

2.4 Aspekte bei der Zuordnung von Schwingungen im S₀- und im S₁-Zustand

2.4.1 Symmetriebetrachtungen

Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen kann man Vorhersagen treffen, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht, wobei jedoch keine Aussage über die Intensitätsstärke möglich ist. Um in den ersten angeregten Zustand zu gelangen, wird in unserer REMPI-Methode ein Ein-Photonenprozess benutzt, so dass sich als grundsätzliche Auswahlregel die Polarisierbarkeit beim Übergang ändern muss. Somit finden die Auswahlregeln für die Vibrationsspektroskopie Anwendung, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Da bei der Anregung neben dem elektronischen Übergang auch Schwingungen angeregt werden (außer beim 0-0-Übergang), ist die Intensität des Überganges proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmomentes R_{ev} mit:

$$R_{ev} = \int \psi_{ev}^* \mu \psi_{ev}'' d\tau_{ev} \quad (2-25)$$

Ein Übergang ist dann erlaubt, wenn das Übergangsmoment ungleich Null ist:

$$|R_{ev}| \neq 0 \quad (2-26)$$

Aus Symmetriegründen ist dies gleichbedeutend mit:

$$\Gamma(\psi_{ev}') \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\psi_{ev}'') = A \quad (2-27)$$

Dabei stellt μ das Dipolmoment, A die totalsymmetrische Darstellung und $\Gamma(\psi_{ev})$ die irreduzible Darstellung der elektronischen und vibronischen Wellenfunktion dar, wobei die Indizes ' und '' für den oberen und unteren Zustand stehen. Da das Dipolmoment μ ein Vektor mit einer gegebenen Richtung darstellt, besitzt er die Symmetrieeigenschaft einer Translationsbewegung T in derselben Richtung und kann in die Komponenten entlang der kartesischen Koordinaten zerlegt werden. Nach Umformung der Gleichungen ergibt sich:

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_x) \quad \text{und /oder} \quad (2-28)$$

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_y) \quad \text{und /oder} \quad (2-29)$$

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_z) \quad (2-30)$$

Hierbei gilt das Frank-Condon-Prinzip, welches besagt, dass sich die Elektronen wesentlich schneller bewegen als die Kerne. Das vibronische Übergangsmoment erhält man demnach aus dem Produkt von elektronischem Übergangsmoment und dem Überlappungsintegral der beteiligten Vibrationswellenfunktion:

$$R_{ev} = R_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dQ \quad (2-31)$$

Nun kann man die elektronische Wellenfunktion von der vibratorischen Wellenfunktion separieren:

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_x) \quad \text{und /oder} \quad (2-32)$$

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_y) \quad \text{und /oder} \quad (2-33)$$

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_z) \quad (2-34)$$

Wenn dabei im oberen oder unteren Zustand keine Schwingung angeregt wird (bei dem hier durchgeführten Experiment ist davon auszugehen, dass im unteren Zustand keine Schwingung angeregt wird; siehe Kapitel 2.1), gilt:

$$\Gamma(\psi''_v) = A \quad (2-35)$$

Ein Übergang ist also erlaubt, wenn die Auswahlregeln 2-32 bis 2-34 gelten. D. h. der vibronische Übergang ist symmetriee erlaubt, wenn die irreduzible Darstellung des Überganges die Symmetrieeigenschaft einer Translationskomponente aufweist (dies ist gleichbedeutend mit einer Polarisierbarkeit in Richtung der Translationskomponente).

Trotz dieser Regeln kann es vorkommen, dass erlaubte Übergänge nicht im Spektrum beobachtbar sind, oder dass symmetrieverbotene Übergänge beobachtbar sind. Eine Erklärung ist der sog. Herzberg-Teller-Effekt⁶⁴. Er bezieht sich darauf, dass das Frank-Condon-Prinzip bei Anregung einer nicht-totalsymmetrischen

Schwingung seine Gültigkeit verliert. Die Richtigkeit dieser Aussage kann anhand einer Taylor-Reihenentwicklung für das Übergangsmoment gezeigt werden (der Einfachheit halber wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Term abgebrochen):

$$R_e \cong (R_e)_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial R_e}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i \quad (2-36)$$

Der Index eq steht für die Gleichgewichtskonfiguration und Q ist die allgemeine Schwingungskordinate. Nach Einsetzen der Gleichung 2-36 in Gleichung 2-31 erhält man:

$$R_{ev} = (R_e)_{eq} + \int \psi_v^* \psi_v'' dQ_i + \sum_i \left(\frac{\partial R_e}{\partial Q_i} \right)_{eq} \int \psi_v^* Q_i \psi_v'' dQ_i \quad (2-37)$$

Der zweite Term mit $(\partial R_e / \partial Q_i)_{eq}$ zeigt, dass bei Anregung einer Schwingung mit der Koordinate Q_i sich R_e ändern kann, wodurch dieser Term ungleich Null wird. Da aber die Intensität proportional zu $|R_{ev}|^2$ ist, bewirkt gerade dieser Term die Intensität solcher vibronischer Übergänge.

2.4.2 Substituenteneinfluss bei Aromaten

Die Substitution eines Wasserstoffatoms (z. B. bei Benzol) durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe verändert sowohl das Kraftfeld als auch die reduzierte Masse. Auch kann die Substitution einen Einfluss auf die Symmetrie ausüben. Die Frequenzverschiebungen aufgrund derartiger Substitutionen sind relativ gering. Dies ist dokumentiert durch die zahlreichen experimentellen Daten von IR-Spektren von Molekülen im elektronischen Grundzustand ⁶⁵. Dagegen existiert wesentlich weniger Material über diesen Effekt im angeregten Zustand von Molekülen.

Der Einfluss der Substitution auf die Symmetrie und die Elektronenverteilung (Kraftfeld) im Molekül soll im Folgenden näher erläutert werden. Benzol gehört zur Symmetriegruppe D_{6h} . Durch die Einführung eines Substituenten (z. B.: OH, OCH₃, F, Cl, Br) reduziert sich die Symmetrie auf C_{2v} oder C_s . Dadurch können sich veränderte Auswahlregeln für die einzelnen Schwingungen des Ringes ergeben. Damit ist auch erklärbar, wieso einzelne Moden in den Spektren der einzelnen Verbindungen zu sehen sind oder nicht. So ist z. B. der reine elektronische Übergang (0-0-Übergang) im Benzol-Spektrum nicht zu sehen. In den Spektren der Moleküle mit C_{2v} -Geometrie ist dagegen der 0-0-Übergang erlaubt und weist meist eine beträchtliche Intensität auf.

In Bezug auf die Elektronenverteilung im Molekül sind zwei Effekte zu unterscheiden: Zum einen der induktive Effekt und zum anderen der mesomere Effekt. Beide Effekte treten meist gleichzeitig auf. Der induktive Effekt wirkt sich auf die σ -Bindungen aus und wird durch die Elektronegativität des Substituenten bestimmt. Ein elektronegativer Substituent wie Fluor weist einen -I-Effekt auf und zieht das bindende Elektronenpaar zu sich hin. Dabei entsteht eine Partialladung, wobei das konjugierte Gerüst nicht erweitert oder vermindert wird. Für die im

Kapitel 4.2 zu besprechenden Benzolderivate ergibt sich für die Stärke des –I-Effektes der Substituenten folgende Reihenfolge:



Neben dem induktiven Effekt verfügt ein Substituent auch über einen mesomeren Effekt. Dieser bezieht sich auf die π -Elektronen und kann damit das π -System beeinflussen. Dieser Effekt ist besonders wichtig für die Besprechung der Elektronenspektren, da das π -System für die Übergänge verantwortlich ist. Dabei kann der mesomere Effekt eines Substituenten als die Fähigkeit betrachtet werden, das Gebiet, über das die π -Elektronen des Moleküls delokalisiert sind, zu erweitern. Die Größe des Effektes hängt von der Energie und der Größe derjenigen Orbitale des Substituenten ab, die π -Symmetrie besitzen⁶⁶.

So ist z. B. der +M-Effekt von Fluor im Fluorbenzol gering. Da die freien Elektronenpaare des Fluors stark in relativ kompakten Atomorbitalen gebunden sind, findet keine entscheidende Überlappung mit dem Kohlenstoff-2p- π -Orbital statt. Dagegen wird das konjugierte π -Ringsystem durch eine OH-Gruppe oder OCH₃-Gruppe erweitert. Der +M-Effekt bewirkt deshalb eine Erhöhung der Elektronendichte im Ring.

2.4.3 Isotopeneinfluss

Einen wichtigen Faktor bei der Zuordnung der Schwingungen bieten die stattfindenden Frequenzverschiebungen aufgrund des Isotopeneinflusses. Die Frequenz ν einer Schwingung lässt sich klassisch nach der Formel 2-39 berechnen, wobei k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse ist.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-39)$$

Wird ein gegebenes Atom durch ein schwereres Isotop ersetzt, so ändert sich lediglich die reduzierte Masse. Die Kraftkonstante kann (für den gleichen elektronischen Zustand) dagegen als konstant betrachtet werden. Grund hierfür ist, dass die Stärke einer Bindung von dem Zusammenwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen Elektronen und Kernen abhängt. Da diese Interaktion unabhängig von der Neutronenanzahl ist, verändert sich bei einem Isotopenaustausch auch nicht die Kraftkonstante.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Anisole mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad verwendet. Zum einen wurde Anisol-d3 verwendet, bei dem nur die Methylgruppe deuteriert ist. Zum anderen wurde das volldeuterierte Anisol-d8 verwendet. Da sich bei einem H/D-Austausch die Massenzahl um 100 % vergrößert (von der Masse 1 für H zur Masse 2 für D), erwartet man im Vergleich zu anderen Isotopenverhältnissen einen relativ großen Effekt. Diese Isotopenverschiebung ist sehr hilfreich bei der Zuordnung der Signale im Spektrum und wird bei der Besprechung der einzelnen Schwingungen im Kapitel 4.2 einzeln diskutiert.

Betrachtet man einen elektronischen Übergang (bei Anisol hier vom S_0 - zum S_1 -Zustand), so ändert sich bei den Molekülen nun auch die Kraftkonstante. So stellten schon Sponer und Teller⁶⁷ für einen reinen elektronischen Übergang (ohne Schwingungsanregung) eine hypsochrome Verschiebung fest. Dies lässt sich damit erklären, dass die Nullpunktsenergie im elektronischen Grundzustand stärker erniedrigt wird, als es im angeregten Zustand der Fall ist. Dies ist dadurch bedingt, dass in elektronisch angeregten Zuständen mehr Konten vorliegen als im elektronischen Grundzustand. So kann man annehmen, dass auch der „durchschnittliche Wert der Kraftkonstante“ erniedrigt wird. Dies wird durch unsere Messungen bestätigt (siehe Kapitel 4.2).

Bei Verwendung der einzelnen deuterierten Anisole kann man allgemein Folgendes erwarten: Beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3 sollte man keinen Isotopeneffekt für die Schwingungen feststellen, die im aromatischen Ring lokalisiert sind (und nicht mit der Methoxygruppe koppeln). Dagegen geht man von starken Verschiebungen bei den Methylschwingungen aus. Beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d8 erwartet man nun starke Verschiebungen für die Aromatenschwingungen. Die Verschiebungen der Schwingungen der Methylgruppe beim Wechsel von Anisol-d3 zu Anisol-d8 sollten nahezu null sein.

Die Unterscheidung der Aromatenmoden in Skelettschwingungen und C-H- Schwingungen ist auch mit Hilfe des Isotopeneffektes möglich. Dabei wird das Verhältnis „f“ einer Frequenz zur neuen Frequenz durch den H/D-Austausch gebildet, wie Formel 2-40 verdeutlicht.

$$f = \frac{\text{Frequenz alt}}{\text{Frequenz neu durch Deuteriumaustausch}} \quad (2-40)$$

Die Frequenzen können dabei näherungsweise (unter der Annahme, dass die Kraftkonstante konstant bleibt) für einen elektronischen Zustand mit der Formel 2-39 ausgerechnet werden. Liegt der Quotient „f“ nun zwischen 1,3 und 1,4 so handelt es sich bei der entsprechenden Mode um eine C-H-Schwingung. Für Skelettmoden ergibt sich meist ein Wert von kleiner als 1,1. Dabei ist wieder darauf zu achten, dass sich der Quotient „f“ für den S₀- und den S₁-Zustand durch die unterschiedlichen Kraftkonstanten unterscheidet.

Dabei ist ein kritischer Umgang mit dem Frequenzverhältnis „f“ gefordert, weil in polyatomaren Molekülen, wie Anisol, oft eine Kopplung zweier oder mehrerer Moden auftritt (z. B. durch den Duschinsky Effekt bedingt). Geschieht dieses, ist es nicht mehr möglich eine bestimmte IR-Bande zu einer reinen C-H-Streckschwingung oder einer reinen aromatischen Gerüstschwingung zuzuordnen, da die Mode nun eine Kombination aus beiden ist. Auch zeigen die Schwingungsbilder, dass eine Kombination von Schwingungen manchmal nur in der undeuterten Verbindung auftritt und bisweilen nur im deuterierten Anisol oder auch in beiden.

2.4.4 Obertöne, Kombinationsschwingungen und Progressionen

Die Kopplung der Normalmoden zu Obertönen und Kombinationsschwingungen wird häufig in polyatomaren Molekülen festgestellt. Die Voraussetzung für eine starke Kopplung ist eine identische Symmetrie. Schwache Kopplungen können auch auftreten, wenn die beteiligten Schwingungen zumindest in der gleichen Ebene schwingen.

Die Analyse der Obertöne und Kombinationsschwingungen ist hilfreich bei der Zuordnung der Normalmoden in REMPI-Spektren. Wenn man sie bei den Frequenzen antrifft, bei denen sie theoretisch erscheinen sollten, kann dies als Bestätigung für die getroffene Zuordnung der Normalmoden dienen.

2.4.5 Quantenchemische Rechnungen und Schwingungsbilder

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen die Schwingungsbilder jeder einzelnen Schwingung und können gleichzeitig zur Identifizierung der Schwingungsmoden verwendet werden. Für den elektronischen Grundzustand stimmen dabei die skalierten berechneten Werte in der Größenordnung von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ mit den beobachteten Frequenzen überein. Da die Rechnungen für den angeregten Zustand nicht so präzise sind, erhält man hier eine Übereinstimmung in der Größenordnung von ca. $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Trotz dieser größeren Abweichung dienen sie bei kritischer Anwendung als gute Hilfestellung zur Identifizierung der Moden. Auch bieten die Schwingungsbilder eine gute Hilfe bei der Zuordnung der Schwingungen und zeigen mögliche Kopplungen der Schwingungen untereinander auf. Sämtliche Schwingungsbilder können dem Anhang C entnommen werden.