbiertem Zustand eine Aufspaltung gegenüber denen in reinem Zustand erfahren, und zwar weisen die Banden, welche zur zweifach entarteten Schwingungsrasse E gehören, (435, 1375, 1465), eine zweifache Aufspaltung während die dreifach entarteten F_2 -Banden eine dreifache Aufspaltung auf. Die Grösse der Aufspaltung schwankt zwischen 10 und 120cm^{-1} . Dass die Banden niedriger Frequenzen eine grössere Aufspaltung im Vergleich zu den Banden höherer Frequenzen zeigen sollen, wie die theoretische Ableitung (Fig. 1) erwarten lässt, ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Die IR-Spektren beschränken sich wegen der Eigenabsorption der Unterlage (SiO_2) nur auf wenige Banden. Die Aufnahmen der IR-Spektren geschahen mit expandierter Skala und sehr langsamer Geschwindigkeit ($3,2\text{cm}^{-1}/\text{M.}$) bei einer Temperatur von -80° . Die Aufspaltungen der Raman-Banden sind bedeutend deutlicher; sie werden an den Figuren (6a und 6b) illustriert. Da das Urotropin kein Symmetriezentrum besitzt, lässt sich an ihm nicht die früher gemachte Beobachtung prüfen, wonach Banden, welche ramaninaktiv und IR-aktiv sind, durch die Adsorption ramanaktiv werden.

Die F_2 -Schwingungen sind sowohl raman- als auch IR-aktiv. Dagegen lässt sich der Durchbruch der Auswahlregeln an Hand der totalinaktiven Schwingungen A_2 und F_1 beobachten. Von den insgesamt 7 totalinaktiven Schwingungen der dreifach entarteten Schwingungsrasse F_1 sind von Mathieu zwei mit den Frequenzen 1332 und 347 berechnet worden. Im Raman-Spektrum ist in diesem Bereich eine dreifach aufgespaltene Bande bei den Frequenzen 1310, 1325, 1335 im adsorbierten Zustand zu beobachten.

Wir haben bei den Raman-Spektren adsorbierter Moleküle eine Erscheinung beobachtet, welche auch früher bei den IR-Spektren von Adsorbaten festgestellt worden ist,¹⁵ nämlich, dass die Adsorption eine nivellierende Wirkung auf die Bandenintensitäten ausübt. Starke Banden werden durch die Adsorption geschwächt, während schwache Banden verstärkt werden.

In der Tabelle IV ist das Verhältnis der Intensität der Ramanbanden des Urotropins bei 790cm^{-1} zu allen übrigen Banden, einerseits im festen Zustand andererseits in den Adsorbaten, angegeben. Man erkennt an den Verhältniszahlen, dass die Adsorption einen Intensitätsausgleich bewirkt.

Für diese Erscheinung haben wir eine Erklärung auf Grund der Kuhn-Thomas' schen Regel gegeben. Danach ist die Summe der Oszillatorenstärken¹⁶ eines absorbierenden Moleküls gleich der effektiven Zahl der schwingenden Elektronen, das heisst sie ist konstant. Wenn somit in unserem Fall die schwingende Ladung durch die Adsorption insgesamt keine Veränderung erfährt, d.h. kein Abfluss zur Unterlage bzw. keine Aufnahme von Ladung aus der Unterlage stattfindet, so muss die Summe der Änderungen der Oszillatorenstärke gleich Null sein (7).

$$f = \frac{8\pi^2 \nu m}{3he^2} \cdot \int \epsilon dv \quad (6)$$

$$\sum \Delta f_i = 0 \quad (7)$$

TABELLE III

Urotropin adsorbiert an SiO₂

Raman-Spektrum		IR-Spektrum	Rasse
n=3	n=1	n=3	
	325 330 340		F ₁
445 465	435 445		E
500 518 535	475 515 575		F ₂
665 675 685		667 681 696	F ₂
1035 1050 1070	920 970 985		F ₂
1215 1235 1248	1215 1238 1253		F ₂
1310 1325 1335			F ₁
1364 1382		1375 1385	E
		1465 1468	E
	2925 2940 2975	2948 2970	F ₂
	3404 3423 3463		F ₁

TABELLE IV

Wirkung der Adsorption auf das relative Intensitätsverhältnis der Ramanbanden des Urotropins.

Bandenwellenzahl	In festem Zustand	In adsorbiertem Zustand
J790	2,9	1,5
J465		
J790	2,7	1,7
J475		
J790	2,4	1,2
J520		
J790	3,6	1,8
J1020		
J790	2,4	1,5
J1045		
J790	4,4	1,3
J1250		
J790	3,1	2,5
J1355		
J790	2,8	1,5
J1364		
J790	2,0	1,1
J1460		
J790	1,7	3,9
J2960		

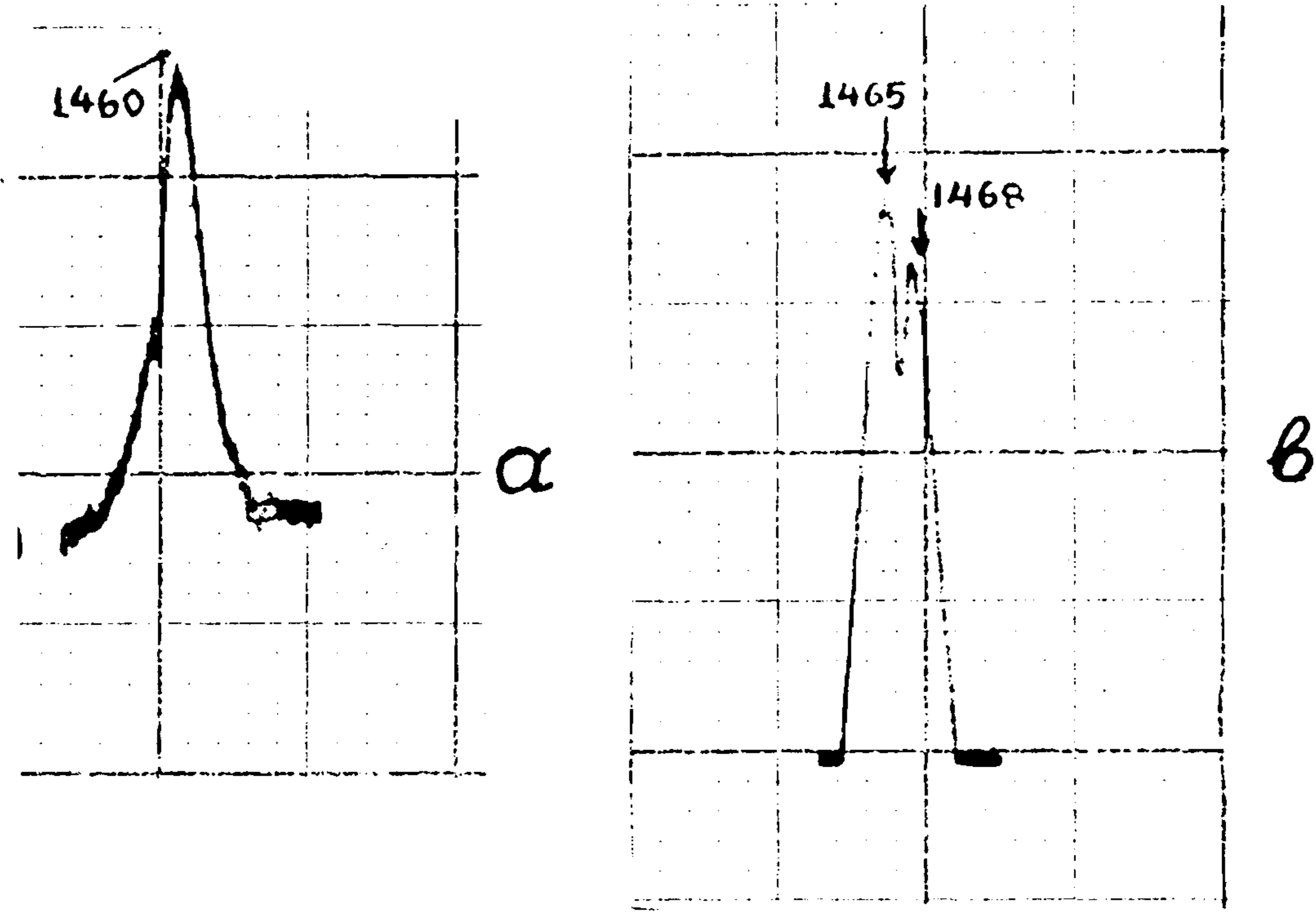


Fig. 4. IR-Spektren von Urotropin (a) in reinem Zustand, (b) adsorbiert an SiO₂

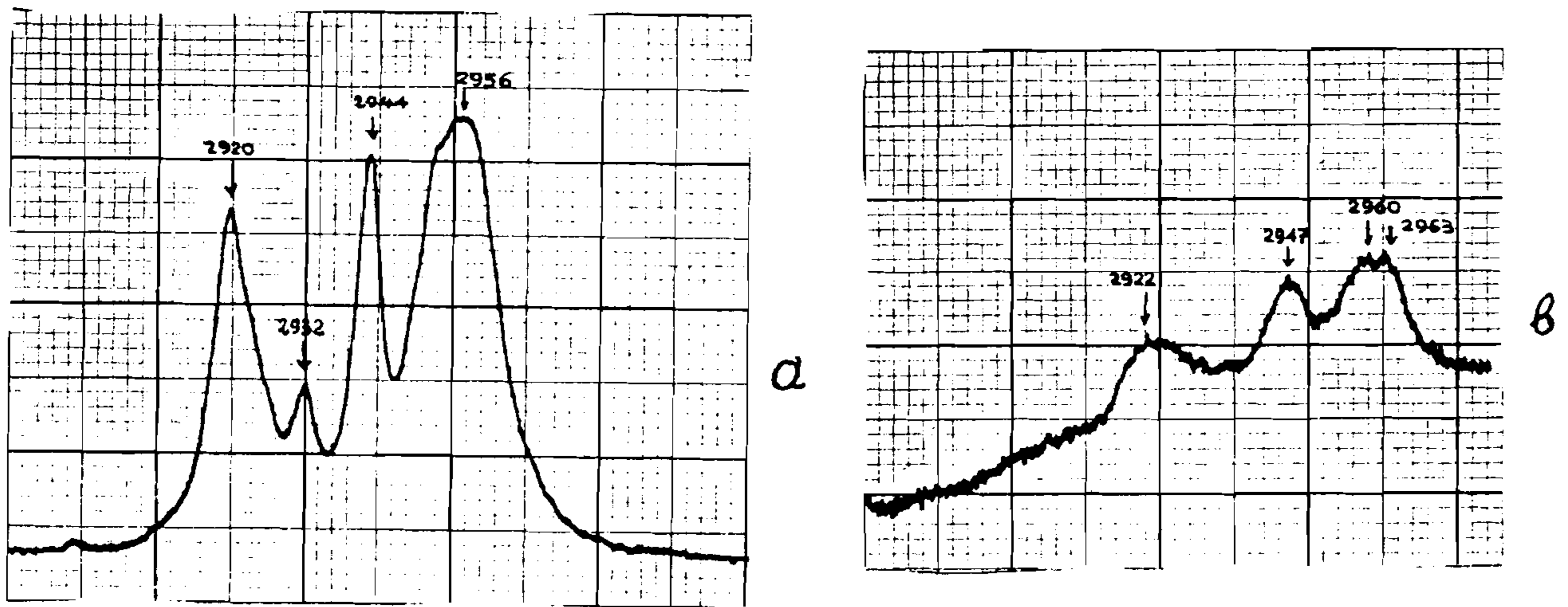


Fig. 5. IR-Banden des Urotropins
(a) in reinem Zustand (b) adsorbiert an SiO₂.

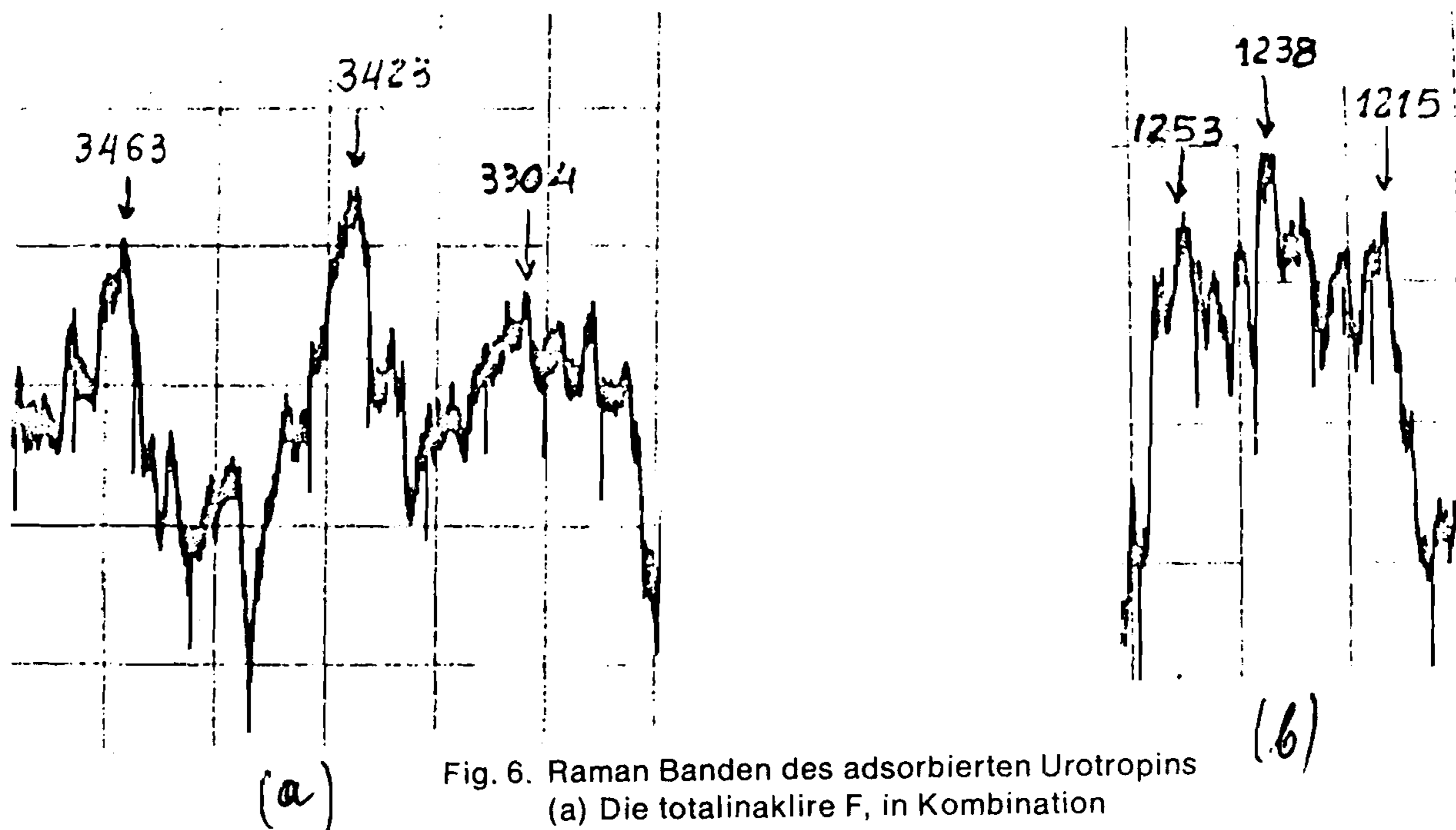


Fig. 6. Raman Banden des adsorbierten Urotropins
 (a) Die totalinaktive F, in Kombination
 (b) F₂-Bande.

Das bedeutet eine Nivellierung der Intensität, wie es tatsächlich beobachtet wird. Diese Feststellung kann als Unterscheidungskriterium dienen, ob eine Absorption durch einfache Polarisation zustande kommt, d.h. ob sie eine physikalische Adsorption ist, oder ob es sich um eine Chemisorption handelt, bei welcher ein Ladungsaustausch mit der Unterlage wegen der sich bildenden kovalenten Bindungen vorangegangen ist.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Αποδεικνύεται πειραματικώς ότι, τὸ μόριον τῆς ἑξαμεθυλοτετραμίνης, μεγάλου βαθμοῦ συμμετρίας (Td), παρουσιάζει ἐν καταστάσει προσροφήσεως (SiO₂) σχάσιν τῶν IR- καὶ Raman ταινιῶν, ἧτις ἀνταποκρίνεται εἰς μίαν ἄρσιν τοῦ ἐκφυλισμοῦ τῶν δονήσεων τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Ἡ παρατήρησις αὕτη δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον κατατάξεως τῶν ταινιῶν. Παρατηρεῖται, ὅτι αἱ ἐντάσεις τῶν ταινιῶν Raman ἐξισοῦνται διὰ τῆς προσροφήσεως. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου αὐτοῦ καθ' ἣν χρησιμοποιεῖται ὁ κανὼν τῶν Kuhn-Thomas, ἄγει εἰς νέον κριτήριον φασματοσκοπικόν, πρὸς διάκρισιν μεταξὺ φυσικῆς καὶ χημικῆς προσροφήσεως.

Literatur

1. G. Karagounis and R. Issa: *Nature* 1962, 195, 1596.
2. G. Karagounis and R. Issa: *Z. für Elektrochemie* 1962, 66, 874.
3. E.V. Pershina and Sh. Sh. Raskin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1963, 150, 1022.
4. E.V. Pershina and Sh. Sh. Raskin: *Optics Spectrosc.*, Suppl., 3, 164 (1967).
5. I.J. Hendra and E.J. Loader: *Nature* 216, 789 (1967).
6. P.J. Hendra and E.J. Loader: *Nature* 217, 637 (1968).
7. H. Winde: *Z. Chem* 1970, 10 (2) 64-7.
8. H. Winde and V. Demme: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1970, 244 (5à6) 283-8.
9. H.J. Spangenberg and H. Winde: *Z. Chem.* 1970, 10 (11) 447-8.
10. P.J. Hendra, J.R. Horder and E.J. Loader: *J. Chem. Soc. D.* 1970 (9) 563-9.
11. R.O. Kagel: *J. Phys. Chem.* 74 (26) 4518 (1970).
12. P.J. Hendra and E.J. Loader: *Trans. Farab. Soc.* 67, 828-40 (1971).
13. E. Hückel: *Adsorption und Kapillarkondensation* S. 126, Leipzig (1928).
14. L.C. Mathieu, J.P. Mathieu and H. Poulet: *J. Chim. Phys.* 48, 1 (1951).
15. G. Karagounis und Peter: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 63, 1959, S. 1132.
16. G.B. Bonino, O. Salvetti und G. Fabbri: *Ann. Chim.* 52, 628 (1962).
- Y. Koziroski and M. Folman: *Trans. Fard. Soc.* 62, 1431 (1966).
17. A.W. Baker: *J. Phys. Chem.* 61, 451 (1957).