

Radiothermolumineszenz wird auf die Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen bei Haftstellenentleerung zurückgeführt. Der oben beschriebene Effekt der RSL zeigt, daß sorbierte Gase diese Rekombination auslösen können. Die so ausgelöste Rekombination

dürfte in Konkurrenz zu den in der Einleitung erwähnten Reaktionen zwischen elektronischen Fehlstellen und sorbierten Molekeln stehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Ultrarot-Intensitäten von Acetylenen des Typs (CH₃)₃X – C≡C – Y *

V. HOFFMANN, G. STEHLIK und W. ZEIL

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm,
Abt. Physikalische Chemie, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **25 a**, 572–574 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

The absolute integrated infrared intensities of the C≡C- and the ≡C–H-stretching vibrations of four acetylenes of the type (CH₃)₃X–C≡C–Y (X=C, Si and Y=H, D) are reported. The obtained values are discussed with respect to the eigenvectors of the normal coordinates of these vibrations and with respect to coupling between these two vibrations and also between these and other vibrations of the type A₁. An attempt is made to involve the experimental values in an assumed (p-d)_π-interaction.

Einleitung

Es wurden die UR-Intensitäten der ≡C–Y- und der C≡C-Valenzschwingungen von vier Verbindungen des Typs (CH₃)₃X–C≡C–Y (mit X=C, Si und Y=H, D) gemessen. Die Intensitäten I_k stehen in Zusammenhang mit den Ableitungen des elektrischen Momentes eines Moleküls nach den Normalkoordinaten Q_k [Gl. (1)] bzw. nach den Symmetriekoordinaten S_t [Gl. (2)], die für die hier untersuchten Valenzschwingungen mit den inneren Koordinaten ($R_j = S_t$) identisch sind¹:

$$I_k = \int \epsilon_k d\lambda_k = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)^2, \quad (1)$$

$$I_k = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \left(\frac{\partial S_t}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial S_{t'}}{\partial Q_k} \right) \\ = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) L_{tk} L_{t'k}, \quad (2)$$

wobei λ_k die Wellenlänge bedeutet. Gleichung (2) ermöglicht drei Aussagen:

1. Auf Grund der Isotopen-Intensitätssummenregel [Gl. (3)] kann die Entkopplung von Schwingungen untersucht werden²,

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. HOFFMANN, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Abt. für Physikalische Chemie, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

* Auszug aus der Diplomarbeit von G. STEHLIK. Vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim, 1969.

¹ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. D. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

² B. L. CRAWFORD JR., *J. Chem. Phys.* **20**, 977 [1952].

³ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

$$\sum_k I_k = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \sum_k L_{tk} \lambda_k^2 L_{t'k} = \\ = \frac{4\pi^3 N}{3c^2} \sum_{t'} (F^{-1})_{t't'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right), \quad (3)$$

wobei $(F^{-1})_{t't'}$ ein Element der inversen Kraftkonstantenmatrix bedeutet.

2. Bei bekannten Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ können die Eigenvektoren L_{tk} abgeschätzt werden. Die so erhaltenen L_{tk} -Werte können mit denjenigen Werten verglichen werden, die eine Normalkoordinatenanalyse³ auf Grund von Raman- und UR-Messungen liefert.

3. Wie in der Diskussion zu zeigen ist, können bei bekannten Eigenvektoren L_{tk} Aussagen über die Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ gemacht werden, die im Falle „charakteristischer Intensitäten“⁴ – und um solche handelt es sich bei CH-Schwingungen – in Beziehung zu den elektronischen Verhältnissen der Moleküle stehen. Daher können vor allem die ≡C–H-Intensitäten zur Diskussion einer möglichen (p-d)_π-Wechselwirkung in diesen Molekülen herangezogen werden⁵.

Meßergebnisse

In Schichtdicken von 0,05 bis 5 cm wurden die verdünnten (10^{-1} bis 10^{-3} Mol/l) CCl₄-Lösungen gemessen. Bei einer spektralen Spaltbreite von 1 cm⁻¹ und Halbwertsbreiten von über 6 cm⁻¹ wurde die „wahre Bandenform“ registriert⁶, d. h. die gemessene Extinktion unterscheidet sich von der wahren Extinktion um nicht mehr als 1%. Der relative Meßfehler des integralen Extinktionskoeffizienten beträgt ca. 5%, der absolute ca. 10%. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach Methode II in⁶.

Die Tab. 1 enthält die Wellenzahlen der Banden (ν_k), die maximalen Extinktionen (ϵ_k), die entsprechenden Intensitäten $I(\equiv C-Y)$ und $I(C\equiv C)$, deren Summe ($\sum I_k$) sowie die Differenzen der Isotopensummen ($\Delta \sum I_k$). Unsere Meßergebnisse stimmen nur teilweise mit denen anderer Autoren⁷ überein [I_k (aus 7) in Tab. 1], die nach verschiedenen Auswertungsmethoden (B, W und C, vgl. Ref. 7) gewonnen wurden. Aus un-

⁴ L. A. GRIBOV, *Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules*, Consultants Bureau, New York 1964.

⁵ A. A. V. EBSWORTH, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1963. — W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, *Z. Elektrochem. (Ber. Bunsenges. Physik. Chem.)* **67**, 476 [1963]. — H. BOCK u. H. SEIDEL, *J. Organometal. Chem.* **13**, 87 [1968].

⁶ D. A. RAMSAY, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 72 [1953].

⁷ E. A. GASTILOVICH, D. N. SHIGORIN u. N. V. KOMAROV, *Opt. Spektroskopiya* **19**, 354 [1965].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

| Verbindung | ≡C—Y-Valenzschwingung | | | | C≡C-Valenzschwingung | | | | $\Sigma I_k \Delta \Sigma I_k$ cm ³ /mol |
|------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| | ν_k cm ⁻¹ | ϵ_k cm ² /mol | I_k cm ³ /mol | I_k (aus ⁷) | ν_k cm ⁻¹ | ϵ_k cm ² /mol | I_k cm ³ /mol | I_k (aus ⁷) | |
| X=C, Y=H | 3311,0 (3292,5) | 176,0 (22,7) + | 0,583 | 0,669 B, C | 2106,0 2137,5 ++ | 13,0 4,3 ++ | 0,148 | 0,297 B | 0,731 0,025 |
| X=C, Y=D | 2595,0 (2585,5) | 154,0 (40,9) + | 0,738 | 0,745 B, K | 1982,0 | 1,48 | 0,018 | 0,058 W | 0,756 (3%) |
| X=Si, Y=H | 3293,0 (3274,5) | 140,1 (13,8) + | 0,411 | 0,425 B, C | 2038,0 | 105,8 | 0,650 | 0,600 C | 1,061 0,156 |
| X=Si, Y=D | 2575,0 (2558,5) | 75,7 (20,4) + | 0,187 | 0,184 B | 1910,5 | 205,0 | 1,03 | 0,901 C | 1,217 (15%) |

+ Die geklammerten Werte gehören zu einer „hot-band“ ¹¹, die in die Integration einbezogen wurde.

++ Fermi-Resonanz-Bande ¹².

Tab. 1. Meßergebnisse.

seren Messungen können jedenfalls die nachfolgend diskutierten Schlüsse gezogen werden.

Diskussion

Zu 1.: Hier zeigt sich, daß die ≡C—D-Valenzschwingungen nicht von den C≡C-Valenzschwingungen entkoppelt sind, da sonst die Intensitäten $I(\equiv\text{C}—\text{D})$ und $I(\equiv\text{C}—\text{H})$ identisch sein müßten. Für das System mit X=C sind die ≡C—Y- und die C≡C-Schwingungen zusammen jedoch weitgehend von den übrigen Schwingungen der Rasse A₁ entkoppelt. Die 3-proz. Abweichung von der Intensitätssummenregel (vgl. $\Delta \Sigma I_k$ in Tab. 1) liegt hier innerhalb der relativen Fehlergrenze. Für das System mit X=Si liegt die Abweichung mit ca. 15% doch signifikant außerhalb der Fehlergrenze, so daß die ≡C—Y- und die C≡C-Schwingungen hier nicht mehr als von den übrigen A₁-Schwingungen entkoppelt angenommen werden können.

Zu 2.: Da die CH-Schwingungen als weitgehend entkoppelt zu betrachten sind, kann man für X=C die Eigenvektoren L_{tk} aus den gemessenen Intensitäten berechnen. Die Tab. 2 enthält diese L_{tk} zusammen mit L_{tk} -Werten, die von HÜTTNER ³ über ein Iterationsverfahren aus den Wellenzahlen berechnet wurden.

| L_{tk} | (CH ₃) ₃ C—C≡C—H | (CH ₃) ₃ C—C≡C—D |
|--------------|---|---|
| $L_{CY, CY}$ | 1,028 (1,028) | 0,710 ; 0,626 (0,677) |
| $L_{CC, CY}$ | -0,134 (-0,132) | -0,269 ; -0,333 (-0,277) |
| $L_{CY, CC}$ | 0,136 ! (0,136) | 0,275 ; 0,434 (0,347) |
| $L_{CC, CC}$ | 0,399 (0,382) | 0,307 ; 0,235 (0,295) |

[L_{tk} : aus Intensitäten I_k — (L_{tk}): aus Wellenzahlen ³ ν_k]
! an ³ angepaßt.

Tab. 2. Eigenvektoren für X=C.

Der Satz für das t-Butylacetylen (Y=H) ist über $L_{CH, CC}=0,136$ angepaßt worden und stimmt sehr gut mit den Werten von Hüttner überein. Für das deuterierte t-Butylacetylen (Y=D) liefert das quadratische

Gleichungssystem [Gl. (2)] zwei Lösungssätze, von denen einer gut mit den L_{tk} von Hüttner übereinstimmt. Jedoch liegt auch der andere Satz nicht so weit außerhalb des Erwartungsbereiches, daß er nicht auch als Lösung in Betracht zu ziehen wäre.

Für den Fall X=Si ist das Gleichungssystem (2) nicht mehr lösbar, da nicht alle Kopplungsglieder und Intensitäten der Rasse A₁ bekannt sind.

Zu 3.: Aus den Eigenvektoren ergeben sich folgende Differentialquotienten ($\partial\mu/\partial S_t$) der Moleküldipolmomente μ nach den inneren Koordinaten $R_j=S_t$:

| Verbindung | ($\partial\mu/\partial S_{CY}$) in esE | ($\partial\mu/\partial S_{CC}$) in esE |
|------------|--|--|
| X=C | -79 | 104 |
| X=Si | -55 | 178 |

Weitergehende Aussagen, z. B. über die elektronischen Verhältnisse in den Molekülen, können aus diesen Differentialquotienten nur erhalten werden, wenn es sich bei den entsprechenden Intensitäten um „charakteristische Intensitäten“ ⁴ handelt. Das Gesamtdipolmoment μ läßt sich formal in ein Bindungsmoment μ_t , entsprechend der inneren Koordinate S_t der betrachteten Schwingung, und in ein Restmoment μ_{rest} zerlegen:

$$\mu = \mu_t + \mu_{rest}, \quad (4)$$

$$(\partial\mu/\partial S_t) = (\partial\mu_t/\partial S_t) + (\partial\mu_{rest}/\partial S_t). \quad (5)$$

Eine „charakteristische Intensität“ liegt vor, wenn die Schwingung nicht nur mechanisch, sondern auch elektrisch entkoppelt ist, d. h. es muß gelten:

$$(\partial\mu_t/\partial S_t) \gg (\partial\mu_{rest}/\partial S_t).$$

„Charakteristische Intensitäten“ liegen normalerweise bei den CH-Schwingungen vor ⁴. Ferner gilt für das CH-Bindungsmoment μ_{CH} im allgemeinen die Proportionalität ⁸:

$$(\partial\mu_{CH}/\partial S_{CH})^2 \sim (\mu_{CH})^2 + \text{const.}$$

⁸ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

Aus diesen weitergehenden Annahmen folgt, daß das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment beim Übergang von $\text{X}=\text{C}$ zu $\text{X}=\text{Si}$ abnimmt. Auf Grund chemischer Überlegungen (Azidität etc.) kann man für $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment die Polarität $\equiv\text{C}^{(-)}-\text{H}^{(+)}-$ annehmen. Daher muß bei einer Abnahme des $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoments der negative Ladungsschwerpunkt der $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindungselektronen zum Proton hin verschoben werden. Eine mögliche Ursache dafür kann in den folgenden beiden Effekten gesehen werden.

a) Der induktive I -Effekt, d. h. die elektronenabziehende Wirkung in den σ -Bindungen, der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe ist größer als der der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe, was durch die Induktivparameter σ_{I} deutlich wird⁹:

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{C}-: \quad \sigma_{\text{I}} = -0,07,$$

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{Si}-: \quad \sigma_{\text{I}} = -0,12.$$

b) Eine mögliche $(p-d)_{\pi}$ -Wechselwirkung hat keinen direkten Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{Y}$ -Intensität¹⁰. Eine π -Elektronenverlagerung zum Si hin kann nur indirekt über die σ -Bindungselektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ - und der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindung nehmen, d. h. eine Verschiebung der π -Elektronen zum Si wird eine entgegengesetzt gerichtete Verschiebung der σ -Elektronen zur Folge haben, die das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment und damit die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität verringert.

Da beide diskutierten Effekte in gleicher Richtung wirksam sind, ist eine Unterscheidung beider nicht ohne weitere Messungen möglich; doch deutet die im Vergleich mit der Differenz der Induktivparameter starke Abnahme des Bindungsmoments (für $\text{X}=\text{Si}$ im Vergleich zu $\text{X}=\text{C}$) auf eine mögliche $(p-d)_{\pi}$ -Wechselwirkung hin.

⁹ R. W. TAFT JR. u. C. L. IRWIN, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2436 [1959].

¹⁰ V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, Z. Naturforsch. **22a**, 2044 [1967].

¹¹ C. S. KRAIHAENZEL u. R. WEST, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3670 [1962].

¹² W. ZEIL et al., unter ⁵.

BERICHTIGUNG

Zu H. BISPINCK, Der Einfluß von Gitterdefekten auf die optischen Konstanten von Kupfer, Z. Naturforsch. **25a**, 70 [1970].

Bei der Auswertung der Messungen ist ein Rechenfehler unterlaufen: Die Stoßfrequenzen $h\nu$ sind eine Zehnerpotenz größer als angegeben. Damit erhöht sich auch der optisch bestimmte spezifische Widerstand und die Fehlstellenkonzentration um den Faktor 10.