

Veränderungen charakteristischer Valenz-Frequenzen zweiatomiger organischer Gruppen beim Übergang vom Dampf in die flüssige Phase

R. ULBRICH

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 1323—1333 [1968]; eingegangen am 21. März 1968)

Mathematical treatment of characteristic stretching frequency shifts of diatomic groups in the case of transition from vapour to the fluid phase. The shift is a sum of a dispersion forces term and a dipole orientation term. The derived formula is in qualitative agreement with experimental data found by other authors.

I. Beim Übergang einer Molekel aus dem isolierten Zustande der Dampf-Phase in ein flüssiges Medium verändern sich einerseits die Intensitäten der Banden im Schwingungs-Spektrum^{1, 1a}, andererseits werden die Linien in ihrer Lage verschoben. Soweit die Beobachtungen reichen, sinken die Valenzfrequenzen aller Gruppen von dem im Dampfzustande geltenden Wert ν_D durch Einwirkung eines dipolfreien Mediums (dieses Medium kann die eigene flüssige Phase oder ein Lösungsmittel sein) um einen gewissen Betrag $\Delta\nu$.

Die Berechnung der Differenzwerte $\Delta\nu$ ist in den letzten 30 Jahren der Gegenstand mehrerer theoretischer Ansätze gewesen, ohne daß bisher eine auch nur qualitativ befriedigende, die Allgemeinheit der Fälle umfassende Deutung gelungen wäre. Die frühesten Überlegungen nehmen das Modell eines schwingenden Dipols in einem sphärischen Hohlraum an, welcher von einem kontinuierlichen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ umgeben ist^{2, 3}. Aber einen Zusammenhang zwischen molekularen Daten des Gelösten sowie des Lösungsmittels und der Frequenz-Änderung konnten auch verfeinerte, von einem Kontinuumsmodell ausgehende Theorien⁴⁻⁶ nicht direkt aufzeigen. Mehr Aufschlüsse erhält man von Überlegungen, welche auf die Potentiale der zwischenmolekularen Wechselwirkung zurückgreifen.

Wir folgen zunächst dem Grundansatz von BENSON und DRICKAMER⁷ und versuchen dann, die daraus sich ergebenden Schlüsse weiterzuführen und zu ver-

schärfen. Der hier verwendete Ansatz kann zwar auch nur als eine modellmäßige Näherung gelten und bringt zunächst nur qualitative Informationen, er liefert aber Hinweise darauf, welche molekulare Daten für die Änderung der Schwingungsfrequenz von Bedeutung sind. Der Einfachheit wegen sei die Valenzschwingung einer zweiatomigen Molekel A betrachtet, welche nur über diesen einen inneren Freiheitsgrad verfügt. Der Schwingungszustand der ungestörten Molekel A (Dampf-Phase) wird durch das Potential

$$V_1 = \frac{k_{A0}}{2} r^2 - \frac{k_{A1}}{2} r^3 + \dots \quad (1)$$

bestimmt. Die Änderung des Atom-Abstandes, bezogen auf die Gleichgewichtslage sei r . Befindet sich aber die Molekel A, umgeben von Molekeln B eines Lösungsmittels, in flüssiger Phase, so tritt zu V_1 noch ein Stör-Potential E_{AB} der zwischenmolekularen Wechselwirkung hinzu, und der Schwingungszustand ist dann dem Potential

$$V = V_1 + E_{AB} \quad (2)$$

untergeordnet. Die Frequenz ν_F der Schwingung sei hoch im Vergleich mit der Frequenz der Rotation und mit der Frequenz der Stöße in der Brownschen Bewegung.

Während bei der ungestörten Molekel A die Gleichgewichtslage $r = r_{GD}$ durch die Bedingung

$$[\partial V_1 / \partial r]_{r_{GD}} = 0 \quad (3a)$$

¹ P. MIRONE, Spectrochim. Acta 22, 1897 [1966].

^{1a} Neue Versuche: J. JACOB u. J. P. BENAICH, J. Chim. Phys. 64, 1282 [1967].

² W. WEST u. R. T. EDWARDS, J. Chem. Phys. 5, 14 [1937] schreiben die erste theoretische Behandlung des Problems J. G. KIRKWOOD zu.

³ P. BAUER u. M. MAGAT, J. Phys. Radium 9, 329 [1938].

⁴ A. D. E. PULLIN, Spectrochimica Acta 13, 125—133 [1958].

⁵ A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. London A 255, 32 [1960].

⁶ A. D. E. PULLIN, Proc. Roy. Soc. London A 255, 39 [1960].

⁷ A. M. BENSON u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 27, 1164 [1957].



gegeben gewesen ist, und folglich, übereinstimmend mit der Definition (1), für den Bereich der kleinen Deviationen $r_{GD}=0$ gilt, besteht jetzt im Falle der durch zwischenmolekulare Wechselwirkung gestörten Molekel für den Gleichgewichtswert r_{GF} der Bewegungskordinate die Bedingung

$$\left[\frac{\partial V}{\partial r} \right]_{r_{GF}} = \left[\frac{\partial V_1}{\partial r} \right]_{r_{GF}} + \left[\frac{\partial E_{AB}}{\partial r} \right]_{r_{GF}} = 0; \quad (3b)$$

und daraus im Hinblick auf (1), wenn man wegen des kleinen Absolutbetrages von r_{GF} den Wert $(r_{GF})^2$ vernachlässigt:

$$\left[r k_{A0} + \frac{\partial E_{AB}}{\partial r} \right]_{r_{GF}} = 0. \quad (3'b)$$

Die Koeffizienten der harmonischen Glieder in der Reihen-Entwicklung der Potentiale V_1 und V sind gegeben durch

$$K_D \equiv \left[\frac{\partial^2 V_1}{\partial r^2} \right]_{r_{GD}} = k_{A0}, \quad (4a)$$

$$K_F \equiv \left[k_{A0} + \frac{3 k_{A1}}{k_{A0}} \cdot \frac{\partial E_{AB}}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_{AB}}{\partial r^2} \right]_{r_{GF}}. \quad (4b)$$

Der letzte Zusammenhang folgt direkt aus (2) und (1) unter Berücksichtigung von (3'b). Für die Schwingungsfrequenz ν_D der ungestörten Molekel im Dampf und für diejenige der Molekel in flüssiger Phase ν_F gilt im Sinne bekannter Definitionen die Beziehung

$$\nu_F^2 - \nu_D^2 = \frac{1}{4 \pi^2 M} (K_F - K_D) \quad (5)$$

oder

$$\Delta \nu = \nu_F - \nu_D \approx \frac{1}{8 \pi^2 \nu M} (K_F - K_D),$$

wobei M die reduzierte Masse des Oszillators bedeutet, und wegen (4a) und (4b)

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{8 \pi^2 \nu M} \left[\frac{3 k_{A1}}{k_{A0}} \cdot \frac{\partial E_{AB}}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_{AB}}{\partial r^2} \right]_{r_{GF}}. \quad (6)$$

Vernachlässigt man die durch die zweite Ableitung gegebenen Effekte, so bleibt endgültig

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{8 \pi^2 \nu M} \cdot \frac{3 k_{A1}}{k_{A0}} \left[\frac{\partial E_{AB}}{\partial r} \right]_{r_{GF}}. \quad (7)$$

Diese Beziehung war zwar für eine zweiatomige Molekel abgeleitet worden, aber der damit gegebene Formalismus gilt mit guter Näherung auch für den Fall der charakteristischen Valenz-Schwingung einer

(X-H)-Gruppe in einer größeren Molekel, wenn man

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_H}$$

setzt, und für die symmetrische Valenz-Schwingung einer dreiatomigen Molekel.

II. Das Potential der zwischenmolekularen Wechselwirkung E_{AB} läßt sich in die den vier Grundeffekten entsprechenden Anteile zerlegen, nämlich in den Anteil der Dispersionskräfte E_{AB}^{disp} , den des Orientierungseffektes E_{AB}^{or} , den des Induktionseffektes E_{AB}^{ind} und den der Abstoßung E_{AB}^{rep} .

Der Effekt der Abstoßung E_{AB}^{rep} kann bei den hier betrachteten Molekel-Abständen wegen seines mit mindestens r^{-12} erfolgenden Abfalls, was auch die Diskussion verwandter Probleme gezeigt hat, kaum eine Bedeutung haben, und sei vernachlässigt. Das durch den Induktions-Effekt entstehende Anziehungspotential zwischen den ladungsfreien Molekeln A und B ist, wenn man nur deren Dipolmomente μ_A , μ_B und Polarisierbarkeiten α_A , α_B , nicht aber die Quadrupolmomente berücksichtigt, unter den geometrischen Voraussetzungen der Abb. 1:

$$E_{AB}^{\text{ind}} = - \frac{1}{|\mathbf{r}|^3_{AB}} (4 \mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A (3 \cos^2 \Theta + 1)).$$

Weil aber im Falle von ladungsfreien Molekeln sein numerischer Wert im Vergleich mit demjenigen der beiden anderen Wechselwirkungspotentiale sehr gering ist, sei es nicht weiter berücksichtigt. Es ist also in der Grundformel (7) nur mit dem Potential der Dispersionskräfte E_{AB}^{disp} und dem des Orientierungseffektes E_{AB}^{or} zu rechnen, demnach ist

$$E_{AB} = E_{AB}^{\text{disp}} + E_{AB}^{\text{or}}.$$

Für das Potential der Dispersionskräfte E_{AB}^{disp} zwischen zwei Molekeln A und B wählen wir den von KIRKWOOD⁸ angegebenen Ausdruck, welcher den Vorzug hat⁹, daß er mit experimentell leichter zugänglichen Größen operiert und sich bei der numerischen Beschreibung anderer zwischenmolekularer Effekte an organischen Substanzen gut bewährt hat:

$$E_{AB}^{\text{disp}} = \frac{6 m c^2}{R_{AB}^6} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A / \chi_A + \alpha_B / \chi_B}; \quad (8)$$

(R_{AB} = Abstand der Molekel-Zentren, m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, α_A , α_B = Polarisierbarkeiten, χ_A , χ_B = diamagnetische Molsuszeptibilitäten).

⁸ J. G. KIRKWOOD, Phys. Z. 33, 57 [1932].

⁹ L. SALEM, Mol. Phys. 3, 441 [1960].

Die diamagnetischen Anteile χ_{dA} und χ_{dB} der von der Temperatur unabhängigen molaren Suszeptibilitäten sind nach KIRKWOOD⁸ durch die Näherungsformel

$$\chi_d = - \frac{n e^2 V_{a_0}}{4 m c^2} \cdot \sqrt{z \alpha} \quad (9)$$

(a_0 = Bohrscher Radius, e = Ladung des Elektrons, n = Anzahl der Molekeln (Atome) pro Gramm) mit den Polarisierbarkeiten verbunden. Obwohl diese Formel voraussetzungsgemäß nur für sphärische, z Elektronen enthaltende Systeme (Atome) gelten sollte, hat schon KIRKWOOD in seiner Originalarbeit bemerkt, daß man auch für die Wasserstoffmolekel rechnerisch unter Verwendung von (9) zu einer sehr guten Näherung an den Experimentalwert gelangt. Später hat DORFMAN¹⁰ in umfangreichen Untersuchungen gezeigt, daß die Formel (9) für zahlreiche Klassen von Molekeln recht gut zutrifft. Ähnlich konnte gezeigt werden, daß die ursprünglich ebenfalls für sphärische Elektronen-Systeme gedachte Formel (8) für das Potential der Dispersionskräfte, welche ebenso wie (9) von KIRKWOOD nach dem Variationsverfahren in derselben Abhandlung⁸ abgeleitet worden ist, bei der Berechnung der Gitter-Energien von n-Alkanen¹¹, bei der Berechnung von Mischungs-Enthalpien binärer Gemische organischer Flüssigkeiten¹², insbesondere aber bei der halbempirischen Berechnung der Oberflächenspannung¹³ vieler Typen organischer Flüssigkeiten zu Ergebnissen führt, welche sich von den Experimental-Daten kaum unterscheiden. Es sei allerdings betont, daß man für χ_{dA} und χ_{dB} nicht den üblicherweise in Tabellen gegebenen Experimentalwert $\chi = \chi_d + \chi_p$ der temperaturunabhängigen Suszeptibilität einzusetzen hat, sondern lediglich den durch (9) gegebenen diamagnetischen Anteil χ_d , während χ_p die von van Vleck als quantenmechanischen Effekt aufgezeigte temperaturunabhängige paramagnetische Suszeptibilität darstellt. — Deshalb sei das Potential (8) auch für den Anteil E_{AB}^{disp} der Dispersionskräfte im Störpotential E_{AB} eingesetzt. Es wird sich zeigen, daß man unter dieser Annahme zu einer sinnvollen Deutung der hier behandelten Befunde in den Schwingungs-Spektren von einfachen Molekeln gelangt.

In der Situation einer einzelnen Molekel A, welche in verdünnter Lösung von den Molekeln eines Me-

diums B umgeben ist, müßte, was den Dispersions-Effekt betrifft, mit der Einwirkung der ganzen Umgebung gerechnet werden, d. h. mit dem Potential

$$\frac{1}{2} \int_{R_{AB}}^{\infty} 4 \pi R^2 u_B \cdot E_{AB}^{\text{disp}} dR,$$

wobei die Integration im Sinne von Stieltjes aufzufassen ist. Dabei bedeutet $u_B = N/V_B$ die Anzahl der Molekeln der Substanz B pro cm^3 , N die Loschmidt'sche Zahl und V_B = Molvol. Die Wahl des „richtigen“ Wertes für die untere Integrationsgrenze im Falle einer jeden speziellen Paares von Substanzen A und B verdiente eigentlich als ein Problem der Konfigurations-Statistik eine besondere Betrachtung. Der Einfachheit wegen setzen wir jedoch

$$R_{AB}^3 = \frac{1}{2} (V_A + V_B) / N,$$

wobei N die Loschmidt'sche Zahl und V_A und V_B die Molvolumina der Flüssigkeiten A und B bedeuten. Wenn es sich nicht um eine zweiatomige Molekel A handelt, sondern um eine Atomgruppe X—H, welche mit einer größeren Molekel valenzmäßig verbunden ist, so darf man aus sterischen Gründen nicht über den ganzen Raum integrieren, sondern höchstens über den Halbraum, und man hat für die Rechnung zu verwenden

$$*E_{AB}^{\text{disp}} = \frac{1}{4} \int_{R_{AB}}^{+\infty} 4 \pi R^2 u_B \cdot E_{AB}^{\text{disp}} dR$$

oder mit der aus (8) sich ergebenden, unmittelbar verständlichen Abkürzung

$$\begin{aligned} *E_{AB}^{\text{disp}} &= \pi u_B q_{AB} \int_{R_{AB}}^{+\infty} \frac{1}{R^4} \cdot dR = \frac{\pi}{3} u_B q_{AB} \cdot \frac{1}{R_{AB}^3} \\ &= \frac{4 \pi m c^2 N^2}{(V_A + V_B) V_B} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A / \chi_A + \alpha_B / \chi_B}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die rechte Seite dieser Beziehung läßt sich in besser übersichtlicher Weise als ein Produkt der Energie-Ausdrücke jeder der beiden Molekeln A und B darstellen, wenn man bemerkt, daß

$$\begin{aligned} *E_{AA}^{\text{disp}} &= \frac{2 \pi m c^2 N^2}{V_A^2} \cdot \frac{\chi_A \alpha_A}{2} \\ &= 3,7 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{V_A} \cdot \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \cdot \chi_A \text{ erg Mol}^{-1}, \\ *E_{BB}^{\text{disp}} &= \frac{2 \pi m c^2 N^2}{V_B^2} \cdot \frac{\chi_B \alpha_B}{2} \\ &= 3,7 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{V_B} \cdot \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \chi_B \text{ erg Mol}^{-1} \end{aligned}$$

¹⁰ J. G. DORFMAN, Diagnetismus und Chemische Bindung, Leipzig 1964; J. Phys. Chem. **38**, 1299 [1959], Ber. Akad. Wiss. UdSSR **119**, 305 [1958].

¹¹ A. MÜLLER, Proc. Roy. Soc. London A **154**, 624 [1936].

¹² R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **19b**, 978 [1964].

¹³ R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **21a**, 763 [1966].

und die Näherung

$$\frac{\alpha_A \chi_A}{2} \cdot \frac{\alpha_B \chi_B}{2} \sim \frac{\alpha_A^2 \alpha_B^2 \chi_A^2 \chi_B^2}{(\alpha_A \chi_B + \alpha_B \chi_A)^2}$$

berücksichtigt.

Man erhält dann nach einfachen Rechnungen:

$$*E_{AB}^{\text{disp}} = \frac{2 V_A V_B}{V_A + V_B} \cdot |V| *E_{AA}^{\text{disp}} \cdot |V| *E_{BB}^{\text{disp}}. \quad (11)$$

Weil der Dispersionseffekt zumindest für symmetrisch gebaute Molekeln von der Orientierung nicht abhängt, ist eine Mittelung über die gegenseitige Orientierung überflüssig. Anders im Falle des Orientierungseffektes: hier muß das allgemein durch die Formel

$$E_{AB}^{\text{or}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} (\mu_A \mu_B - 3 (\mu_A \mathbf{r}_{AB}) (\mu_B \mathbf{r}_{AB}) / |\mathbf{r}_{AB}|^2)$$

gegebene Wechselwirkungs-Potential¹⁴ der beiden Dipole μ_A und μ_B (\mathbf{r}_{AB} Vektor zwischen den beiden Dipol-Zentren), welches unter den durch die Abb. 1

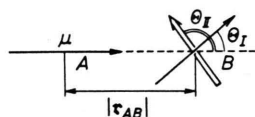


Abb. 1. Modell-Lagen der Bindungs-Dipole zweier Molekeln.

angedeuteten geometrischen Bedingungen in skalarer Schreibweise sich durch den spezielleren Ausdruck

$$\frac{\mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^2} (-2 \cos \Theta)$$

darstellen läßt, über die gegenseitigen Lagen der molekularen Dipole gemittelt werden. Es sei vereinfachend angenommen, daß der Dipol μ_A in jedem Zeitinkrement lediglich von einem einzigen Dipol μ_B beeinflusst wird. Man erhält für den Mittelwert des Potentials des Dipols μ_A und des Dipols μ_B über die Boltzmann-Verteilung

$$\bar{E}_{AB}^{\text{or}} = -q \cos \Theta = \frac{\int_0^{\pi/2} -q \cos \Theta e^{q \cos \Theta / kT} \sin \Theta d\Theta}{\int_0^{\pi/2} e^{q \cos \Theta / kT} \sin \Theta d\Theta}$$

wobei

$$q = 2 \mu_A \mu_B / |\mathbf{r}_{AB}|^3.$$

Wenn die Dipole wie auf Abb. 1 gleichseitig ausgerichtet sind, so ist die Integration zwischen 0 und

$\pi/2$ auszuführen (Fall I); weisen die Dipole entgegengesetzt, so ist die untere Integrationsgrenze $\pi/2$ und die obere π (Fall II). Liegt der Dipol μ_A in der Valenzlinie einer zu einer größeren Molekel gehörenden zweiatomigen Gruppe, so ist aus sterischen Gründen jeweils nur eine der beiden Möglichkeiten realisierbar.

Die Auswertung der Integrale führt – anders als in der Theorie der paraelektrischen Suszeptibilität – wegen der veränderten Integrations-Grenzen nicht zur Langevin-Funktion, sondern zu anderen Kombinationen der Reziprok-Funktion mit der Exponential-Funktion. Man erhält schließlich für gleichsinnig ausgerichtete Dipole (Integrationsgrenzen 0 und $\pi/2$)

$$\bar{E}_{AB}^{\text{or}} = \frac{2 \mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} \left(\frac{e^{q/kT}}{1 - e^{q/kT}} + \frac{1}{q/kT} \right) \equiv \frac{2 \mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} C_I \quad (12_I) \text{ I}$$

und für gegensinnig ausgerichtete Dipole (Integrationsgrenzen $\pi/2$ und π)

$$\bar{E}_{AB}^{\text{or}} = \frac{2 \mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} \left(\frac{1}{1 - e^{q/kT}} + \frac{1}{q/kT} \right) \equiv \frac{2 \mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} C_{II}. \quad (12_{II}) \text{ II}$$

Der Faktor in der Klammer im Falle I (abgekürzt durch C_I) hat für verschwindendes q/kT , d. h. für unbegrenzt wachsende Temperatur, wie an Hand einer Reihen-Entwicklung leicht zu zeigen ist, den Wert $-\frac{1}{2}$ und nähert sich, monoton fallend, für wachsendes q/kT dem Asymptoten-Wert -1 . Im Hinblick auf $C_{II} - C_I = 1$ ist für $q/kT \rightarrow 0$:

$$C_{II} = +\frac{1}{2} \text{ und für } q/kT \rightarrow +\infty \text{ ist } C_{II} \rightarrow 0.$$

Der von der Temperatur abhängige Faktor C kann also je nach gegenseitiger Ausrichtung der beiden Dipole μ_A und μ_B entweder nur positive oder nur negative Werte annehmen. Im Falle I ziehen die beiden Dipole einander an, ihr Wechselwirkungspotential wirkt dem Anziehungspotential

$$V_1 = \frac{1}{2} k_{A0} r^2 - \frac{1}{2} K_{A1} r^3$$

zwischen den Atomen der Molekel A entgegen, und demnach ist E_{AB}^{or} mit einem dem des Faktors k_{A0} entgegengesetzten Vorzeichen zu versehen; im Hinblick auf die Negativität von C muß sein:

$$\bar{E}_{AB}^{\text{or}} = 2 \mu_A \mu_B / |\mathbf{r}_{AB}|^3 \cdot C_I$$

und analog im Falle der gegenseitigen Abstoßung der Dipole wegen des positiven C_{II} ist

$$\bar{E}_{AB}^{\text{or}} = 2 \mu_A \mu_B / |\mathbf{r}_{AB}|^3 \cdot C_{II}.$$

¹⁴ J. O. HIRSCHFELDER, C. P. CURTISS u. B. BYRON BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, Ltd., New York 1964, S. 851, Formel 12, 1–46 und 12, 1–47.

Aus demselben Grunde wie im Falle von E_{AB}^{or} muß das dem Anziehungspotential V_1 ebenfalls entgegenwirkende Potential E_{AB}^{disp} in dem hier angenommenen System der Zeichensetzung ein negatives Vorzeichen haben; vor dem Ausdruck auf der rechten Seite der Formel (8) ist es aber nicht mehr nötig, ein Minus zu setzen, weil χ_A und χ_B schon definitionsgemäß negative Größen sind. Wir haben jetzt endgültig für das Zusatzpotential der zwischenmolekularen Wechselwirkung

$$E_{AB} = {}^*E_{AB}^{disp} + \bar{E}_{AB}^{or} \equiv \frac{2 V_A V_B}{V_A + V_B} \cdot \left[\left| \sqrt{{}^*E_{AA}^{disp}} \right| \cdot \left| \sqrt{{}^*E_{BB}^{disp}} \right| + \frac{2 \mu_A \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} \cdot C \right] \quad (13)$$

Die beiden Summanden des Differentialquotienten $\partial E_{AB}/\partial r$ lassen sich nun berechnen; ihre Beträge für den Gleichgewichtswert $r = r_{GF}$ der Deviationskoordinate müssen in die Grundformel (7) eingesetzt werden. Die molekularen Parameter nur der Molekel A werden differenziert nämlich

$$\partial \alpha_A / \partial r \equiv \alpha'_A, \quad \partial \chi_A / \partial r \equiv \chi'_A \quad \text{und} \quad \partial \mu_A / \partial r \equiv \mu'_A.$$

Der Einfluß der Veränderung dieser Parameter der Molekel auf die molekularen Daten des umgebenden Mediums B wird vernachlässigt. Weil die Frequenz ν gemäß der Voraussetzung hoch ist, kann der Abstand zwischen den Molekelzentren R_{AB} als konstant angenommen werden. Man erhält:

$$\Delta \nu \equiv \Delta \nu^{disp} + \Delta \nu^{or} = - \frac{3}{8 \pi^2 \nu M} \cdot \left[\frac{k_{A1}}{k_{A0}} \right] \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot \left[\frac{\alpha'_A}{\alpha_A} + \frac{\chi'_A}{\chi_A} \right]_{r_{GF}} \cdot \left| \sqrt{{}^*E_{AA}^{disp}} \right| \cdot \left| \sqrt{{}^*E_{BB}^{disp}} \right| - [\mu'_A]_{r_{GF}} \cdot \frac{2 \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} C \right), \quad (14)$$

und nach Elimination von χ_A mit Hilfe der Beziehung (9)

$$\Delta \nu \equiv \Delta \nu^{disp} + \Delta \nu = - \frac{3}{8 \pi^2 \nu M} \cdot \left[\frac{k_{A1}}{k_{A0}} \right] \cdot \left(\frac{3}{4} \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot \left[\frac{\alpha'_A}{\alpha_A} \right]_{r_{GF}} \cdot \left| \sqrt{{}^*E_{AA}^{disp}} \right| \cdot \left| \sqrt{{}^*E_{BB}^{disp}} \right| - [\mu'_A]_{r_{GF}} \cdot \frac{2 \mu_B}{|\mathbf{r}_{AB}|^3} C \right), \quad (15)$$

^{14a} Hierzu Gesichtspunkte der exakten Theorie bei R. L. ROWELL u. R. S. STEIN, J. chem. Phys. **47**, 2985 [1967].

wobei je nach gegenseitiger Ausrichtung der molekularen Dipole für C entweder C_I oder C_{II} einzusetzen ist. Das Verhältnis k_{A1}/k_{A0} läßt sich aus dem in vielen Fällen bekannten Morse-Potential der Bindung ermitteln.

III. Nach (14) und (15) besteht der Betrag der Frequenz-Änderung aus einem durch die Dispersionskräfte der Molekeln A und B bestimmten Term und aus einem solchen, welcher vom Dipolmoment des Lösungsmittels abhängt. Die Vorzeichen dieser Terme werden durch die der Ableitungen α'_A bzw. μ'_A bestimmt.

Im Hinblick auf die von KIRKWOOD⁸ angegebene Beziehung für die Polarisierbarkeit eines sphärischen Elektronensystems (Atoms)

$$\alpha = \frac{4}{9 z a_0} (\sum \bar{q}_i^2)^2$$

(z Gesamtanzahl der Elektronen, q_i Abstand des i-ten Elektrons vom Zentrum des Atoms) und auf die erfahrungsgemäß näherungsweise geltende Additivität zwischen Molekular-Refraktion und Atom-Refraktionen^{14a} kann man für die Polarisierbarkeit einer aus zwei Atomen bestehenden Molekel schreiben:

$$\alpha = \frac{4}{9 a_0} \frac{1}{z_1 z_2} \left(z_2 \left(\sum_i \bar{q}_{i1} \right)^2 + z_1 \left(\sum_i \bar{q}_{i2} \right)^2 \right) \equiv \frac{4}{9 a_0} \cdot \frac{1}{z_1 z_2} (z_2 Q_1 + z_1 Q_2)$$

und

$$\left[\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right]_{r_{GF}} = \frac{4}{9 a_0} \frac{1}{z_1 z_2} \left[z_2 \frac{\partial Q_1}{\partial r} + z_1 \frac{\partial Q_2}{\partial r} \right]_{r_{GF}}.$$

Die Annahme ist plausibel, daß bei zunehmendem Abstand der beiden Atome in der Molekel die Differentialquotienten $\partial Q_1/\partial r$ und $\partial Q_2/\partial r$ positiv sind und somit auch ¹⁵ $0 < \partial \alpha / \partial r$. Die experimentellen Untersuchungen von BELL¹⁶ an einfachen Molekeln (H_2 , HCl, HBr, CH_4) ergeben ebenfalls ein positives $\partial \alpha / \partial r$ (Abb. 2).

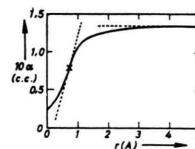


Abb. 2. Bindungspolarisierbarkeit einfacher Molekeln in Abhängigkeit vom Atomabstand nach BELL¹⁶.

Demnach wäre der Ausdruck $\frac{3}{8} \alpha'_1 / \alpha_A$ in der Klammer im Term des Dispersionseffekts positiv und $\Delta \nu = \nu_F - \nu_D < 0$, wenn der zweite Term ver-

¹⁵ Über die mit der Bestimmung des Vorzeichens von $\partial \alpha / \partial r$ zusammenhängenden Schwierigkeiten (Literatur) berichtet H. A. STUART, Molekülstruktur, Springer-Verlag, Berlin 1962, § 58.

¹⁶ R. P. BELL, Trans. Faraday Soc. **38**, 422 [1942].

schwindet. In allen dipolfreien Flüssigkeiten ($\mu_B = 0$) sollte also gemäß Formel (15) eine *Herabsetzung* der Valenz-Frequenz einer molekularen zweiatomigen Gruppe darin gelöster Molekeln A stattfinden. Das stimmt in der Tat mit den experimentellen Befunden überein: es sind lediglich Senkungen, aber kein einziges Beispiel einer Frequenz-Erhöhung in einem dipolfreien Medium im Vergleich mit dem Dampfwert bekannt. Gemäß den nach Meßergebnissen verschiedener Autoren gezeichneten Diagrammen ist die Herabsetzung der Valenz-Frequenz der betrachteten Gruppen [(C=O), C=S und C-H] in dipolfreien ($\mu_B = 0$) und aprotischen Lösungsmitteln, wie es Formel (14) fordert, eine lineare Funktion von $V_A/(V_A + V_B) \cdot \sqrt{E_{BB}^{\text{disp}}}$. Selbstverständlich ist die Kennzeichnung von Abstand und Konfiguration von Molekeln in der Flüssigkeit durch den Faktor $V_A/(V_A + V_B)$ und durch eine der Annahmen I und II viel zu simpel, als daß man in den Diagrammen exakt auf einer Geraden liegende Meßpunkte erwarten könnte.

Im Zusammenhang mit dem Vorzeichen von $\partial\mu/\partial r$ gibt es in der Literatur vorzugsweise Gedanken-Experimente¹⁷. Lediglich in der Abhandlung von HORROCKS und MANN¹⁸ wird versucht, zwischen $\partial\mu/\partial r$ und empirischen Daten, welche an Isonitrilen gewonnen worden sind, einen Zusammenhang zu finden. Hier sollen nun einige etwas allgemeiner aufgefaßte Beziehungen zwischen dem Vorzeichen von $\partial\mu/\partial r$ und Experimental-Daten unter Verwendung der Formel (15) aufgezeigt werden.

Setzt man $\partial\mu/\partial r < 0$ voraus, so sollte die betrachtete Valenz-Frequenz in einer Molekel A gemäß Formel (15) durch die molekularen Dipole eines Mediums erhöht werden, wenn unter den gegebenen sterischen Verhältnissen μ_A und μ_B gleichgerichtet sind, d. h. $C < 0$ [Fall I z. B.: $\nu(\text{C-H})$ des in Aceton gelösten CHCl_3] oder *herabgesetzt* werden, wenn μ_A und μ_B einander entgegengerichtet sind, d. h. $C > 0$ (Fall II). Umgekehrt ist, wenn $\partial\mu/\partial r > 0$, im Falle I eine *Herabsetzung* und im Falle II eine Erhöhung der Valenz-Frequenz durch das Dipolmoment der Molekel B zu erwarten. Welches Vorzeichen ist aber tatsächlich der Größe $[\partial\mu/\partial r]_{r_{GF}}$ zuzuordnen? Es seien nun die Bindungsverhältnisse zwi-

schen zwei Atomen I und Ω schematisch betrachtet, wobei I ein elektronegatives und Ω das elektropositive Element sei.

In der hier gewählten, die Realität stark schematisierenden Modellbetrachtung sei ein einziges Valenz-Elektron für das Atom Ω angenommen, welches sich zwischen den Atomen I und Ω befindet, und dessen „Lage“ die Veränderungen des Schwerpunktes der negativen Ladungen der beiden Atome symbolisiert. In den Schwerpunkt der positiven Ladungen sei der Anfang des Koordinaten-Systems in Abb. 3 gelegt.

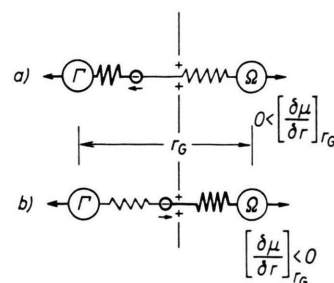


Abb. 3. Mechanisches Modell einer stark polaren (a) und einer schwach polaren (b) Bindung (Federn sollen nicht Elastizitätskräfte suggerieren).

Das Modell-Elektron werde einerseits durch das Atom I angezogen, andererseits durch das Orbital-System des eigenen Atoms. (Die Stärke beider Anziehungen sei in der Abb. 3 durch die Dicke der Spiral-Federn symbolisiert.) – In einer rein ionischen Bindung (i) wäre die Anziehung des Valenz-Elektrons durch das eigene Orbital-System verschwindend klein im Vergleich mit der Anziehung durch das Atom I , und infolgedessen würde bei einer Vergrößerung der Abstandskoordinate der beiden Atome I und Ω das Valenzelektron mit dem elektronegativen Atom mitgehen, d. h. der Schwerpunkt der negativen Ladungen würde sich mit dem Atom vom Schwerpunkt der positiven entfernen, somit $[\partial\mu/\partial r]_{r_{GF}} > 0$. Im Falle einer realen Valenzbindung mit stark ionischem Charakter (a) wird die Anziehung durch das elektronegative Atom I immer noch stark überwiegen, aber es muß sein: $0 < [\partial\mu_a/\partial r] < [\partial\mu_i/\partial r]^*$. Wird aber der heteropolare Anteil der Bindung zu Gunsten des homöopolaren immer kleiner – was in erster Näherung

¹⁷ L. A. GRIBOW, Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Consultants Bureau, New York 1964, S. 48. – G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I, Van Nostrand, New York, 2. Aufl., S. 96–97.

¹⁸ W. D. HORROCKS u. R. U. MANN, Spectrochim. Acta **19**, 1375 [1963].

* Der Index r_{GF} , der den Wert der Deviationskoordinate für die Gleichgewichtslage in der Flüssigkeit andeuten soll, wird von nun an weggelassen.

sich etwa durch Sinken des im Lehrbuch von COULSON eingeführten Parameters λ kennzeichnen läßt —, so muß schließlich $[\partial\mu/\partial r]_{r_{GF}}$ nach einem Durchgang durch Null negativ sein, denn die Anziehung durch das Orbital-System des eigenen Atoms Ω wird überwiegen, und das Valenzelektron wird nicht mehr vom Atom I , sondern vom Atom Ω „mitgeschleppt“ werden (b). — Im anderen Grenzfall, nämlich dem der rein homöopolaren Bindung, sollte selbstverständlich $\partial\mu/\partial r = \mu'$ wieder gegen Null streben, so daß sich allgemein der durch die punktierte Linie in Abb. 4 dargestellte Zusammenhang zwischen $\partial\mu/\partial r$ und der Polarisation^{19, 20} der Gruppe ergibt.

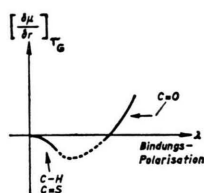


Abb. 4. Ableitung $\partial\mu/\partial r$ des Bindungs-Dipols in Abhängigkeit von der Bindungspolarisation. Wahrscheinlicher Verlauf.

Die auf diesem mechanischen Modell begründete Erwartung, daß im Falle von Bindungen mit starkem heteropolarem Anteil $0 < \partial\mu/\partial r$ und bei vorzugsweise homöopolaren Bindungen $\partial\mu/\partial r < 0$, wird durch eine Interpretation von spektroskopischen Beobachtungen mit Hilfe der Formel (15) tatsächlich bestätigt.

Spezialisiert man nämlich die Betrachtung auf den Fall I (gleichgerichtete Dipole; $C_I < 0$), welcher aus energetischen und sterischen Gründen für die meisten Substanz-Paare der wahrscheinlichste ist, so sollte bei stark polaren Gruppen A wegen

$$\partial\mu_A/\partial r \equiv \mu'_A > 0$$

der Ausdruck $-\mu'_A \mu_B C$ positiv sein, d. h. die durch das Dipolmoment des Lösungsmittels B verursachte Verschiebung der ultraroten Bande nach längeren Wellen sollte sich zu dem Effekt der Dispersionskräfte addieren: in den die Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta\nu$ von $V_A/(V_A + V_B) \cdot \sqrt{E_{BB}}$ darstellenden Diagrammen sollten im Falle stark polarer Gruppen A die den polaren Lösungsmitteln zugeordneten Punkte *unterhalb* der für die dipolfreien Lösungsmittel geltenden Geraden liegen. Die Dia-

gramme für die Verschiebung $\Delta\nu(C=O)$ des Acetons und Acetophenons in polaren und in dipolfreien Lösungsmitteln bestätigen das Zutreffen dieser Erwartung (Abb. 5 und 6).

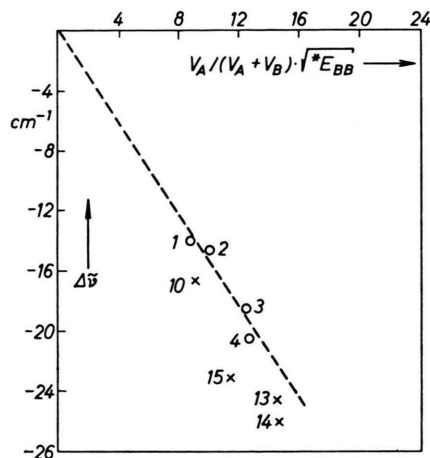


Abb. 5. $\nu(C=O)$ des Acetons in dipolfreien (o) und in polaren (x) Lösungsmitteln. Große Bindungspolarisation und somit $0 < \partial\mu/\partial r$ in polaren Medien $|\Delta\nu| = |\Delta\nu^{or}| + |\Delta\nu^{disp}|$, weil μ_A und μ_B gleichgerichtet sind (Fall I). — Meßpunkte für $\Delta\nu$ nach N. S. BAYLISS, A. R. W. COLE u. L. N. LITTLE, Austral. J. Chem. 8, 26 [1956] (Ultrarot).

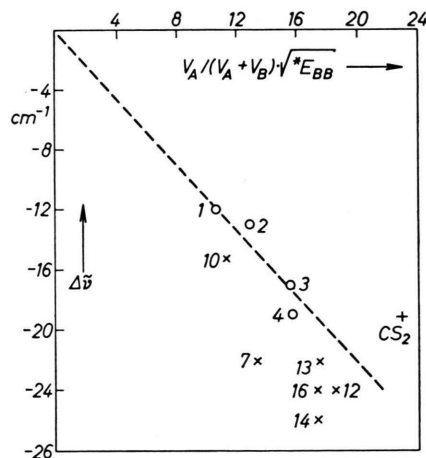


Abb. 6. $\nu(C=O)$ des Acetophenons in dipolfreien (o) und in polaren (x) Lösungsmitteln. Große Bindungspolarisation und somit $0 < \partial\mu_A/\partial r$; in polaren Medien $|\Delta\nu| = |\Delta\nu^{disp}| + |\Delta\nu^{or}|$, weil μ_A und μ_B gleichgerichtet sind (Fall I). Meßpunkte für $\Delta\nu$ nach h. BELAMY u. WILLIAMS²³ (Ultrarot).

Bei Bindungen mit sehr kleinem heteropolarem Anteil — die (C–H)-Gruppe des CHCl_3 ist eine

¹⁹ C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. 1961, S. 129.

²⁰ Betrifft Unterscheidung zwischen Dipolmoment und Bindungspolarisation einer Gruppe, sh. H. A. STAAB, Theoretische Organische Chemie, Weinheim 1960, S. 56 u. 210.

solche – sollte im Hinblick auf $\mu'_A < 0$ und $C < 0$ die Auswirkung der Dipol-Orientierung derjenigen der Dispersionskräfte entgegengerichtet sein, und die den polaren Lösungsmitteln entsprechenden Meßpunkte der Frequenz-Verschiebung sollten auf den Diagrammen oberhalb der Geraden der dipolfreien Substanzen ihre Lage haben. Die Abb. 8 bestätigt diese Erwartung.

Substanz	Dipolmoment μ_B in D
1. n-Hexan	0,0
2. Cyclohexan	0,0
3. Tetrachlorkohlenstoff	0,0
4. Benzol	0,0
5. Brom	0,0
6. Schwefelkohlenstoff	0,0
7. Acetonitril	3,84
8. Bromoform	1,00
9. Methylenjodid	1,10
10. Diäthyläther	1,15
11. Dioxan	0,0 (partiell 1,0)
12. Nitromethan	3,44
13. Pyridin	2,23
14. Chloroform	1,02
15. Aceton	2,89
16. Methylenchlorid	1,54
17. Methylacetat	1,72

Tab. 1. Liste der Lösungsmittel zu Abb. 5, 6, 7 und 8.

Im Falle der asymmetrischen Valenz-Schwingung des CS_2 (Abb. 7) liegen die Meßpunkte für die Frequenz-Senkungen auch in polaren Lösungsmitteln

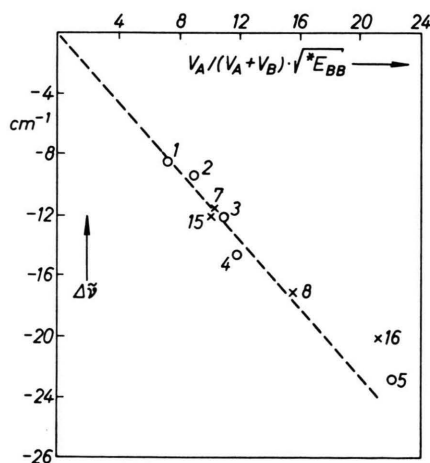


Abb. 7. $\nu_3(\text{C}=\text{S})$ des CS_2 in dipolfreien (o) und in polaren (x) Lösungsmitteln als Beispiel einer Gruppe mit relativ schwacher Bindungspolarisation, wobei $\partial\mu_A/\partial r \sim 0$. Deshalb Meßpunkte für dipolfreie und für polare Lösungsmittel etwa auf einer gemeinsamen Geraden. Meßwerte für $\Delta\nu$ nach J. G. DAVID u. H. E. HALLAM, Spectrochimica Acta **22** A, 593 [1967]; (Ultrarot-Spektrum).

auf der Geraden der dipolfreien Substanzen oder bei den Halogeniden sogar etwas in positiver Richtung der Abszisse verschoben. Die letztgenannte Verschiebung erklärt sich allerdings damit, daß aus Gründen, welche an anderer Stelle¹³ auseinander-

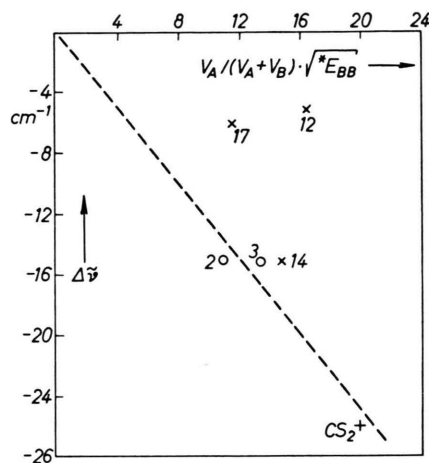
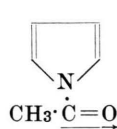


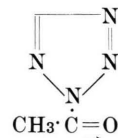
Abb. 8. $(\text{C}-\text{H})$ des CHCl_3 in dipolfreien (o) und in polaren (x) Lösungsmitteln. Wegen kleiner Bindungspolarisation und demnach $\partial\mu_A/\partial r < 0$ wird in polaren Medien $|\Delta\nu| = |\Delta\nu^{\text{disp}}| - |\Delta\nu^{\text{or}}|$. Meßpunkte nach A. NIKURADSE u. R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **8b**, 8 [1953]; (Raman-Spektren).

gesetzt worden sind, die nach (8) berechneten Energie-Werte etwas höher ($\sim 5\%$) liegen als diejenigen welche sich tatsächlich zwischenmolekular auswirken. Deutet man jedenfalls die Tatsache, daß die Meßpunkte polarer Substanzen auf der Geraden der dipolfreien liegen, durch Formel (15), so ergibt sich für die Valenzschwingung des Schwefelkohlenstoffs $\mu'_A \sim 0$ und somit im Sinne der vorgeschlagenen Modellvorstellung eine schwächere Bindungspolarisation für die $(\text{C}=\text{S})$ -Gruppe als für die $(\text{C}=\text{O})$ -Gruppe; und das ist nicht anders zu erwarten, wenn man bedenkt, daß Schwefel viel weniger elektro-negativ ist als Sauerstoff²¹.

Besonders lehrreich ist das Verhalten der $(\text{C}=\text{O})$ -Gruppe in der Reihe der Substanzen N-Acetyl-Pyrrol (1), N-Acetyl-Iminazol, N-Acetyl-1,2,4-Triazol und N-Acetyl-Tetrazol (2)



(1)



(2)

²¹ W. GORDY u. W.-J. ORVILLE THOMAS, J. Chem. Phys. **29**, 439 [1956].

in welcher jeweils ein neues Stickstoffatom im fünfgliedrigen Ring hinzutritt, demzufolge die Polarität der (C=O)-Gruppe abnimmt und beim Tetrazol nur noch sehr gering ist²². Wie die auf Grund der Meßergebnisse von BELAMY und WILLIAMS²³ gezeichneten Diagramme zeigen (Abb. 9), liegen die Meßpunkte für polare Lösungsmittel bei der noch stark polaren

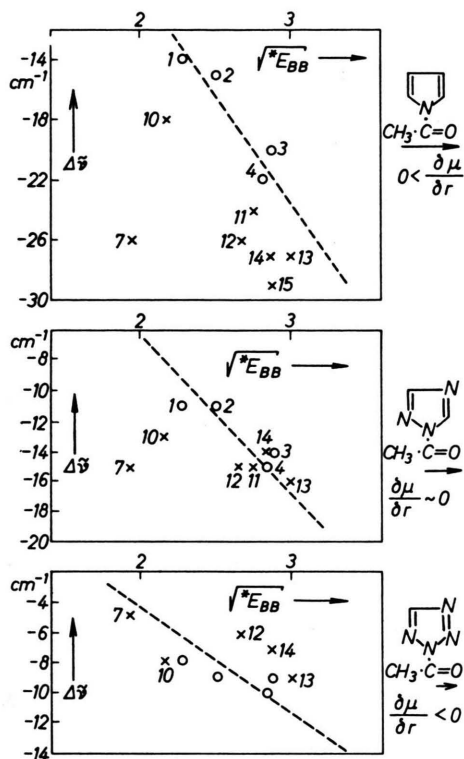


Abb. 9. Frequenzänderung einer Reihe von Carbonyl-Gruppen mit abnehmender Bindungs-Polarisation (symbolisiert durch die Länge des Pfeils) in dipolfreien (o) und in polaren (x) Lösungsmitteln nach BELAMY u. WILLIAMS²³ (Ultrarot). Im Falle großer Bindungs-Polarisation $0 < \partial\mu/\partial r$ und infolgedessen $|\Delta\nu| = |\Delta\nu^{\text{disp}}| + |\Delta\nu^{\text{or}}|$. Bei kleiner Bindungspolarisation $\partial\mu/\partial r < 0$ und deshalb $|\Delta\nu| = |\Delta\nu^{\text{disp}}| - |\Delta\nu^{\text{or}}|$.

(C=O)-Gruppe des N-Acetyl-Pyrrols weit *unterhalb* der Geraden der dipolfreien Substanzen, beim N-Acetyl-Triazol [Polarität der (C=O)-Gruppe erheblich herabgesetzt] sind die Meßpunkte für polare Lösungsmittel an die Schar der Meßpunkte für dipolfreie Lösungen sehr nahe herangerückt und gar im Falle der nur noch sehr schwach polaren (C=O)-Gruppe des N-Acetyl-Tetrazols liegen sie für die mit

starken Dipolen versehenen Molekeln des Pyridins und Nitromethans aber auch des Chloroforms *oberhalb* der Geraden der dipolfreien Lösungsmittel. Die Dipol-Wirkung der Lösungsmittel B auf die Frequenz der (C=O)-Gruppen der genannten vier Substanzen wird also mit abnehmender Bindungspolarität immer kleiner und kehrt schließlich ihre Richtung um, ein Tatbestand, welcher gemäß (15) mit dem Verhalten von μ'_A zu deuten ist, und welcher der angenommenen Modellvorstellung über den Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von μ'_A und der Größe der Bindungspolarität genau entspricht.

Der Fall II ($0 < C_{II}$) ist bei der Wechselwirkung der Carbonyl-Gruppe (A) mit den Partialdipolen des CS₂ (B) realisiert. Weil der negative Pol der (C=S)-Gruppe an der Seite des Schwefels liegt, sind die Dipole μ_A und μ_B einander entgegen gerichtet; im Hinblick auf $0 < \mu'_A$ ist der Ausdruck $-\mu'_A \mu_B C_{II}$ negativ und $\Delta\nu^{\text{or}}$ wird von $\Delta\nu^{\text{disp}}$ *subtrahiert*. Der Meßpunkt für CS₂ wird also nicht unterhalb, sondern oberhalb der Geraden der dipolfreien Lösungsmittel liegen (Abb. 6). Die gleiche Lage hat der Meßpunkt für CS₂ auch in allen anderen Diagrammen für Kombinationen mit Trägern von Carbonyl-Gruppen. Vermutlich tritt außerdem noch zwischen dem Kumulations-System von CS₂ und der Carbonyl-Gruppe ein Richteffekt auf²⁴, welcher ebenfalls die Auswirkung der Dispersionskräfte auf $\Delta\nu$ reduziert.

Die Voraussagen der Formel (15) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

$\mu_B = 0$		$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} $	
		kleine Bindungspolarisation A $\mu'_A < 0$	große Bindungspolarisation A $0 < \mu'_A$
$\mu_B \neq 0$	I	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} + \Delta\nu^{\text{or}} $	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} - \Delta\nu^{\text{or}} $
	II	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} - \Delta\nu^{\text{or}} $	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} + \Delta\nu^{\text{or}} $

Tab. 2.

Die allgemeine Frage nach dem Geltungsbereich und nach einer eventuell zu erweiternden Fassung der hier vorgeschlagenen Analogie aus der Mechanik bleibt offen. Insbesondere besteht wegen Fehlens von geeignetem experimentellem Material noch die Frage, ob die

²² Näheres darüber H. A. STAAB, l. c. ²⁰, S. 278–279.

²³ L. J. BELLAMY u. R. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. London A 255, 22 [1960].

²⁴ J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, l. c. ¹⁴, S. 974 ff.

bisher formulierte einfache Modellvorstellung auch für Dreifach-Bindungen gilt. Für die $-N\equiv C$ -Bindung der Isonitrile nehmen HORROCKS und MANN¹⁸ $\mu'_A < 0$ an und interpretieren dementsprechend ihre Meßergebnisse, wobei der Unterschied zum Verhalten der $(C=O)$ -Gruppe der Ketone unterstrichen, aber nicht erklärt wird. Die Anwendung der Formel (15) auf die Meßergebnisse der eben genannten Autoren an Isonitrilen postuliert ebenfalls ein negatives μ'_A und der Unterschied zum Verhalten der $C=O$ -Gruppe ergibt sich einfach daraus, daß bei Interpretation durch Formel (15) für letztere ein positives μ'_A angenommen werden muß, was wegen der hohen Bindungspolarität gemäß dem mechanischen Modell auch zu erwarten ist. Bei den Isonitrilen, deren Bindungsverhältnisse allerdings nicht problemlos sind („dreiwertiger“ Kohlenstoff), ist trotz des negativen μ'_A wegen des sehr hohen Dipolmoments auch eine hohe Bindungspolarität der $(N\equiv C)$ -Gruppe zu vermuten.

Die durch die Formeln (12) bis (15) beschriebenen Effekte überlagern sich über die mit Wasserstoffbrücken zusammenhängenden Verschiebungen $\Delta\nu^H$ von Linien im Schwingungsspektrum von Molekeln, so daß man für die Gesamtverschiebung hat:

$$\Delta\nu = \Delta\nu^{\text{disp}} \mp \Delta\nu^{\text{or}} + \Delta\nu^H,$$

wobei nicht ohne weiteres anzunehmen ist, daß $\Delta\nu^H$ sich zu den beiden anderen Summanden arithmetisch addiert. Werden die hier dargestellten Effekte, welche allgemein beim Übergang einer Molekel aus dem Dampf in die flüssige Phase stattfinden, nicht beachtet, so gelangt man zu Fehlschlüssen bei der Beurteilung der Donator- oder Akzeptorfähigkeit gewisser Atomgruppen, und zwar insbesondere dann, wenn es sich um schwächere Wasserstoffbrücken handelt. So ist gelegentlich die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen der $(C-H)$ -Gruppe des Chloroforms und Aceton bezweifelt worden, weil $\Delta\nu(C-H)$ des $CHCl_3$ im Aceton genau so groß ist, wie in dem inerten Cyclohexan. Die Formel (14) zeigt aber, daß wegen des geringen heteropolaren Anteils der $(C-H)$ -Gruppe des Chloroforms und wegen des deshalb sich ergebenden negativen Vorzeichens von μ'_A sowie wegen des relativ hohen Wertes von μ_B die Verschiebung $\Delta\nu^{\text{or}}$ der Auswirkung des Dispersions-Effektes $\Delta\nu^{\text{disp}}$ entgegengerichtet ist, so daß für $\nu(C-H)$ des Chloroforms in Aceton $\Delta\nu^{\text{disp}} - \Delta\nu^{\text{or}} + \Delta\nu^H$ zufällig gleich ist der Verschiebung in Cyclohexan. — Wie die Rechnung zeigt, ist $(\Delta\nu^{\text{disp}})CHCl_3$ in Cyclohexan etwas höher als in Aceton; deshalb beobachtet man am $\nu(C-H)$ des $CHCl_3$ in Lösung mit Cyclohexan zum Unterschiede von der Situation in Aceton-Lösung eine leichte Herabsetzung.

Der verhältnismäßig hohe Frequenzabfall der $(C-H)$ -Valenzschwingung von $CHCl_3$ in CS_2 -Lösung erklärt sich im Sinne der Formel (15) gemäß Abb. 7 hinreichend durch den Dispersions-Effekt.

WEST und Mitarbeiter²⁵ betrachten die experimentell gefundenen Verschiebungen von $\nu(O-H)$ des Phenols und des Methanols in Halogeniden und finden, daß die Verschiebungen gemäß folgender Reihe der Halogenide zunehmen: $F < Cl < Br < I$. Unter der Annahme, daß diese Verschiebungen durch Donator-Akzeptor-Wirkung hervorgerufen worden sind, sehen die genannten Autoren in dem spektroskopischen Befund einen Widerspruch zu den thermodynamischen Daten, wonach sich eine genau umgekehrte Reihenfolge für die Mischungsenthalpie ergibt. Der Widerspruch hebt sich sofort auf, wenn man bedenkt, daß sich gemäß Formel (15) schon aus der Wirkung der Dispersionskräfte beträchtliche Verschiebungen für $\nu(O-H)$ ergeben und zwar, wie man sich durch Rechnung überzeugen kann, in der Lösung mit Halogeniden genau in der oben angegebenen Reihenfolge $F < Cl < Br < I$. Deshalb haben die beobachteten nicht unerheblichen Frequenz-Verschiebungen nichts mit H-Brücken zu tun und können nicht mit den durch H-Brücken-Wirkung gedeuteten thermodynamischen Daten verglichen werden. Jegliche mit H-Brücken verbundenen Effekte müssen nämlich mit der Basizität der Halogenide zunehmen, d. h. $I < Br < Cl < F$.

Bei der Deutung von Spektrogrammen mit Hilfe der Formel (15) ist noch zu bedenken, daß die realen sterischen Verhältnisse zwischen den Flüssigkeitsmolekeln durch die Annahme $R_{AB}^3 = \frac{1}{2}(V_A + V_B)/N$ als untere Integrationsgrenze in (10) sehr stark schematisiert werden. Im Falle etwa gleich großer zweiatomiger oder dreiatomiger Molekeln ist die genannte Integrationsgrenze als der für den Anteil der Dispersionskräfte im Stör-Potential E_{AB} wirksame Molekel-Abstand einigermaßen zutreffend. Handelt es sich aber um die charakteristische Valenzschwingung einer kleiner Gruppe (z. B. einer $(C-H)$ -Gruppe), welche einer größeren Molekel angehört, so kann der Wert $R_{AB}^3 = \frac{1}{2}(V_A + V_B)/N$ höher und somit der Abszissenwert $V_A/(V_A + V_B)\sqrt{*E_{BB}}$ kleiner sein, als es der tatsächlichen Auswirkung der Dispersionskräfte auf die Herabsetzung der Schwingungsfrequenz entspricht. Der Differenzwert

$$\frac{\Delta(V_A + V_B)}{(V_A + V_B)^2} \cdot V_A \cdot \sqrt{*E_{BB}}$$

ist um so größer, je höher der molare Energiewert $*E_{BB}$ ist, und deshalb sind insbesondere im Falle von Molekeln B mit schweren Atomen (Br, J) wahrnehmbare Abweichungen von der durch (15) für $\mu_B = 0$ gegebenen Geraden denkbar. Auch andere sterische Faktoren können in Einzelfällen gewisse Abweichungen von dem durch Formel (15) beschriebenen grundsätzlichen Zusammenhänge ergeben, deren Erklärung aber in leichter übersichtlichen Fällen nicht ausgeschlossen ist.

²⁵ R. WEST, D. L. POWELL, L. S. WHATTEY, M. K. T. LEE u. R. P. VON R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3221 [1962].

Die vorgetragenen Überlegungen haben gezeigt, daß die Herstellung eines Zusammenhanges zwischen dem schwer zugänglichen Vorzeichen von $\partial\mu_A/\partial r$ und experimentellen Befunden sehr wohl möglich ist, und daß die Frequenz-Verschiebungen, welche beim Milieu-Wechsel einer Molekel stattfinden, mit Hilfe der Formel (15) gemäß gewissen

Grund-Effekten aufgeschlüsselt werden können. Schließlich seien die hier dargestellten Ergebnisse als ein weiterer Hinweis auf die Brauchbarkeit des von KIRKWOOD⁸ angegebenen Ausdrucks für das Potential der Dispersionskräfte im Falle von Molekeln gewertet.

Excitonendiffusion in Naphthalin-Aufdampfschichten

G. GALLUS und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1333—1339 [1968]; eingegangen am 29. Mai 1968)

Films of pure naphthalene and such doped with about 10^{-2} iodobenzene are evaporated. The diffusion length of singlet excitons in evaporated naphthalene is found to be 250 Å at 77 °K and 500 Å at 170 °K. Besides the well known fluorescence of naphthalene the films show increasing emission from lattice defects with decreasing temperature. Therefore it is impossible to deduce the mechanism of exciton diffusion from the temperature dependence of the diffusion length. Energy migrates from naphthalene to anthracene guest molecules in an easier way than in single crystals. Surface quenching of singlet excitons in evaporated films is demonstrated.

I. Einführung

Die Energieübertragung durch Excitonen gehört zu den zentralen Problemen der organischen Festkörperphysik. Trotz vieler qualitativer Hinweise für die Diffusion (z. B. sensibilisierte Fluoreszenz) ist die Zahl direkter Messungen von Diffusionslängen der Singulett-Excitonen recht klein¹⁻⁵ und die Werte streuen stark. Die Diffusionslänge L wurde über die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Eindringtiefe des Anregungslichts⁶ zu 2000 bis 3000 Å, über die Abklingzeit⁷ zu 1000 bis 1600 Å und aus Messungen zur Energieübertragung⁸ zu 400 Å bestimmt. Alle diese Messungen an Naphthalin wurden bei 290 °K durchgeführt. Aus Messungen bei 890 °K ergab sich eine Zunahme von L um 10 bis 20%.

In dieser Arbeit wird die Diffusionslänge der Singulett-Excitonen in Naphthalin in einer gegenüber⁵ und¹ wesentlich verbesserten Form direkt bestimmt.

Wegen der zu erwartenden kleinen Diffusionslänge wurden dünne Schichten aufgedampft. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, Schichten herzustellen, deren Fluoreszenz und Absorption der von Einkristallen sehr nahe kommt.

Die Diffusion wird an Doppelschichten aus reinem (K_1) und mit Jodbenzol dotiertem (K_2) Naphthalin beobachtet. Dabei wird die Tatsache benutzt, daß von K_1 nach K_2 diffundierende Excitonen durch Jodbenzol strahlungslos vernichtet werden. Aus der Abhängigkeit dieser Fluoreszenzlöschung von der Dicke von K_1 folgt direkt die Diffusionslänge.

II. Experimentelles

1. Meßanordnung

Abb. 1 zeigt die Meßanordnung. Die Probe wird angeregt mit einer stabilisierten Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzlampen GmbH, St 75) und einem Gitter-Doppelmonochromator (82-400 Jarrell Ash 0,25 m). Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Prismen-Monochromator (Carl Zeiss, M4QII) spektral zerlegt und über einen Multiplier (EMI 6256A) von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Ein Getriebe verändert die Durchlaßfrequenz des M4QII stetig.

Das Vakuum während der Messungen ist besser als $3 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Den verwendeten Metall-Kühltopf zeigt Abb. 2. Das reine bzw. dotierte Naphthalin ist in zwei getrennten Stutzen (a). Die Substanz wird auf 60 °C aufgewärmt und schlägt sich bei geöffnetem Ventil (b) entweder

¹ G. GALLUS u. H. C. WOLF, Phys. Stat. Sol. **16**, 277 [1966].

² S. D. KHAN-MAGOMETOVA u. G. B. RADZIEVSKII, Opt. Spectry **16**, 457 [1964].

³ B. J. MULDER, Philips Res. Repts. **21**, 283 [1966].

⁴ B. J. MULDER, Philips Res. Repts. **22**, 142 [1967].

⁵ O. SIMPSON, Proc. Roy. Soc. London A **238**, 402 [1956].

⁶ M. D. BORISOV u. V. N. VISHNEVSKII, Ukr. Fiz. Zh. **1**, 371 [1956].

⁷ A. M. BONCH-BRUEVICH, B. P. KOVALEV, L. M. BELYAEV u. G. S. BELIKOVA, Opt. Spectry **11**, 335 [1961].

⁸ V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. Spectry **20**, 566 [1966].