

Über die Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten in länglichen Molekülen aus Messungen des IR-Dichroismus, 1. Mitt.:

Grundlegende theoretische Behandlung

Von

Günther Bauer

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1971)

*Determination of the Direction of Transition Moments on
Oblong Molecules by Measurement of Infrared Dichroism, I*

A general relation between dichroic ratio, degree of orientation and the angle between direction of transition moment and longitudinal axis of the molecule is derived. By this relation it will be possible in principle to determine exactly the direction of transition moments even when the molecules of the sample are only partially oriented.

Es wird eine allgemeine Beziehung zwischen dem dichroitischen Verhältnis, dem Ausmaß der Orientierung und dem Winkel zwischen der Richtung des Übergangsmomentes und der Molekül-Längsachse abgeleitet. Mit dieser Beziehung ist es prinzipiell möglich, auch bei nicht vollständiger Orientierung der Moleküle eine genaue Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten vorzunehmen.

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Vorrichtungen zur Erzeugung linear polarisierter IR-Strahlung wesentlich zu verbessern. Heute sind Polarisatoren erhältlich (auf Silberchlorid oder Polyäthylen aufgedampfte Goldgitter), die praktisch vollständig polarisierte Strahlung liefern. Dieser Umstand, sowie die laufende Verbesserung der IR-Spektrographen selbst, läßt es sinnvoll erscheinen, möglichst universell anwendbare Methoden zur genauen Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten zu suchen.

Die Messungen des IR-Dichroismus lassen sich leicht quantitativ auswerten, wenn sie an Proben vorgenommen wurden, in denen die Moleküle praktisch vollständig orientiert sind (z. B. an Einkristallen).

In der Praxis liegen jedoch häufig feinkristalline Proben vor, in denen die regellos liegenden Moleküle durch geeignete Methoden orientiert werden müssen, wobei meistens keine vollständige Orientierung erzielbar ist. Folgende Methoden zur Orientierung wurden bereits angewandt:

Ausrichtung der Moleküle in Lösung durch elektrische oder magnetische Felder¹.

Ausrichtung in laminaren Strömungen².

Ausrichtung durch Einbetten in Kunststoffolien und Dehnen der Folien³.

Bei allen diesen Methoden wird eine „einachsige“ Orientierung erreicht: die Molekül-Längsachsen sind zueinander (mehr oder weniger) parallel ausgerichtet, jedes Molekül ist aber um seine Längsachse frei drehbar. Diese einachsige Orientierung liegt den folgenden mathematischen Überlegungen zugrunde.

Es läßt sich zeigen, daß auch bei nicht vollständiger Orientierung eine genaue Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten möglich ist, wenn die Verteilung der Molekül-Längsachsen um die Orientierungsrichtung als mathematische Funktion angegeben werden kann. Um zu solchen Verteilungsfunktionen zu gelangen, ist es notwendig, den Orientierungsvorgang bei der zur Orientierung speziell angewandten Methode modellmäßig zu erfassen.

Als Maß für den Dichroismus wird allgemein das dichroitische Verhältnis A verwendet; seine Definition lautet:

$$A = \frac{\epsilon_{\pi}}{\epsilon_{\sigma}}. \quad (1)$$

ϵ_{π} , ϵ_{σ} = Extinktionskoeffizienten für die untersuchte Bande; der elektrische Vektor der einfallenden polarisierten Strahlung liegt einmal parallel zur Orientierungsrichtung (π) und einmal senkrecht zu ihr (σ).

2. Vollständige Orientierung

Zwischen dem dichroitischen Verhältnis A und dem Winkel zwischen dem Übergangsmoment der betrachteten Schwingung und der Richtung der Molekül-Längsachsen besteht, wie aus der Literatur hinlänglich bekannt ist, der einfache Zusammenhang:

$$A = 2 \cot^2 \Theta. \quad (2)$$

Es soll kurz auf die Ableitung von Gl. (2) eingegangen werden, weil anschließend der kompliziertere Fall nicht vollständiger Orientierung in analoger Weise behandelt wird.

¹ M. G. Spach, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **249**, 667 (1959).

² G. R. Bird, M. Parrish und E. R. Blout, Rev. Sci. Inst. **29**, 305 (1958).

³ H. Jacobi, A. Novak und H. Kuhn, Z. Elektrochem. **66**, 863 (1962).

Alle Molekül-Längsachsen liegen in der Orientierungsrichtung z (Abb. 1). Die polarisierte Strahlung fällt parallel zur x -Achse ein. Liegt ihr elektrischer Vektor parallel zu den Molekül-Längsachsen (π), so ergibt sich für die von jedem Molekül absorbierte Energie E_π , die proportional dem Quadrat des skalaren Produktes von Übergangsmoment V und dem elektrischen Vektor ist:

$$E_\pi = k_0 V^2 \cos^2 \Theta, \quad (3)$$

k_0 = Proportionalitätsfaktor.

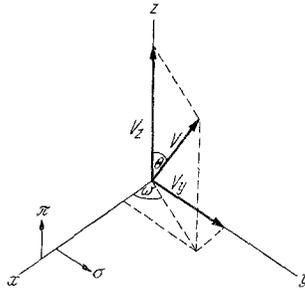


Abb. 1. Lage eines Übergangsmomentes V in bezug auf die Molekül-Längsachse, die in der Orientierungsrichtung z liegt

Liegt der elektrische Vektor senkrecht zu den Molekül-Längsachsen (σ), so findet man:

$$E_\sigma = k_0 V^2 \sin^2 \Theta \sin^2 \omega. \quad (4)$$

Da für den Azimutwinkel ω alle Werte zwischen 0 und 2π zufolge der einachsigen Orientierung gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, erhält man als Mittelwert der absorbierten Energie:

$$\overline{E_\sigma} = \frac{1}{2} k_0 V^2 \sin^2 \Theta *. \quad (5)$$

Das Verhältnis der absorbierten Energien ist gleich dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten:

$$\frac{E_\pi}{E_\sigma} = \frac{\varepsilon_\pi}{\varepsilon_\sigma} \quad (6)$$

und es ergibt sich Gl. (2).

* Mit dem Mittelwert $\overline{\sin^2 \omega} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \omega \, d\omega = \frac{1}{2}$.

3. Nicht vollständige Orientierung

Bei einem aus der Menge beliebig herausgegriffenen Molekül fällt die Orientierungsrichtung z in der Regel nicht mit der Molekül-Längsachse z' zusammen (siehe Abb. 2).

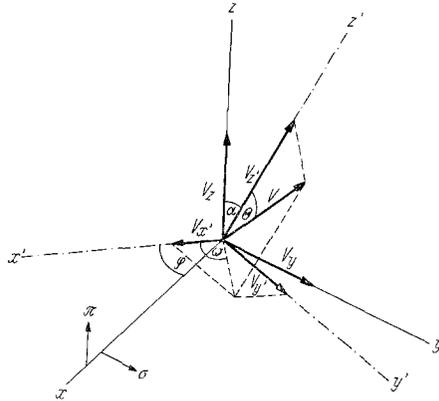


Abb. 2. Lage eines Übergangsmomentes V in bezug auf die Molekül-Längsachse z' , die mit der Orientierungsrichtung z den Winkel α einschließt

Legt man das betrachtete Molekül in ein Koordinatensystem x', y', z' , so findet man für die Komponenten des Übergangsmomentes in den Richtungen dieser drei Koordinatenachsen:

$$V_{x'} = V \sin \Theta \cos \omega, \quad (7)$$

$$V_{y'} = V \sin \Theta \sin \omega, \quad (8)$$

$$V_{z'} = V \cos \Theta. \quad (9)$$

Durch Koordinatentransformation (Drehung des Koordinatensystems x', y', z' um die Winkel φ und α in das System x, y, z) ergibt sich weiter:

$$V_y = V_{z'} \sin \alpha \cos \varphi + V_{y'} \cos \alpha \cos \varphi - V_{x'} \sin \varphi, \quad (10)$$

$$V_z = V_{z'} \cos \alpha - V_{y'} \sin \alpha. \quad (11)$$

Die Molekül-Längsachsen sind nach dem Orientierungsvorgang in ganz bestimmter Weise um die Orientierungsrichtung verteilt. Zur Beschreibung der Verteilung der α -Werte wird eine Funktion $p(\alpha)$ verwendet, die so definiert ist, daß

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} p(\alpha) d\alpha$$

die Wahrscheinlichkeit für einen Wert von α zwischen α_1 und α_2 bedeutet.

Es gilt dann:

$$\int_0^{\pi} p(\alpha) d\alpha = 1. \quad (12)$$

Die Funktion $p(\alpha)$ kann als Produkt einer Verteilungsfunktion $h(\alpha)$ und $\sin \alpha$ dargestellt werden:

$$p(\alpha) = h(\alpha) \sin \alpha. \quad (13)$$

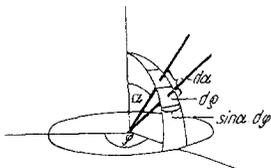


Abb. 3

Der Vorteil der Einführung von $h(\alpha)$ gemäß Gl. (13) wird durch folgende Überlegung klar:

Die Lage einer Molekül-Längsachse im Koordinatensystem ist durch einen Höhenwinkel α und einen Azimutwinkel φ bestimmt. Wenn man voraussetzt, daß alle Werte des Winkels φ gleich wahrscheinlich sind, so ergibt sich, daß bei gleichmäßiger Verteilung der Molekül-Längsachsen im Raum (vollkommene Unordnung) die Häufigkeit von α proportional $\sin \alpha$ ist.

Man denke sich die Molekül-Längsachsen, ausgehend vom Mittelpunkt einer Einheitskugel, die Kugeloberfläche durchstoßend. Die Anzahl der Durchstoßpunkte pro Flächeneinheit ist auf der ganzen Kugeloberfläche konstant; sie sei $\frac{1}{d\varphi}$, wobei $d\varphi$ ein differentielles Stück der Kugeloberfläche bedeutet. Es gilt ganz allgemein die Beziehung:

$$d\varphi = \sin \alpha d\alpha d\varphi$$

(siehe Abb. 3). Da $d\varphi$ unabhängig von φ sein soll, ergibt sich, daß der Unterschied $d\alpha$ der Höhenwinkel zwischen zwei übereinanderliegenden

Achsen prop. $\frac{1}{\sin \alpha}$ ist. Die Häufigkeit von α ist dann prop. $\sin \alpha$.

$p(\alpha)$ ist demnach trotz der gleichmäßigen Verteilung eine Funktion von α . Die Verteilungsfunktion $h(\alpha)$ dagegen wird konstant. Ihr Wert beträgt $\frac{1}{2}$.

Ist der elektrische Vektor der polarisierten Strahlung parallel zur Orientierungsrichtung (π), so beträgt die von dem betrachteten Molekül absorbierte Energie in Analogie zu Gl. (3):

$$E_{\pi} = k_0 V^2 (\cos \Theta \cos \alpha + \sin \Theta \sin \omega \sin \alpha)^2. \quad (14)$$

Berücksichtigt man alle möglichen Molekül-Lagen, so ergibt sich als Mittelwert der absorbierten Energie*:

$$\overline{E_{\pi}} = k_0 V^2 (\cos^2 \Theta \overline{\cos^2 \alpha} + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha}). \quad (15)$$

Die Mittelwerte $\overline{\sin^2 \alpha}$ und $\overline{\cos^2 \alpha}$ können naturgemäß erst bei Kenntnis der Verteilungsfunktion $h(\alpha)$ gebildet werden; es gilt:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \int_0^{\pi} p(\alpha) \sin^2 \alpha \, d\alpha = \int_0^{\pi} h(\alpha) \sin^3 \alpha \, d\alpha \quad (16)$$

und

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^{\pi} p(\alpha) \cos^2 \alpha \, d\alpha = \int_0^{\pi} h(\alpha) \sin \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha. \quad (17)$$

Fällt die polarisierte Strahlung so ein, daß ihr elektrischer Vektor senkrecht zur Orientierungsrichtung ist (σ), so findet man für die absorbierte Energie:

$$E_{\sigma} = k_0 V^2 (\cos \Theta \sin \alpha \cos \varphi + \sin \Theta \sin \omega \cos \alpha \cos \varphi - \sin \Theta \cos \omega \sin \varphi)^2 \quad (18)$$

und für ihren Mittelwert**:

$$\overline{E_{\sigma}} = k_0 V^2 \left[\frac{1}{2} \cos^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha} + \frac{1}{4} \sin^2 \Theta (\overline{\cos^2 \alpha} + 1) \right]. \quad (19)$$

Für das dichroitische Verhältnis A ergibt sich damit der Ausdruck:

$$A = \frac{\cos^2 \Theta \overline{\cos^2 \alpha} + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha}}{\frac{1}{2} \cos^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha} + \frac{1}{4} \sin^2 \Theta (\overline{\cos^2 \alpha} + 1)}. \quad (20)$$

Eine gleichwertige Beziehung wird von *Fraser*⁴ angegeben.

$\overline{\sin^2 \alpha}$ bzw. $\overline{\cos^2 \alpha}$ kennzeichnen das Ausmaß der Orientierung. Bei vollständiger Orientierung gilt:

* Mit den Mittelwerten: $\overline{\sin^2 \omega} = \frac{1}{2}$, $\overline{\sin \omega} = 0$.

** Mit den Mittelwerten: $\overline{\sin^2 \omega} = \frac{1}{2}$, $\overline{\sin \omega} = 0$ und $\overline{\sin^2 \varphi} = \overline{\cos^2 \varphi} = \overline{\cos^2 \omega} = \frac{1}{2}$; $\overline{\cos \omega} = \overline{\sin \varphi \cos \varphi} = \overline{\sin \omega \cos \omega} = 0$.

⁴ R. D. B. Fraser, J. chem. Physics **28**, 1113 (1958).

$$\overline{\sin^2 \alpha} = 0, \quad \overline{\cos^2 \alpha} = 1. \quad (21)$$

Gl. (20) geht dann in Gl. (2) über.

Ist gar keine Orientierung vorhanden, so ergibt sich:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin^3 \alpha \, d\alpha = \frac{2}{3}, \quad (22)$$

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha = \frac{1}{3}; \quad (23)$$

in diesem Fall erhält man: $A = 1$.

Die praktische Anwendbarkeit von Gl. (20) zur Bestimmung des Winkels Θ aus Messungen des dichroitischen Verhältnisses hängt davon ab, ob es gelingt, Beziehungen zwischen der Verteilungsfunktion $h(\alpha)$ und den Größen zu finden, die den Orientierungsvorgang beschreiben.