

Kapitel 13

Untersuchung der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

13.1 Der S_1 -Zustand der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

13.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildung 13.1 stellt die REMPI-Spektren der Anisol-Kohlendioxid-Cluster dar. Der Übergang in den schwingungslosen, elektronisch angeregten Zustand des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren wurde dem intensivsten Signal bei 36511 cm^{-1} zugeordnet. Das Signal ist im Vergleich zum Übergang des isolierten Anisols um 117 cm^{-1} zu größerer Energie hin verschoben. Neben diesem intensiven Signal sind sechs weitere intensitätsschwächere Signale im Spektrum zu erkennen, die vermutlich intermolekulare Schwingungsmoden zuzuordnen sind. Um diese Signale zuordnen zu können, werden die experimentellen Ergebnisse im nächsten Abschnitt mit den Ergebnissen einiger ab initio Rechnungen verglichen.

Der Übergang des Anisol-Kohlendioxid-Trimeren (1:2) wurde dem -216 cm^{-1} gegen den Übergang des isolierten Anisols verschobenen Signal bei 36178 cm^{-1} zugeordnet. Intermolekulare Schwingungen sind im Spektrum für dieses Aggregat nicht zu erkennen.

Die Verschiebungen der Übergangsenergien für die beiden Cluster zeigen, daß das Dimer im S_1 -Zustand gegenüber dem Grundzustand destabilisiert ist, da eine Blau-Verschiebung beobachtet wird. Es ist bekannt, daß bei unpolaren, nicht sphärischen Solvensmolekülen ein lokales Dipolmoment der theoretisch zu erwartenden Rot-Verschiebung der Übergangsenergie entgegen wirken kann. Zur genaueren Diskussion ist jedoch die Kenntnis der Clusterstruktur notwendig, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Für das Trimere wird dagegen eine Rot-Verschiebung beobachtet. Eine Diskussion dieser Beobachtungen erfolgt in Abschnitt 13.3.

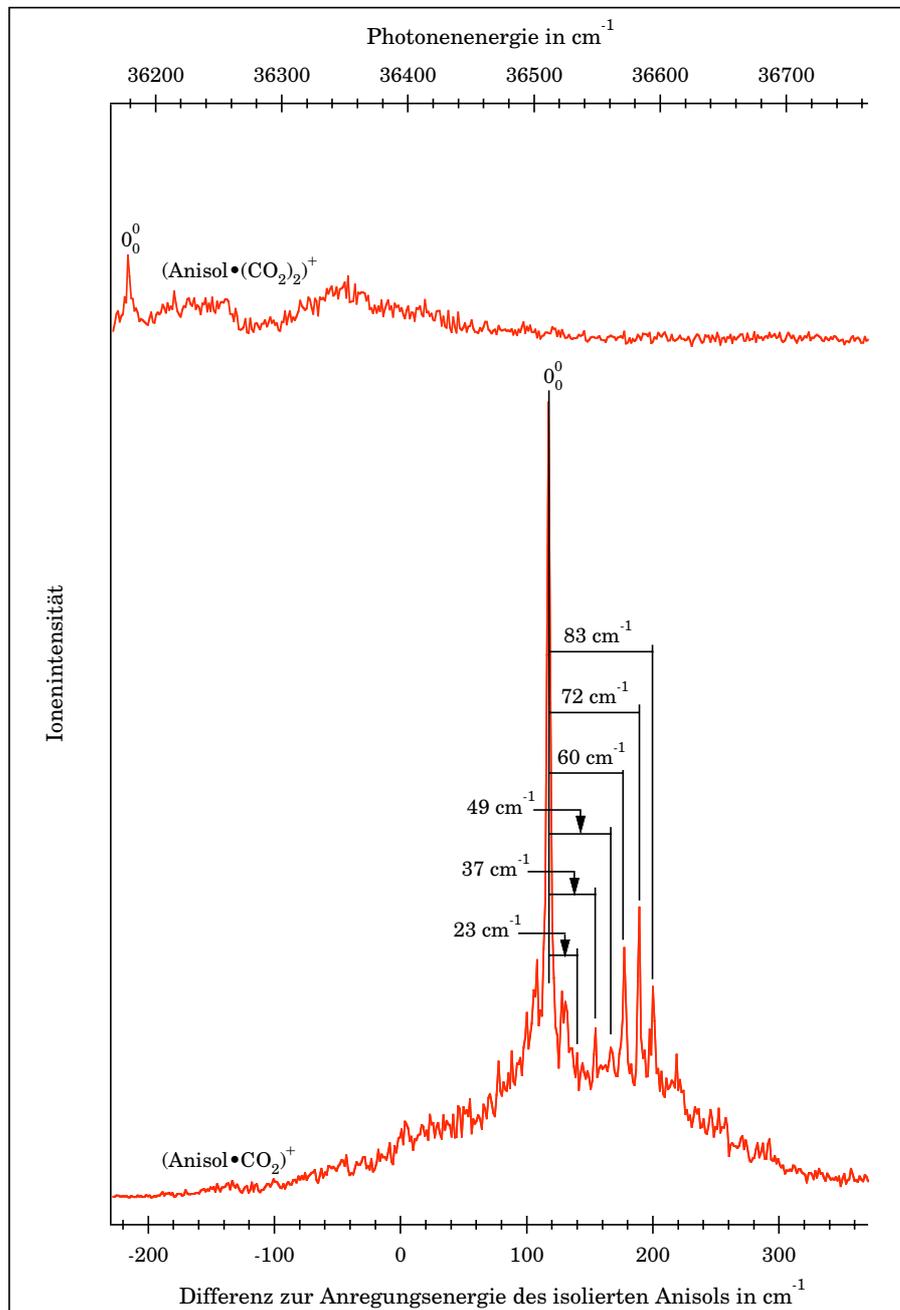


Abbildung 13.1: 1C2P-REMPI-Spektren der Anisol-Kohlendioxid-Cluster.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.08 % Anisol, 5.26 % Kohlendioxid und Helium mit 1.0 bar Staudruck durch eine 50 μm Düse. Mittelung über 120 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von 0.01 nm.

13.1.2 Bestimmung der Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren durch ab initio Rechnungen und die Simulation des Rotationsspektrums

Um die Signale des REMPI-Spektrums des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren zuordnen zu können, wurden von M. Oppel [142] und G. Cardini [143] ab initio Rechnungen durchgeführt. M. Oppel bestimmte die Clusterstruktur mit einer *HF*-Rechnung mit dem 6-31G*-Basissatz und MP2-Störungsrechnung. Seine Berechnungen führten zur der in Abbildung 13.2(a) gezeigten Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren. G. Cardini verwendete zur Berechnung eine andere Methode und andere Basissätze. Mit einer *DFT*-Rechnung mit dem *b3lyp*-Funktional und dem 6-31G*-Basissatz erhielt er die in der Abbildung 13.2(c) gezeigte Struktur. Es handelt sich, wie bei der von M. Oppel berechneten Struktur, um eine „on top“-Anordnung, d. h. das Kohlendioxidmolekül ist über dem Ring angeordnet¹. Die Berechnung der Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren mit dem *b3lyp*-Funktional und dem 6-31++G*-Basissatz führte dagegen zu einer planaren „side on“ Struktur, bei der beide Moleküle in einer Ebene liegen (siehe Abbildung 13.2(b)). Die Abstände² zwischen den Sauerstoffatomen des Kohlendioxidmoleküls und den Wasserstoffatomen des Aromaten und der Methylgruppe deuten auf „schwachen“ Wasserstoff-Brückenbindungen im Cluster hin (vergleiche Abschnitt 3.1).

Eine Zuordnung der Schwingungen im REMPI-Spektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren ist mit den berechneten Strukturen nun nicht möglich, da nicht bekannt ist, welche der drei berechneten Strukturen der realen Clusterstruktur am nächsten kommt. Energetisch sind die Strukturen sehr ähnlich, so daß dieses Kriterium nicht zur Entscheidung herangezogen werden kann. Ein Ausweg bietet die Untersuchung der Rotationsstruktur des elektronischen Überganges (Man vergleiche beispielsweise [38,144–146].). Mit Hilfe der berechneten Rotationskonstanten läßt sich das Rotationsspektrum für den elektronischen Übergang simulieren und mit dem gemessenen Spektrum vergleichen.

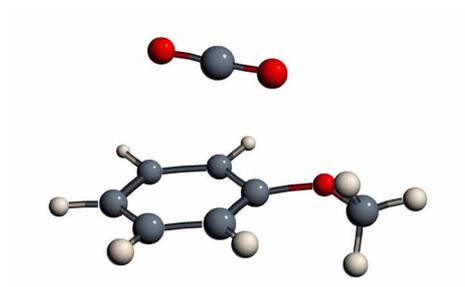
Für das isolierte Anisol ist bekannt, daß das Rotationsspektrum des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Überganges die Form des *b*-Typs³ zeigt [147]. Das bedeutet, daß das Übergangsmoment der elektronischen Anregung in der *b*-Drehachse, also der Achse mit dem zweitgrößten Trägheitsmoment des Moleküls liegt⁴.

¹Im Gegensatz zu der von M. Oppel berechneten Struktur ist der Abstand zwischen dem Aromaten und dem Kohlendioxidmolekül jedoch geringer.

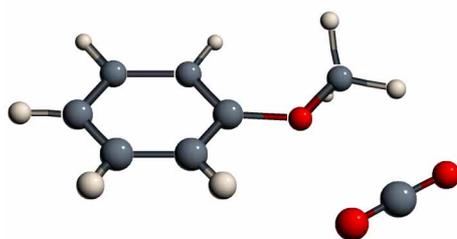
²Der Abstand O-H(Methyl) wird mit 2.716 Å und der CHO-Winkel zu 125.5° berechnet; der Abstand O-H (ortho-Wasserstoff des Aromaten) als 2.668 Å und der Winkel CHO zu 146.9°.

³Man vergleiche beispielsweise [45].

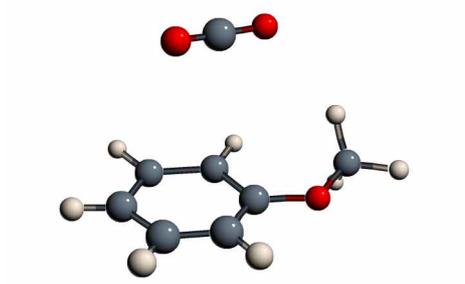
⁴Im Vergleich mit Phenol, das ein reines *b*-Typ-Rotationsspektrum zeigt [148], ist für das Anisol jedoch theoretisch eine Verdrehung der Trägheitsmomente um 9° in der



(a) Berechnete Struktur nach M. Ooppel mit dem 6-31G*-Basissatz und MP2-Störungsrechnung [142].



(b) Berechnete Struktur nach G. Cardini [143] mit dem 6-31++G**-Basissatz.



(c) Berechnete Struktur nach G. Cardini [143] mit dem 6-31G*-Basissatz.

Abbildung 13.2: Berechnete Strukturen des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren.

Durch die Clusterbildung werden die Drehachsen des Clusters im Vergleich zum isolierten Anisol verschoben. Da die elektronische Anregung des Clusters aber weiterhin im Anisolvolumen stattfindet, bleibt die Position des Übergangsmoments im Cluster dagegen jedoch praktisch unverändert. In der Abbildung 13.3 sind die Lage der Drehachsen der berechneten Clusterstrukturen und des Übergangsmomentes (μ) skizziert. Entsprechend dieser Annahmen sollte der Cluster mit der von M. Oppel berechnete Struktur **(a)** ein Rotationsspektrum vom c -Typ zeigen, der Cluster in der „side on“-Anordnung **(b)** einen gemischten a - und b -Typ (jeweils 50 %) und der Cluster in der „on-top“-Anordnung **(c)** nach der Berechnung von G. Cardini einen b -Typ.

Die Rotationsspektren des elektronischen Übergangs wurden mit einem Programm von G. Pietraprazia und M. Becucci (Laboratorio Europeo di Spettroscopia Non-Lineari (*LENS*); Florenz, Italien) simuliert. Dazu wurden für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand jeweils nur die berechneten Rotationskonstanten des Grundzustandes verwendet (siehe Tabelle 13.1), da die Berechnung der Rotationskonstanten der elektronisch angeregten Zustände der Clusters nicht möglich war [142, 143]. Die Simulationen wurden bis $J = 18$ durchgeführt⁵, als Rotationstemperatur wurde 5 K angenommen. Anschließend wurden die simulierten Rotationsspektren mit einer Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite von 0.26 cm^{-1} ⁶ gefaltet, um sie mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Die simulierten Rotationsspektren und das experimentell bestimmte Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Überganges bei der maximalen Laserauflösung sind in der Abbildung 13.4 gegenübergestellt.

Tabelle 13.1: Rotationskonstanten im elektronischen Grundzustand und der Typ des Rotationsspektrums

	Anisol in cm^{-1} ^a	Anisol CO ₂ in cm^{-1} ^b		
		Struktur (a)	Struktur (b)	Struktur (c)
A	0.16774	0.04086	0.07017	0.03716
B	0.05235	0.03628	0.01925	0.03348
C	0.04022	0.02489	0.01515	0.02250
	b -Typ	c -Typ	$a+b$ -Typ	b -Typ

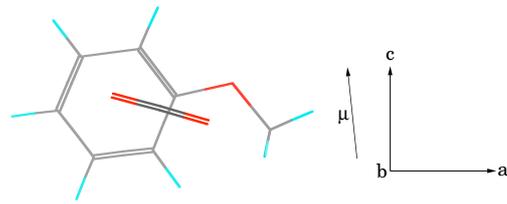
^a [149]

^b berechnete Werte [142, 143].

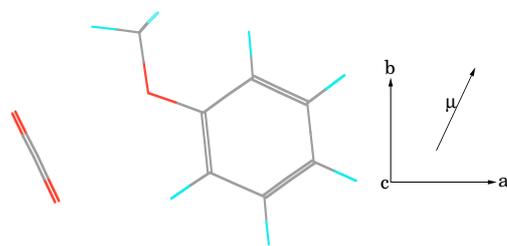
Ebene aufgrund der größeren Masse der Methylgruppe im Vergleich zum Hydroxyl-Wasserstoffatom zu erwarten. Das Rotationsspektrum des Anisols sollte daher einem b -Typ mit 14%-15% a -Typ-„Anteil“ entsprechen. Dieses Detail kann mit dem vorhandenen Lasersystem jedoch nicht aufgelöst werden.

⁵Bei dieser Quantenzahl wurde die maximale Linienanzahl des verwendeten Programmes erreicht.

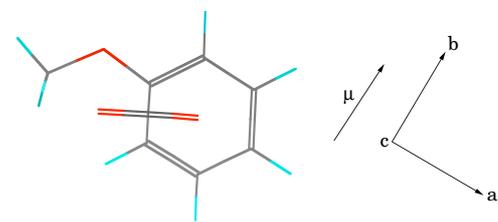
⁶ 0.26 cm^{-1} entspricht der Halbwertsbreite des verwendeten Lasersystems, wenn die Photonenenergie verdoppelt wird.



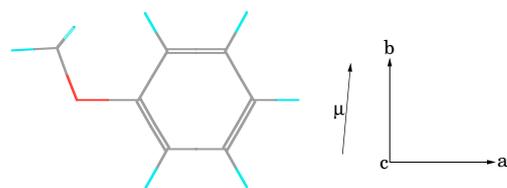
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 13.3: Die relative Lage des Übergangsmomentes μ für den $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang und der Drehachsen der berechneten Clusterstrukturen des Anisol-Kohlendioxid-Clusters (a, b, c) und des Anisols (d) .

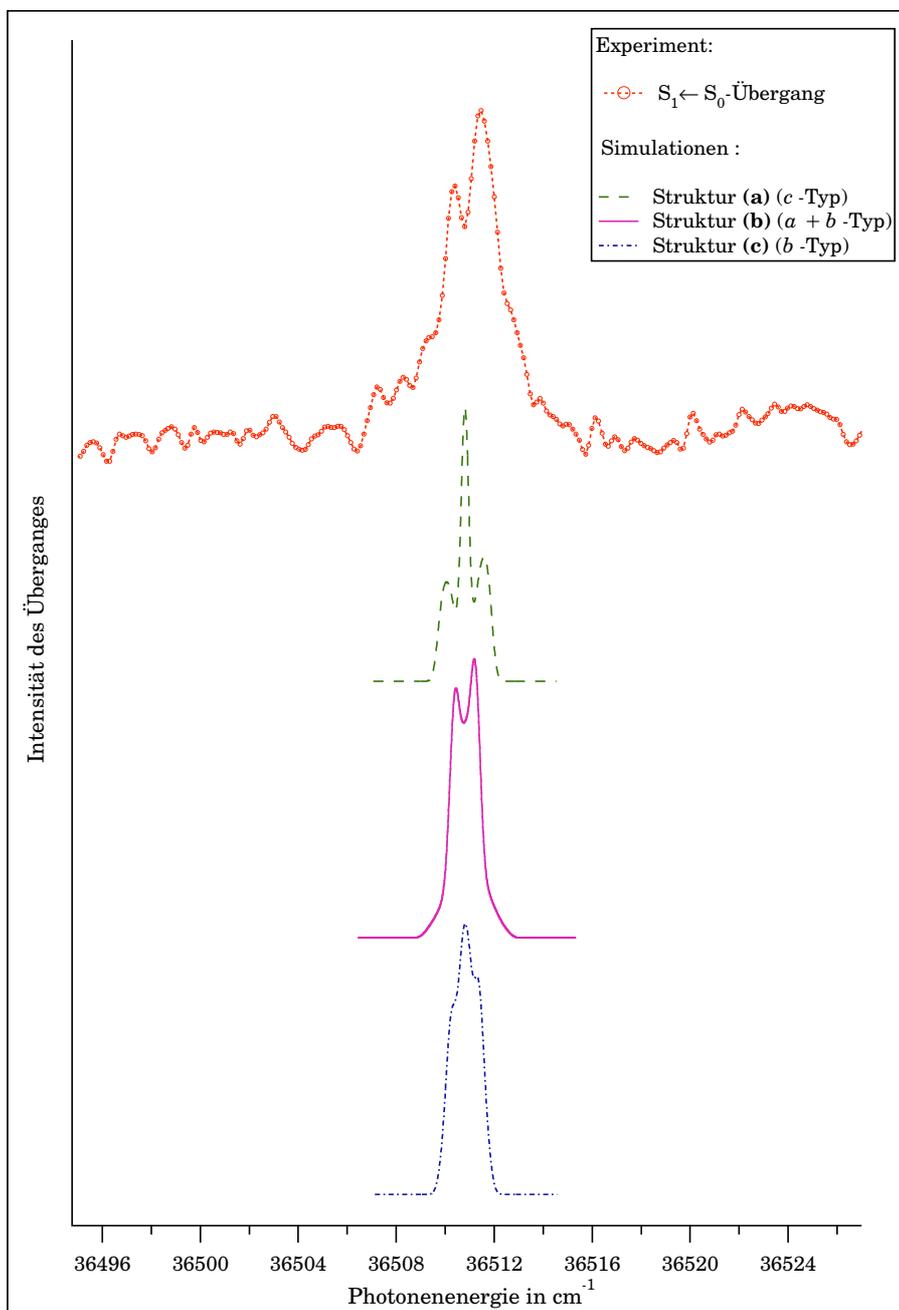


Abbildung 13.4: Der experimentell bestimmte $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang und die simulierten $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergänge des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.05 % Anisol, 5.00 % Kohlendioxid und Helium mit 1.4 bar Staudruck durch eine $50 \mu\text{m}$ Düse. Mittelung über 150 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von 0.001 nm .

Die Gegenüberstellung des gemessenen Spektrums und der simulierten Spektren zeigt klar, daß nur das Spektrum der Struktur **(b)**, also die „side on“-Anordnung eine Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Die anderen berechneten Strukturen zeigen ein deutlich abweichendes Spektrum. Die geringere Breite der simulierten Banden im Vergleich zum experimentell bestimmten Signal ist auf die Begrenzung auf $J = 18$ durch das Programm zurückzuführen. Möglicherweise ist auch die Rotationstemperatur im gemessenen Spektrum etwas größer als bei der Simulation angenommen. Durch die kleinen Rotationskonstanten des Clusters (siehe Tabelle 13.1) und das vergleichsweise geringe Auflösungsvermögen des Lasers war es nicht möglich, die berechneten Rotationskonstanten an das experimentell bestimmte Spektrum anzupassen und so die Simulation zu verbessern. Es konnten daher keine zusätzlichen Informationen über die Clusterstruktur aus der Simulation gewonnen werden. Mit den Simulationen kann jedoch die angestrebte Zuordnung der berechneten Strukturen zu den experimentellen Ergebnissen erreicht werden: die Strukturen **(a)** und **(c)** sind als Clusterstrukturen für den Übergang bei 36511 cm^{-1} auszuschließen.

Nach der Bestimmung der Clusterstruktur können nun die gemessenen Signale im REMPI-Spektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren zugeordnet werden. Die Tabelle 13.2 zeigt die Zuordnung der Signale nach den Berechnungen von G. Cardini [143].

Tabelle 13.2: Zuordnung der intermolekularen Schwingungen des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren

Meßwert in cm^{-1}	Berechneter Wert in cm^{-1} ^a	Zuordnung
23	22	$\delta_{\text{out of plane, as}}$
37	31	$\delta_{\text{out of plane, sym}}$
49	46	$\delta_{\text{in plane, as}}$
60	59	$\delta_{\text{in plane, as}}$
72	-	?
83	83	$\delta_{\text{in plane, sym}}$

^a [143]

Zum besseren Verständnis zeigt die Abbildung 13.5 die intermolekularen Schwingungen. Die Übereinstimmung der gemessenen Signale mit den berechneten Moden ist bis auf das Signal bei 72 cm^{-1} gut. Die Zuordnung dieses Signals ist vorläufig unklar (man vergleiche auch die Diskussion im Abschnitt 13.3).

13.2 Der ionische Zustand des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren

Die Abbildung 13.6 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum nach Ionisation des resonant angeregten schwingungslosen Zwischenzustandes (S_1). Das

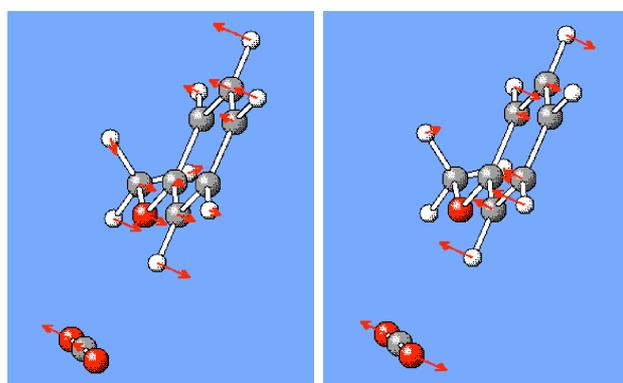
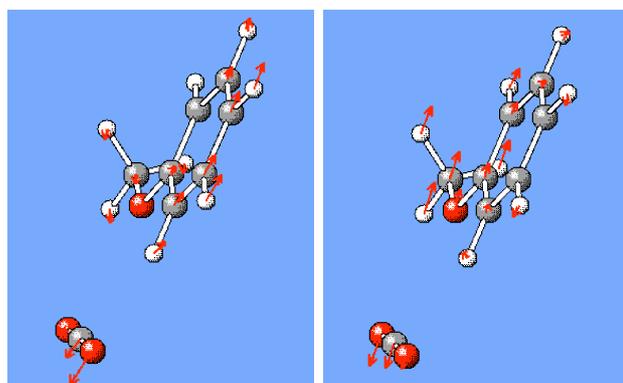
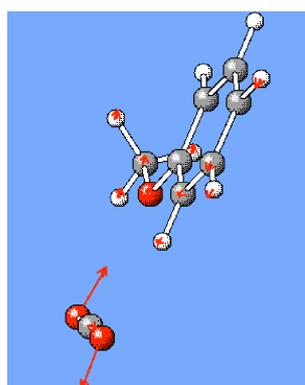
(a) 22 cm^{-1} (b) 31 cm^{-1} (c) 46 cm^{-1} (d) 59 cm^{-1} (e) 83 cm^{-1}

Abbildung 13.5: Darstellung der berechneten intermolekularen Schwingungsmoden des Anisol-Kohlendioxid-Dimers.

Photoelektronenspektrum ist klar strukturiert. Die Form der Banden ist mit den Spektren des Anisol-Argon-Dimeren und des isolierten Anisols zu vergleichen. Die Bandenform unterscheidet sich deutlich von der des Spektrums des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Das Signal **1** in der Abbildung 13.6 wird dem Schwingungsgrundzustand des Ions zugeordnet. Das entsprechende Ionisierungspotential beträgt $IP = (8.271 \pm 0.005 \text{ eV})$. Im Spektrum sind weitere 18 Signale ionischer Schwingungsmoden zu identifizieren, die in der Tabelle 13.3 zugeordnet und mit dem isolierten Anisolkation verglichen werden. Die Zuordnung erfolgt durch den Vergleich der Bandenlage und -intensität in den Photoelektronenspektren des Clusters und des isolierten Anisols.

Tabelle 13.3: Zuordnung der Schwingungen des Anisol-Kohlendioxid-Dimerkations und Vergleich mit den Schwingungsenergien des isolierten Anisols

Signal ^a	(Anisol:CO ₂) ⁺ in cm ⁻¹	Anisol ⁺ in cm ⁻¹	Differenz in cm ⁻¹	Zuordnung
2	499 ± 40	543	-44	6a ⁺
3	710 ± 40	788	-78	12 ⁺
4	950 ± 40	1000	-50	1 ⁺ od. (O-CH ₃)-ν ⁺
5	1163 ± 40	1219	-56	7a ⁺ od. 9a ⁺
6	1647 ± 40	1674	-27	8a ⁺
7	2155 ± 40			
8	2368 ± 40			
9	2428 ± 40			
10	2633 ± 40	2696	-63	(CH ₃)-ν ⁺
11	2834 ± 40	2923	-89	(CH ₃)-ν ⁺
12	3018 ± 40	3069	-51	20a ⁺ od. 20b ⁺
13	3084 ± 40			
14	3169 ± 40			
15	3299 ± 40			8a ⁺²
16	3385 ± 40			
17	3464 ± 40			
18	3687 ± 40			
19	3791 ± 40			

^a Entspricht der Nummerierung in der Abbildung 13.6.

13.3 Diskussion der Untersuchungen der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

Die Verschiebungen der Energien der $S_1 \leftarrow S_0 0_0^0$ -Übergänge der Anisol-Kohlendioxid-Dimeren und Trimeren zeigen, daß das Dimer im S_1 -Zustand gegenüber dem Grundzustand destabilisiert ist, da eine Blau-Verschiebung im REMPI-Spektrum beobachtet wird. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen an Anisol-Clustern. In diesen Clustern ist der elektronisch angeregte Zustand immer durch die Zunahme des Dipolmoments des Anisols im S_1 -Zustand gegenüber dem Grundzustand stabilisiert. Es ist bekannt, daß bei unpolaren, nicht sphärischen Solvensmolekülen ein lokales Dipolmoment der theoretisch zu erwartenden Rot-

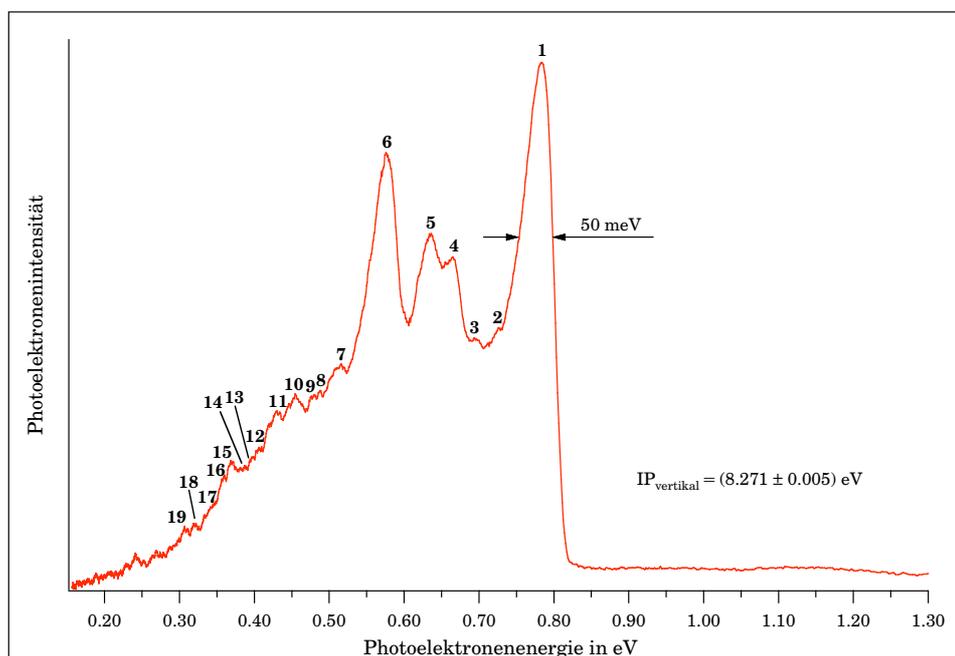


Abbildung 13.6: R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren. Die nummerierten Signale werden in der Tabelle 13.3 zugeordnet. Die Auflösung beträgt 50 meV. Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0,08 % Anisol und 5 % Kohlendioxid in Helium mit 0,4 bar Staudruck durch eine 50 μm Düse. Mittelung über 20000 Laserpulse. 1C-R2P-Ionisierung bei 36511 cm^{-1} .

Verschiebung der Übergangsenergie entgegen wirken kann. Die Größenordnung der Destabilisierung spricht jedoch gegen diese Argumentation. Demgegenüber ist die Energie des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs des Trimeren im Vergleich zum isolierten Anisol „Rot“-verschoben. Das bedeutet, daß im Cluster keine zwei äquivalenten Positionen für die beiden Kohlendioxidmoleküle besetzt werden. Daraus folgt, daß das Dimer eine Struktur besitzt, in der das Kohlendioxidmolekül eine singuläre Position besetzt. Ein zweites Kohlendioxidmolekül muß dann auf einer nichtäquivalenten Position angelagert werden.

Die berechnete Struktur für das Anisol-Kohlendioxid-Dimere, die nach der Simulation der Rotationskontur des elektronischen Übergangs als die wahrscheinlichste Struktur bestimmt wurde, zeigt in der Tat auch eine andere Anordnung des Solvensmoleküls, als alle bisher in dieser Arbeit untersuchten neutralen Cluster. Das Kohlendioxidmolekül ist seitlich am Aromaten gebunden. Anhand der Geometrie des Aggregates kann eine schwache Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Anisilmolekül (Donor) und dem

Kohlendioxidmolekül (Akzeptor) vermutet werden. Auch die Verschiebung der Übergangsenergie im Vergleich zum isolierten Anisol stützt die Zuordnung zu dieser Struktur, da eine Destabilisierung eines Aggregates im elektronisch angeregten Zustand zu erwarten ist, wenn das angeregten Molekül als Donor für eine Wasserstoff-Brückenbindung fungiert [139]. Das Anisol-Kohlendioxid-Dimer liegt daher in der Struktur **(b)** vor, die auch als die energetisch günstigste Struktur berechnet wurde. Für diese Anordnung ist kein weiterer äquivalenter Bindungsplatz für ein zweites Kohlendioxidmolekül denkbar. Dies steht in Übereinstimmung mit der beobachteten Rot-Verschiebung der Übergangsenergie des Trimeren.

Die berechneten Frequenzen der intermolekularen Schwingungsmoden stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Eine Ausnahme ist das um 72 cm^{-1} gegen den 0_0^0 -Übergang des Dimeren verschobene Signal. Die Berechnung der Schwingungsmoden ergibt in diesem Bereich keine Signale. Durch seine vergleichsweise große Intensität kann dieses Signal möglicherweise als Übergang eines zweiten Isomers interpretiert werden. Die berechnete „on top“-Struktur liegt nach G. Cardini energetisch 96 cm^{-1} höher als die „side-on“-Struktur. Es ist möglich, daß das Signal bei 72 cm^{-1} dem elektronischen 0_0^0 -Übergang des Isomer des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren in der „on top“-Struktur entspricht. Ein Nachweis durch ein verändertes Ionisierungspotential konnte jedoch aufgrund der geringe Intensität des Signals bisher nicht geführt werden. Es wäre auch möglich, ein Isomer durch seine Rotationskontur zu identifizieren. Für die berechnete „on top“-Struktur sollte diese einem *b*-Typ entsprechen. Eine genaue experimentelle Untersuchung dieses Signals war aber bisher noch nicht möglich.

Das R2PI-Photoelektronenspektrum zeigt einen steilen Anstieg der Bande und eine klare Schwingungsstruktur. Die Bandenform entspricht den Spektren des isolierten Anisols und des Anisol-Argon-Dimeren. Im Gegensatz zu dem im letzten Kapitel besprochenen Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren deutet dies auf eine geringe Geometrieänderung bei der Ionisierung hin. Offenbar zeigen die Photoelektronenspektren immer dann eine klare Struktur, wenn sich die Geometrie des Clusters bei der Ionisierung nicht wesentlich verändert: Der Anisol-Argon-Cluster hat aufgrund der geringen Störung durch das Edelgasatom sowohl im Grundzustand, wie im Ion eine „on-top“-Struktur und sein Photoelektronenspektrum ist gegenüber dem des isolierten Anisols praktisch unverändert. Der Anisol-Kohlendioxid-Cluster zeigt ein ähnlich strukturiertes Spektrum und seine ionische Struktur entspricht daher vermutlich auch weitgehend der Struktur des neutralen Clusters. Nur beim Anisol-Ammoniak-System unterscheiden sich die Strukturen des neutralen und des ionischen Dimeren, was sich im Photoelektronenspektrum in einer nahezu strukturlosen Bande äußert.

Die Ionisierungsenergie des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren ist um -0.039 eV (-315 cm^{-1}) gegenüber dem isolierten Anisol abgesenkt. Im Vergleich mit

dem zweiten untersuchten Molekülcluster, dem Anisol-Ammoniak-Dimeren (-1452 cm^{-1} Verschiebung) ist dies eine sehr geringe Verschiebung. Sie liegt eher in der Größenordnung der Verschiebung des Anisol-Atom-Clusters, dem Anisol-Argon-Dimeren (-150 cm^{-1}). Als Ursache ist auch hier die intermolekulare Wechselwirkung im Ion zu betrachten. Im Anisol-Ammoniak-Clusterkation ist die Monopol-Dipol-Wechselwirkung die dominierende bindende Wechselwirkung. Im Anisol-Argon-Clusterkation ohne Dipolmoment des Solvensatoms ist nur die schwächere Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung möglich, im Anisol-Kohlendioxid-Clusterkation ist dazu noch die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung denkbar, was sich in der geringeren Veränderung der Ionisierungspotentiale ausdrückt. Die Größe der Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung wird maßgeblich durch die Polarisierbarkeit des Solvensmoleküls bestimmt. Die Polarisierbarkeit des Kohlendioxidmoleküls beträgt etwa $5/3$ der Polarisierbarkeit des Argons, die Verschiebung der Ionisierungsenergie ist jedoch doppelt so groß. Die größere Verschiebung für das Anisol-Kohlendioxid-Dimere wird vermutlich durch die zusätzliche Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung und die Beteiligung von Wasserstoff-Brückenbindungen im Ion verursacht. Durch die Ionisierung des Donormoleküls wird die bindende Wechselwirkung in diesen Bindungen verstärkt.

Die Veränderung der intramolekularen Schwingungsenergien im Vergleich zum reinen Anisolkation ist gering, sie beträgt zwischen -27 cm^{-1} und -89 cm^{-1} . Die geringe Veränderung der Schwingungsfrequenzen bei der Aggregation im Anisol-Kohlendioxid-Dimeren entsteht durch den geringen Einfluß des Kohlendioxidmoleküls auf die elektronischen Struktur des Anisolemoleküls im Cluster. Das Kohlendioxidmolekül kann aufgrund seiner Position im Cluster praktisch nicht mit den π -Elektronen des Aromaten wechselwirken. Diese Elektronen besetzen jedoch das Grenzorbital, welches ionisiert wird. Dieses erklärt den geringen Einfluß des Solvensmoleküls auf das Grenzorbital des Chromophors.

Bezeichnenderweise ist bei Beteiligung der Wasserstoffatome der Methoxy-Gruppe an den Schwingungen die Veränderung der Schwingungsenergien gegenüber dem reinen Anisolkation am größten. Ist der Substituent nicht an der Schwingung beteiligt ($8a^+$ -Schwingung) sind die Veränderungen klein. Dieses kann als Indiz für die Wasserstoff-Brückenbindungen im Ion mit dem Anisolemolekül als Donor gewertet werden. Die Unterschiede liegen jedoch im Bereich der Fehlergrenzen, so daß sich eine weitergehende Interpretation verbietet.

