

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE  
UNTERSUCHUNGEN IN DER GASPHASE,  
KONDENSIERTEN PHASE UND AN ORIENTIERTEN  
SUBSTRATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

MICHAELA ELISABETH BRAUN  
aus Sosnowiec

Düsseldorf, Dezember 2014

---

aus dem Institut für Physikalische Chemie I  
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Michael Schmitt  
1. Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2014

**KEEP  
CALM  
AND  
CARRY  
ON**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2. PIROS - Polarised IR-Spectroscopy on Oriented Substrates</b>	<b>8</b>
2.1. Linear polarisiertes Licht . . . . .	8
2.2. Infrarotspektroskopie . . . . .	9
2.3. Schwingung . . . . .	9
2.4. Molekülschwingungen . . . . .	10
2.5. Molekülsymmetrie und Gruppentheorie . . . . .	12
2.6. Faktorgruppenanalyse . . . . .	15
2.7. Unterschiede zwischen Gasphasenspektren und Kristallspektren . . . . .	17
2.8. Dipolmomentänderung . . . . .	19
2.9. Das PIROS-Prinzip . . . . .	20
2.10. Aufbau der PIROS-Messungen . . . . .	22
2.11. Herstellung der Proben . . . . .	23
2.12. Numerische Auswertung der PIROS-Messungen . . . . .	24
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>31</b>
3.1. Michelson Interferometer . . . . .	31
3.2. Fourier-Transformation . . . . .	32
3.3. FTIR-Spektrometer . . . . .	33
3.4. Gasphasenspektren . . . . .	34
3.5. Flüssigphasenspektren . . . . .	34
<b>4. Theorie</b>	<b>36</b>
4.1. Die Schrödinger Gleichung . . . . .	36
4.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	37
4.3. Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	37
4.4. Der LCAO-Ansatz . . . . .	38
4.5. Basissätze . . . . .	39
4.6. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	40
4.7. Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	41
4.8. Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	42
4.9. Coupled-Cluster-Verfahren . . . . .	43
4.10. Berechnung der Normalschwingungen . . . . .	43
<b>5. Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine</b>	<b>45</b>
5.1. Abstract . . . . .	46
5.2. Introduction . . . . .	46
5.3. Theroretical Methods . . . . .	46

5.3.1. Ab Initio Calculations . . . . .	46
5.4. Experimental Methods . . . . .	47
5.5. Results . . . . .	48
5.5.1. <i>Ab Initio</i> Calculations . . . . .	48
5.5.2. Experimental Results . . . . .	48
5.6. Discussion . . . . .	50
5.6.1. Vibrational Assignments from the Polarized Spectra . . . . .	50
5.6.2. Orientation Analysis from the Polarized Spectra . . . . .	52
5.7. Conclusions, Outlook and Perspectives . . . . .	56
5.8. Acknowledgment . . . . .	56
5.9. Supporting Online Material . . . . .	57
5.10. Beiträge zur Veröffentlichung . . . . .	60
<b>6. Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of <math>\alpha</math>, <math>\omega</math>-diphenylpolyenes</b>	<b>61</b>
6.1. Abstract . . . . .	62
6.2. Introduction . . . . .	62
6.3. Experimental and theoretical methods . . . . .	62
6.4. Results . . . . .	64
6.5. Discussion . . . . .	65
6.6. Conclusions . . . . .	70
6.7. Supplementary material . . . . .	71
6.8. Beiträge zur Veröffentlichung . . . . .	73
<b>7. UV light induced hydrogen transfer in guanosine-guanosine aggregates</b>	<b>74</b>
7.1. Abstract . . . . .	75
7.2. Introduction . . . . .	75
7.3. Results and Discussion . . . . .	76
7.4. Materials and Methods . . . . .	83
7.5. Acknowledgements . . . . .	84
7.6. Supplementary Information . . . . .	84
7.7. Beiträge zur Veröffentlichung . . . . .	93
<b>8. Liste der Publikationen</b>	<b>94</b>
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>10. Summary</b>	<b>99</b>
<b>A. Mathematische Herleitung der Iterationsgleichungen</b>	<b>103</b>
<b>B. Symbole und Abkürzungen</b>	<b>110</b>
<b>C. Danke</b>	<b>113</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>

# 1. Einleitung

Die Infrarotspektroskopie liefert durch die Analyse von Molekülschwingungen Informationen über Strukturen von einzelnen Molekülen in der Gasphase, über Einflüsse auf die Struktur von Molekülen in Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen und über Struktur und Wechselwirkung von orientierten Molekülen in Kristallen. Verbindet man diese Strukturinformationen der Infrarotspektroskopie mit quantenmechanischen Berechnungen, so ergibt sich ein strukturaufklärendes Gesamtbild des untersuchten Moleküls in der entsprechenden Phase.

Kristalle können heutzutage röntgenspektroskopisch untersucht werden. Bisher waren orientierte Moleküle und Kristalle, die sich auf oder sogar zwischen Trägern, beispielsweise Natriumchlorid-Fenstern, befinden, nicht einfach zugänglich für die Röntgenspektroskopie, da die Signalintensitäten der Trägersubstanzen die Intensitäten der Messsubstanzen überlagern oder verfälschen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte **PIROS**-Methode, **P**olarised **I**R-Spectroscopy on **O**riented **S**ubstrate, kann diese Lücke füllen, da die Infrarotstrahlung die Substrate durchdringen können. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass eine Bande im infraroten Bereich eine maximale Amplitude besitzt, wenn der Vektor der Dipolmomentänderung eines Bandentyps des untersuchten Moleküls, der entlang einer der drei Trägheitsachsen verläuft, und der  $\vec{E}$ -Feldvektor des IR-Lichts parallel zueinander sind. Steht der Dipolmomentänderungsvektor senkrecht zum  $\vec{E}$ -Feldvektor des IR-Lichts, ist die Bande im Spektrum nicht vorhanden. Die drei verschiedenen Bandentypen a, b und c, analog der Hauptträgheitsachsen, können so in Abhängigkeit der Lage der Moleküle unterschiedliche Intensitäten im Kristallspektrum aufweisen. Diese Effekte können in der Gasphase und in der Flüssigphase nicht beobachtet werden, da es keine Ausrichtung der Moleküle gibt und alle Banden gleichzeitig erscheinen. Durch Rotation der orientierten Moleküle im Kristall oder im mikrokristallinen Film können so durch Absorption von polarisiertem IR-Licht die verschiedenen Bandentypen in Abhängigkeit ihrer Ausrichtung und in Bezug auf die Polarisationssebene des Lichts bestimmt werden.

Phenazin dient hier als Modellsystem. Da Phenazin zur Punktgruppe  $D_{2h}$  gehört, und jede der Translationskomponenten x, y und z zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen zugeordnet werden, somit orthogonal sind, vereinfacht das die Zuordnung der Banden. Des Weiteren kann das Gasphasenspektrum als Referenz zu den Kristallspektren einfach aufgenommen und mit *ab-initio*-Rechnungen verglichen werden. Ferner bildet Phenazin hinreichend große Kristalle und angemessen orientierte mikrokristalline Filme.

Im Jahre 1972 stellten Durnick und Waits Infrarot- und Raman-Spektren von festem Phenazin in einem KBr-Pellet vor.<sup>1</sup> Es folgten mehrere Publikationen über IR-Spektroskopie an Phenazin in geordneter Umgebungen. Radziszewski und Michl untersuchten Infrarot-Dichroismus von Phenazin in gestreckten Polyethylenfolien.<sup>2</sup> Belhakem und Jordanov erforschten FT-IR-spektroskopisch in einem nematischen Flüssigkristall orientiertes Phenazin.<sup>3</sup> Neto et al. untersuchten mittels polarisierter IR-Spektroskopie poly-

kristalline hochorientierte Filmen von Phenazine und Phenazin-d<sub>8</sub>.<sup>4</sup>

In dieser Arbeit soll die Orientierung der Phenazinsmoleküle sowohl in einen mikrokristallinen Film auf einer NaCl-Oberfläche, als auch im Kristall mittels der **PIROS**-Methode bestimmt werden.

Um Informationen über die Eigenschaften und die Struktur eines einzelnen Moleküls zu erhalten, darf dieses Molekül während der Messung keine Wechselwirkungen mit anderen Molekülen erfahren, seien es andere Moleküle der gleichen Substanz oder Lösungsmittelmoleküle. Die in unserem Institut angewandte Methode der sprunghaften Verdampfung ermöglicht es, thermisch instabile Substanzen zersetzungsfrei in die Gasphase zu überführen und zu messen<sup>5</sup>. Die erzielten Ergebnisse dienen einerseits als Referenz für quantenmechanische Berechnungen, andererseits können die untersuchten Verbindungen als Modellsysteme dienen, deren spezifische Eigenschaften ganzen Verbindungsgruppen zugeordnet werden können. Untersucht werden Carotinoide<sup>6-10</sup> als Modellsysteme für langkettige Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen. Als bio-relevanter Vertreter dieser Klasse ist das 11-*cis*-Retinal zu nennen, dessen lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung für das menschliche Sehen entscheidend ist<sup>11-14</sup>.

Die in dieser Arbeit erforschte homologe Reihe der Carotinoide beginnt mit den *cis*- und *trans*-Stilbenen als kleinste Vertreter und setzt sich fort mit den  $\alpha,\omega$ -Diohenylpolyenen Diphenylbutadien und Diphenylhexatrien. Mittels infrarotspektroskopischen Gasphasenspektren und quantenmechanischen Berechnungen können spezifische Banden ermittelt werden.<sup>15</sup>

Infrarot-Spektroskopie kann darüber hinaus auch Struktur aufklärend in der Grundlagen orientierten Flüssigphasenforschung sein. Ein besonders wissenschaftlich interessantes Gebiet ist die Erforschung der Telomere. Telomere sind die Sequenzen am Ende der Chromosomen unserer DNA mit TTAGGG als Motiv<sup>14</sup>. Bei jeder Zellteilung werden die Telomere verkürzt. Wenn eine bestimmte Anzahl von Telomeren unterschritten ist, kann sich die Zelle nicht mehr weiter teilen. Nach heutigem Kenntnisstand haben Telomere eine wichtige Funktion im Alterungsprozess. Hierbei scheint der UV-Licht induzierte Wasserstofftransfer in der DNA von Bedeutung zu sein, was sich jedoch bisher nicht experimentell belegen lässt<sup>16-18</sup>. Da Messungen des Wasserstofftransfers in der DNA im Labormaßstab durch das DNA-Backbone, bestehend aus Phosphorsäure- und Desoxyribose-Untereinheiten, erschwert werden, wurden Guanosin-Guanosin Aggregate als Modellsystem gewählt, da Guanosin eine wichtige Rolle in den Telomeren spielt.<sup>19-23</sup>

Um herauszufinden, wie der Wasserstofftransfer in Guanosin-Guanosin Aggregaten vonstatten geht, muss zuerst herausgefunden werden, wie diese Aggregate vorliegen. Die Strukturen der Aggregate können mittels Infrarotspektroskopie unterstützt durch quantenmechanische Rechnungen bestimmt werden.

## 2. PIROS - Polarised IR-Spectroscopy on Oriented Substrates

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die Prinzipien der Infrarotspektroskopie, der Molekülsymmetrie und Gruppentheorie gegeben werden. Für detaillierte Informationen wird der interessierte Leser gebeten, in der weiterführenden Literatur wie von Demtröder<sup>24</sup>, Atkins and Friedman<sup>25</sup>, Atkins<sup>26</sup>, Michl<sup>27</sup>, Jensen<sup>28</sup>, Günzler<sup>29</sup>, oder Ivanova<sup>30</sup> nachzulesen.

### 2.1. Linear polarisiertes Licht

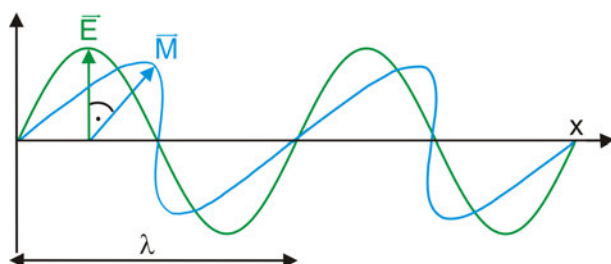


ABBILDUNG 2.1.: Linearpolarisiertes Licht

Licht ist elektromagnetische Strahlung, die sich als Welle ausbreitet. Das elektrische und magnetische Feld sind aneinander gekoppelt und stehen senkrecht zueinander. In Abb. 2.1 ist eine Lichtwelle dargestellt. In grün ist die Amplitude des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  und in blau die Amplitude des magnetischen Feldes  $\vec{M}$  verdeutlicht.

Um die elektromagnetischen Wellen, deren elektrischer Feldvektor noch keine Vorzugsrichtung hat, auszurichten, werden sie durch einen Polarisationsfilter geschickt. Diese können aus einem feinen Gitter mit parallel ausgerichteten Metalldrähten bestehen. Diese Drähte absorbieren Strahlung paralleler und senkrechter Polarisation unterschiedlich. Dieses Prinzip der selektiven Absorption wird Dichroismus genannt. Der verwendete Polarisator weißt als Trägersubstanz Thalliumbromidiodid  $\text{Tl}(\text{Br},\text{I})$  (KRS-5) auf, welche äußerst gut IR-durchlässig ist. Darauf werden mittels Holographietechnik Rillen eingekerbt und ein feines Gitter aus Metalldrähten aufgedampft. Ein solcher *Holographic-Wire-Grid* absorbiert das Licht, welches parallel zum Gitter polarisiert ist und ist für das senkrecht polarisierte Licht durchlässig.

Der elektrische Vektor des linear polarisierten Lichts ist gegeben durch die Funktion:

$$E(t) = E_0 \sin(2\pi\nu t + \theta), \quad (2.1)$$



wobei  $E_0$  ein konstanter Vektor in der YZ-Ebene ist. Rechtwinklig dazu bewegt sich das Licht auf der X-Achse fort.  $E$  beschreibt die Polarisationsrichtung. In Gl. (2.1) ist der Term  $(2\pi\nu t + \theta)$  die Phase zur Zeit  $t$ , und  $\theta$  die Phase zur Zeit  $t = 0$ . Die Frequenz  $\nu$  kann in Hertz oder Wellenzahlen ausgedrückt werden.

## 2.2. Infrarotspektroskopie

Wenn Materie mit Licht bestrahlt wird, wird ein Teil des Lichts von der Materie absorbiert. Das Spektrum der infraroten Strahlung, das zwischen 800 nm bis 1 mm bzw. zwischen  $12.500\text{ cm}^{-1}$  bis  $10\text{ cm}^{-1}$ , liegt, kann die Rotation- oder die Schwingung von Molekülen anregen.

## 2.3. Schwingung

Wenn zwei Massen anfangen gegeneinander zu schwingen, kann dies als harmonischen Oszillator angenähert werden, der durch ein Parabelpotential beschrieben werden kann:

$$E_p(R) = \frac{1}{2}k_r(R - R_e)^2 = \frac{1}{2}k_r r^2, \quad (2.2)$$

wobei die Kraft-, oder Federkonstante  $k_r$  ein Maß für die Rückstellkraft  $F = -k_r r$  ist. In unserem Fall ist der Kernabstand am Gleichgewichtsabstand  $R_e = 0$  und für weitere Kernabstände  $R = r$ , außerdem sei  $\omega$  die Schwingungsfrequenz und mit der reduzierten Masse  $\mu$  ergibt sich für die Kraftkonstante

$$k_r = \mu\omega^2. \quad (2.3)$$

Die reduzierte Masse  $\mu_r$  ergibt sich aus den Massen  $m_1$  und  $m_2$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.4)$$

Die möglichen Energieeigenwerte  $E_v$  des harmonischen Oszillators mit der Schwingungsfrequenz  $\nu$  sind äquidistant

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \text{ mit } \omega_0 = \sqrt{\frac{k_r}{\mu}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

Die Nullpunktenergie beträgt  $E_0 = \hbar\omega_0/2$  bei  $v = 0$ .

Die Termwerte  $G(v) = E_v/(hc)$  werden dann analog Gl. (2.5) mit der Schwingungskonstanten  $\tilde{\nu}$  geschrieben als:

$$G_v = \tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.6)$$

wobei  $\tilde{\nu}$  der Abstand zweier benachbarter Terme  $\Delta v = 1$  ist. Somit ergibt sich die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator

$$\Delta v = \pm 1. \quad (2.7)$$

Der in der Realität vorkommende anharmonische Oszillator hat jedoch die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$ , was bedeutet, dass aus dem Term  $v = 0$  die Übergänge sowohl in  $v = 1$ , als auch in höhere Terme möglich sind, allerdings mit abnehmender Übergangswahrscheinlichkeit. Der Übergang von  $v = 1 \leftarrow v = 0$  ist die Fundamentalschwingung. Bei der doppelten ( $\Delta v = 2$ ) oder dreifachen Frequenz ( $\Delta v = 3$ ) können in der Infrarotspektroskopie Obertöne auftreten.

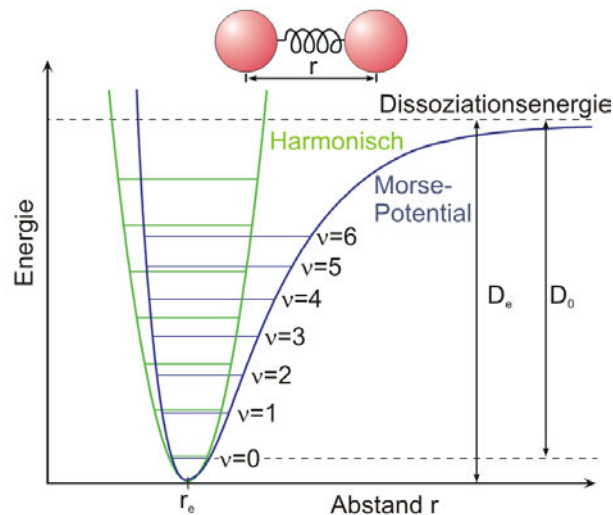


ABBILDUNG 2.2.: Der Graph verdeutlicht die Unterschiede zwischen dem harmonischen Oszillator und dem anharmonischen Morse-Potential.

Das Verhalten kann sehr gut durch ein Morsepotential, s. Abb 2.2, beschrieben werden. Die grüne Kurve stellt ein harmonisches Potential dar. Die Termwerte sind äquidistant und das parabolische Potential ist symmetrisch zum Gleichgewichtsabstand  $r_e$ . Das anharmonische Morsepotential ist nicht symmetrisch. Bei kleineren Auslenkungen steigt es aufgrund der abstoßenden Kernladungskräfte steiler an. Die Dissoziationsenergie  $D_e$  ist die Energie vom Minimum der Parabel bis zum Dissoziationspunkt und ist in der Realität etwas geringer, da der energetisch tiefste Zustand des anharmonischen Oszillators  $v = 0$  immer noch die Nullpunktsschwingungsenergie aufweist. Im Bild gut erkennbar sind die äquidistanten Energiezustände des harmonischen Oszillators, wohingegen die Abstände der Energiezustände des anharmonischen Oszillators bei größerer Energie immer kleiner werden.

## 2.4. Molekülschwingungen

Ein Molekül mit der Anzahl der Atome  $N$  hat nur eine begrenzte Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden  $Z$ , auch Normalschwingungen genannt,

$$Z = 3N - 6 \quad (2.8)$$

wobei jedes Atom des Moleküls sich in die drei Raumrichtungen bewegen kann. Von diesen  $3N$ -Freiheitsgraden müssen die drei Rotationen um den Schwerpunkt des Moleküls und die drei Translationen in die drei Raumrichtungen subtrahiert werden. Bei einem linearen

Molekül kann es aber nur zwei Rotationen um den Schwerpunkt geben. Die dritte Rotation um die Molekülachse bewirkt keine Bewegung der Atome, so dass das lineare Molekül einen Schwingungsfreiheitsgrad mehr hat:

$$Z = 3N - 5 \quad (2.9)$$

Jede Normalschwingung hat eine bestimmte Frequenz, mit der sie angeregt werden kann. Abhängig davon, ob sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert, ist eine Schwingung IR-aktiv. So gibt es Valenz- bzw. Streckschwingungen und Deformations- bzw. Knickschwingungen. In Abbildung 2.3 sind die vier Normalschwingungen des Koh-

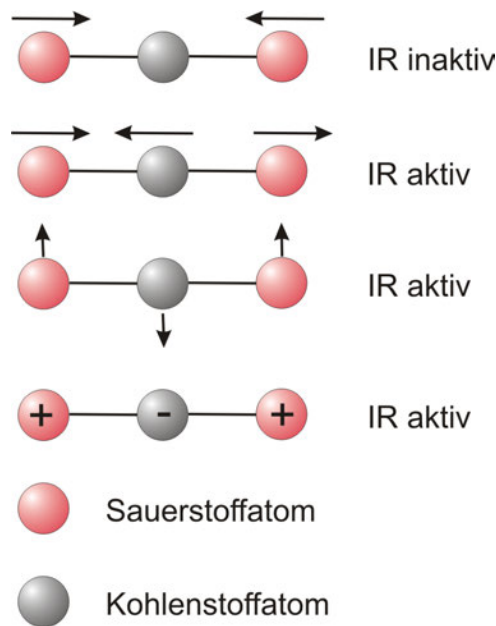


ABBILDUNG 2.3.: Normalschwingungen des Kohlenstoffdioxids

lenstoffdioxids gezeigt. Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_1$  bewirkt keine Dipolmomentänderung und ist somit IR-inaktiv. Die zweite Schwingung  $\nu_2$  ist eine asymmetrische Valenzschwingung. Diese wird im IR-Spektrum bei  $2349 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die beiden Deformationsschwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  sind entartet und haben eine Frequenz von  $667 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.5. Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

Die Symmetrie des zu messenden Moleküls hat direkten Einfluss auf das erhaltene Spektrum. Wie schon im Kapitel 2.4 erwähnt, gibt es Schwingungen, die nicht IR-aktiv sind. Um herauszufinden, welche Schwingungen IR-aktiv sind, werden die Symmetrieelemente eines Moleküls betrachtet.

Symmetrieelemente sind

- die Identität  $E$
- das Inversionszentrum  $i$
- Symmetrieebenen  $\sigma$ , an denen gespiegelt werden kann
- Symmetrieachsen  $C_n$ , bei denen eine Drehung der Achse um  $360^\circ/n$  durchgeführt wird,
- Rotations-Inversionsachsen  $S_n$ , wobei eine Drehung der Achse um  $360^\circ/n$  durchgeführt wird, mit nachfolgender Spiegelung an einer zur Drehachse senkrechten Ebene.

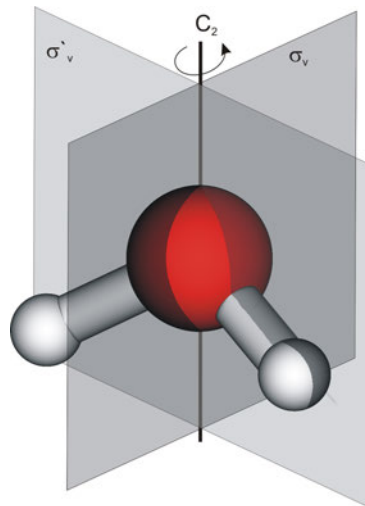


ABBILDUNG 2.4.: Symmetrieelemente für Wasser, Punktgruppe  $C_{2v}$

In Abbildung 2.4 ist ein Wassermolekül als Beispiel eines Moleküls der  $C_{2v}$  Punktgruppe dargestellt. Entlang der z-Achse verläuft die zweizählige Drehachse  $C_2$ . Die x-z-Ebene ist die vertikale Spiegelebene  $\sigma_v$ , und die y-z-Ebene ist die  $\sigma'_v$  Spiegelebene. Es gibt keine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$ .

Das Transformationsverhalten eines Moleküls kann auch in einer Charaktertafel wie in Tabelle 2.1 für die Punktgruppe  $C_{2v}$ , beschrieben werden. Beispielmoleküle für diese Punktgruppe sind Wasser siehe Abb. 2.4. In der ersten Spalte befinden sich die irreduziblen Darstellungen.  $A$  bedeutet symmetrisch und  $B$  asymmetrisch gegenüber der Drehung um die Hauptachse.  $E$  würde zweifach und  $F$  würde dreifach entartete Charaktere bedeuten. Die Indizes  $g$  und  $u$  werden für gerade und ungerade verwendet.  $A_1$  ist die totalsymmetrische Darstellung. In den weiteren Spalten stehen die Charaktere der irreduziblen Darstellungen, hier  $-1$  und  $+1$ . In den letzten beiden Spalten stehen die

Basen der irreduziblen Darstellungen. Diese sagen aus, ob eine Schwingung IR-Aktiv ist oder nicht.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$a_{xy}$
$B_1$	1	-1	1	-1	$R_{y,x}$	$a_{xz}$
$B_2$	1	-1	-1	1	$R_{x,y}$	$a_{yz}$

TABELLE 2.1.: Charaktertafel für Punktgruppe  $C_{2v}$

Im Fall der Punktgruppe  $C_{2v}$ , beispielsweise beim Wasser (siehe Abb. 2.5), sind die Schwingungen  $A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$  IR-aktiv. Die x-Achse ist in der Nomenklatur des asymmetrischen Kreisels die a-Typ-Achse, so dass Schwingungen entlang der kurzen Achse *in-plane-a*-Schwingungen genannt werden und  $B_1$ -Symmetrie besitzen. Die  $A_1$ -Schwingungen ändern das Dipolmoment entlang der z-Achse. Nach der Nomenklatur des asymmetrischen Kreisels bezeichnet die z-Achse auch die b-Achse des Moleküls. Diese Schwingungen entlang der b-Achse werden *in-plane-b*-Schwingungen genannt und haben  $A_1$ -Symmetrie. Die aus der Papierebene herausragende y-Achse ist die c-Typ-Achse, sodass alle Schwingungen, die aus der Ebene herauschwingen *out-of-plane-c*-Schwingungen sind. Diese haben dann  $B_2$ -Symmetrie. Die Unterscheidung der drei Bandentypen, *in-plane-a*, *in-plane-b* und *out-of-plane-c* ist die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte **PIROS**-Methode, **Polarised IR-Spectroscopy on Oriented Substrates**, die im Kapitel 2.9 beschrieben wird.

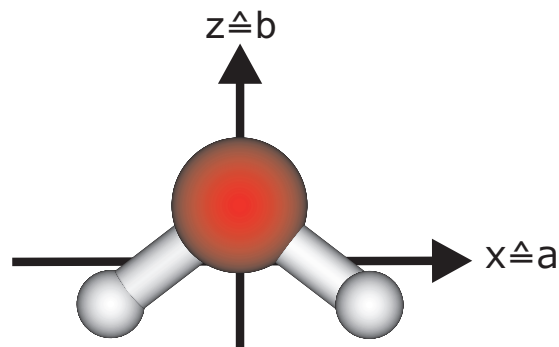


ABBILDUNG 2.5.: Wasser, Punktgruppe  $C_{2v}$

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xy}$	$a$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$	
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	<b>c</b>
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	<b>b</b>
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	<b>a</b>

TABELLE 2.2.: Charaktertafel für Punktgruppe  $D_{2h}$ ;  $a$  in dieser Arbeit gewählte Konvention

In Tabelle 2.2 wird die Charaktertafel für die Punktgruppe  $D_{2h}$  gezeigt. Als Beispielmolekül dient hier das in der Arbeit behandelte Phenazin (siehe Abb. 2.6 und Abb. 2.7). Die in Punktgruppe  $D_{2h}$  IR-aktiven Schwingungen sind  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$ . Die  $B_{3u}$ -Schwingungen verlaufen entlang der x-Achse des Moleküls. In diesem Fall ist die x-Achse die a-Achse des asymmetrischen Kreisels, sodass diese Schwingungen *in-plane-a*-Schwingungen sind. Die *in-plane-b*-Schwingungen sind die  $B_{2u}$ -Schwingungen, da sie entlang der b-Achse verlaufen, die die y-Achse des Moleküls ist. Die *out-of-plane-c*-Schwingungen haben  $B_{1u}$ -Symmetrie und verlaufen entlang der z-Achse des Moleküls bzw. c-Achse des Kreisels aus der Molekülebene heraus. Somit kann auch hier die **PIROS**-Methode angewandt werden, da sich alle drei Bandentypen voneinander unterscheiden lassen.

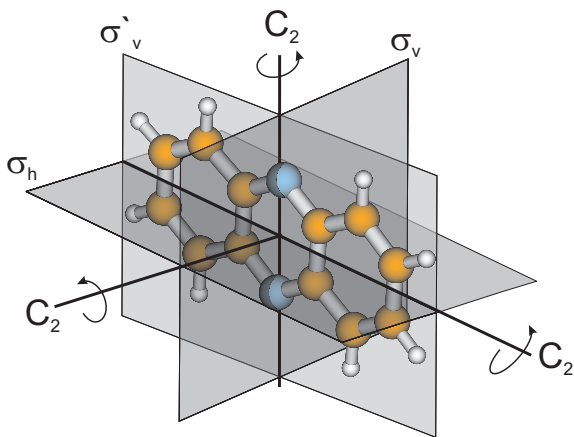


ABBILDUNG 2.6.: Symmetrieelemente für Phenazin, Punktgruppe  $D_{2h}$

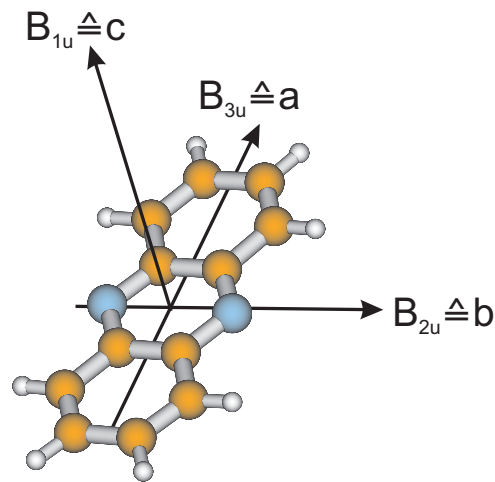


ABBILDUNG 2.7.: Zuordnung der Schwingungen des Phenazins

## 2.6. Faktorgruppenanalyse

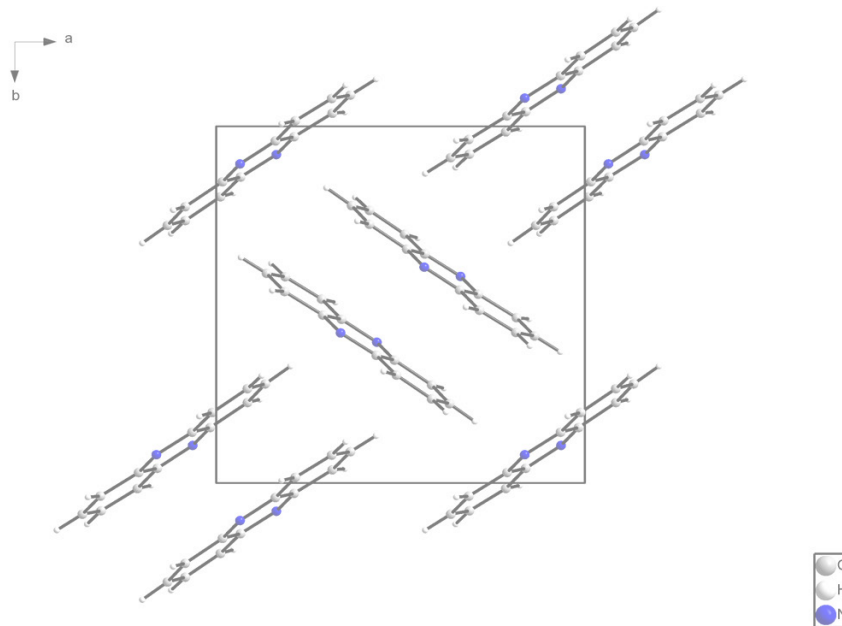


ABBILDUNG 2.8.: Elementarzelle Phenazin

Das IR-Spektrum eines Moleküls im Kristalls kann einfacher analysiert werden, wenn man die Umgebung des Moleküls untersucht. Wichtig ist hierbei die Kristallstruktur und die Elementarzelle. Die Durchführung dieser Faktorgruppenanalyse beinhaltet die Anwendung der Gruppentheorie auf das Kristallgitter<sup>31</sup>. Die Elementarzelle des untersuchten Phenazins ist in Abbildung 2.8 zu sehen.

### Raumgruppe

Phenazin kristallisiert in einem monoklinen Gittersystem. Die Raumgruppe ist nach Hermann-Mauguin  $P2_1/a$ . Die monoklinen Achsen haben die Werte<sup>32</sup>:

$$\mathbf{a} \ 13.197(20)$$

$$\mathbf{b} \ 5.05(2)$$

$$\mathbf{c} \ 7.084(10)$$

$$\alpha \ 90^\circ$$

$$\beta \ 109.2(1)^\circ$$

$$\gamma \ 90^\circ$$

Nach Schoenflies entspricht die Raumgruppe  $C_{2h}^5$ . Diese Raumgruppe enthält die vier Symmetrieelemente:

$$H_1 = E$$

$$H_2 = C_2$$

$$H_3 = i$$

$$H_4 = \sigma_h,$$

so dass die Ordnung der Raumgruppe  $C_{2h}^5$

$$H = 4 \quad (2.10)$$

ist.

## Translationsgruppe

Die Translationsgruppe ist eine Untergruppe der Raumgruppe. Die Elemente der Translationsgruppe sind

$$t_{n_1 n_2 n_3} = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3, \quad (2.11)$$

wobei  $t_1, t_2, t_3$  die primitiven Translationsvektoren repräsentieren, welche ein Atom oder Molekül in das nächste identische Atom oder Molekül in einer anderen Elementarzelle verschieben. Die Koeffizienten  $n_1, n_2, n_3$  geben die Richtung und die Länge des Vektors an. Bei ihnen handelt es sich um ganzzahlige Werte die positiv, negativ oder auch Null sein können. Die Ordnung der endlichen Translationsgruppe ist  $N_1, N_2, N_3$ , was die obere Grenze der Werte  $n_1, n_2, n_3$  repräsentiert. Die Gruppe ist eine abelsche Gruppe, das bedeutet, dass das Kommutativgesetz gilt.

## Faktorgruppe

Wenn nun  $H$  die Ordnung der Raumgruppe ist, und  $N_1, N_2, N_3$  die Ordnung der Translationsgruppe, so kann daraus die Faktorgruppe  $F$  mittels  $N_1 N_2 N_3 H$  bestimmt werden:

$$F_1 = Et_{001}, Et_{002}, \dots, Et_{N_1 N_2 N_3} \quad (2.12)$$

$$F_2 = C_2 t_{001}, C_2 t_{002}, \dots, C_2 t_{N_1 N_2 N_3} \quad (2.13)$$

$$F_3 = it_{001}, it_{002}, \dots, it_{N_1 N_2 N_3} \quad (2.14)$$

$$F_4 = \sigma_h t_{001}, \sigma_h t_{002}, \dots, Et_{N_1 N_2 N_3} \quad (2.15)$$

Alle Kombinationen aus den Symmetrieeoperationen und Translationen sind in der Faktorgruppe enthalten. Jedes Element aus der Faktorgruppe ( $F_1 - F_H$ ) beschäftigt sich mit der jeweiligen Symmetrieeoperation in Kombination mit allen Translationen. Hieraus ergibt sich die Faktorgruppe  $C_{2h}$ , die äquivalent zur Raumgruppe ist.

## Ortsgruppe

Ein Ort ist definiert als Punkt, der gegenüber mancher Symmetrieeoperationen der Raumgruppe invariant ist, was bedeutet, dass er sich im Rahmen einer Symmetrieeoperation nicht von der Stelle bewegt. Diese Symmetrieeoperationen formen eine Untergruppe der endlichen Raumgruppe, welche "Ortsgruppe" (engl. site group) genannt wird. Daraus folgt, dass jeder Punkt ein Ort ist, der zumindest die Ortsgruppe  $C_1$  aufweist. Im Fall der Phenazins ist die Ortsgruppe  $C_i$ .

## Faktorgruppenanalyse für Phenazin

Das Phenazinmolekül hat, wie in Kapitel 2.5 bereits beschrieben, die Punktgruppe  $D_{2h}$ . Zudem hat jedes Molekül in der Elementarzelle die Ortsgruppe  $C_i$ . Die Faktorgruppenanalyse hat ergeben, dass die Faktorgruppe  $C_{2h}$  ist. Aus diesen Informationen kann nun



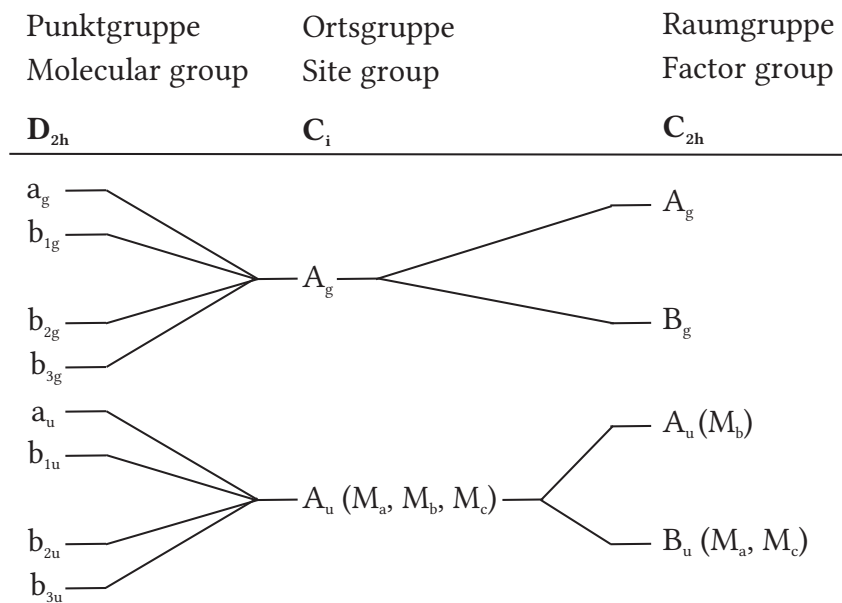


TABELLE 2.3.: Korrelationstabelle der  $D_{2h}$  Punktgruppe mit der Ortsgruppe  $C_i$  und der Raumgruppe  $C_{2h}$ . Nur die Transformationseigenschaften der Dipolmomentkomponenten entlang der Hauptträgheitsachsen werden dargestellt.

eine Korrelationstabelle erstellt werden. Die Korrelationstabelle eröffnet einen Weg zum Verständnis des Kristallspektrums. Die sich hieraus ergebenden Wechselwirkungen im Kristall werden im Kapitel 2.7 beschrieben.

## 2.7. Unterschiede zwischen Gasphasenspektren und Kristallspektren

Spektren von Moleküle im kristallinen Zustand unterscheiden sich von denen in der Gasphase. Im Kristall kommt zu verschiedenen Effekten, die in der Gasphase nicht auftreten, welche das Kristallspektrum verändern.<sup>31</sup>

1. Es kommt zu Änderungen der Bandenform und zu beträchtlichen Änderungen in den Intensitäten.
2. Fundamentale Banden, die in der Gasphasen beobachtet werden, können in zusätzliche Banden aufgesplittet werden:
  - a) Durch Ortsgruppeneffekte kommt es zum *site group splitting*, wobei das umgebende Gitter Einfluss auf die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls hat. Nicht entartete innere Schwingungen können in der Frequenz verschoben sein. Entartete Schwingungen können durch die Erniedrigung der Symmetrie des Kristalls aufgespalten werden. So können auch inaktive Schwingungen aktiv werden. Im Fall des Phenazins, ist aus der Korrelationstabelle in Tabelle 2.3 zu erkennen, dass durch die Ortsgruppe  $C_i$  die inaktive  $a_u$ -Schwingung des freien Moleküls im Kristall aktiv wird.
  - b) *Correlation field splitting*-Effekte können durch die Wechselwirkung von mehreren Molekülen in einer Elementarzelle entstehen.

Die Unterpunkte a) und b) werden manchmal zusammen als *factor group splitting*, *unit cell group splitting* oder *Davydov splitting* bezeichnet. Eine fundamentale Schwingung kann aufgespalten werden in  $m$  Banden, wenn  $m$  die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle ist.<sup>33</sup> Im Fall des Phenazins sind es zwei Moleküle pro Elementarzelle.

3. Eine gewisse Anzahl an gänzlich neuen Banden können im niederfrequenten Bereich ( $< 800 \text{ cm}^{-1}$ ) als Ergebnis von externen Schwingungen auftauchen.
4. Eine Kopplung zwischen Molekülen im Kristall kann schwach auftreten, da es zu einer anharmonischen Kopplung zwischen externen und internen Moden kommt, die eine Kombination aus externen und internen Moden erlaubt.
5. Auf Grund von Fehlorderungen und Kristalldefekten können verschiedene Effekte beobachtet werden. Durch Verzerrung der Kristallsymmetrie können zusätzliche Banden gemessen werden. Frequenzverschiebungen können auftreten, die als Ursache Änderungen in den intermolekularen Abständen haben. Veränderungen der Bandenintensitäten können durch Modifikation des induzierten Dipolmoments auftreten.
6. Größe und Natur des Kristalls haben ebenfalls Einfluss auf das beobachtete Spektrum.
7. Weitere Effekte können in der Literatur nachgelesen werden.<sup>31</sup>

Einige dieser Effekte können in den Kristallspektren als auch in den Filmspektren des Phenazins beobachtet werden. Vor allem das *factor group splitting* ist in den Festkörperspektren erkennbar. Weitere Details sind in der Veröffentlichung *Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine*<sup>34</sup> zu finden.

## 2.8. Dipolmomentänderung

In der Infrarotspektroskopie sind nur die Schwingungen aktiv, bei denen sich das Dipolmoment ändert. Bei einem Kohlenstoffdioxidmolekül ändert sich das Dipolmoment während einer Schwingung. So ist in Abb 2.9 dargestellt, wie sich die negativen und die positiven

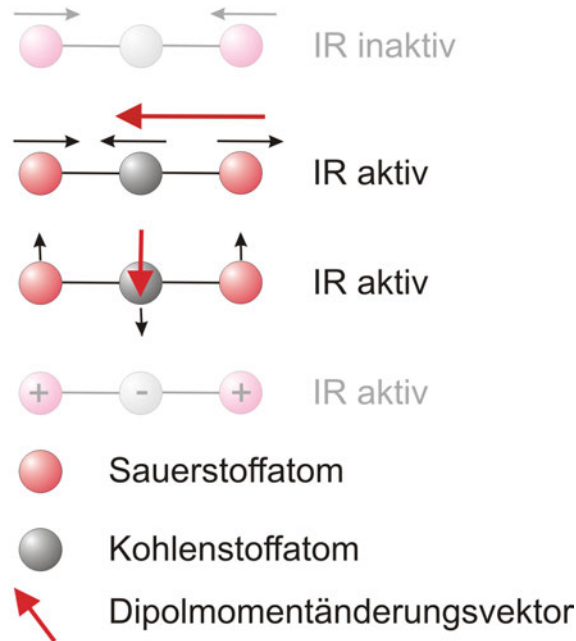


ABBILDUNG 2.9.: Normalschwingungen des Kohlenstoffdioxids mit exemplarischen Dipolmomentänderungsvektoren (vergleiche Abbildung 2.3 ohne Dipolmomentänderungsvektoren)

Ladungsschwerpunkte voneinander entfernen (vergleiche Abbildung 2.3 ohne Dipolmomentänderungsvektoren). Der in Abb.2.9 dargestellte Dipolmomentvektor kann mit der Infrarotstrahlung mit der gleichen Frequenz oder Wellenlänge wechselwirken und so eine Bande im Spektrum erzeugen. So kann das Dipolmoment eines beliebigen Moleküls mit  $N$  Atomen folgendermaßen ausgedrückt werden, genährt für zweiatomige Moleküle:

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r_0} Q_i \dots, \quad (2.16)$$

wobei  $\mu_0$  das Dipolmoment an der Gleichgewichtsgeometrie ist und  $Q_i$  die Normalkoordinate. Im allgemeinen Fall gilt:

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{d\mu}{dQ_i} \right)_{r_0}, \quad (2.17)$$

Um die  $i$ -te Schwingung der Amplitude  $a_i$  mit der größten Abweichung aus der Gleichgewichtsgeometrie zu beschreiben, kann man folgende Formel verwenden:

$$Q_i = a_i \cos 2\pi \nu_i t. \quad (2.18)$$

Kombiniert man Gl. 2.16 und Gl. 2.18, erhält man folgenden Ausdruck:

$$\mu = \mu_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r_0} a_i \cos 2\pi \nu_i t. \quad (2.19)$$

Gl. 2.19 sagt aus, dass eine aktive IR-Bande mit der Frequenz  $\nu_i$  im IR-Spektrum beobachtet wird, wenn sich das Dipolmoment ändert ( $\frac{\partial\mu}{\partial r} \neq 0$ ), unabhängig davon, ob das Molekül vorher schon ein permanentes Dipolmoment hatte ( $\mu_0 \neq 0$ ) oder nicht ( $\mu_0 = 0$ ). Im Fall des sich nicht ändernden Dipolmoments ( $\frac{\partial\mu}{\partial r} = 0$ ) ist die Schwingung IR-inaktiv. Die Intensität einer Bande, ausgedrückt durch die Absorption  $A_i$  ist proportional zum Quadrat der Amplitude der Dipolmomentänderung:

$$A_i \propto \left[ \left( \frac{\partial\mu}{\partial r} \right)_{r_0} \right]^2 = \vec{M}_i^2 \quad (2.20)$$

Der resultierende Vektor  $\vec{M}_i$  wird Übergangsdipolmomentvektor genannt und repräsentiert sowohl die Länge, als auch die Richtung der Änderung des Dipolmoments für die  $i$ -te Schwingung.

Die Absorption  $A_i$  ist das Quadrat des Skalarprodukts aus der Orientierung des Übergangsdipolmomentvektors  $\vec{M}_i$  und dem oszillierenden linearpolarisierten  $\vec{E}_i$ -Feldvektor des IR-Lichts mit der Frequenz  $\nu_i$ , welches mit dem Molekül interagiert. Hieraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$A_i \propto (\vec{M}_i \cdot \vec{E}_i)^2 = \vec{M}_i^2 \cdot \vec{E}_i^2 \cos^2\theta, \quad (2.21)$$

wobei  $\theta$  der Winkel des Übergangsdipolmomentvektors  $\vec{M}_i$  auf die Projektionsebene des  $\vec{E}_i$ -Feldvektors ist. So wird das Maximum der Amplitude  $A_i$  der Bande erreicht, wenn beide Vektoren parallel stehen ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos^2\theta = 1$ ). Wenn die beiden Vektoren senkrecht aufeinander stehen, ist die Amplitude gleich null ( $\theta = 90^\circ$ ,  $\cos^2\theta = 0$ ), was bedeutet, dass die Bande im Spektrum nicht beobachtet wird<sup>30</sup>. Auf dieser Tatsache basiert die von uns neu entwickelte **PIROS**-Methode, **P**olarised **I**R-Spectroscopy on **O**riented **S**ubstrates.

## 2.9. Das PIROS-Prinzip

Die von uns neu entwickelte **PIROS**-Methode (**P**olarised **I**R-Spectroscopy on **O**riented **S**ubstrates) kann dazu genutzt werden die Lage der Elementarzelle entweder im Kristall, auf einem Substrat oder sogar zwischen zwei IR-durchlässigen Fenstern, seien sie beispielsweise aus NaCl oder Silicium, zu ermitteln. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, sind die Schwingungen von der Symmetrie des Moleküls anhängig. Im Umkehrschluss bedeutet das auch, dass geordnete Moleküle, wie sie in einem Einkristall vorliegen, bei Anregung mit linear-polarisiertem Licht nur teilweise anregen würden, da nur diejenigen Banden angeregt werden, die parallel zum E-Feld des Lichts sind, siehe Abb. 2.10.

Wie in Abb. 2.10 veranschaulicht, entsteht im Beispiel des Phenazin-Einkristalls mit der Punktgruppe  $D_{2h}$ , *in-plane-a*-Banden nur, wenn der  $\vec{E}$ -Feldvektor des oszillierenden linear polarisierten IR-Lichts parallel zur Dipolmomentänderung bzw. zum Übergangsdipolmomentvektor  $\vec{a}$  steht. Dies geschieht nur, wenn das Molekül bzw. der Einkristall in die richtige Orientierung gedreht worden ist. Da sowohl der Übergangsdipolmomentvektor  $\vec{b}$ , als auch  $\vec{c}$  senkrecht zum  $\vec{E}$ -Feldvektor des Lichts stehen, werden die *in-plane-b*- und *out-of-plane-c*-Banden nicht angeregt.

Dreht man nun den Einkristall so, dass der Übergangsdipolmomentvektor  $\vec{b}$  parallel zum  $\vec{E}$ -Feldvektor des Lichts steht, werden alle *in-plane-b*-Banden angeregt, alle *in-plane-a*- und *out-of-plane-c*-Banden werden nicht angeregt. Analog werden bei einer Orientierung

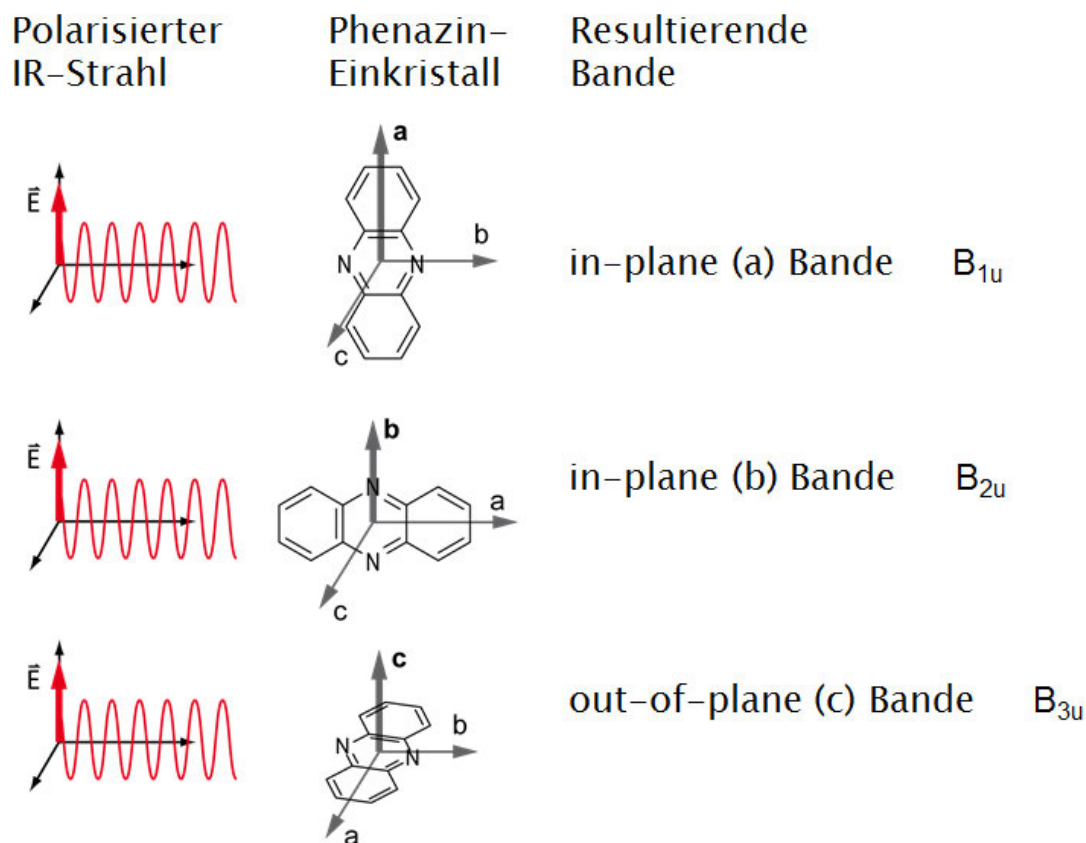


ABBILDUNG 2.10.: PIROS-Prinzip

des Übergangsdipolmomentvektors  $\vec{c}$  parallel zum  $\vec{E}$ -Feldvektor des IR-Lichts nur *out-of-plane-c*-Banden angeregt, nicht aber *in-plane-a*- und *in-plane-b*-Banden. Orientierungen, bei denen der Winkel zwischen den beiden Vektoren zwischen  $90^\circ$  und  $0^\circ$  liegt, ergeben ein  $\cos^2\theta$  zwischen 1 und 0, sodass sich ein  $\cos^2$ -förmiger Verlauf der Bandenmaxima bei einer Rotation um  $360^\circ$  ergibt.

Im Umkehrschluss können durch die Analyse des Verlauf der verschiedenen *in-plane-a*-, *in-plane-b*- und *out-of-plane-c*-Banden bei einer Rotation um  $360^\circ$  Rückschlüsse auf die Orientierungen der Moleküle im Einkristall gezogen werden.

## 2.10. Aufbau der PIROS-Messungen

Um eine Probe mittels der PIROS-Methode untersuchen zu können, muss diese in einer Rotationseinheit befestigt werden. Diese Rotationseinheit kann die Probe während der Messung um  $360^\circ$  drehen und um  $\pm 30^\circ$  kippen, wie schematisch in Abb. 2.11 dargestellt. Die Beschränkung der Kippung um  $\pm 30^\circ$  kommt aufgrund der beschränkten Apertur zustande. Die Kippung der Probe um eine weitere Achse ist erst notwendig, wenn außer der Orientierung des Dipolmomentänderungvektoren auch deren Länge bestimmt werden soll. In dieser Rotationseinheit wird gewährleistet, dass der die Probe durchdringende li-

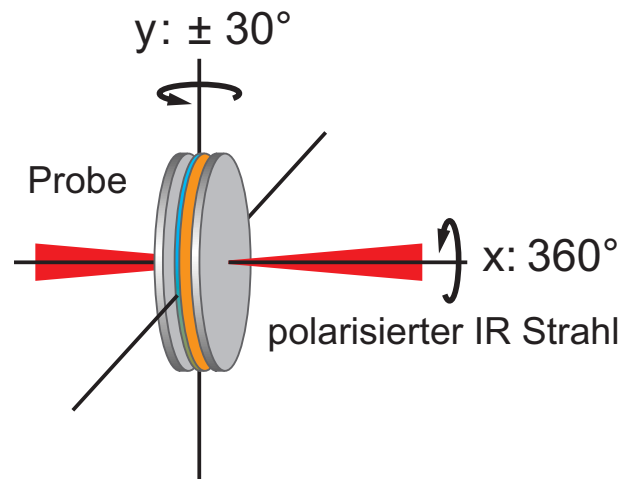


ABBILDUNG 2.11.: Schematischer Aufbau der Rotationsapparatur, bestehend aus zwei NaCl-Fenstern (20mm Durchmesser, 2mm Schichtdicke) und dem dazwischen auskristallisierten Substrat.

nearpolarisierte IR-Strahl während der Messung immer denselben Bereich erfasst, indem die Apertur auf 1mm verkleinert wird. Abbildung 2.12 zeigt die Rotationseinheit. Diese besteht aus zwei steuerbaren Schrittmotoren, die ein Drehen und Kippen des Kristalls in  $1^\circ$  Schritten ermöglichen, sowie einer Mikrometerlinearverschiebung, mit der der zu untersuchende Kristallbereich mittig im FTIR-Spektrometer platziert werden kann. Mittels des Polarisators wird der sonst ungerichtete IR-Strahl linear polarisiert.

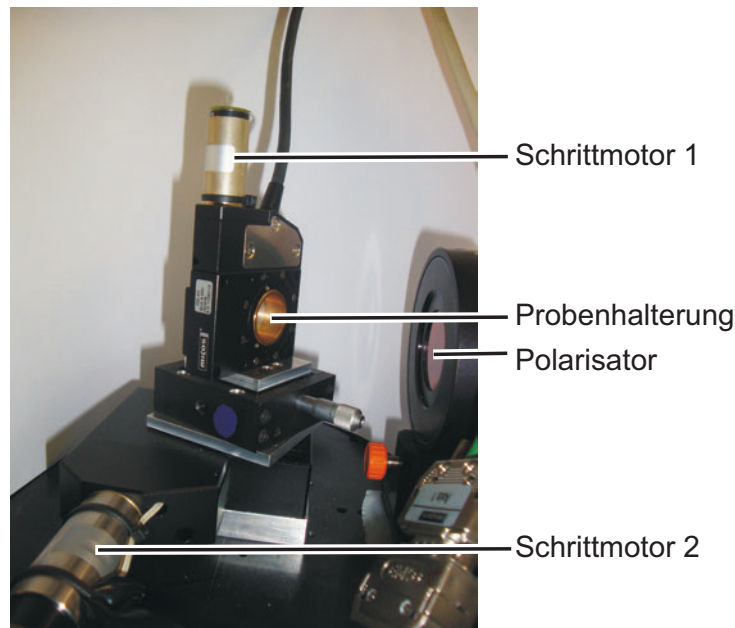


ABBILDUNG 2.12.: Rotationseinheit zum Einsatz in das FTIR Spektrometer

## 2.11. Herstellung der Proben

### Mikrokristalliner Phenazin-Film

Der mikrokristalline Phenazin-Film wurde durch Schmelzen hergestellt. Zwischen zwei Natriumchlorid-Fenstern wurden 25mg feinkristallines Phenazin, 98 %-ig von Acros Organics (CAS: 92-82-0) ohne weitere Reinigung, eingebracht. Bei 175°C wurden die Proben im Trockenschrank erhitzt, bis das Phenazin geschmolzen war. Zum langsamen Auskristallisieren wurden die Proben für mehrere Stunden im Trockenschrank gelassen, bis dieser abgekühlt war.

### Phenazin-Kristall

Die Phenazin-Kristalle wurden nach der Diffusionsmethode hergestellt. Es wurden 0,5g Phenazin in 2,5 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wurde in ein kleines Becherglas gefüllt und in ein größeres Becherglas mit 5ml Cyclohexan gestellt. Das große Becherglas wurde mit Parafilm abgedeckt und circa eine Woche stehengelassen, bis die komplette Flüssigkeit verdampft war. Entstanden sind  $(1 \cdot 1 \cdot 1) \text{ mm}$  große Kristalle, die, um sie messen zu können, erst noch geschliffen werden mussten. Das Schleifen der Kristalle erfolgte mit einem in Chloroform befeuchteten Wattestäbchen, in dem vorsichtig, Schicht für Schicht der Kristall per Hand abgetragen wurde, bis der Kristall die für die Messung gewünschte Schichtdicke hatte, ca. 0,1-0,2 mm.

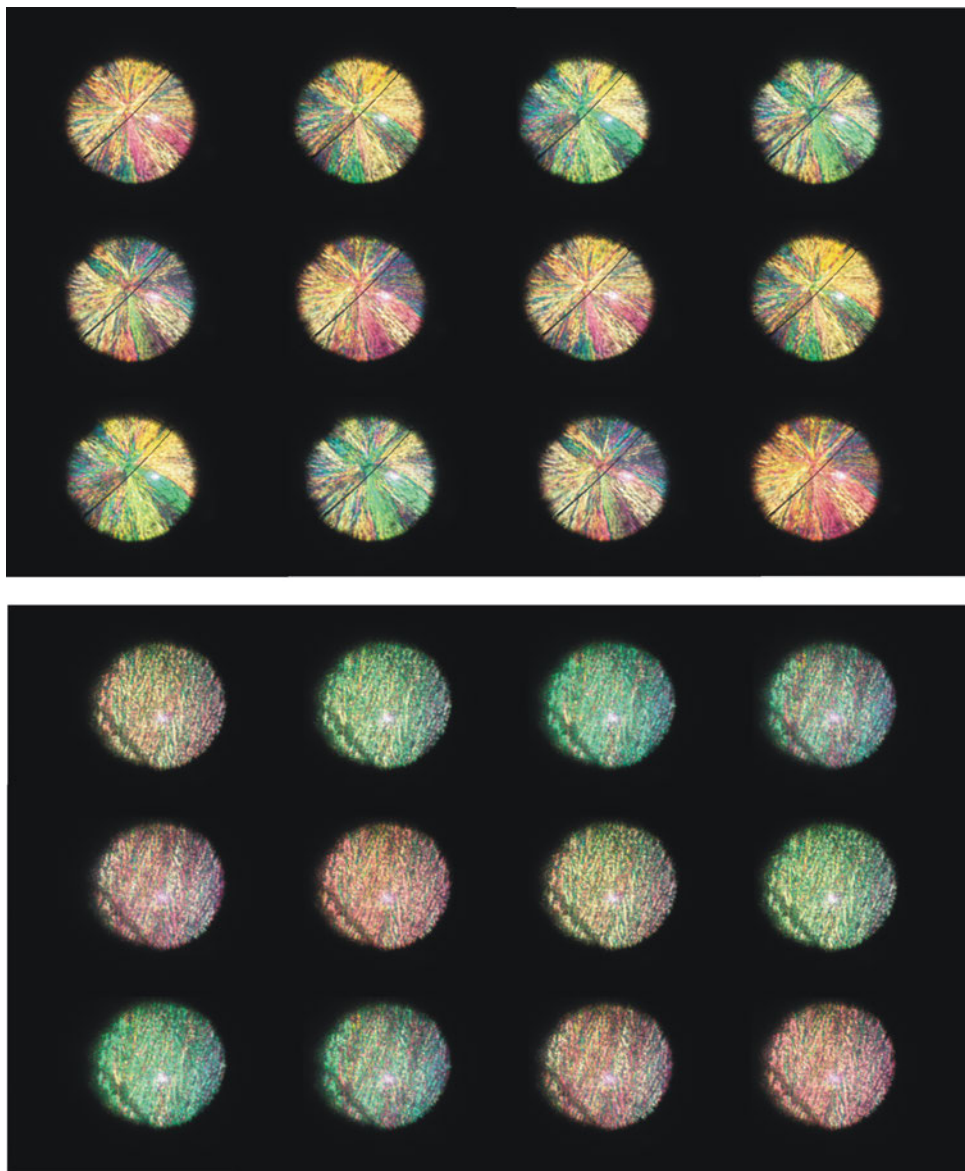


ABBILDUNG 2.13.: Polarisationsmikroskopaufnahmen der Probe. Oben ist ein uneinheitlicher mikrokristalliner Phenazin-Film zu sehen, unten der gemessene einheitliche mikrokristalline Phenazin-Film

## 2.12. Numerische Auswertung der PIROS-Messungen

Die Grundlage für die Auswertung einer **PIROS**-Messung ist die Zuordnung der Banden im 3D-Plot zu den quantenmechanisch berechneten Schwingungen des Moleküls. In der Abb.2.14 ist der Zusammenhang sehr gut erkennbar. Der 3D-Plot, im oberen Teil der Abb.2.14, setzt sich aus 360 Einzelspektren zusammen, die, jeweils um  $1^\circ$  um die X-Achse rotiert, hintereinander aufgenommen wurden. Hier ist zu erkennen, dass die Banden während der Rotation an Intensität gewinnen und wieder verlieren, abhängig vom Rotationswinkel und Bandentyp. So haben *in-plane-a*-Banden die Intensitätsmaxima bei einem Rotationswinkel von  $14^\circ$  und  $194^\circ$ , *in-plane-b*-Banden haben die Intensitätsmaxima beim



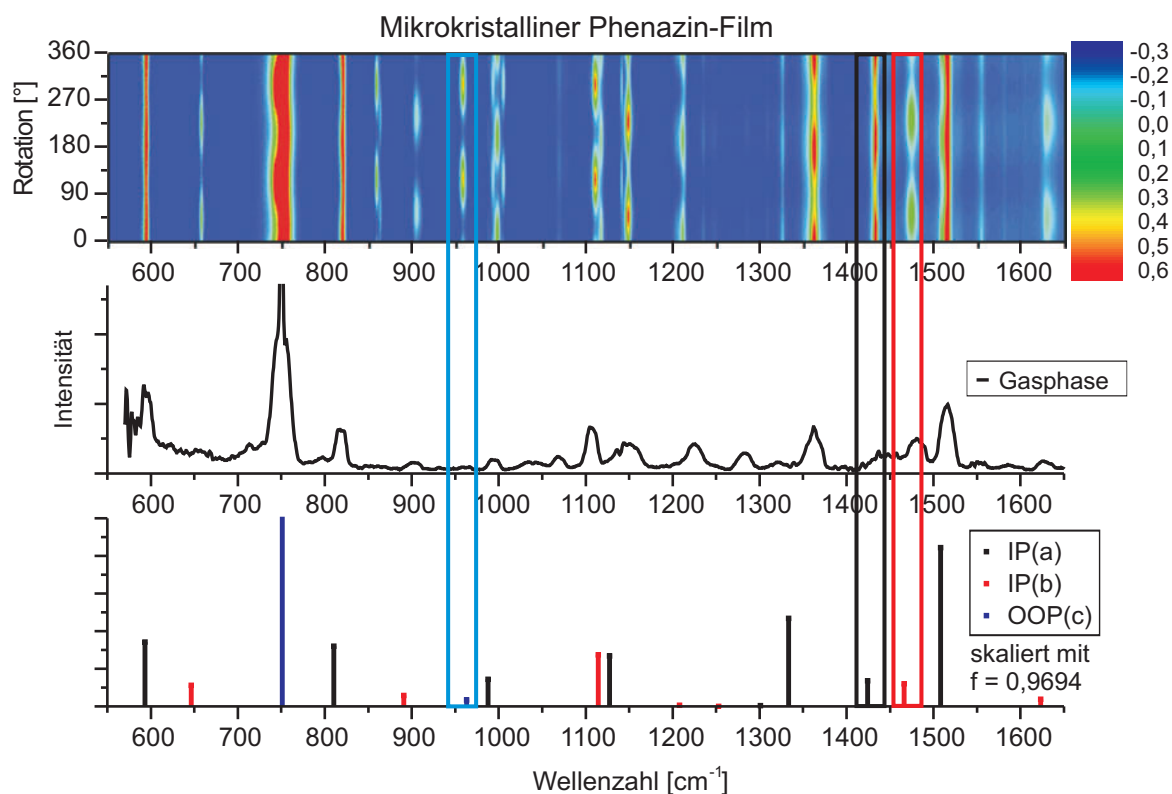


ABBILDUNG 2.14.: Vergleich zwischen einer **PIROS**-Messung eines mikrokristallinen Films dargestellt als 3D-Plot, einer Gasphasenmessung und einer CC2-Berechnung des Schwingungsspektrums des Phenazins. Markiert ist die *in-plane-a*-Schwingung bei  $1431 \text{ cm}^{-1}$  im schwarzen Kasten, die *in-plane-b*-Schwingung bei  $1472 \text{ cm}^{-1}$  im roten Kasten, und die *out-of-plane-c*-Schwingungen bei  $957 \text{ cm}^{-1}$  im blauen Kasten.

Rotationswinkel von  $53^\circ$  und  $233^\circ$  und *out-of-plane-c*-Schwingungen haben die Intensitätsmaxima bei einem Rotationswinkel von  $120^\circ$  und  $300^\circ$ .

In der Gasphase (Abb.2.14, Mitte) sind die einzelnen Moleküle ungerichtet, so dass während einer FTIR-Gasphasenmessung alle Bandentypen gleich angeregt werden. Daher folgt aus einer Gasphasenmessung ein Spektrum mit gemittelten Intensitäten, welches zur Verifizierung der Banden und ihrer Positionen dient.

Die quantenmechanischen Berechnungen (Abb.2.14, unten) wurden mittels der CC2-Methode in der  $D_{2h}$ -Symmetrie durchgeführt und die Frequenzen der Schwingungen wurden numerisch berechnet. Alle Berechnungen wurden mittels TURBOMOLE<sup>35;36</sup> durchgeführt. Wegen der Tatsache, dass alle Banden gleichen Bandentyps sich während der Rotation der Probe gleich verhalten, wurde die Zuordnung zu den quantenmechanisch berechneten Schwingungen ermittelt und das berechnete Spektrum mit dem Faktor  $f=0,9694$  skaliert. Dieser Skalierungsfaktor liegt im erwarteten Bereich für den Vergleich zwischen mittels CC2 berechneten und experimentelle ermittelten Schwingungsfrequenzen.<sup>37</sup>

Für die weitere Auswertung wurden exemplarisch für eine a-Typ-Bande die in-plane C-H-Knickschwingung bei  $1431 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Abb.2.15, ausgewählt, für die b-Typ-Bande eine in-plane C-H-Knickschwingung bei  $1472 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Abb.2.16, und für eine c-Typ-

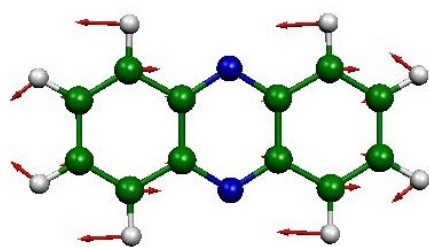


ABBILDUNG 2.15.: Die in-plane C-H-Knickschwingung bei  $1431\text{ cm}^{-1}$  als Beispiel für eine a-Typ-Bande

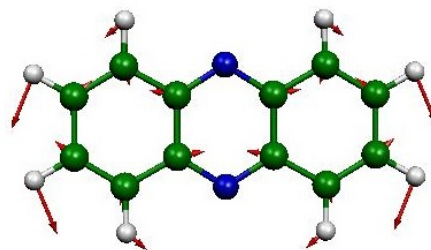


ABBILDUNG 2.16.: Die in-plane C-H-Knickschwingung bei  $1472\text{ cm}^{-1}$  als Beispiel für eine b-Typ-Bande

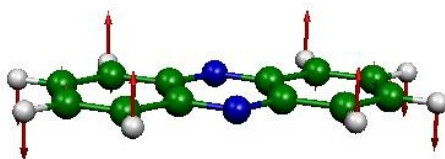


ABBILDUNG 2.17.: Die out-of-plane C-H-Knickschwingung bei  $957\text{ cm}^{-1}$  als Beispiel für eine c-Typ-Bande

Schwingung die out-of-plane-C-H Knickschwingung bei  $957\text{ cm}^{-1}$ , siehe Abb.2.17. Die Wellenzahlen dieser Schwingungen sind in Abb.2.14 farblich markiert.

Der Intensitätsverlauf der drei Schwingungen ist in Abb. 2.18 als Höhenprofil gegen den Drehwinkel der Probe aufgetragen. Der Intensitätsverlauf der a-Typ-Bande bei  $1431\text{ cm}^{-1}$

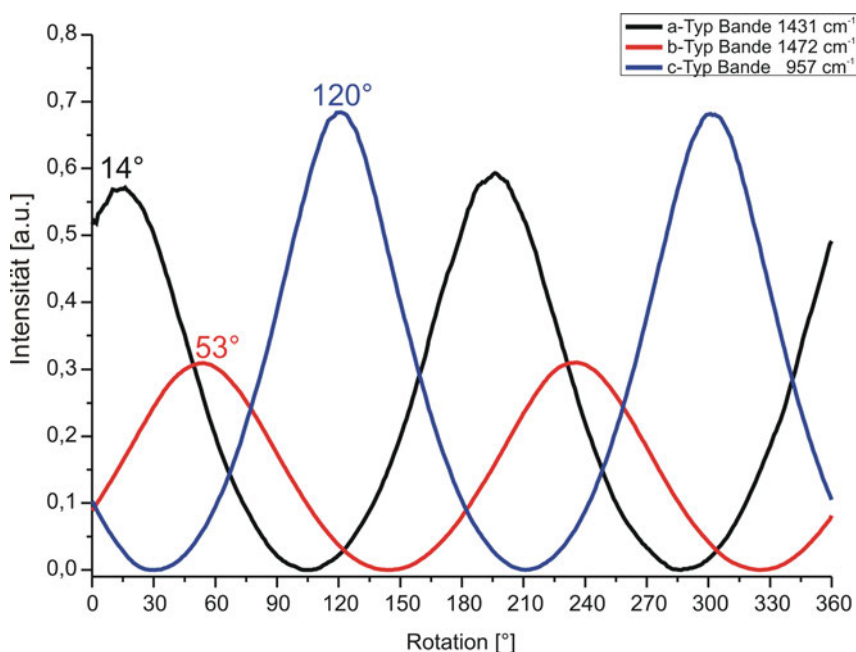


ABBILDUNG 2.18.: Bandenverlauf der drei verschiedenen Bandentypen

zeigt ein Maximum bei  $14^{\circ}$  und ein weiteres bei  $194^{\circ}$  auf. Die b-Typ-Bande bei  $1472\text{ cm}^{-1}$  zeigt einen Intensitätsverlauf, der ein Maximum bei  $53^{\circ}$  und ein weiteres bei  $233^{\circ}$  aufweist. Die c-Typ-Bande bei  $957\text{ cm}^{-1}$  hat während der Rotation um  $360^{\circ}$  zwei Maxima: bei  $120^{\circ}$

und bei  $300^\circ$ . Dies sind dieselben Maxima, die bereits im 3D-Plott (Abb.2.14) identifiziert worden sind.

Stellt man den Intensitätenverlauf nicht im kartesischen Koordinatensystem dar, sondern als Polarkoordinaten, so entsteht ein Verlauf, wie der in Abb.5.6 dargestellt ist. Hier erkennt man, dass das Bandenmaximum, als Strichspektrum dargestellt, die Projektion der Dipolmomentänderung der einzelnen Bandentypen auf die x-y-Ebene darstellen, senkrecht zur Polarisationssebene des Lichtes. In Abb. 2.20 sind die Vektoren der Dipolmomentänderung so gedreht, dass der rote b-Typ Vektor auf  $0^\circ$  steht.

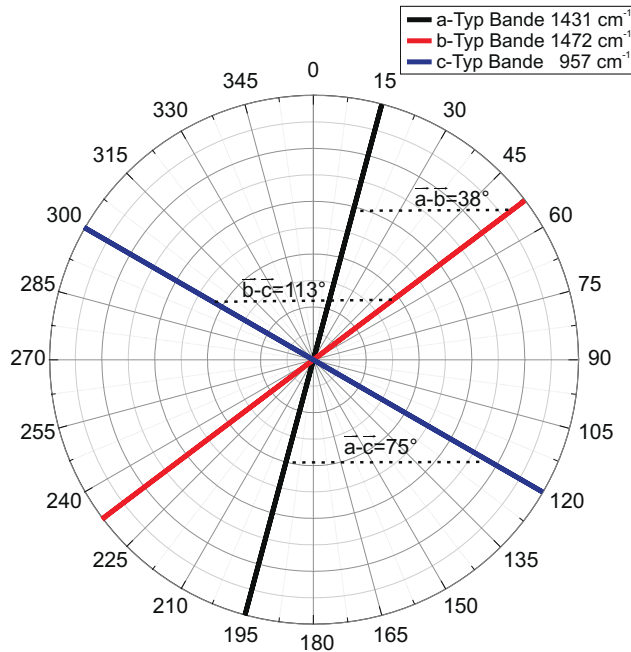


ABBILDUNG 2.19.: Bandenverlauf in Polarkoordinaten

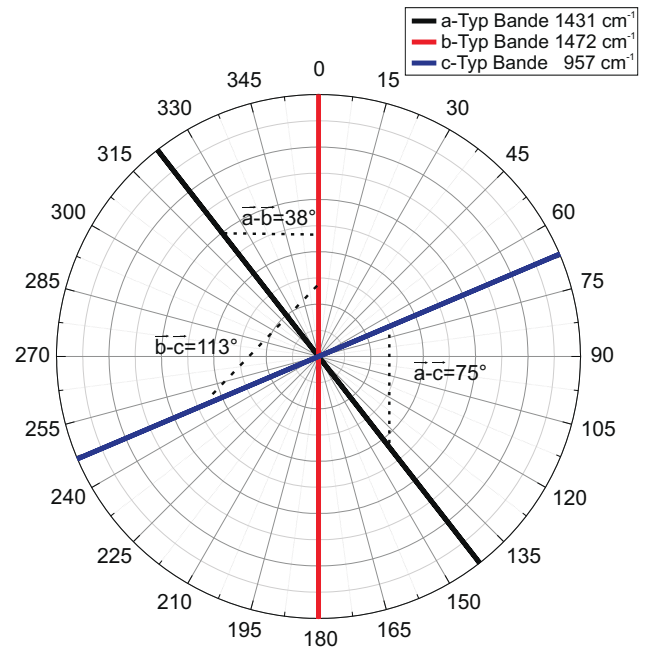


ABBILDUNG 2.20.: Bandenverlauf in Polarkoordinaten gedreht um  $53^\circ$

Um den Winkel zwischen der Projektionsebene und dem Dipolmomentänderung zu berechnen, wurde ein Iterationsprogramm<sup>38</sup> in Mathcad geschrieben.

Der Winkel zwischen zwei Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  kann nach

$$\cos(\alpha) = \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \right) \quad (2.22)$$

bestimmt werden. Zudem wurde angenommen, dass die drei Dipolmomentänderungsvektoren orthonormal zueinander sind, da im Molekül alle drei Dipolmomentänderungsvektoren senkrecht aufeinander stehen. Damit gilt auch, dass der Betrag jedes Vektors 1 beträgt.

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}| = 1 \quad (2.23)$$

Darüber hinaus wird die x-Komponente des b-Typ Vektors (hier rot) auf 0 gesetzt, da das Fenster in der Messung so gedreht wird, dass die b-Typ-Banden maximiert werden. In dem Fall steht die Projektion des Dipolmomentvektors der entsprechenden Bande parallel zur Polarisierung des IR-Lichtes. Mit diesen Annahmen können aus einem bekannten Dipolmomentänderungsvektor sowohl die beiden anderen Vektoren, als auch ihre Projektionen und die Winkel dazwischen bestimmt werden. Die Bestimmung der Orientierung der Dipolmomentänderungsvektoren in einem unbekanntem System erfolgt dann auf iterativem

Weg. Die drei Vektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  entsprechen den Dipolorientierungen aus Abbildung 2.20, wobei der Vektor  $\mathbf{a}$  die Projektion der Dipolmomentänderung der a-Typ Banden,  $\mathbf{b}$  die der b-Typ Banden und  $\mathbf{c}$  die der c-Typ Banden auf die x-y-Ebene bezeichnet. Es sind  $\mathbf{a}$ = schwarz  $\mathbf{b}$ =rot  $\mathbf{c}$ = blau

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

die drei Dipolmomentvektoren, und

$$\theta_{ac} = \arccos \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{c}|} \right) \quad (2.25)$$

$$\theta_{bc} = \arccos \left( \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{b}| \cdot |\mathbf{c}|} \right) \quad (2.26)$$

$$\theta_{ab} = \arccos \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \right) \quad (2.27)$$

die Winkel zwischen den jeweiligen Dipolmomentänderungsvektoren. Wegen der Orthogonalität der drei Vektoren vereinfachen sich Gleichungen 2.25-2.27 zu

$$90^\circ = \arccos(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \quad (2.28)$$

$$90^\circ = \arccos(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \quad (2.29)$$

$$90^\circ = \arccos(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \quad (2.30)$$

beziehungsweise in Komponentenschreibweise:

$$\cos(90^\circ) = (a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_3 \cdot c_3) \quad (2.31)$$

$$\cos(90^\circ) = (b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3) \quad (2.32)$$

$$\cos(90^\circ) = (a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3) \quad (2.33)$$

Da das Fenster so gedreht wurde, dass der b-Typ-Vektor bei  $0^\circ$  liegt, damit b-Typ-Vektor und IR-Strahl parallel sind, ist  $b_1 = 0$  in Gleichungen 2.28 - 2.30. Mit  $\cos(90^\circ) = 0$  ergeben sich die Gleichungen:

$$a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_3 \cdot c_3 = 0 \quad (2.34)$$

$$b_2 \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3 = 0 \quad (2.35)$$

$$a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3 = 0 \quad (2.36)$$

Außerdem gilt weiterhin:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad (2.37)$$

$$b_2^2 + b_3^2 = 1 \quad (2.38)$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (2.39)$$

Für die Iteration werden  $a_1$  und  $a_2$  vorgegeben, sodass sich für  $a_3$  ergibt:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad (2.40)$$

$$a_3 = \sqrt{1 - a_1^2 - a_2^2}. \quad (2.41)$$

Alle übrigen Variablen können aus diesen beiden Werten berechnet werden. Die Gleichungen hierfür ergeben sich aus der Lösung des aus 2.34 - 2.39 gebildeten linearen Gleichungssystems. Die ausführliche Umformung der Gleichung kann im Anhang gefunden werden. Zusammengefasst können alle Variablen in Beziehung zu  $a_1$  und  $a_2$  ausgedrückt werden:

$$a_3 = \sqrt{1 - a_1^2 - a_2^2} \quad (2.42)$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2} \quad (2.43)$$

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (2.44)$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2} \quad (2.45)$$

$$c_2 = \frac{a_2 \cdot c_3}{a_3} \quad (2.46)$$

$$c_3 = -\sqrt{\frac{a_1^2}{\left[\frac{(a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2}\right] + a_1^2 \cdot \frac{(a_2^2 + a_3^2)}{a_3^2}}} \quad (2.47)$$

Aus den so erhaltenen Dipolmomentänderung-Vektoren werden die Projektionen auf die x-y-Ebene mit Hilfe der Projektionsmatrix  $\mathbf{p}$  berechnet:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

$$p_a = \mathbf{p} \cdot \mathbf{a} \quad (2.49)$$

$$p_b = \mathbf{p} \cdot \mathbf{b} \quad (2.50)$$

$$p_c = \mathbf{p} \cdot \mathbf{c} \quad (2.51)$$

Zwischen den drei Projektionen werden nun wieder die Winkel berechnet und mit den gemessenen Winkeln verglichen.  $a_1$  und  $a_2$  werden nun so lange variiert, bis eine Kombination gefunden wurde, die zu Winkeln der Projektionen führen, welche mit den gemessenen übereinstimmen. Auf diese Weise können die Winkel  $\Delta\theta_{bc}$ ,  $\Delta\theta_{ac}$  und  $\Delta\theta_{ab}$  auf der Projektionsebene x-y iterativ bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichungen 5.1 bzw. 2.49-2.51 können nun die Winkel zwischen den Vektoren und ihren Projektionen berechnet werden. Hieraus können die Winkel,  $\alpha$  zwischen dem a-Typ- Dipolmomentänderungsvektor und dem  $\vec{E}$ -Feld,  $\beta$  zwischen dem b-Typ-Dipolmomentänderungsvektor und dem  $\vec{E}$ -Feld und  $\gamma$  zwischen dem c-Typ-Dipolmomentänderungsvektor und dem  $\vec{E}$ -Feld des Lichts berechnet werden. Die Koordinaten der Gesamtdipolmomentänderung  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$ , werden auf die Koordinaten der Moleküle in der Elementarzelle übertragen und mithilfe der durch das Vektormodel berechneten Winkel kann der  $\vec{E}$ -Feld-Vektor bestimmt werden. Nun wird die Elementarzelle mit den Dipolmomentänderungen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  und der berechnete  $\vec{E}$ -Feld-Vektor solange gedreht, bis die Dipolmomentänderungen denen in der Darstellung des Bandenverlaufs in Polarkoordinaten Abb. 2.20 entsprechen.

Die so mittels der **PIROS**-Methode ermittelte Orientierung der Dipolmomentänderungen dient dazu die Orientierung des Moleküls im Kristall, beziehungsweise im mikrokristallinen Film, trotz der störenden Trägersubstanz zu ermitteln. Diese Methode kann ebenfalls für andere Messmethoden adaptiert werden, wie beispielsweise die UV/Vis-Spektroskopie oder die Fluoreszenzspektroskopie.

# 3. Experimenteller Aufbau

## 3.1. Michelson Interferometer

Anders als bei einer monochromatisch durchstimmbaren Strahlungsquelle wird bei einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer eine breitbandige Strahlungsquelle, wie beispielsweise ein Nernststift, verwendet. Das Licht der Strahlungsquelle trifft auf das Michelson Interferometer, das in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Das Prinzip des Interferometers beruht auf der Interferenz zweier Infrarot Lichtstrahlen, die einen unterschiedlichen Weg zurücklegen. Hierzu wird der IR-Strahl mit einem halbdurchlässigen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Ein Teil wird reflektiert und trifft auf einen festen Spiegel, der den Lichtstrahl wiederum reflektiert. Der andere Teil des Lichts passiert den Strahlteiler und trifft auf einen beweglichen Spiegel. Dieser Spiegel reflektiert den Lichtstrahl ebenfalls und beide Lichtstrahlen vereinigen sich am Strahlteiler und treffen auf den Detektor. Abhängig vom Gangunterschied der Lichtstrahlen, der Retardation  $\delta$ , erfolgt eine konstruktive oder destruktive Interferenz der Lichtstrahlen. Konstruktive Interferenz erfolgt beim Auftreffen von ganzzahligen vielfachen der Wellenlänge des Lichts, entsprechend erfolgt destruktive Interferenz bei halbzahligem vielfacher Wellenlänge.<sup>29</sup>

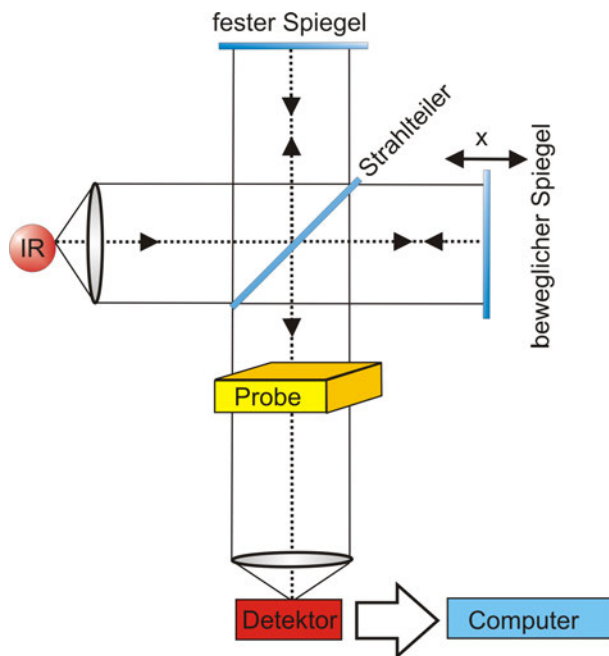


ABBILDUNG 3.1.: Michelson Interferometer

## 3.2. Fourier-Transformation

Ausgehend von einem monochromatischen Lichtstrahl der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  und der Intensität  $I(\tilde{\nu}_0)$  ergibt sich am Detektor eine Intensität  $I'(\delta)$  mit folgender Funktion

$$I'(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta)], \quad (3.1)$$

wobei  $\delta$  der Gangunterschied beziehungsweise die Retardation ist. Während der statische Anteil  $\frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)$  keinerlei Informationen beinhaltet, enthält der oszillierende Anteil  $I(\delta)$  die entscheidenden Informationen über den Frequenzraum, das Interferogramm:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta). \quad (3.2)$$

Der oszillierende Anteil des am Detektor gemessenen Signals  $S(\delta)$  hängt von den Eigenschaften und Besonderheiten des Spektrometers ab. Da diese Elemente gleich bleibend sind, kann die von der Quelle abgestrahlte Intensität  $I(\tilde{\nu}_0)$  durch das Einkanalspektrum  $B(\tilde{\nu}_0)$  ausgetauscht werden.

$$S(\delta) = \frac{1}{2}B(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta) \quad (3.3)$$

Da bei der FTIR-Spektroskopie eine polychromatische Lichtquelle verwendet wird, kommt es zu einer Überlagerung vieler Funktionen am Detektor. Für den Gangunterschied  $\delta = 0$  wird die größte Intensität am Detektor gemessen, was *center burst* genannt wird. Das Interferogramm kann als Integral über die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  geschrieben werden:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta)d\tilde{\nu} \quad (3.4)$$

Das Detektorsignal bzw. das Interferogramm  $S(\delta)$  stellt mathematisch die cosinus-Fourier-Transformierte des Einkanalspektrums  $B(\tilde{\nu}_0)$  dar. Da das Interferogramm und das Spektrum ein Fourier-Paar bilden, kann umgekehrt aus dem Interferogramm das Detektorsignal berechnet werden.

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta \quad (3.5)$$

aufgrund der Symmetrie zur y-Achse.

Theoretisch kann das Interferogramm mit unendlich kleinen Abständen aufgenommen werden. Praktisch können die Abstände nicht unendlich klein sein, woraus folgt, dass der detektierte Wellenlängenbereich und die Auflösung über die Auswahl der Datenpunkte bestimmt werden. Wird ein Spektrum mit einer bestimmten Anzahl dicht beieinander liegender Messpunkte aufgenommen, ist der detektierte Wellenlängenbereich groß, die Auflösung des Spektrums aber niedrig. Liegen bei gleicher Anzahl der Messpunkte, diese weit auseinander, so ist die Auflösung des Spektrums hoch, der detektierte Wellenlängenbereich aber klein. Die Größe des vom Interferogramm gemessenen Bereichs bestimmt die Auflösung  $\Delta\tilde{\nu}$ . Wie groß dieser Bereich ist, hängt jedoch vom maximalen Weglängenunterschied  $\delta_{max}$  ab.

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{max}} \quad (3.6)$$



Das NYQUIST-Kriterium bestimmt die maximale Frequenz  $\tilde{\nu}_{max}$ , die noch eindeutig gemessen werden kann. Sie hängt vom Abstand  $\Delta x$  zwischen zwei Punkten des Interferogramms ab.

$$\tilde{\nu}_{max} = \frac{1}{2\Delta x} \quad (3.7)$$

Man beachte, dass vor jedem Spektrum  $I(\tilde{\nu})$  ein Hintergrundspektrum  $I_0(\tilde{\nu})$  ohne Probe aufgenommen werden muss. Den Quotienten nennt man die Transmission  $T$ .

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \quad (3.8)$$

Dieses kann wiederum in ein Absorptionsspektrum umgerechnet werden:

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \quad (3.9)$$

Die Vorteile des FTIR-Spektrometers überwiegen den rechnerischen Aufwand. Ein Vorteil ist der JACQUINOT- oder Durchlassvorteil, da durch das Weglassen des dispersiven Elements oder des Spalts ein größerer Lichtfluss möglich ist, bis zu 200 mal größer. Dies führt auch zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis. Durch die Messung aller Wellenlängen zur gleichen Zeit ist es möglich, Spektren gleicher Qualität zu erhalten oder sogar kurze Prozesse zu messen, wie beispielsweise Messungen an thermisch labilen Molekülen. Dies wird der FELLGETT- oder Multiplex-Vorteil genannt. Durch das Einkoppeln eines HeNe-Lasers in den Strahlengang des infraroten Lichts erfolgt eine Positionsbestimmung des Interferometerspiegels, bis zu einer Genauigkeit von  $0,005 \mu m$ . Die heraus folgende Wellenzahlgenauigkeit von bis zu  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  nennt man CONNES-Vorteil.<sup>29</sup>

### 3.3. FTIR-Spektrometer

Verwendet wurde ein *Nicolet 5700 FTIR*-Spektrometer der Firma Fisher Electron und ein DTGS-Detektor für die PIROS-Messungen und ein MCT-Detektor für die Gasphasenmessungen und Flüssigphasenmessungen. Der pyroelektrische DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) hat den Vorteil, dass er bei Raumtemperatur verwendet werden kann. Nachteilig ist aber seine langsame Ansprechgeschwindigkeit, sodass bei schnellen Messungen der MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Tellurid) zum Einsatz kommt. Dieser muss jedoch mit flüssigen Stickstoff gekühlt werden, was eine Langzeitmessung sehr schwierig macht.<sup>29</sup> Die Spektrale Auflösung beträgt  $2 \text{ cm}^{-1}$  und der Messbereich lag immer zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Pro Spektrum wurden 32 Scans aufgenommen und gemittelt. Der verwendete Polarisationsfilter war der *Thorlabs Holographic Wire Grid Polarizer* aus *KRS-5*, siehe Kapitel 2.1. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und in einer mit Trockenluft gefüllten Kammer durchgeführt.

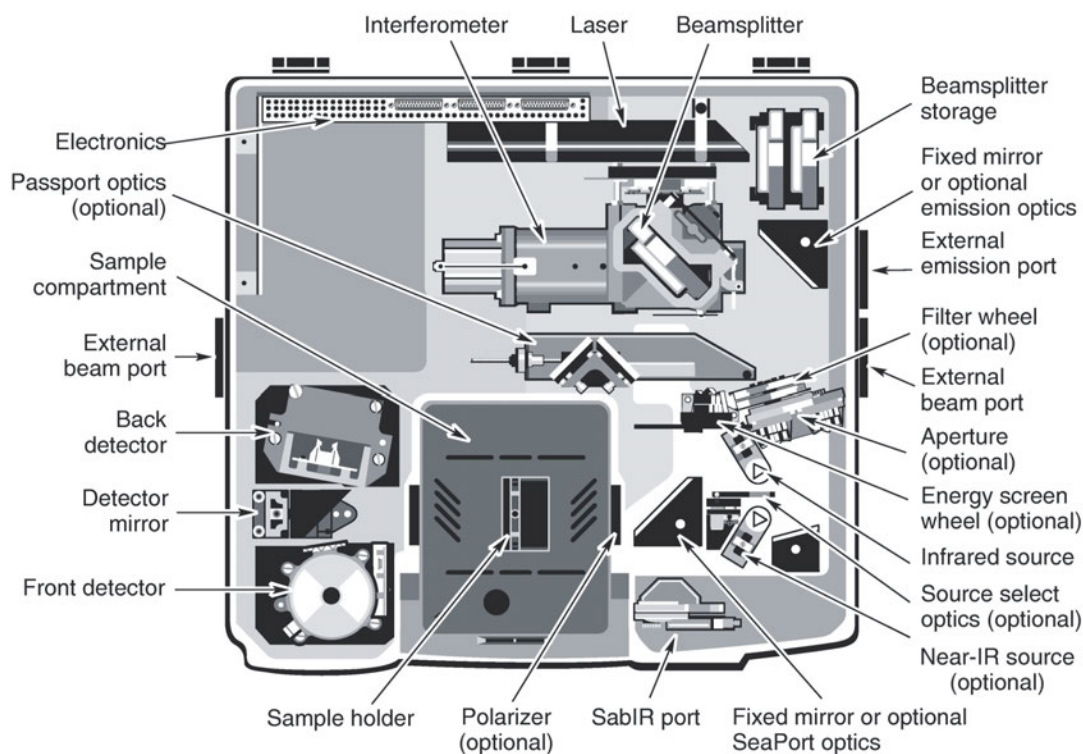


ABBILDUNG 3.2.: schematischer Aufbau des verwendeten *Nicolet 5700 FTIR*-Spektrometers der Firma Fisher Electron<sup>39</sup>

### 3.4. Gasphasenspektren

Die Messung der Gasphasenspektren erfolgte in der speziell dafür entwickelten Messzelle<sup>5</sup>, in der es möglich ist termisch instabile Substanzen zersetzungsfrei und polymerisierungsfrei in die Gasphase zu überführen und zu messen.

Weiter Informationen können in der Dissertation von Lars Biemann<sup>40</sup> oder in dem veröffentlichten Artikel „Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids.“ von Linder et al.<sup>5</sup> nachgelesen werden.

Das Gasphasenspektrum des Phenazins wurde bei 140°C und  $10^{-3}$  bar aufgenommen. Die Gasphasenmessungen der Minicarotinoide wurden zwischen 120° (cSB and tSB) und 200° (DPB, DPH) bei Drücken unter  $10^{-2}$  durchgeführt.

### 3.5. Flüssigphasenspektren

Um herauszufinden, welche Struktur der Guanosin-Guanosin-Aggregate vorliegt, wurde ein Durchflusssystem benutzt, welches von Lars Biemann entwickelt wurde<sup>40</sup>. Anfänglich wird das Lösungsmittel umgepumpt und sukzessive die Messlösung aus dem Vorratsgefäß hinzugegeben. Die zu messende Lösung fließt durch die Messzelle und kann so kontinuier-

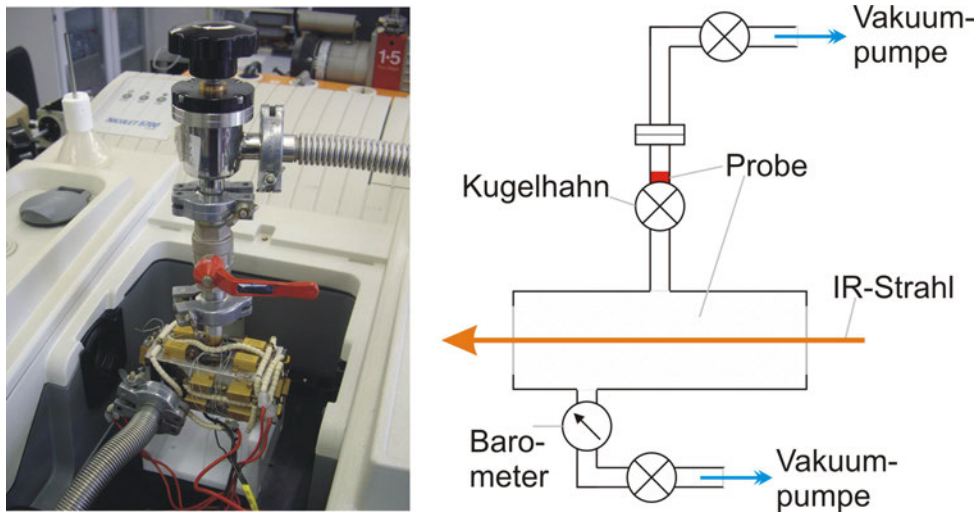


ABBILDUNG 3.3.: Fotografie und schematischer Aufbau der Gasphasenmesszelle<sup>5 40</sup>

lich gemessen werden. Die so erhaltenen Konzentrationsreihen geben Aufschluss über die Aggregatsstrukturen der Substanzen, in diesem Fall der Guanosin-Guanosin-Aggregate<sup>41</sup>.

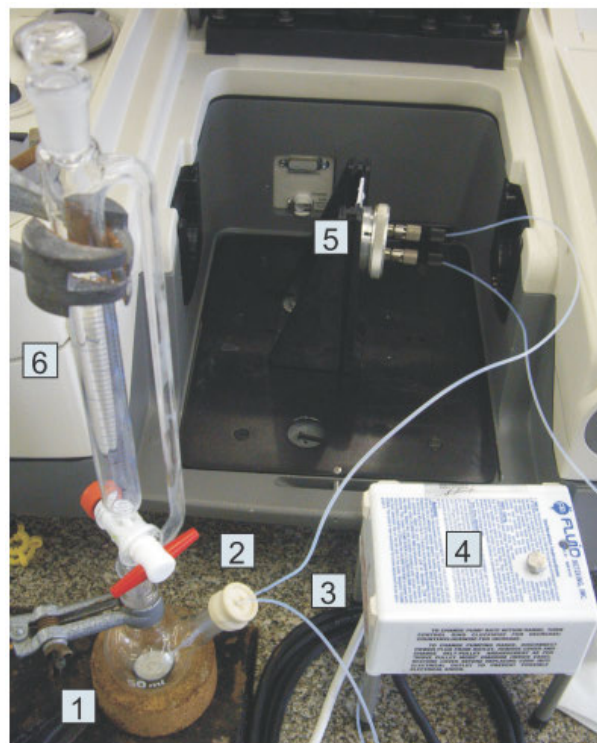


ABBILDUNG 3.4.: Fotografie des Durchflusssystem: 1) Vorratsgefäß 2) Septum 3) Zuleitungen 4) Präzisionspumpe 5) Messzelle 6) Tropftrichter<sup>40</sup>

## 4. Theorie

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick der theoretischen Grundlagen der Quantenmechanik dieser Arbeit gegeben werden. Für detaillierte Informationen wird der interessierte Leser gebeten, in der weiterführenden Literatur wie Atkins and Friedman<sup>25</sup>, Atkins<sup>26</sup> und Jensen<sup>28</sup> nachzulesen.

### 4.1. Die Schrödinger Gleichung

Die Schrödingergleichung ist die Basis für quantenchemische Rechnungen und kann nur für Eielektronensysteme exakt gelöst werden<sup>25;26;28;42</sup>.

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.1)$$

Gleichung 4.1 stellt die zeitunabhängige Schrödingergleichung dar. Hierbei ist  $\Psi_0$  der Grundzustand und  $\Psi_1$  der erste angeregte Zustand,  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator und  $E_n$  ist der Eigenwert der Funktion  $\Psi_n$ , der die Gesamtenergie des Systems darstellt. Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  beschreibt das gegebene System und wirkt auf die Wellenfunktion  $\Psi_n$ .

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_{El} + \hat{V}_{El-El} + \hat{V}_{El-K} + \hat{V}_{K-K} \quad (4.2)$$

$$\hat{T}_K = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{M_\nu} \nabla_\nu^2, \quad (4.3)$$

$$\hat{T}_{El} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{m_e} \nabla_k^2, \quad (4.4)$$

$$\hat{V}_{El-El} = \sum_{k<l} \frac{1}{r_{kl}}, \quad (4.5)$$

$$\hat{V}_{El-K} = \sum_\nu \sum_k \frac{Z_\nu}{r_{\nu k}}, \quad (4.6)$$

$$\hat{V}_{K-K} = \sum_{\nu<\mu} \frac{Z_\nu Z_\mu}{r_{\nu\mu}}. \quad (4.7)$$

Abgeleitet aus der klassischen Mechanik zur Hamilton-Funktion setzt sich der Hamilton-Operator aus der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K$ , der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_{El}$ , der potentiellen Energie für die Kerne  $\hat{V}_{K-K}$ , der potentiellen Energie für die Elektronen  $\hat{V}_{El-El}$  und der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen  $\hat{V}_{K-El}$  zusammen<sup>25;26;28;42</sup>. In Gl. 4.2 ist die Masse der Kerne  $M_\nu$ ,  $m_e$  die Masse der Elektronen, die Ordnungszahl des  $\nu$ -ten Kernes  $Z_\nu$ , in [a.u.],  $r$  sind die Abstände zwischen den Teilchen. Die Indices  $\nu$  und  $\mu$  beziehen sich auf die Kerne,  $k$  und  $l$  auf die Elektronen. Der Nabla-Operator  $\nabla^2$  ist die zweite partielle Ableitung nach den Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ .<sup>42</sup>

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (4.8)$$

## 4.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>43</sup> ist eine der möglichen Vereinfachungen der Schrödingergleichung. Sie basiert auf der Annahme, dass die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen getrennt werden kann. Dies beruht auf dem großen Massenunterschied, der dazu führt, dass die Bewegung der Kerne gegenüber der Bewegung der Elektronen vernachlässigbar klein ist<sup>42;43</sup>. Der elektronische Hamilton-Operator lässt sich ausdrücken, als:

$$\hat{H}_{El} = \hat{T}_{El} + \hat{V}_{K-El} + \hat{V}_{El-El}, \quad (4.9)$$

wobei die Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_{K-K}$  eine Konstante ist. Somit hat die elektronische Schrödingergleichung die Form:

$$\hat{H}_{El}\Psi_{El}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_{El}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n)\Psi_{El}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (4.10)$$

wobei die Kernkoordinaten  $\vec{R}$  raumfixiert und keine Variablen sind. Dies führt dazu, dass für jede Kernkonfiguration die Schrödingergleichung getrennt gelöst werden muss. Auf die Kerne wirkt nur das effektive, über die Elektronenbewegung gemittelte Feld. Für jede gegebene Geometrie sind somit die elektronischen Eigenschaften gegeben.

## 4.3. Das Hartree-Fock-Verfahren

Ein Modell für Vielelektronensysteme ist das Hartree-Fock-Verfahren, das einen weiteren Ansatz zur Lösung der Schrödingergleichung darstellt. Durch die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung durch die Born-Oppenheimer-Näherung kann der Mehrelektronen-Hamilton-Operator als die Summe aller Ein-Elektronen-Hamilton-Operatoren geschrieben werden:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(\vec{r}_i) \quad (4.11)$$

Die Eigenfunktion  $\chi$  von  $\hat{h}$  hat dann den Eigenwert  $\epsilon_j$ :

$$\hat{h}_i\chi_j(\vec{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\vec{x}_i), \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (4.12)$$

Die Wellenfunktion wird als Produkt angesetzt:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_N) = \chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2) \dots \chi_m(\vec{x}_n), \quad (4.13)$$

und die Schrödingergleichung kann geschrieben werden als:

$$\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \cdot \chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2) \dots \chi_m(\vec{x}_n) = (\sum \epsilon_k + \epsilon_l + \dots \epsilon_m) \cdot \chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2) \dots \chi_m(\vec{x}_n). \quad (4.14)$$

Wenn das Betragsquadrat der Wellenfunktion gebildet wird, um die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen zu bestimmen, so sind diese in diesem Fall unabhängig voneinander. Die Funktionen korrelieren nicht miteinander. Das Pauli-Prinzip besagt, dass

in einem Atom keine Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Um das Pauli-Prinzip für Fermionen zu erfüllen, muss die Wellenfunktion antisymmetrisch sein:

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi \quad (4.15)$$

Der Permutationsoperator  $\hat{P}_{ij}$  vertauscht die Koordinaten  $i$  und  $j$  miteinander. Erst wenn das Hartree-Produkt antisymmetriert wird, ist das Pauli-Prinzip erfüllt. Die Wellenfunktion kann als *Slater-Determinante* ausgedrückt werden:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_n(\vec{x}_1) & \chi_l(\vec{x}_1) & \dots & \chi_m(\vec{x}_1) \\ \chi_n(\vec{x}_2) & \chi_l(\vec{x}_2) & \dots & \chi_m(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(\vec{x}_N) & \chi_l(\vec{x}_N) & \dots & \chi_m(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

Die Determinante enthält in den Zeilen die verschiedenen Spinorbitale und das selbe Elektron, in den Spalten das selbe Spinorbital besetzt mit verschiedenen Elektronen. Die Wellenfunktion wird antisymmetrisch, wenn zwei Zeilen oder zwei Spalten miteinander vertauscht werden und sich so das Vorzeichen umkehrt.

Das Ritzsche Variationsprinzip kann nun verwendet werden, um die Energie zu berechnen. Wird mit einer beliebigen Funktion  $\phi$  der Erwartungswert  $E$  des Hamilton-Operators berechnet, so ist dieser größer oder gleich dem kleinsten Eigenwert  $E_0$  des Hamilton-Operators. Die Werte sind nur dann gleich, wenn die Funktion  $\phi$  Eigenfunktion des Hamilton-Operators zum Eigenwert  $E_0$  ist. Nun können die Parameter der Funktion  $\phi$  so lange variiert werden, bis die Energie des Systems minimal wird.<sup>25;42</sup>

## 4.4. Der LCAO-Ansatz

Um das Variationsprinzip beispielsweise auf das zweiatomige Molekül  $A - B$  anwenden zu können, wird die Wellenfunktion als Linearkombination von 1s-Atomorbitalen angenommen (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals - **LCAO**)<sup>44</sup>.

$$\Psi = \mathbf{C}_1\phi_{1s_A} + \mathbf{C}_2\phi_{1s_B} \quad (4.17)$$

Die Funktionen  $\phi_{1s_A}$  und  $\phi_{1s_B}$  sind normiert und bereits Lösungen der Schrödingergleichung für die einzelnen Atome  $A$  und  $B$ . Die Koeffizienten  $\mathbf{C}$  werden mittels des Variationsprinzips bestimmt. Die Gleichung, die dazu aufgestellt wird, wird Roothaan-Hall-Gleichung genannt<sup>25;26;28;42</sup>.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (4.18)$$

$$\text{Matrix der Fockoperatoren: } \mathbf{F} = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]$$

$$\text{Matrix der MO-Koeffizienten: } \mathbf{C}$$

$$\text{Matrix der Überlappungsintegrale: } \mathbf{S}$$

$$\text{Diagonalmatrix der Energieeigenwerte: } \epsilon$$

Wobei  $\hat{h}(i)$  der Ein-Elektron-Hamilton-Operator ist,  $n$  die Anzahl der Elektronen und  $\frac{n}{2}$  ist die Anzahl der besetzten Orbitale im *Closed-Shell-System*,  $\hat{J}_j(i)$  ist der Coulomb-Operator, der die Abstoßung zwischen  $i$ -tem und  $j$ -tem Elektron beschreibt und  $\hat{K}_j(i)$  ist der Austauschoperator. Die Matrizen der Fockoperatoren, MO-Koeffizienten und Überlappungsintegrale haben jeweils die Dimension  $m \times m$ , mit  $m$  als Anzahl der benötigten Basisfunktionen.

Da die MO-Koeffizienten  $\mathbf{C}$  bei der Berechnung von der Fock-Matrix  $\mathbf{F}$  abhängen, wird die Lösung iterativ mittels des *Self-Consistent Field*-Verfahren (SCF) ermittelt. Die ortho-normalisierte Überlappungsmatrix wird auf die Einheitsmatrix reduziert. Die Startwerte der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  erhält man mittels Diagonalisierung des Harris-Funktional<sup>45</sup>. Die Fock-Matrix kann damit berechnet werden. Die daraus berechnete Energie dient wiederum zur Berechnung neuer Werte für die Koeffizienten. Mittels der neuen Koeffizienten wird eine neue Fock-Matrix berechnet, die wiederum eine noch genauere Energie liefert. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis ein Konvergenzkriterium für die Energie erreicht wird, welches vorher bestimmt worden ist. Die berechnete Energie  $E_{HF\text{Limit}}$  kann jedoch nicht der exakten nichtrelativistischen Energie  $E_{ex}$  entsprechen, sondern weicht um die Korrelationsenergie ab. Diese Abweichung entsteht aufgrund der Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, sodass das Hartree-Fock-Limit immer oberhalb der exakten Energie liegt.

$$E_{corr} = E_{ex} - E_{HF\text{Limit}} \quad (4.19)$$

## 4.5. Basissätze

Es gibt verschiedene Arten von Basisfunktionen. Zum Einen die Slater-Funktionen, beziehungsweise *Slater Type Orbitals* (STO):

$$\varphi = Nr^n e^{-\alpha r} Y_l^m(\nu\varphi) \quad (4.20)$$

wobei  $N$  eine Normierungskonstante, und  $Y$  eine Kugelflächenfunktion ist. Die in  $\varphi$  enthaltenen Parameter werden an die Atomorbitale gefittet. Slater-Funktionen ermöglichen es, das richtige Verhalten in Kernnähe zu beschreiben. Für größere Abstände zum Kern beschreiben sie die Molekülfunktionen nicht mehr richtig. Des Weiteren haben STOs den Nachteil, dass Mehrzentren-Elektronenwechselwirkungen zu mathematisch komplexen Ausdrücken führen, die für die Berechnung unpraktikabel sind.

Zum Anderen gibt es reine Gauß-Funktionen, die die Form haben:

$$\varphi = Ne^{-\beta r^2} \quad (4.21)$$

und als kartesische Gauß-Funktion *Gauss-Type-Orbitals* (GTO) folgendermaßen formuliert werden können:

$$\varphi = N \cdot x^l \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\beta r^2} \quad (4.22)$$

wobei  $N$  wiederum eine Normierungskonstante ist.  $r$  ist der Abstand des Elektrons zum Kern und  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $\beta$  sind noch zu optimierende Parameter, die sich folgendermaßen zu-

sammensetzen:

$$\text{s-Orbital: } l + m + n = 0, \quad l = 0, m = 0, n = 0,$$

$$\text{p-Orbital: } l + m + n = 1$$

$$\text{d-Orbital: } l + m + n = 2$$

usw.

Die Koeffizienten  $l, m, n, \beta$  werden mittels des Variationsverfahrens bestimmt. Die Verwendung der GTOs hat den Vorteil, dass intermolekular Wechselwirkungen bei großen Abständen, wie Induktion und Dispersion, sehr gut berechnet werden können. Eine Verbesserung des Verfahrens ist die Kontraktion von GTOs, wobei aus primitiven GTOs Linearkombinationen mit festen Koeffizienten gebildet werden. Eine minimale Basis besteht aus einer Funktion für jedes bestehende Orbital. Wenn eine Basis aus zwei Funktionen für eine Orbital besteht, so wird dies eine *Double-Zeta-Basis* genannt. Besteht eine Basis aus drei Funktionen, nennt man dies einen *Triple-Zeta-Basis*. Um geringere Rechenzeiten zu erzielen, hat sich die Methode der *Split-Valence-Basis* bewährt. Hierbei werden verschiedene Funktionen für die Rumpforbitale und Valenzorbitale verwendet. Ein weitverbreiteter Basissatz ist der 6-31G, wobei für die Rumpforbitale ein kontrahiertes GTO aus sechs primitiven GTOs verwendet wird und für die Valenzorbitale eine *Double-Zeta-Basis* aus zwei kontrahierten Funktionen, die einerseits aus einer Linearkombination aus drei primitiven und andererseits aus einem primitiven GTO besteht. Analog besteht der 6-311G aus sechs primitiven GTOs, die zu einem GTO für die Rumpforbitale kontrahiert wurden und einem *Triple-Zeta-Basis* für die Valenzorbitale. Genauere Informationen zur chemischen Bindung werden erhalten, wenn den Basissätzen noch Polarisationsfunktionen zugefügt werden. Sollen angeregte Zustände oder negativ geladene Ionen berechnet werden, sollten diffuse Funktionen hinzugeführt werden<sup>42</sup>.

## 4.6. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie wurde im Jahre 1964 von Hohenberg und Kohn<sup>46</sup> entwickelt und stellt heute das entscheidende Instrument zur quantenmechanischen Berechnung von Molekülen dar. In diesem Verfahren wird die Energie als Funktional der Elektronendichte angesehen und diese Dichte variationell bestimmt. Die Dichte  $\rho_r$  ist die Summe der vom Ort abhängigen Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen  $\varphi_j$ <sup>47</sup>:

$$\rho_r = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2 \quad (4.23)$$

Die Kohn-Sham-Funktionen  $\varphi_j$  sind  $N$ -Eielektronen-Wellenfunktionen. Jede für sich ist eine Lösung der Schrödingergleichung, ohne das man die Schrödingergleichung für ein  $N$ -Elektronensystem lösen muss. Die Energie  $E_\rho$  berechnet sich nach Gl. 4.24:

$$E_\rho = E_{Kin} + \underbrace{E_{Nuk-Nuk} + E_{Nuk-El} + E_{El-El}}_{E_{Pot}} \quad (4.24)$$

Die Energie des Systems ist die Summe aus der kinetischen, der Kern-Kern- und der Kern-Elektron-Wechselwirkung, was die potentielle Energie darstellt und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese setzt sich zusammen aus der Coulomb-Energie und dem



Austausch-Korrelationspotential  $E_{XC}$  (X für englisch *exchange*, C für *correlation*). Da das Austausch-Korrelationspotential  $E_{XC}$  unbekannt ist, wird ein Funktional als Startwert eingesetzt, um über die Dichte die Energie iterativ zu berechnen. Als Funktionale können entweder lokale Dichtenäherungen dienen, im Englischen *local density approximation* LDA, die die Elektronendichte an einem Ort bestimmen. LDAs führen aber zu einer Überschätzung der Bindungslängen. Andererseits können Gradientennäherungen, im Englischen *generalized gradient approximation* GGA, verwendet werden. Diese betrachten neben der Dichte auch die Ableitung der Dichte nach dem Ort. Als besonders exakte Startfunktionale haben sich Hybridfunktionale herausgestellt, wie beispielsweise das B3LYP-Funktional, das teilweise mittels des GGA berechnet wird, teilweise die Energie mittels der Kohn-Sham-Funktionen variationell nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechnet<sup>25</sup>.

## 4.7. Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Da die Schrödingergleichung, Gl. 4.1, nicht für Mehrteilchenprobleme exakt lösbar ist, kann versucht werden, durch Zerlegung des Gesamt-Hamilton-Operators die Wechselwirkung der Teilchen aufeinander zu bestimmen<sup>42</sup>. In der Bra-Ket-Schreibweise wird die ungestörte Schrödingergleichung formuliert als:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi_i^0\rangle &= E_i^0 |\Psi_i^0\rangle, \\ \text{mit } \hat{H}_\lambda &= \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei  $\lambda$  die Störung ist und  $\hat{V}$  der Störoperator. Unter Anwendung des Reihenansatzes für  $E_i$  und  $|\Psi_i\rangle$  berechnen sich die Energien der Störung zu.

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \quad (4.26)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^2\rangle + \dots \quad (4.27)$$

Setzt man diesen Term in die Schrödingergleichung ein, Gl. 4.25, so wird der Ausdruck erhalten:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^2\rangle + \dots) = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots)(|\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^2\rangle + \dots) \quad (4.28)$$

Vergleicht man die Koeffizienten mit gleicher Potenz bezüglich  $\lambda$ , erhält man:

$$\lambda^0 : \hat{H}_0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \quad (4.29)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}_0 |\Psi_i^1\rangle + \hat{V} |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^1\rangle + E_i^1 |\Psi_i^0\rangle \quad (4.30)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}_0 |\Psi_i^2\rangle + \hat{V} |\Psi_i^1\rangle = E_i^0 |\Psi_i^2\rangle + E_i^1 |\Psi_i^1\rangle + E_i^2 |\Psi_i^0\rangle \quad (4.31)$$

Die Gleichungen werden nach  $E_n^k$  aufgelöst, wobei  $k$  der Ordnung der Störung entspricht.

$$\text{ungestörtes System } E_i^0 = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^0 \rangle \quad (4.32)$$

$$\text{Störung 1. Ordnung } E_i^1 = \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle \quad (4.33)$$

$$\text{Störung 2. Ordnung } E_i^2 = \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^1 \rangle \quad (4.34)$$

Der Fall  $k = 0$  stellt die ungestörte Schrödingergleichung dar, die Energie ist dann  $E_i^0$ . Im Falle der Störung 1. Ordnung ist  $k = 1$  und die Energie  $E_i^1$ . Diese Energie ist abhängig

vom Störoperator  $\hat{V}$  und hat die Energie der ungestörten Form. Im Fall von der Störung 2. Ordnung,  $k = 2$ , ist die Energie  $E_i^2$  sowohl von der ungestörten Wellenfunktion als auch von der Wellenfunktion der Störung 1. Ordnung abhängig.

## 4.8. Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Møller-Plesset-Störungstheorie<sup>48</sup> geht von einem ungestörtet Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  aus, der die Summe der Fock-Operatoren  $f_i$  ist<sup>28</sup>.

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^N f_i \quad (4.35)$$

Die Störung  $\hat{V}$  ist definitionsgemäß das Korrelationspotential

$$\hat{V} \equiv E_C \quad (4.36)$$

Das ungestörte System hat die Energie  $E^{(0)}$ , wobei  $\epsilon_i$  Orbitalenergien aus der HF-Rechnung sind.

$$E^{(0)} = \sum_i^N \epsilon_i \quad (4.37)$$

Der Fock-Operator hat  $\hat{F}$  die Form:

$$\hat{F}\phi_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \phi_0, \quad (4.38)$$

mit  $\phi_0$  als Slaterdeterminante und  $N$  als Anzahl der betrachteten Elektronen. Nach der Störungstheorie 1. Ordnung ist die Energiekorrektur 1.Ordnung

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_{HF} | V | \psi_{HF} \rangle \quad (4.39)$$

Die Energie der Störungsenergie 0.Ordnung ist die Hartree-Fock-Energie:

$$E_{MP0} \equiv E_{HF} \quad (4.40)$$

Die Energie der Störungsenergie 1.Ordnung ist null.

$$E_{MP1} = 0 \quad (4.41)$$

Erst die Störungsenergie 2.Ordnung liefert sehr gute Ergebnisse, die sich berechnen lassen nach:

$$E_{MP2} = \sum_{i < j}^{virt} \sum_{a < b}^{occ} \frac{|\langle \psi_{HF} | V | \psi_{a,b}^{i,j} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} = \sum_{i < j}^{virt} \sum_{a < b}^{occ} \frac{(ai|bj)(aj|bi)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (4.42)$$

wobei zwischen besetzten (*engl.*: occupied) *occ*,  $\psi^{i,j}$  und unbesetzten, beziehungsweise virtuellen *virt*, *a, b* Orbitalen unterschieden wird. Die Orbitalenergien sind  $\epsilon_i, \epsilon_j$  für die besetzten Orbitale und  $\epsilon_a, \epsilon_b$  für die unbesetzten Orbitale.

## 4.9. Coupled-Cluster-Verfahren

Das Coupled-Cluster-Verfahren ist ein hochwertiges, aber sehr rechenzeitintensives Verfahren, mit dessen Hilfe auch kurzreichweitige Wechselwirkungen von Elektronen beschrieben werden können<sup>25;49</sup>. Dieses orbitalbasierte Korrelationsverfahren ist nicht variationell, somit kann die berechnete Energie auch unter der exakten Energie liegen. Es ist jedoch größenkonsistent. Hierbei kann eine CC-SD-Rechnung durchgeführt werden, wobei *Single* und *Double*-Anregungen erfolgen. Eine CC-SD(T)-Rechnung zieht noch einige *Triple*-Anregungen hinzu. Eine CC-SDT-Rechnung liefert zuzüglich aller *Triple*-Anregungen sehr genaue Ergebnisse, ist aber aufgrund der hohen Rechenzeit nur für kleine Systeme durchführbar.

Das in dieser Arbeit unter anderen verwendete CC2-Verfahren<sup>50</sup> kombiniert das Coupled-Cluster-Verfahren mit der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung.

$$CCS \quad \langle \mu_1 | \hat{H} | HF \rangle = i\partial t_{\mu_1} / \partial t \quad (4.43)$$

$$(4.44)$$

$$CCSD \quad \langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] | HF \rangle = i\partial t_{\mu_1} / \partial t \quad (4.45)$$

$$\langle \mu_2 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, T_2], T_2] | HF \rangle = i\partial t_{\mu_2} / \partial t \quad (4.46)$$

$$CC2 \quad \langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] | HF \rangle = i\partial t_{\mu_1} / \partial t \quad (4.47)$$

$$\langle \mu_2 | \hat{H} + [F + \hat{V}^t, T_2] | HF \rangle = i\partial t_{\mu_2} / \partial t \quad (4.48)$$

Die in Gleichung 4.43 bis 4.48 dargestellten Amplitudengleichungen für CCS, CCSD und CC2 verdeutlichen die Unterschiede der Methoden. Hierbei sind  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Anzahl der *Single* und *Double*-Anregungen,  $\hat{H}$  der ungestörte Hamilton-Operator und  $HF$  die Hartree-Fock-Orbitale.

Im Falle der *Single* und *Double*-Anregungen in der CCSD-Amplitudengleichung wirkt der Anregungsoperator  $T_2$  auf den ungestörten Hamilton-Operator.

Bei der CC2-Methode wird der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  in den Fock-Operator  $\hat{F}$  und den Fluktuationsoperator  $\hat{U}$  aufgeteilt. Der Fluktuationsoperator beschreibt die Differenz zwischen Elektron-Elektron-Abstoßung und dem Fock-Potential.

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{U} \quad (4.49)$$

Addiert man der Fock-Operator  $\hat{F}$  und den zeitabhängigen Störoperator  $\hat{V}^t$ , wirken diese zusammen mit dem Anregungsoperator  $T_2$  auf die Hartree-Fock-Orbitale.

Die resultierende CC2-Methode hat den Vorteil, dass die Rechengenauigkeit für die totale Energie den Rechnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung entsprechen, die Anregungsenergien und die Übergangsmomente, im Gegensatz zu MP2 aber berechnet werden können.

## 4.10. Berechnung der Normalschwingungen

Die Hesse-Matrix ist die Matrix der Kraftkonstanten des zu berechnenden Moleküls. Sie enthält die zweiten partiellen Ableitungen der Energien nach den Raumkoordinaten. Um

die Schwingungsfrequenzen zu berechnen, werden die Matrixelemente mit den Wurzeln der Kernmassen gewichtet. Durch das darauffolgende Diagonalisieren der gewichteten Matrix erhält man die Eigenwerte, aus denen sich die Schwingungsfrequenzen berechnen lassen. Die Kernbewegungen werden durch die Eigenvektoren beschrieben<sup>51</sup>. Die Intensitäten der einzelnen Schwingungen werden ermittelt, indem, nach dem Franck-Condon-Prinzip, das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen bestimmt wird.<sup>24</sup> Die Berechnungen der Frequenzen und der Intensitäten wurden mit dem Programm TURBOMOLE<sup>35;36</sup> durchgeführt.

# 5. Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine

MICHAELA BRAUN, GERNOT ENGLER, KATHARINA HUNGER, ROLF LINDER  
KARL KLEINERMANN, AND MICHAEL SCHMITT

HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT, INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE,  
D-40225 DÜSSELDORF, GERMANY.

*to be submitted*

## 5.1. Abstract

We performed polarized infrared spectroscopy of a microcrystalline oriented phenazine film between two NaCl plates and of a phenazine single crystal.

## 5.2. Introduction

Vibrationally induced changes of the molecular dipole moments give rise to different band types in infrared spectroscopy. According to their projections onto the inertial axes of the molecule these bands are classified as *a*, *b*, or *c*-types (or in cases of symmetries other than  $C_{2v}$ ,  $D_2$ , or  $D_{2h}$  as hybrid bands, with two or three non-zero components). In IR spectra of gas phase or liquid samples, the orientational alignments cancel out due to rotational motion, and bands of all types appear at the same time. In crystals or molecules oriented in films on surfaces however, the absorption of polarized IR light depends on the orientation of the molecules with respect to the surface and with respect to the plane of polarization of the light. Since the dipole moment changes have a well defined orientation with respect to the molecular frame, defined by the main inertial axes, the orientation of the molecules on a surface can be determined from the dependence of the IR intensities using polarized IR light of rotations of the sample along two or three mutually perpendicular axes.

We chose phenazine as test molecule for various reasons. First, it belongs to the point group  $D_{2h}$  and each of the translational components *x*, *y*, and *z* in the point group belongs to different irreducible representations, what facilitates the assignments. Second, it is possible to record gas phase spectra of this molecule for easier comparison to the film and the crystal data and to the *ab initio* calculations. Third, the molecule forms easily sufficiently large crystals for the investigations.

Infrared and Raman spectra of solid phenazine in a KBr pellet were presented by Durnick and Waits and partially assigned using the results of a normal mode analysis.<sup>1</sup> Several works on IR spectroscopy of phenazine in a non-random environments have been published. Radziszewski and Michl investigated infrared dichroism of phenazine in stretched polyethylene.<sup>2</sup> Belhakem and Jordanov performed FT-IR spectroscopy of phenazine, dissolved and oriented in a nematic liquid crystal.<sup>3</sup> Neto *et al.* investigated polarized IR spectra of polycrystalline highly oriented films of phenazine and phenazine- $d_8$ .<sup>4</sup>

In the present publication we aim to determine the orientation of the phenazine molecules in a microcrystalline film on a NaCl surface using polarized infrared spectroscopy of film and crystalline samples. Independently from these structural questions, the investigations opened the gate to straightforward assignments of combination bands in the vibrational spectrum of phenazine and of resolving small factor group splittings in several vibrational bands.

## 5.3. Theoretical Methods

### 5.3.1. Ab Initio Calculations

The structure optimization of phenazine in the electronic ground state was performed using the approximate coupled cluster singles and doubles model (CC2) employing the resolution-of-the-identity approximation (RI)<sup>52;53</sup> using Dunning's correlation consistent

polarized valence triple zeta basis set (cc-pVTZ) from the TURBOMOLE library.<sup>35</sup> The harmonic vibrational frequencies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script<sup>54</sup> implemented in the TURBOMOLE program suite.<sup>55</sup> According to the point group  $D_{2h}$  of phenazine, the 60 vibrations are classified as either  $a$ ,  $b$ , or  $c$ -type vibrations (cf. Table 5.2 and Figure 5.9 of the online supporting material). The IR active modes belong to one of the irreducible representations  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ , or  $B_{3u}$  in  $D_{2h}$  and transform like  $z(c)$ ,  $y(b)$ , and  $x(a)$ , respectively.

## 5.4. Experimental Methods

The polarized FT-IR spectra of phenazine have been measured using a Nicolet 5700 FTIR spectrometer, equipped with a nitrogen cooled DTGS detector. The IR radiation was polarized, using Holographic Wire Grid Polarizers (Thorlabs, KRS-5). The film sample was prepared by melting 25 mg of phenazine between two NaCl plates ( $172^{\circ}\text{C}$ - $175^{\circ}\text{C}$ ) and slowly cooling the specimen to room temperature in a heated oven. This procedure leads to well oriented films on the NaCl surface. Phenazine (98%) from Acros Organics was used without further purification. The NaCl windows were mounted on a motorized two-dimensional turning stage. The first turning axis is perpendicular to the NaCl surface (aligned using the back reflex of the He-Ne laser of the FT-IR spectrometer). The second turning stage tilts the NaCl plates around an axis perpendicular to the first one. The entire set-up is shown in Figure 5.1. The same stage was used for the polarized IR spectra of the phenazine crystal. The crystal was prepared by dissolving 0.5 g phenazine in 2,5 ml  $\text{CHCl}_3$ . The solution was left in a beaker capped with parafilm for about a week, until the liquid had evaporated. This procedure resulted in a crystal of 1 x 1 x 1 mm side length. Gas-phase spectra of phenazine were taken in a home-built cell with NaCl windows, heated to  $175^{\circ}\text{C}$ .

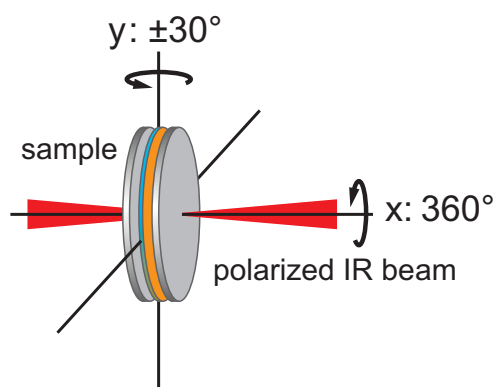


ABBILDUNG 5.1.: Set-up for the PIROS measurement of a phenazine film between two NaCl windows

## 5.5. Results

### 5.5.1. *Ab Initio* Calculations

The symmetry of phenazine has been constrained to  $D_{2h}$  in the structure optimization. The 60 vibrations of phenazine transform like  $\Gamma = 11A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 10B_{3g} + 5A_u + 10B_{1u} + 10B_{2u} + 5B_{3u}$ . The  $B_{1u}$  vibrations give rise to  $c$ -type bands,  $B_{2u}$  vibrations to  $b$ -type bands, and  $B_{3u}$  vibrations to  $a$ -type bands (cf. Table 5.2 of the online supporting material).  $A_u$  vibrations are not IR active, but may appear in the crystal spectrum, due to a lowering of the symmetry in the crystal. The normal mode analysis of the fundamentals of phenazine using the CC2/cc-pVTZ optimized structure is given in Table 5.4. The computed harmonic vibrational wavenumbers are scaled by 0.9694 to be compared to the experimental values in Table 5.1. Assignments have been made on the basis of the agreement between the vibrational wavenumbers as well as the symmetry of the respective bands. This is especially important for the combinations bands, for which a great number of possible combinations exist, and which would be hard to assign only on the basis of the wavenumber. The symmetries of the vibrations can be determined from the angular dependence of the band intensities in the polarization IR spectrum of the phenazine crystal, described in section 5.5.2.

### 5.5.2. Experimental Results

The polarized infrared spectra of a phenazine crystal, which was mounted in the rotation stage, shown in Figure 5.1. The crystal was oriented according to natural crystal faces in a way, that the back reflex of the HeNe laser on the surface is co-linear with the laser beam, i.e. the crystal face is exactly perpendicular to the IR beam. The crystal is rotated by a stepper motor in increments of  $1^\circ$  and at each position a FTIR spectrum between 600 and  $3600\text{ cm}^{-1}$  is taken and stored along with the rotational angle. Figure 5.2a shows the vibrational spectrum, plotted against the rotation angle. The abscissa gives the vibrational wavenumbers, the ordinate the rotation angle, the intensities of the vibrational bands are color coded.

Subsequently, we recorded the polarized infrared spectrum of a microcrystalline phenazine film between two NaCl windows. Since the crystalline region with uniform orientation has to be large enough to cover the area of the IR beam diameter, the film has been checked for uniformity using a polarization microscope. Figure 5.8a of the online supporting material shows the photography of an uniform crystalline film, with parallel orientation, which can be used for the polarization experiments, while Figure 5.8b shows for comparison a film, which is not suitable for polarized FTIR spectra.

The NaCl plates, with the oriented microcrystalline phenazine film, were mounted in the same rotation stage as the phenazine crystal (Figure 5.1). Here, the back reflex of the HeNe laser on the NaCl plates is co-linear with the laser beam, i.e. the plates are exactly perpendicular to the IR beam. Like for the crystal, the NaCl plates are rotated and an FTIR spectrum between 600 and  $3600\text{ cm}^{-1}$  is recorded. Figure 5.2b shows the vibrational spectra of the phenazine film between NaCl plates, plotted against the turning angle.

The gas-phase FTIR spectrum of phenazine has been taken for reason of comparison with the polarized infrared spectra of the phenazine film on NaCl and of the phenazine crystal. It is shown, along with the CC2/cc-pVTZ calculated spectrum in traces c and d of



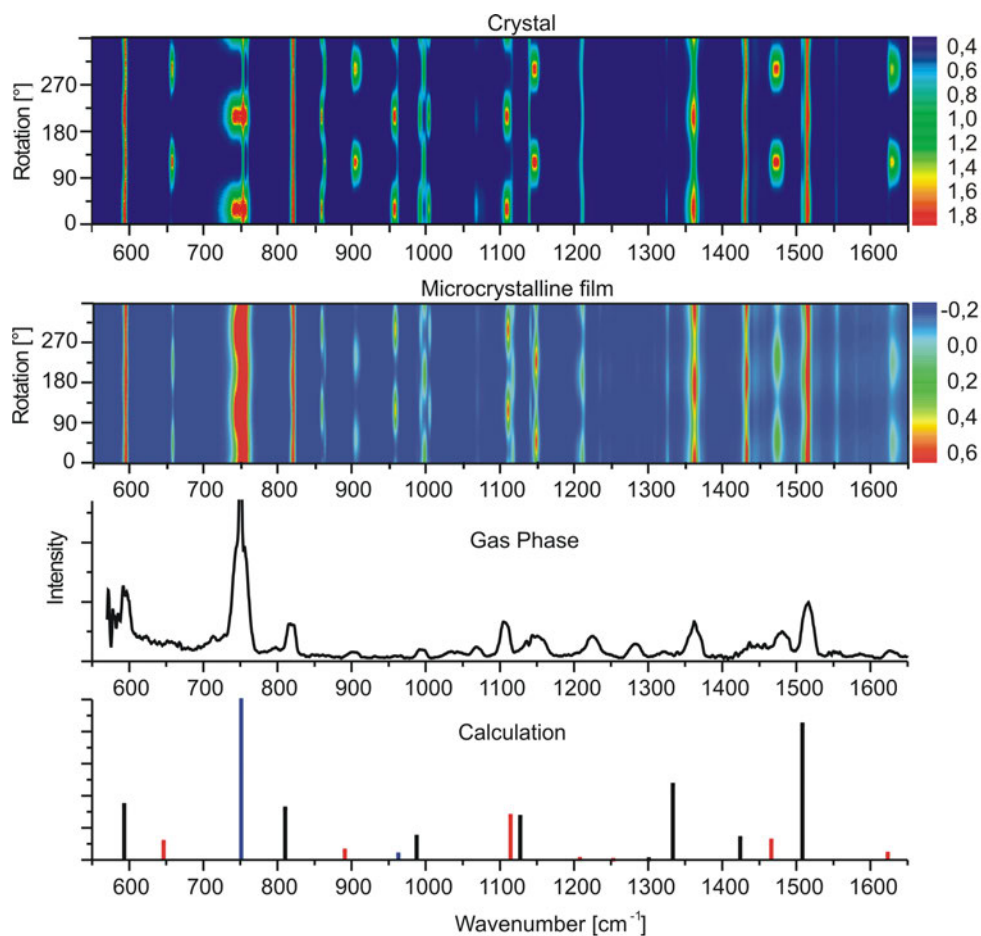


ABBILDUNG 5.2.: Comparison of the IR spectra of phenazine as crystalline film and of the gas phase spectrum.

- Polarized infrared spectrum of phenazine crystal.
- Polarized infrared spectrum of the phenazine film between NaCl plates.
- FTIR spectrum of gas phase phenazine.
- CC2/cc-pVTZ calculated IR spectrum (*a*-type bands in black, *b*-type bands in red and *c*-type bands in blue). The calculated wavenumbers have been scaled by 0.9694.

Figure 5.2. The different band types have been colored in the stick spectrum according to the scheme: *a*-type = black, *b*-type = red, *c*-type = blue. This color scheme is preserved throughout this publication. An unequivocal assignment of the spectrum can be given on the basis of the vibrational wavenumbers from *ab initio* calculations (Table 5.4 of the online supplementary material) along with the symmetry information based on the spectroscopic results, shown below and is presented in Table 5.1.

The different band types can be clearly distinguished by their different angular behavior, both in the crystal as well as in the film spectrum. The crystal and film spectra closely resemble the gas phase spectrum shown in the trace below. Since the intensities of all three components in the film spectrum vary with the turning angle, it is immediately clear, that the phenazine molecules do not lie flat on the NaCl surface. In that case, the *c*-component would not vary with the turning angle, since the dipole moment changes in

$c$  direction would always point in direction of the IR light. For the crystal spectrum, there is virtually no variation of the  $a$ -component intensity with the rotation of the crystal. This means, that the resulting  $a$  vector of phenazine points exactly into the direction of the IR beam, what is equivalent to the statement, that this vector is perpendicular to the crystal surface.

Figure 5.3 presents vertical cuts through the intensity surfaces, shown in Figure 5.2a and b at three different spectral positions, which represent the three band types. For  $a$ -type we chose the  $1431\text{ cm}^{-1}$  band, for  $b$ -type the  $1472\text{ cm}^{-1}$  band, and for  $c$ -type the  $957\text{ cm}^{-1}$  band, respectively. For the crystal, no rotational dependence of the  $a$ -type bands is found, while the  $b$ -type bands have a clear maximum at  $30^\circ$  and the  $c$ -type bands at  $120^\circ$ . For the phenazine film between the NaCl plates, the situation changes. The maximum for the  $a$ -type lines is found at  $14^\circ$ , for the  $b$ -type lines at  $53^\circ$ , and for the  $c$ -type lines at  $120^\circ$ . The nice periodicity with a phase of  $180^\circ$  can easily be seen in a plot of the data of Figure 5.3 in polar coordinates (Figure 5.6).

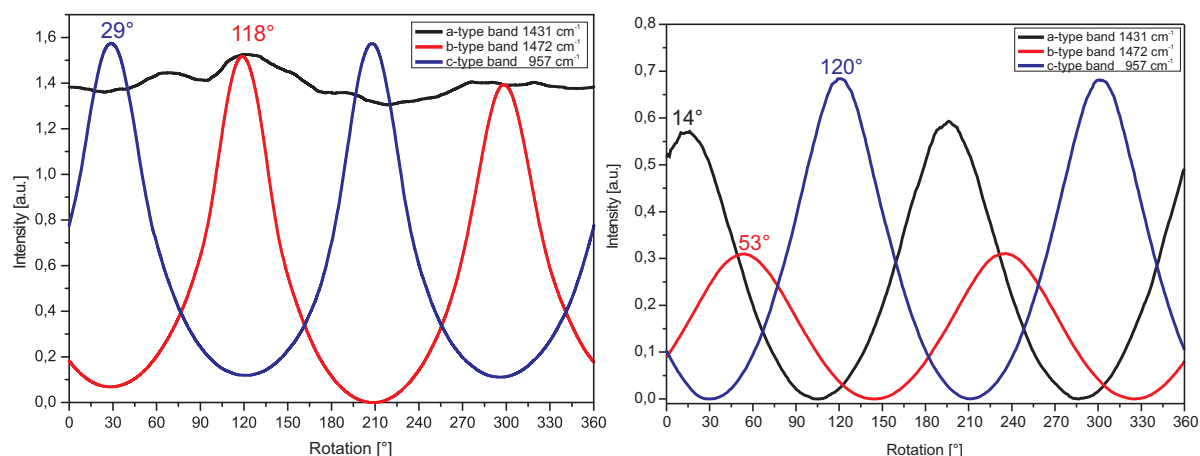


ABBILDUNG 5.3.: Intensities of an  $a$ -type ( $1431\text{ cm}^{-1}$ , black trace), a  $b$ -type ( $1472\text{ cm}^{-1}$ , red trace) and a  $c$ -type ( $957\text{ cm}^{-1}$ , blue trace) band of phenazine versus the rotational angle of the crystal (left side) and the rotational angle of the NaCl plates (right side). Crystal surface and NaCl plate surface perpendicular to the IR beam. See text for details.

## 5.6. Discussion

### 5.6.1. Vibrational Assignments from the Polarized Spectra

While the molecular symmetry of phenazine is  $D_{2h}$ , it crystallizes in the monoclinic  $P2_1/n$  space group, with two molecules in the unit cell, each of the molecules on a  $C_i$  site.<sup>56</sup> The character tables of the molecular symmetry and the correlation table for vibrational selection rules between the molecular symmetry  $D_{2h}$  and the site symmetry  $C_i$  are given in the online supplementary material. The polarization infrared spectrum of the phenazine crystal and film in Figure 5.2, shows overall good agreement to the gas phase spectrum. Nevertheless, the two different molecular orientations of phenazine in the elementary cell give rise to a Davydov splitting of several bands, which can be immediately seen from Figure 5.2a. Furthermore, the correlation table in Table 5.3 shows, that the reduction in

symmetry to  $C_i$  (site symmetry) allows also for vibrations of  $a_u$  symmetry in the crystal spectrum. The highest three of these  $a_u$  vibrations were observed at 957, 858, and 740  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of the crystal and of the film, in good agreement with the calculations. They behave like  $c$ -type vibrational bands in the molecular symmetry, but are completely absent in the gas phase spectrum, as indicated in Figure 5.2, giving further evidence that they belong to the  $a_u$  vibrations.

TABELLE 5.1.: Experimental wavenumbers of phenazine and assignments based on the CC2/cc-pVTZ calculations. <sup>a</sup>Only present in the crystal and the film spectrum. <sup>b</sup>Scaled by 0.9694. <sup>c</sup> Components of the factor group splitting.

Exp.(Gas)	Exp.(Crystal)	Calculation <sup>b</sup>	Assignment	Type	Description
593	594.2	582	$10b_{3u}$	a	CCC deformation antisymmetric
652	656.9	640	$9b_{2u}$	b	ring deformation symmetric
712		720	$4a_u4b_{2g}$	b	combination band
- <sup>a</sup>	740	711	$3a_u$	c	CC stretch symmetric
750	751.9	759	$2b_{1u}$	c	CH oop deformation mode
818	820.1	811	$9b_{3u}$	a	CC stretch asymmetric
- <sup>a</sup>	857.9	847	$2a_u$	c	CH oop deformation mode asymmetric
903	904.0	870	$8b_{2u}$	b	CC stretch symmetric
- <sup>a</sup>	957.3	934	$1b_{1u}$	c	CH deformation asymmetric
	991.2	941	$1a_u$	c	oop deformation mode asymmetric
	997.0	988	$8b_{3u}$	a	CH deformation rocking
	1003.5	988 <sup>c</sup>		c	Davydov compoinent
1038		1041	$11a_g9b_{2u}$	b	combination band
1069	1067.7	1067	$10b_{3u}3b_{2g}$	c	combination band
	1109.1	1096	$9a_g4b_{1u}$	c	combination band
1138	1139.5	1111	$7b_{2u}$	b	CH rocking
1150	1145.7	1128	$7b_{3u}$	a	CH bending
1226	1211	1227	$9b_{2u}10a_g$	b	combination band
1285	1283	1289	$6b_{3u}$	a	CCC/CNC stretch asymmetric
1323	1325	1322	$2b_{1u}4b_{3g}$	b	combination band
1362	1360	1381	$5b_{3u}$	a	CNC stretch asymmetric
1438	1430	1420	$4b_{3u}$	a	CH deformation symmetric rocking
1479	1471	1444	$4b_{2u}$	b	CH deformation symmetric rocking
1515	1514	1502	$3b_{3u}$	a	CC stretch asymmetric
1627	1627	1599	$3b_{2u}$	b	CC stretch asymmetric
3020	3012	3101	$2b_{2u}$	b	CH stretching mode
3052	3059	3111	$2b_{3u}$	a	CH stretching mode
3076	3069	3122	$1b_{2u}$	b	CH stretching mode
3092	3089	3128	$1b_{3u}$	a	CH stretching mode

Strong  $b_{2u}$  fundamentals ( $b$ -type bands) are observed at 657  $\text{cm}^{-1}$ , which is assigned to a symmetric ring deformation vibration, according to the CC2/cc-pVTZ calculation, cf. Table 5.4 of the online supporting material, at 904  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to a symmetric stretching vibration, at 1140  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to an in-plane CH rocking vibration, and at 1479  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to a symmetric CH rocking vibration.

Prominent  $b_{3u}$  fundamentals ( $a$ -type bands) are found at 820 (asymmetric CC stretch),

1150 (CH bending), 1438 (CH deformation), and 1515  $\text{cm}^{-1}$  (asymmetric CC stretch). Other regions, in which close-lying bands are distinguished by their angular dependence are shown in the zoomed part of Figure 5.2a, which is shown in Figure 5.4. The band triple around 1000  $\text{cm}^{-1}$  shows clear behavior of a factor group splitting. The bands at 991 and 1004  $\text{cm}^{-1}$  behave like *c*-type bands, the band at 997  $\text{cm}^{-1}$  like a *a*-type band. The expectation from the size of the factor group splitting leads us to the assignment of 997 and 1004 as Davydov components of a  $b_{3u}$  fundamental and 991  $\text{cm}^{-1}$  as a fundamental of  $b_{1u}$  symmetry. Other strong  $b_{1u}$  fundamentals (*c*-type bands) are observed at 752 (CH out of plane deformation) and 957  $\text{cm}^{-1}$  (asymmetric CH deformation).

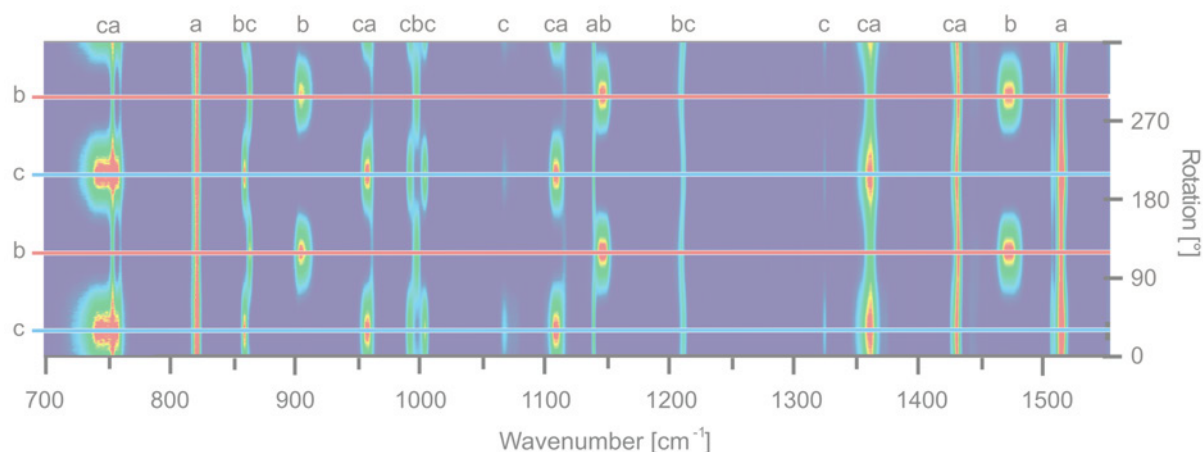


ABBILDUNG 5.4.: Zoomed part of the polarization spectrum in Figure 5.2. Red continuous lines represent the maxima of *b*-type lines, blue continuous lines those of *c*-type lines. *a*-type lines show no variation with the rotation angle and are marked at the top of the graph.

Using the additional symmetry information, that is contained in Figures 5.2a and 5.4 an assignment of observed IR combination bands can be made. These assignments, along with the respective band types, are given in Table 5.1.

## 5.6.2. Orientation Analysis from the Polarized Spectra

### The Crystal Spectrum

Since the intensity of the *a*-type bands of the crystal spectrum (Figure 5.2a) does not vary with the the rotation angle, it can be deduced that the phenazine molecules are oriented on the NaCl surface in a manner, that the vector of the resulting changes of the dipole moments of the *a*-type bands is exactly perpendicular to the NaCl surface. Further evidence is given by the fact, that the maxima of the *b*- and the *c*-type bands are shifted by 90 ° (Figure 5.3a). From X-ray diffraction, it is known, that the elementary cell of crystalline phenazine (Figure 5.10 of the online supporting material) has two differently oriented molecules.<sup>56</sup> Vector addition of the *a*-type components of both molecules in the unit cell leads to the resulting *a*-component, which has been determined to be perpendicular to the crystal surface. Figure 5.5 shows this orientation for the phenazine crystal.

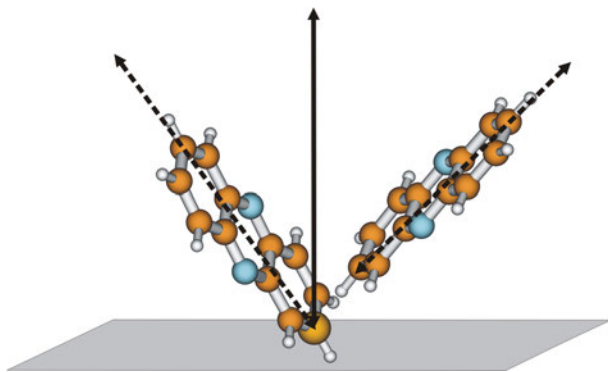


ABBILDUNG 5.5.: Orientation of the resulting *a*-component of the phenazine molecules in the elementary cell with respect to the crystal surface.

### The Film Spectrum

The same procedure can now be used in order to determine the orientations of the resulting dipole moment changes of the phenazine molecules in the elementary cell with respect to the NaCl plane. From the polarization measurement we know the the orientations of the **projections** of the dipole moment changes onto the NaCl surface with respect to the polarization direction of the IR light. The **absolute angles** between the resulting dipole moment changes and the crystal surface can be determined experimentally, by tilting the crystal about an axis perpendicular to the first one and recording the polarized IR spectrum with respect to the new rotation axis. The general procedure is as follows: for a given band type the intensity maximum with respect to the first rotation axis is determined. At this fixed position the crystal is then tilted until the intensity maximum for rotation about the second (perpendicular) axis is reached. From these two angles, the orientation of the dipole moment change with respect to the NaCl surface can be determined.

Unfortunately, the aperture limits the tilting angle to  $\pm 15^\circ$ , which is not sufficient to reach the maximum for all three band types. We therefore decided to evaluate the orientation of the orientations of the dipole moment changes numerically.

The correlation of the intensities of the of the *a*-type ( $1431\text{ cm}^{-1}$ , black trace), the *b*-type ( $1472\text{ cm}^{-1}$ , red trace) and the *c*-type ( $957\text{ cm}^{-1}$ , blue trace) band of phenazine versus the rotational angle, shown in Figure 3, can be displayed in polar coordinates, shown in Figure 5.6. The maxima of the bands are illustrated by a line, color coded for each band type.

Figure 5.6 shows the projection of the dipole moment on the polarization plane of the IR light. For simplification the coordinate system is rotated by  $53^\circ$  counterclockwise, see Figure 10.1, so that the *b*-type-band vector is oriented along  $0^\circ$ .

Provided that the three dipole moment components **a**, **b**, **c**, are orthonormal vectors, it is possible to calculate the projections of the components onto the plane, which is perpendicular to the propagation direction of the IR light. This plane is formed by the propagation vector and the electric field vector, which is rotated in the experiments, described her. The angle between two transition dipole moment orientations, represented

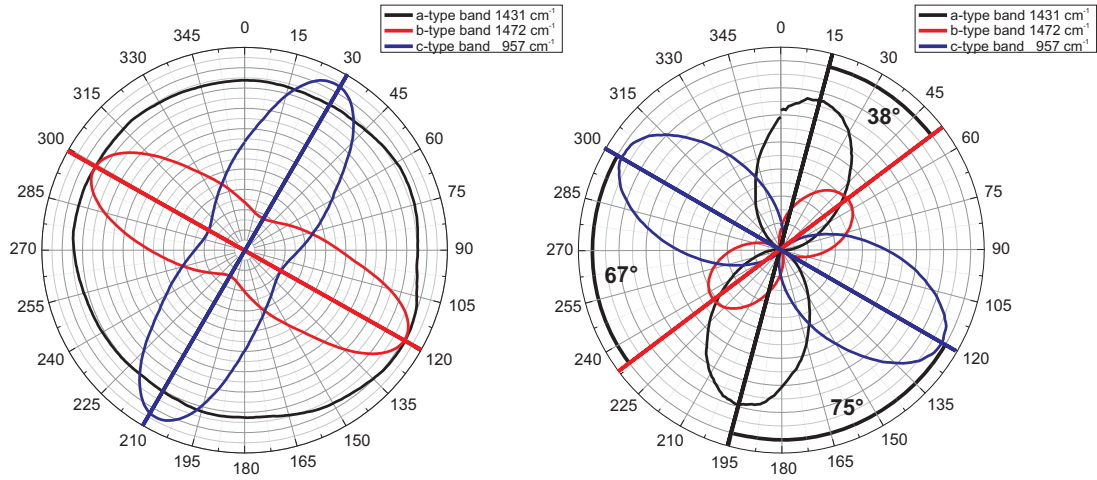


ABBILDUNG 5.6.: Polar plots of the intensity variations of the  $a$ ,  $b$ , and  $c$ -type lines with the rotation angle in the crystal spectrum (left side) and in the film spectrum (right side).

by the vectors  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$  can be determined using equation 5.1:

$$\cos(\alpha) = \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \right) \quad (5.1)$$

In the point group  $C_{2v}$  the transition dipole moment orientations vectors are perpendicular. Since we do not need the absolute length of the TDM vector,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  can be defined as orthonormal (Equation 5.2):

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}| = 1 \quad (5.2)$$

As stated above, solutions for the components of the vectors  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ,

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

have been determined. Subsequently, all components can be expressed as depending only on the components  $a_1$  and  $a_2$  of the vector  $\mathbf{a}$ :

$$a_3 = \sqrt{1 - a_1^2 - a_2^2} \quad (5.4)$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2} \quad (5.5)$$

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (5.6)$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2} \quad (5.7)$$

$$c_2 = \frac{a_2 \cdot c_3}{a_3} \quad (5.8)$$

$$c_3 = -\frac{a_1^2}{\sqrt{\left[\frac{(a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2}\right] + a_1^2 \cdot \frac{(a_2^2 + a_3^2)}{a_3^2}}} \quad (5.9)$$

Now the molecules have to be oriented in a way that the resulting transition dipole moment components have angles in between that match the experiments. By calculating the vectors  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  iteratively, varying  $a_1$  and  $a_2$ , it is possible to determine the orientation of the resulting dipole moment vectors changes with respect to the surface of the NaCl surface. For this purpose  $a_1$  and  $a_2$  are varied, until the angles between the calculated projection vectors match the angles between the measured projection vectors shown in Figure 5.6.

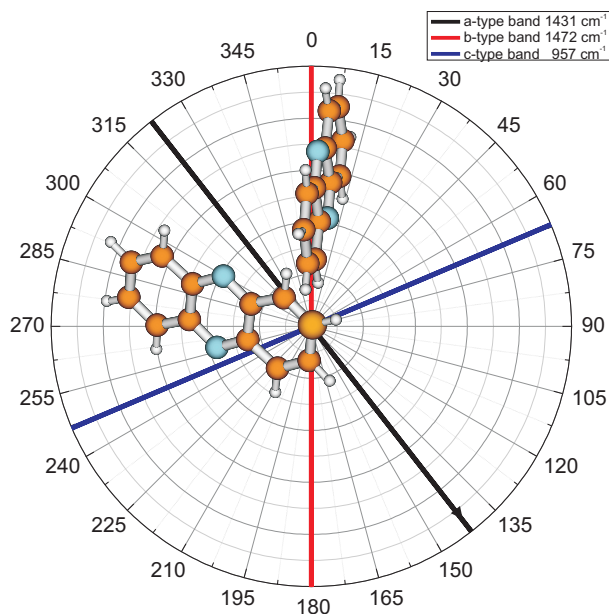


ABBILDUNG 5.7.: Unit cell of phenazine with vectors in polar coordinates

The unit cell is then oriented so that the resulting transition dipole moment from a vector addition of the individual transition dipole of each phenazine molecule matches the calculated one. Figure 10.1 shows the resulting orientation of the unit cell of phenazine relative to the polarization plane.

## 5.7. Conclusions, Outlook and Perspectives

We were able to show, how the orientation of the unit cell on the NaCl surface can be determined from polarize FTIR spectroscopy. Furthermore, the method offers the possibility of an improved resolution, without improving the resolving power of the spectrometer, since partially overlapping lines are separated if they belong to different symmetries.

The translational stage, that is used for the rotation of the specimen was constructed in a way, that it fits without any changes of the position in a UV spectrometer. Using the combined information from polarized IR and polarized UV spectra it will be possible to determine the angle between the vibrationally induced dipole moment changes and the electronic transition dipole moment of the molecule. Since polarized UV spectra of oriented probes yield only the projection of the transition dipole moment with respect to the polarization plane, this additional information will allow for an absolute determination of the angle.

## 5.8. Acknowledgment

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Kl 531-27-3) for financial support. We also thank Martin Labus for help in taking the polarization microscopic pictures. Granted computing time on the Cheops cluster of the RRZ Köln is gratefully acknowledged.



## 5.9. Supporting Online Material

TABELLE 5.2.: Character table of  $D_{2h}$  with the assignment of the Cartesian axes to the main inertial axes.

$D_{2h}$	$E$	$C2(z)$	$C2(y)$	$C2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$ D_{2h}  = 8$
$a_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$
$b_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$xy, R_z$
$b_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$xz, R_y$
$b_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$yz, R_x$
$a_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$b_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z(c)$
$b_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y(b)$
$b_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x(a)$

TABELLE 5.3.: Correlation table of the  $D_{2h}$  molecular symmetry with the  $C_i$  site group symmetry and the  $C_{2h}$  factor group symmetry. Only the transformation properties of the dipole moment components along the main inertial axes are given.

Molecular group	Site group	Factor group
$D_{2h}$	$C_i$	$C_{2h}$
$a_g$	$A_g$	$A_g$
$b_{1g}$		
$b_{2g}$		$B_g$
$b_{3g}$		
$a_u$	$A_u (M_a, M_b, M_c)$	$A_u (M_b)$
$b_{1u}$		
$b_{2u}$		$B_u (M_a, M_c)$
$b_{3u}$		

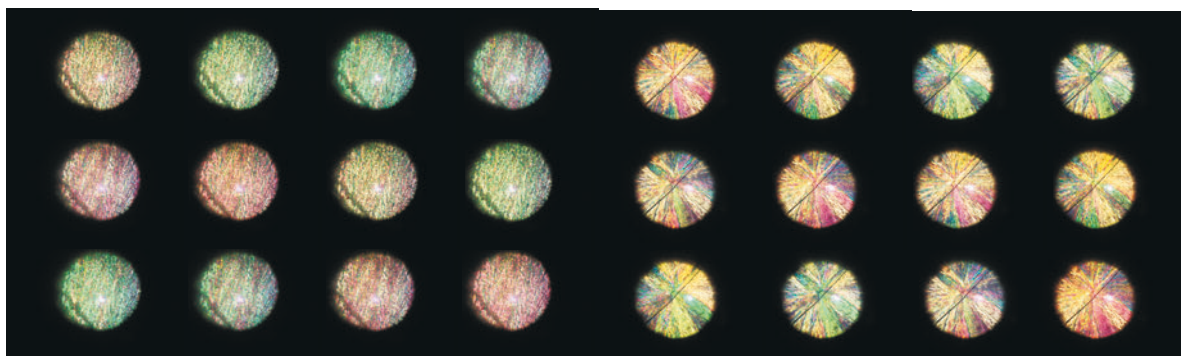


ABBILDUNG 5.8.: Polarization microscopic photography of the central region of the NaCl plates with the phenazine film in between.

- a) Ordered crystalline film.  
b) Disordered crystalline film.

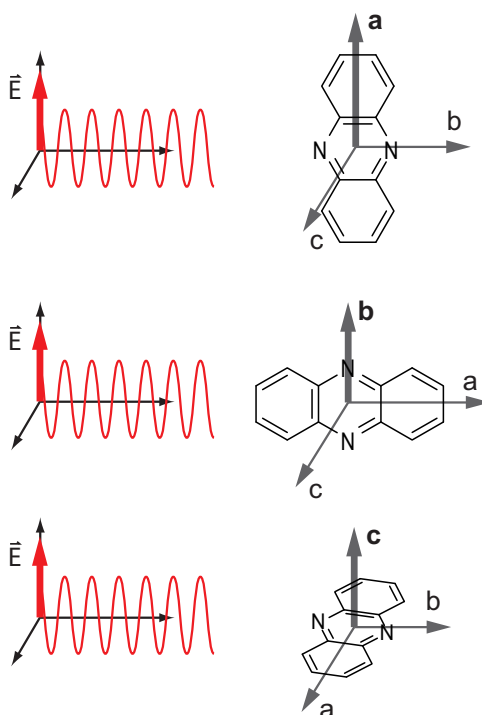
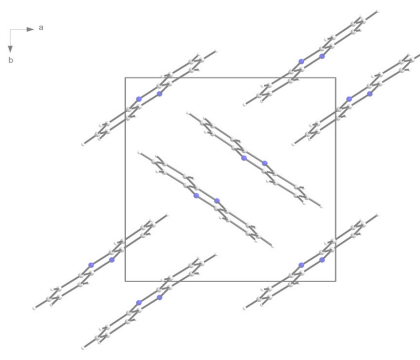


ABBILDUNG 5.9.: Orientation of the dipole moment changes in the molecular inertial frame of phenazine.

TABELLE 5.4.: CC2/cc-pVTZ calculated symmetries, wavenumbers, and intensities of the 60 normal modes of the ground states of phenazine.

Mode	Sym.	Type	$\nu$	$\nu_{scaled}$	Intensity	Mode	Sym.	Type	$\nu$	$\nu_{scaled}$	Intensity
1	$5b_{1u}$	$c$	104.6	101.4	2.95	31	$8b_{3u}$	$a$	1019.4	988.2	7.20
2	$5a_u$	-	127.5	123.6	0.00	32	$8a_g$	-	1023.3	992.0	0.00
3	$10b_{2u}$	$b$	242.7	235.3	4.31	33	$7b_{1g}$	-	1127.6	1093.1	0.00
4	$4b_{2g}$	-	244.3	236.8	0.00	34	$7b_{2u}$	$b$	1146.0	1110.9	13.72
5	$5b_{3g}$	-	282.0	273.4	0.00	35	$7b_{3u}$	$a$	1162.7	1127.1	13.36
6	$4b_{1u}$	$c$	396.8	384.7	5.38	36	$7a_g$	-	1167.3	1131.6	0.00
7	$11a_g$	-	413.4	400.7	0.00	37	$6b_{1g}$	-	1223.1	1185.7	0.00
8	$10b_{1g}$	-	440.3	426.8	0.00	38	$6b_{2u}$	$b$	1270.4	1231.5	0.30
9	$3b_{1u}$	$c$	492.8	477.7	0.12	39	$6a_g$	-	1291.1	1251.6	0.00
10	$4a_u$	-	498.1	482.9	0.00	40	$5b_{2u}$	$b$	1304.3	1264.4	0.02
11	$3b_{2g}$	-	500.8	485.5	0.00	41	$6b_{3u}$	$a$	1329.9	1289.2	0.20
12	$9b_{1g}$	-	518.5	502.6	0.00	42	$5b_{1g}$	-	1398.7	1355.9	0.00
13	$4b_{3g}$	-	579.8	562.1	0.00	43	$5b_{3u}$	$a$	1424.3	1380.7	23.41
14	$10b_{3u}$	$a$	600.8	582.4	17.13	44	$5a_g$	-	1437.5	1393.5	0.00
15	$10a_g$	-	605.8	587.3	0.00	45	$4b_{3u}$	$a$	1465.0	1420.2	6.76
16	$9b_{2u}$	$b$	659.8	639.6	5.56	46	$4b_{2u}$	$b$	1489.9	1444.3	6.02
17	$3a_u$	-	732.9	710.5	0.00	47	$4a_g$	-	1498.6	1452.7	0.00
18	$9a_g$	-	733.5	711.1	0.00	48	$4b_{1g}$	-	1528.8	1482.0	0.00
19	$2b_{1u}$	$c$	783.4	759.4	140.50	49	$3b_{3u}$	$a$	1549.7	1502.3	42.20
20	$2b_{2g}$	-	794.9	770.6	0.00	50	$3a_g$	-	1569.0	1521.0	0.00
21	$3b_{3g}$	-	800.9	776.4	0.00	51	$3b_{1g}$	-	1623.3	1573.6	0.00
22	$9b_{3u}$	$a$	836.8	811.2	15.98	52	$3b_{2u}$	$b$	1649.1	1598.6	1.86
23	$2a_u$	-	874.0	847.3	0.00	53	$2b_{2u}$	$b$	3198.5	3100.6	5.88
24	$2b_{3g}$	-	878.8	851.9	0.00	54	$2b_{1g}$	-	3198.7	3100.8	0.00
25	$8b_{2u}$	$b$	897.4	869.9	2.90	55	$2b_{3u}$	$a$	3209.4	3111.2	12.50
26	$8b_{1g}$	-	921.5	893.3	0.00	56	$2a_g$	-	3209.5	3111.3	0.00
27	$1b_{1u}$	$c$	963.2	933.7	1.67	57	$1b_{1g}$	-	3220.3	3121.8	0.00
28	$1b_{2g}$	-	964.5	935.0	0.00	58	$1b_{2u}$	$b$	3220.3	3121.8	20.20
29	$1b_{3g}$	-	969.4	939.7	0.00	59	$1b_{3u}$	$a$	3226.7	3128.0	34.35
30	$1a_u$	-	970.6	940.9	0.00	60	$1a_g$	-	3227.0	3128.3	0.00

ABBILDUNG 5.10.: Elementary cell of the phenazine crystal from Ref. <sup>57</sup>.

## 5.10. Beiträge zur Veröffentlichung

**Titel:** Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine.

**Autoren:** Michaela Braun, Gernot Engler, Katharina Hunger, Rolf Linder, Karl Kleiner-manns und Michael Schmitt.

### to be submitted

Die infrarot spektroskopischen Festkörpermessungen wurden alle vom mir aufgenommen und ausgewertet. Die Gasphasenspektren wurden von Rolf Linder gemessen. Die Rotationseinheit wurde von mir entworfen. Das Programm für die Rotationseinheit zum Messen und Rotieren der Probe wurde von Gernot Engler geschrieben. Die Auswertung der PIROS-Methode wurde von Michael Schmitt und mir entwickelt. Das Iterationsprogramm zur Bestimmung der Vektoren im Raum aus ihren Projektionen wurde von Katharina Hunger geschrieben. Die theoretischen Spektren wurden mittels CC2/cc-pVTZ von Michael Schmitt berechnet. Das Schreiben der Veröffentlichung erfolgte durch Michael Schmitt und mich.

# 6. Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of $\alpha$ , $\omega$ -diphenylpolyenes

LARS BIEMANN, MICHAELA BRAUN AND KARL KLEINERMANN

HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT, INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE,  
D-40225 DÜSSELDORF, GERMANY.

*Journal of Molecular Spectroscopy*, 2010, **259**(1):11-15

## 6.1. Abstract

We present gas phase Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectra of the homologue series of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes consisting of *trans*- and *cis*-stilbene, diphenylbutadiene (DPB) and diphenylhexatriene (DPH) obtained by a fast thermal heating technique that enables vaporization without decomposition. Infrared marker bands for the *cis*-isomers of the polyenes have been identified by density functional calculations at the B3LYP/TZVP level of theory. The all *trans* isomers of DPB and DPH do not interconvert to the *cis*-isomers in the gas phase at 200 °C.

## 6.2. Introduction

The aim of this work is to provide reference data for interaction free vibrational frequencies in the gas phase derived from FTIR spectra of a homologous series of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes starting with stilbene. The vibrational spectra of unsubstituted polyenes and especially of buta-1,3-diene<sup>58</sup> and hexa-1,3,5-triene<sup>59;60</sup> have extensively been studied and normal coordinate analyses have been carried out by many authors which are cited and discussed in Refs.<sup>61–65</sup>. In the field of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes the molecular structures of *trans*-stilbene (tSB) and *cis*-stilbene (cSB) in the gas phase have been studied theoretically<sup>66–69</sup> and by electron diffraction<sup>70;71</sup>. The stilbenes have been investigated by Infrared-<sup>69;72?–77</sup> and Raman-<sup>69;74;76;78?–80</sup> spectroscopy in the solid state and in solution by many authors. Band assignments and normal coordinate analysis have been performed with the help of quantum chemical methods at various levels<sup>78;79;81–87</sup> and isomerization pathways have been examined<sup>68;88;89</sup>. As gas phase infrared spectra are free from solvent interactions and therefore suitable as benchmarks to indicate the performance of ab initio calculations of harmonic and anharmonic vibrational frequencies<sup>90;91</sup> we here present reference gas phase data using FTIR spectroscopy. In earlier experiments we reported the first gas phase FTIR spectra of several nucleobases,<sup>92</sup> amino acids,<sup>5;93</sup> the plant pigment flavone and several of its derivatives<sup>94</sup>. We used a technique of rapid heating of the solid sample to about 250 to 300 °C, followed by fast condensation of the vapor, so that the molecules did not have enough time to decompose. In this paper we extend our measurements to the model systems *trans*- and *cis*-stilbene, diphenylbutadiene (DPB) and diphenylhexatriene (DPH).

## 6.3. Experimental and theoretical methods

The experimental set up has been described in detail before<sup>5</sup>. A stainless steel tube of 10 cm length is sealed at both ends with NaCl windows and connected to a vacuum pump. Both, the tube and the windows are heated using heat resistors to minimize condensation. The sample is placed above a closed ball bearing valve. By turning the valve the sample falls down into the heated stainless steel tube and starts to sublime leading to a time window of about 20 to 60 seconds with sufficient partial pressure for detection. During that time the pressure in the tube rises from  $< 10^{-2}$  to about 1-2 mbar. At later times the pressure starts to decrease again to about  $5 \times 10^{-2}$  mbar indicating a condensation of the sample in colder regions of the gas cell. Typically 100-150 mg of sample are used for

a single measurement at a tube temperature of about 120 °C (cSB and tSB) and 200 °C (DPB, DPH). The NaCl cell windows were heated to a temperature approximately 20 °C higher than the cell body to avoid condensation<sup>94</sup>.

All spectra were recorded with a spectral resolution of 2 cm<sup>-1</sup> using a Nicolet 5700 FTIR spectrometer equipped with a liquid-nitrogen cooled MCT detector. Using the series measurement option, a set of spectra (about one scan per second) was recorded. The corresponding interferograms were averaged in the time range between 10-30 seconds after turning the valve to let the sample fall down into the heated cell. Before averaging we checked for the absence of decomposition products by comparing the spectra at different times. The IR intensities generally decrease due to condensation at the cell body after the evaporated sample has passed through the observation volume. The observation of new bands at later times would, therefore, indicate decomposition. In the case of the investigated diphenylpolyenes no bands belonging to decomposition products were discernable.

TABELLE 6.1.: Experimental infrared frequencies (in cm<sup>-1</sup>) and relative intensities (peak heights) of spectra of *cis*-stilbene (cSB), *trans*-stilbene (tSB), 1,4-diphenylbutadiene (DPB) and 1,6-diphenylhexatriene (DPH) in the gas phase. Only the most intense bands are listed. The marked (bold) frequencies are the *cis*-marker band of *cis*-stilbene (cSB) and the  $\delta(\text{C-H})$  out-of-plane deformation mode of the all-*trans*-isomers, which is the only band that exhibits a systematic trend of its frequency as a function of the chain length of the polyene

No.	cSB		tSB		DPB		DPH	
	freq	rel. int.	freq.	rel. int.	freq.	rel. int.	freq.	rel. int.
1	3087.8	26.5	3086.6	23.2	3088.0	41.2	-	-
2	3070.0	42.4	3070.7	49.3	3069.4	94.2	3068.7	51.5
3	3026.5	40.8	3035.0	52.1	3030.3	100.0	3025.6	100.0
4	1605.0	10.8	1603.1	31.2	1597.0	33.9	1601.9	42.7
5	1498.4	16.6	1495.6	41.8	1496.2	42.3	1498.7	51.4
6	1450.0	14.0	1451.0	27.2	1446.6	12.7	-	-
7	<b>1404.9</b>	11.6	-	-	-	-	-	-
8	1181.9	4.8	-	-	-	-	-	-
9	1072.7	8.5	1069.1	24.8	1071.5	10.7	-	-
10	1031.3	9.6	1029.8	26.8	1030.8	17.7	1028.9	20.9
11	925.0	19.6	<b>958.7</b>	60.6	<b>981.3</b>	68.6	<b>988.4</b>	77.2
12	860.1	6.4	-	-	824.2	10.3	-	-
13	776.2	50.4	758.6	95.4	736.9	83.5	748.7	59.9
14	697.4	100.0	690.4	100.0	690.6	64.0	692.1	48.4

Calculations were performed employing the valence triple zeta basis set with polarization functions (d,p) from the TURBOMOLE library.<sup>35;36</sup> The equilibrium geometry was determined for a restricted closed shell KS determinant using the B3-LYP densityfunctional<sup>95;96</sup>. Harmonic frequencies, obtained through analytical second derivatives using the aoforce module<sup>54;97</sup> implemented in the Turbomole package, were scaled by 0.9693. In order to check for the formation of isomerization products, the most stable *cis*-, *trans*- and *gauche*-isomers<sup>68</sup> of the investigated molecules have been simulated as well.

## 6.4. Results

Fig. 10.2 shows the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of *cis*-stilbene(a), *trans*-stilbene(b), DPB(c) and DPH(d). Below each experimental spectrum a simulated spectrum of the corresponding all-*trans*-geometry is shown. The spectra are obtained from harmonic frequency calculations at the B3LYP/TZVP level. The resulting stick spectra were convoluted using Gaussian profiles with a linewidth of  $15\text{ cm}^{-1}$  (FWHM) to facilitate comparison with the experimental bands which typically exhibit a width of  $14\text{-}22\text{ cm}^{-1}$ . In each experimental and calculated IR spectrum the intensities (peak heights) are scaled to the most intense vibration (intensity 100). In designated spectral regions (dashed boxes) the intensities were multiplied by a fixed factor of 2 and 3, respectively. The observed experimental vibrational frequencies are summarized in Table 6.1. For DPB, two additional conformers have been calculated besides the all-*trans*-geometry. The first conformer (Fig. 6.2 d) which is the second lowest in energy according to an earlier study at RHF/6-31G(d) level of theory ( $\Delta E = 10.6\text{ kJ/mol}$ ) by Freile et al.<sup>68</sup> exhibits one double bond in *cis*- and one in *trans*-configuration. The second conformer (Fig. 6.2 c) has *gauche*-geometry and is generated by rotation around the central single bond (dihedral  $\Psi = 156.5^\circ$ ), still having both double bonds in *trans*-configuration. The corresponding calculated spectra are reproduced in Fig. 6.2 together with the geometries and their relative energies. The calculations at the B3LYP/TZVP level of theory result in only slightly higher energies for the *gauche*-geometries than the respective all-*trans*-structures for both, DPB and DPH which leads to an altered order of relative energies compared with the earlier study<sup>68</sup>. The calculated infrared spectra of the five isomers of DPH with the lowest calculated energies are presented in Fig. 6.3.



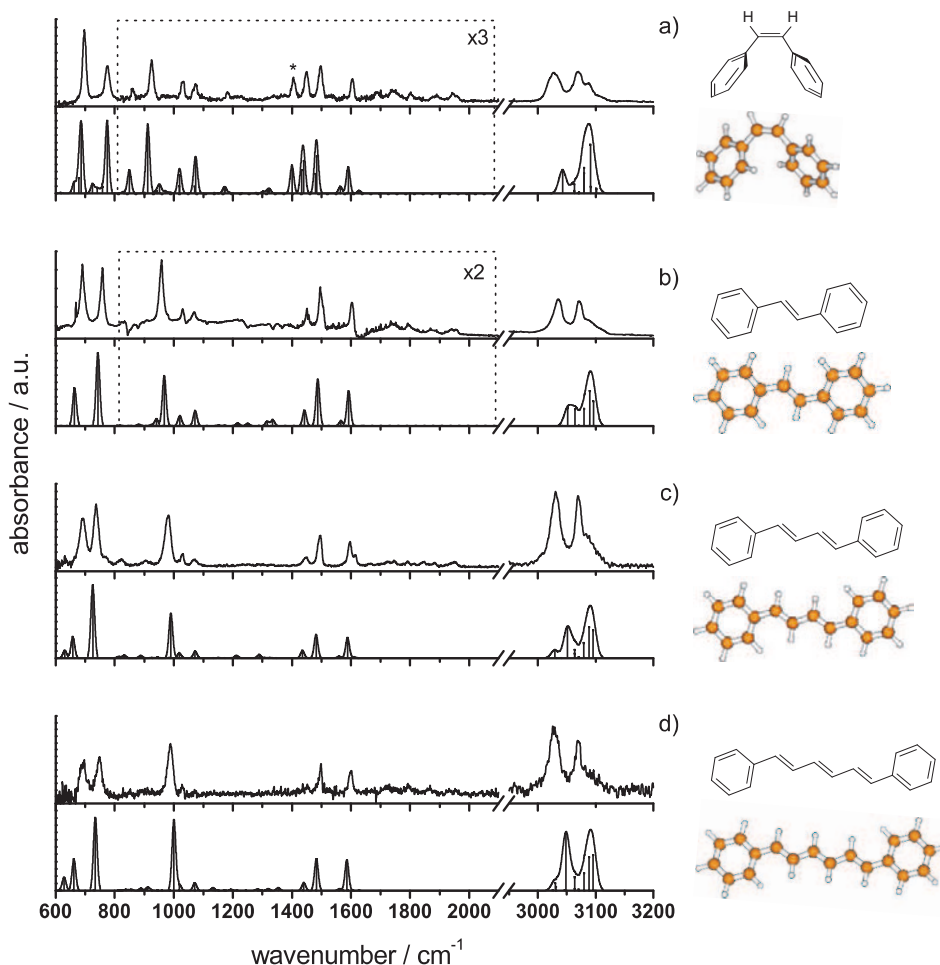


ABBILDUNG 6.1.: Experimental gas phase FTIR spectra of *cis*-stilbene(a) and *trans*-stilbene(b) measured at 120 °C and of DPB(c) and DPH(d) at 200 °C compared with simulated spectra from B3LYP/DFT calculations with scaled frequencies ( $f = 0.9693$ ). The band at 1404.9  $cm^{-1}$  in the spectrum of *cis*-stilbene that is marked with an asterisk is the assigned *cis*-marker band which is absent in the spectra of the all-*trans* species.

## 6.5. Discussion

The infrared spectra of the homologous series of diphenylpolyenes are very similar. Due to the low vapor pressure which further decreases with chain length, the predicted bands with low intensities are too weak to be discernable from noise (see Table 6.1). Nevertheless the experimental spectra match remarkably well with the calculated spectra and no additional bands arise, proving that the sample molecules could be transferred to the gas phase without decomposition. The observed frequencies for C=C stretch and C-H bend vibrations differ only by up to 5  $cm^{-1}$  from the values measured for *trans*-stilbene in solid phase<sup>76;98</sup> and *cis*-stilbene as a neat liquid<sup>69</sup> as well as for diphenylbutadiene (DPB) in  $CCl_4$  solution<sup>99;100</sup>.

Two strong absorptions at about 3030  $cm^{-1}$  and 3069  $cm^{-1}$  are present in all spectra,

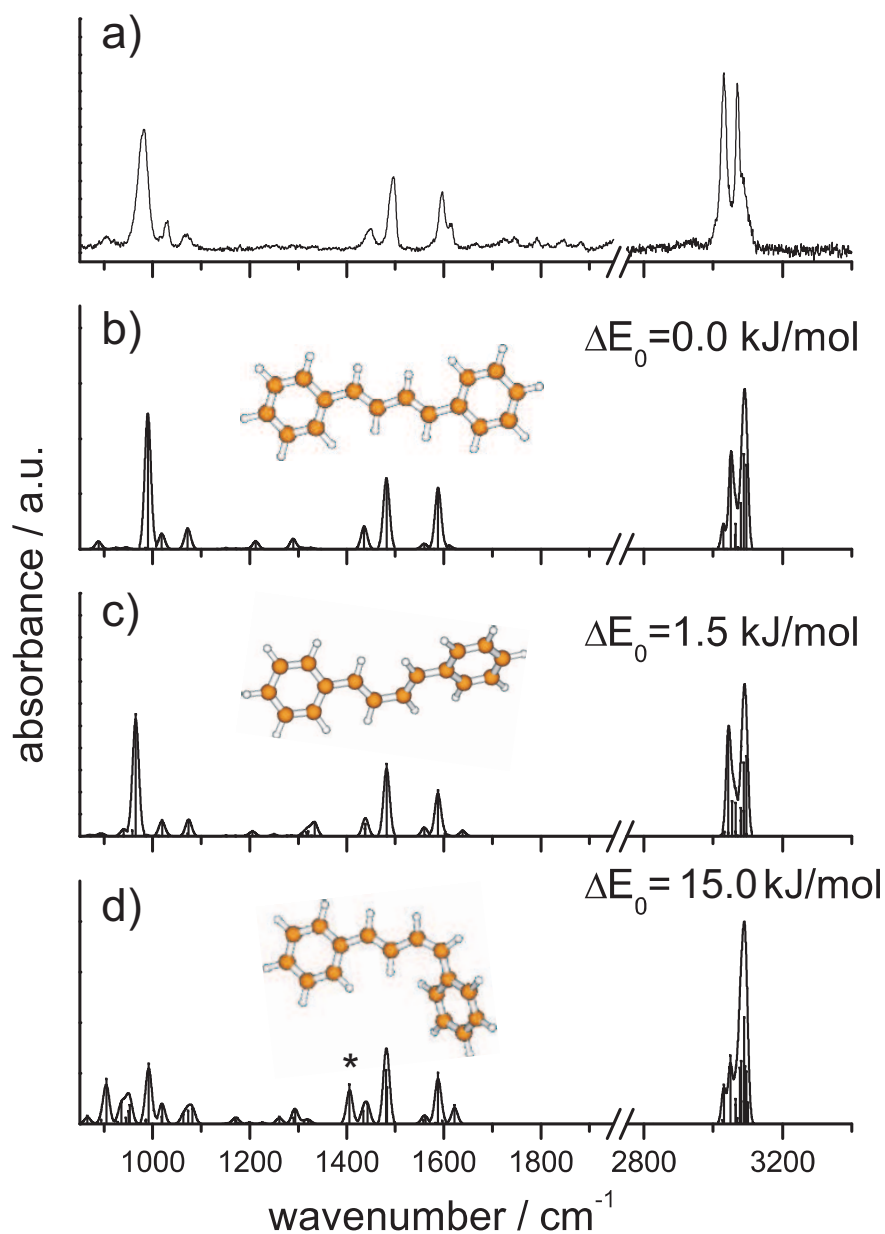


ABBILDUNG 6.2.: Experimental gas phase FTIR spectrum of diphenylbutadiene(DPB) measured at 200 °C (a) and simulated spectra of the most stable isomers (b) all-*trans*, (c) *gauche* and (d) 2,3-*cis*) from B3LYP/DFT calculations with scaled frequencies ( $f = 0.9693$ ). The band marked with an asterisk in spectrum d) is characteristic for a *cis*-geometry.

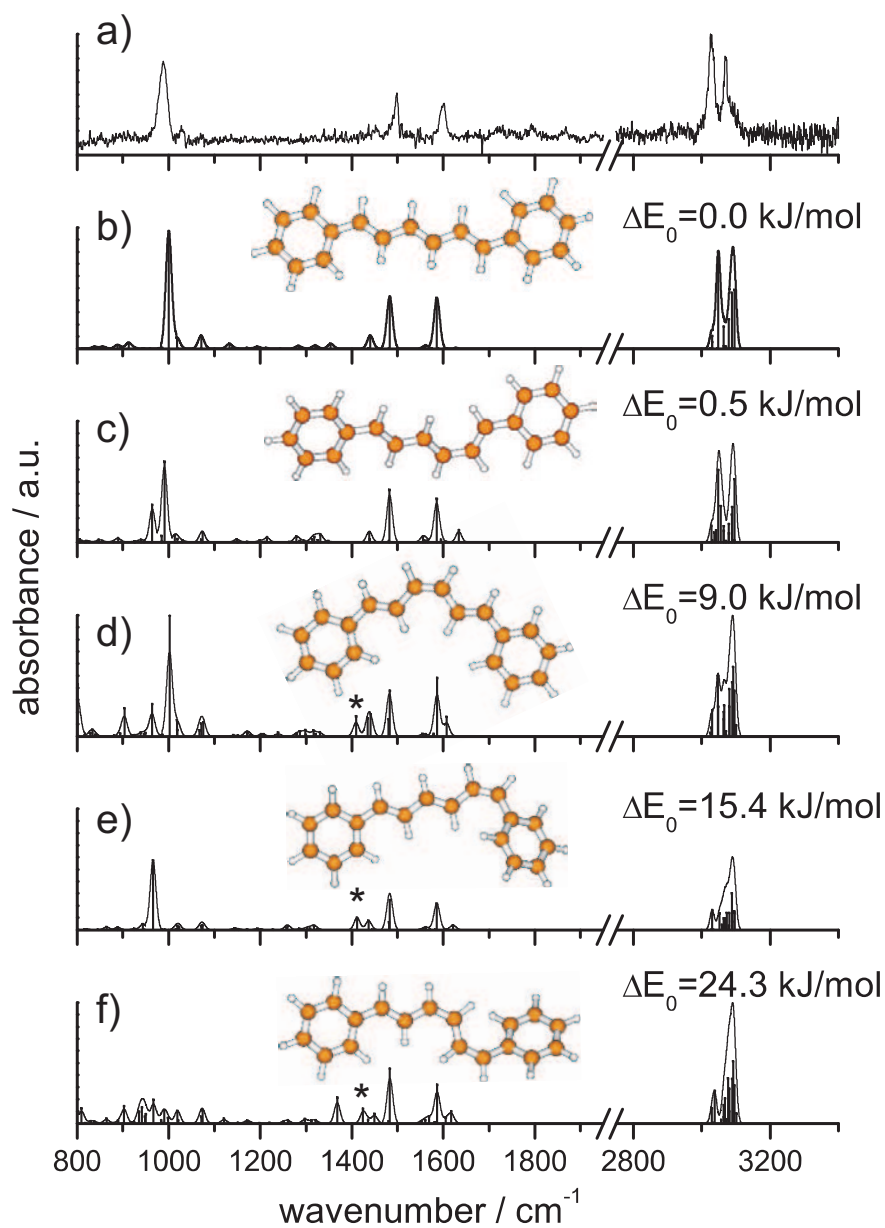


ABBILDUNG 6.3.: Experimental gas phase FTIR spectrum of diphenylhexatriene(DPH) measured at 200 °C (a) and simulated spectra of the most stable isomers (b) all-*trans*, c) *gauche*, d) 4,5-*cis*, e) 2,3-*cis* and f) 2,3- and 4,5-*cis*) from B3LYP/DFT calculations with scaled frequencies ( $f = 0.9693$ ). The bands marked with an asterisk in spectra d), e) and f) are characteristic for *cis*-geometries.

accompanied by a shoulder at the blue side of the spectrum which is most prominent in *cis*-stilbene at  $3088\text{ cm}^{-1}$ . According to DFT calculations the band at about  $3030\text{ cm}^{-1}$  corresponds to CH stretching modes within the polyene chain while the band at about  $3069\text{ cm}^{-1}$ , which is almost unaffected by chain length, can be attributed to the aromatic phenyl groups in agreement with solution spectra<sup>100</sup>.

The spectra of the *cis*- and *trans*-isomers can be clearly assigned because of a marker band at  $1404.9\text{ cm}^{-1}$  that is present only in the spectrum of *cis*-stilbene (marked with an asterisk in Fig. 10.2). In agreement with liquid phase data<sup>69;74?</sup>, this band is assigned to an asymmetric in plane C-H deformation vibration of both C-H groups in the ethylenic double bond in *cis*-configuration:  $\delta(\text{C-H})$ , which is of B symmetry for *cis*-stilbene ( $\text{C}_2$  symmetry)<sup>71</sup>. An analogous band in DPB, predicted at  $1405.6\text{ cm}^{-1}$  for the  $\delta(\text{C-H})$  vibration located at the *cis*-double bond of DPB, is absent in the experimental spectrum. According to the B3LYP/TZVP calculations, the all-*trans*-DPB is  $15.0\text{ kJ/mol}$  lower in energy than the *cis*-isomer. Hence, no *cis*-configuration of DPB is formed in the gas phase experiment and the spectrum is in very good agreement with the calculated all-*trans*-isomer. The *gauche*-structure can not be distinguished because the calculated frequencies differ only slightly from those of the all-*trans*-isomer and the *cis*-marker band is absent. The same holds true for DPH.

An overview of the calculated vibrational frequencies of the five *cis*-, *trans*- and *gauche*-isomers of DPH with the lowest energy<sup>68</sup> is given in Fig. 6.3. The pattern of the bands belonging to C-H stretching vibrations matches the experimental gas phase spectrum only in the case of the two isomers with the lowest energies, the all-*trans*- and the *gauche*-isomer. Furthermore, all geometries containing *cis*-bonds also exhibit marker bands at about  $1405\text{ cm}^{-1}$  which are not observed experimentally. Thus it can be concluded that no *cis-trans* isomerization takes place for this series of diphenylpolyenes in the gas phase at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  and  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

For the *trans*-isomers, there is only one band (No. 11 in Table 6.1) standing out that exhibits a systematic trend of its frequency as a function of the chain length of the polyene. This band is assigned to the  $\gamma(\text{C-H})$  out-of-plane deformation mode with all C-H displacements in phase. Force constants  $k$  and reduced masses  $\mu$  for this vibrational mode are summarized in Table 6.3. The reduced mass is almost identical for DPB and DPH while the force constant is slightly higher for DPH. A possible explanation for this finding could be the increased  $\pi$ -electron delocalization between double and single bonds in DPH.

TABELLE 6.2.: Computed C-C bond lengths (in pm) along the conjugated chain of the all-*trans* isomers of *trans*-stilbene (tSB), 1,4-diphenylbutadiene (DPB) and 1,6-diphenylhexatriene (DPH) from DFT (B3LYP/ TZVP) calculations).

[pm]	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> =C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> =C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>
tSB	146.4	134.3	146.4				
DPB	146.0	134.9	143.9	134.9	146.0		
DPH	145.9	135.0	143.6	135.5	143.6	135.0	145.9

This greater  $\pi$ -electron delocalization with increasing chain length has just recently been confirmed using microwave spectroscopy and high level calculations<sup>62;101?</sup> for the unsubstituted analogues and is also reflected in the bond lengths as shown in Table 6.2. In the course of the  $\gamma(\text{C-H})$  out-of-plane vibration the planar  $\text{sp}^2$  character of the orbitals located at the carbon atoms is decreased which requires a larger force with increasing  $\pi$ -electron delocalization.

TABELLE 6.3.: Computed force constants  $k$  and reduced masses  $\mu$  for the  $\gamma(\text{C-H})$  out-of-plane deformation mode of the all-*trans* isomers of *trans*-stilbene (tSB), 1,4-diphenylbutadiene (DPB) and 1,6-diphenylhexatriene (DPH) that exhibits a systematic trend of its frequency as a function of the chain length (unscaled harmonic frequencies derived from B3LYP/ TZVP geometries).

$\gamma(\text{C-H})$	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\mu$ [ $g/mol$ ]	$k$ [ $N/m$ ]
tSB	998.1	1.113	65.33
DPB	1021.2	1.090	66.98
DPH	1031.9	1.087	68.20

## 6.6. Conclusions

The homologue series of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes consisting of *trans*- and *cis*-stilbene, diphenylbutadiene (DPB) and diphenylhexatriene (DPH) could be transferred into the gas phase without decomposition. The measured infrared spectra are free from solvent effects and therefore are in very good agreement with the calculated vibrational frequencies at the B3LYP/TZVP level of theory. Furthermore, no indications for the thermal formation of DPB or DPH *cis*-isomers could be observed.

### Acknowledgement:

This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (KL 531/27).

### Appendix A. Supplementary material

Visualizations of selected vibrational modes assigned to the experimental infrared absorption bands are available as supplementary material for this article on ScienceDirect ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)).

## 6.7. Supplementary material

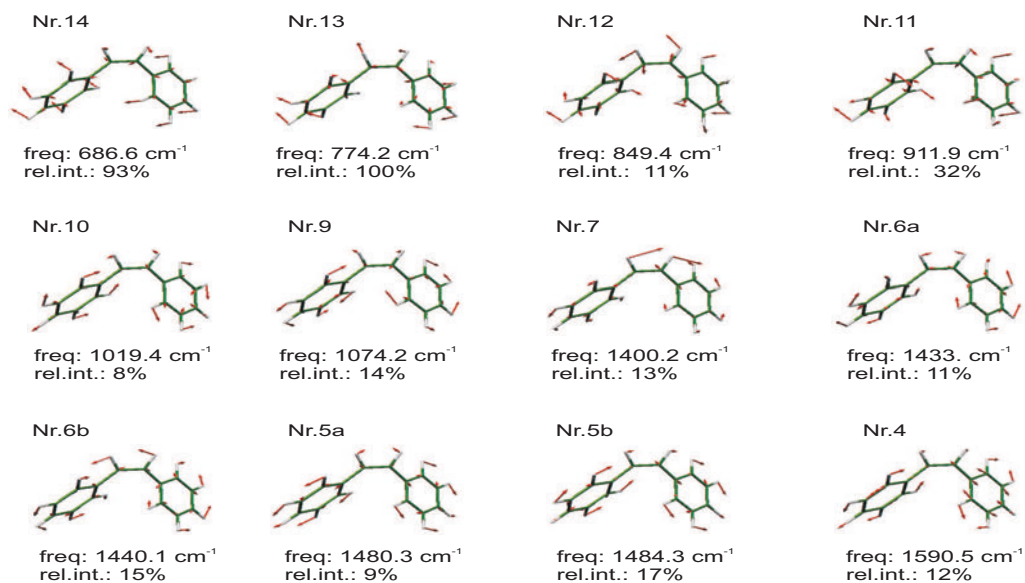


ABBILDUNG 6.4.: Visualization of vibrational modes assigned to experimental infrared absorption bands of *cis*-stilbene in the gas phase

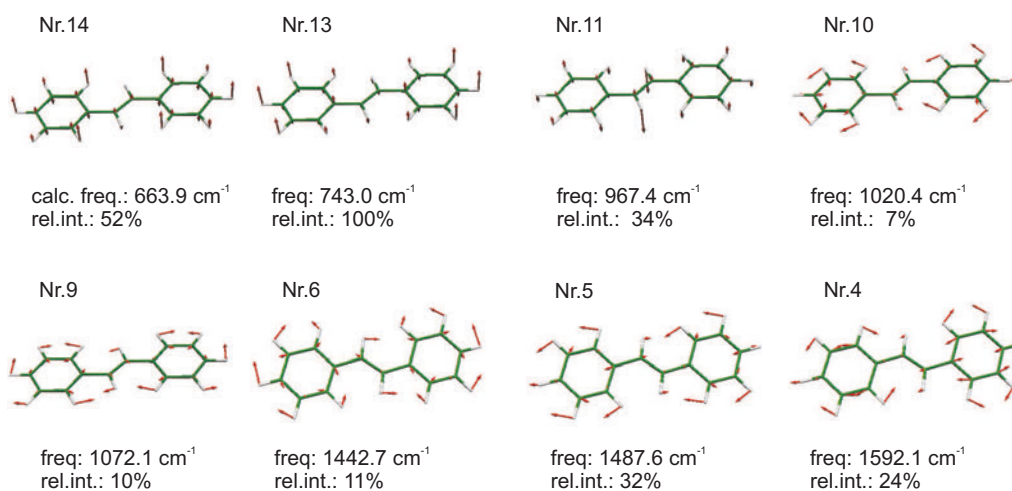


ABBILDUNG 6.5.: Visualization of vibrational modes assigned to experimental infrared absorption bands of *trans*-stilbene in the gas phase

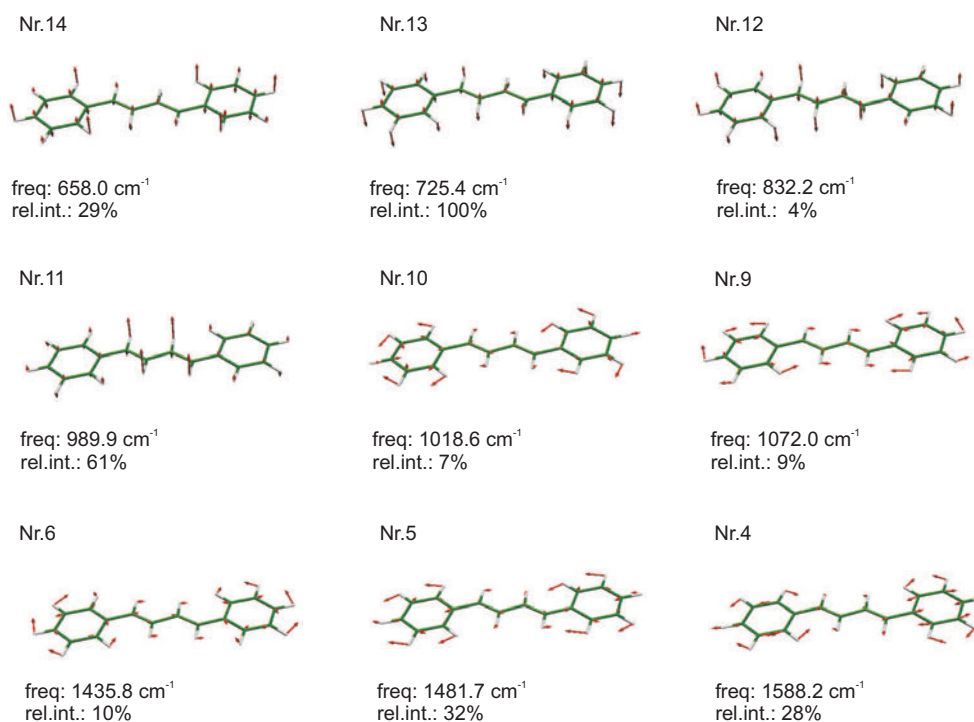


ABBILDUNG 6.6.: Visualization of vibrational modes assigned to experimental infrared absorption bands of all-*trans* diphenylbutadiene in the gas phase

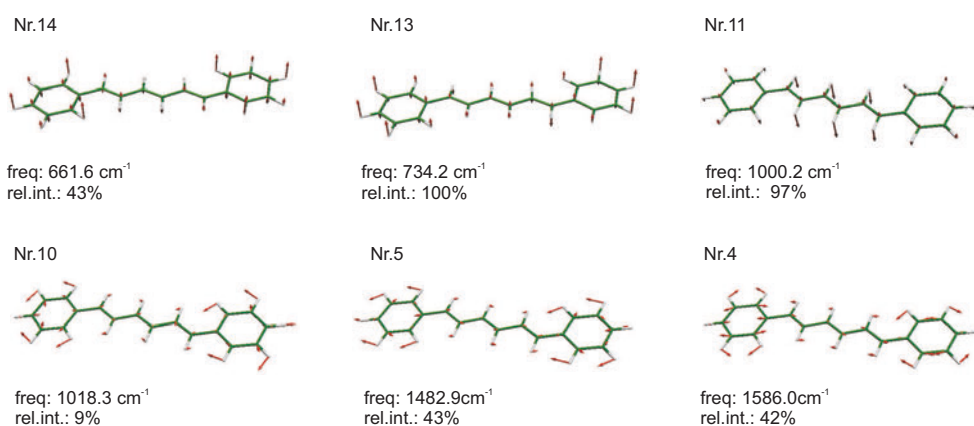


ABBILDUNG 6.7.: Visualization of vibrational modes assigned to experimental infrared absorption bands of all-*trans* diphenylhexatriene in the gas phase



## 6.8. Beiträge zur Veröffentlichung

**Titel:** Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes.

**Autoren:** Lars Biemann, Michaela Braun and Karl Kleinermanns.

**Veröffentlicht in:** Journal of Molecular Spectroscopy (Impact Factor: 1,5)

Die IR-Spektren in der Gasphase wurden von L. Biemann aufgenommen. Die gerechneten IR-Frequenzen wurden von L. Biemann und mir bestimmt. Die Interpretation der vielen unterschiedlichen Ergebnisse und das Schreiben der Veröffentlichung erfolgte durch K. Kleinermanns unter Mithilfe von L. Biemann und mir.

# 7. UV light induced hydrogen transfer in guanosine-guanosine aggregates

KATHARINA HUNGER\*, LAURA BUSCHHAUS\*, LARS BIEMANN\*, MICHAELA BRAUN\*, SERGEY KOVALENKO#, ROBERTO IMPROTA†, KARL KLEINERMANN\*

\* DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY, HEINRICH-HEINE-UNIVERSITY, 40225 DÜSSELDORF, GERMANY

# DEPARTMENT OF CHEMISTRY, HUMBOLDT UNIVERSITY, 12489 BERLIN, GERMANY

† ISTITUTO BIOSTRUTTURE E BIOIMMAGINI-CNR, 80134 NAPOLI, ITALY

*Chemistry - A European Journal* VOLUME 19, ISSUE 17, PAGES 5425–5431, APRIL 22, 2013.

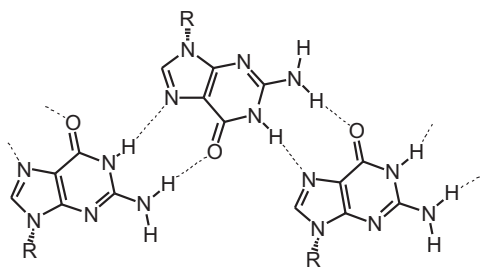


ABBILDUNG 7.1: Structure of the Ribbon I motif in GG aggregates, formed by reverse Hoogsteen hydrogen bonds.

## 7.1. Abstract

Aggregates of a lipophilic Guanine (G) derivative have been studied in n-hexane by femtosecond-to-microsecond UV/VIS broad-band transient absorption, stationary infrared resp. UV/Vis spectroscopy and by quantum chemical calculations. We report the first time-resolved spectroscopic detection of hydrogen transfer in GG aggregates, which leads to  $(G-H)\cdot$  radicals via  $G^+G^-$  charge transfer followed by proton transfer. These radicals show a characteristic electronic spectrum in the range 300-550 nm. The calculated superimposed spectrum of the species resulting from  $NH\cdots N$  proton transfer agrees best with the experimental spectrum.

## 7.2. Introduction

Beside Watson-Crick (WC) base pairs in DNA, less common homodimers like GG play an important role in replication and transcription, especially in tRNA.<sup>22;23</sup> Sequences with G repeats exist in eukaryotic centromeres and telomeres which form hairpins at the end of linear chromosomes via GG H-bonding.<sup>21;102</sup> Their end acts as primer for the synthesis of the complementary DNA strand. Gradual loss of G from telomers is probably important in aging. In addition superstructures of DNA triplexes and quadruplexes are formed by GG base pairs and play a role in specific recognition mechanisms.<sup>103</sup> DNA damage and mutagenesis by formation of rare tautomers via hydrogen transfer along the GG and GC WC H-bonds has long been assumed to be induced by UV-light, however it is difficult to probe these processes directly by spectroscopy due to the complexity of DNA strands and collective modes of the DNA backbone.<sup>104-106</sup> In the absence of the backbone, IR-UV hole-burning spectra provide evidence for electron-driven interbase proton-transfer in WC base pairs.<sup>107</sup> Ab initio calculations show that this path is barrierless in WC but not in non-canonical base pairs.<sup>17</sup>

Here we report hydrogen transfer in GG aggregates by using nucleosides with bulky non-polar groups which sterically enforce specific hydrogen bonded G·G ribbon aggregation motifs and prevent stacking. The derivatized nucleoside is highly solvable in aprotic and nonpolar solvents like n-hexane, where the formation of H-bonded aggregates is strongly favoured, whereas solvated monomers and probably also stacked complexes are generated in polar protic solvents like water. NMR investigations point to extended G ribbons as prevailing structures in concentrated solutions of derivatized guanine in chloroform and hydrocarbon solvents with two different H-bond arrangements.<sup>108</sup> Ribbon I is built by reverse Hoogsteen hydrogen bonding (figure 10.3), a motif which is also found in vivo in triple-helical DNA structures.

The biological functions of this structure are yet to be surveyed. However, it has been

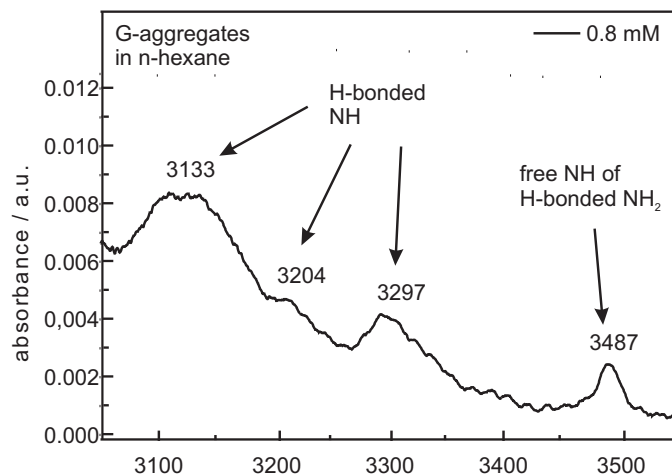


ABBILDUNG 7.2: FT-IR measurements of 0.8 mM trisilylated guanosine in dry n-hexane.

ascribed to play a role as molecular switch to modulate gene expression, in chromatin organization and DNA repair.<sup>109;110</sup> Recently, ribbon structures formed by G in self-assembly have gained much interest in material science. The highly ordered structures can be brought on solid surfaces by evaporation. In this form they can find application in electronic and optical devices, due to their optical and photoconductive properties.<sup>108;111</sup> In this paper we follow the dynamics of the guanosine ribbons from the Franck-Condon (FC) region of the optical transition pumped at 266 and 284 nm to the formation of the (G-H) $\cdot$  radical.

### 7.3. Results and Discussion

Figure 7.2 shows the stationary infrared spectra of 0.8 mM 2',3',5'-O-tris (tert-butyl-dimethylsilyl) guanosine (displayed in figure 7.11, see supplementary information SI) (henceforth called G) in n-hexane as solvent. The IR spectral features in figure 7.2 point out, that only aggregate bands of guanosine are present in n-hexane whereas monomer and aggregate bands show up in the spectrum in figure 7.3 taken in CDCl<sub>3</sub>. Below 3400 cm<sup>-1</sup> are the stretch vibrations of the hydrogen bonded NH groups. At 3487 cm<sup>-1</sup> in n-hexane and 3490 cm<sup>-1</sup> in CDCl<sub>3</sub> the stretching vibration of the free NH (NH<sub>f</sub>) in the hydrogen bonded NH<sub>2</sub>-groups shows up. The NH stretch vibrations of the amine group of monomeric G (3410 cm<sup>-1</sup> and 3516 cm<sup>-1</sup> in CDCl<sub>3</sub>) are not discernible anymore in n-hexane pointing to nearly complete GG aggregation under these conditions. figure 7.3 shows that 0.8 mM G in CDCl<sub>3</sub> as solvent lead to less aggregation with the monomer bands clearly visible. See also Biemann et al.<sup>112</sup> with similar results for C.

Our proposal of the prevailing GG ribbon structure with HNH $\cdots$ O=C and NH $\cdots$ N double hydrogen bonds as depicted in figure 10.3 (ribbon I in Ref.<sup>108</sup>) is based on the observed IR spectra and DFT calculations, see figure 7.13. Our IR data clearly show that beside the ribbon I motif we have a minor quantity of ribbon II motifs with HNH $\cdots$ N and NH $\cdots$ O=C interactions in our solution of G in n-hexane (see figure 7.12 for structure of ribbon II). PCM/CAM-B3LYP calculations in solution on the trimer (see figure 7.4a) indicate that Ribbon I is more stable than Ribbon II by 0.16 eV (6-31G(d)) and 0.20 eV (6-311+G(2d,2p)), in agreement with the experimental indications.

The experimental absorption and fluorescence spectra of G in the UV/Vis spectral range

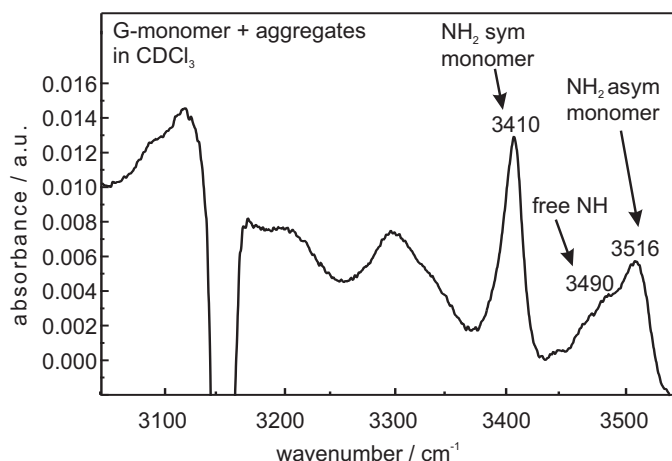


ABBILDUNG 7.3: IR spectrum of 0.8 mM trisilylated guanosine in  $\text{CDCl}_3$ . No bands from water impurities could be detected in the IR experiments.

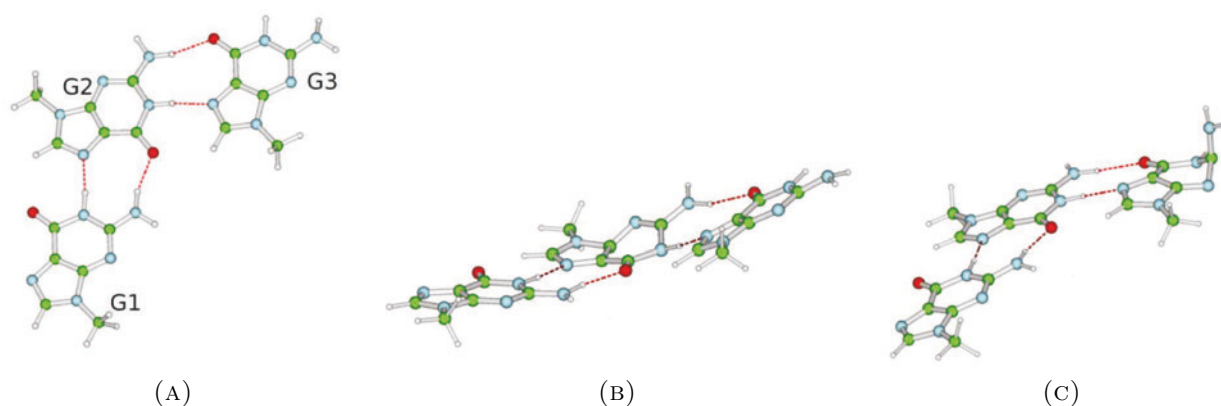


ABBILDUNG 7.4.: (A) Schematic drawing of the  $L_a$  excited state minimum localized on G2. (B) Schematic drawing of the  $L_a$  excited state minimum localized on G2. (C) Schematic drawing of a representative structure of the crossing region between the  $L_a$  excited state localized on G3 and  $S_0$ .

are displayed in figure 7.5a for comparison with the calculated spectra in figure 7.5b. A description of the lowest energy singlet and triplet states is reported in Tab.7.1 and 7.2, respectively. There are three excited states in the trimer that are reminiscent of the lowest energy excited state of the monomer which is a bright HOMO-LUMO  $\pi\pi^*$  transition (usually labelled as  $L_a$ ).<sup>113</sup> Cartesian coordinates of the Ribbon I trimer and the  $L_a$  state of ribbon I trimer are reported in Tab.7.3 and 7.4. Analogously, there are three excited states similar to the HOMO-LUMO+1 transition of the monomer (usually labelled as  $L_b$ ). The three  $n\pi^*$  transitions are destabilized with respect to what is found in the monomer in non-polar solutions due to the presence of intermolecular hydrogen bonds. Their energy is more similar to that predicted in water, i.e.  $\sim 0.7$  eV less stable than  $L_a$ -like transitions.<sup>113</sup>

Finally, we find several Charge Transfer (CT) transitions. The most stable CT transition ( $G2 \rightarrow G3$ , according to the atom labelling reported in figure 7.4a) is higher in energy by  $\sim 0.6$  eV than the lowest energy transition at the Linear Response (LR)PCM/CAM-B3LYP level. TD-DFT calculations using standard functionals overestimate the stability of CT transitions, but this deficiency can be averted by the use of Long Range corrected functionals at the CAM-B3LYP level, which indeed provides fairly reliable estimate of CT transition energies.<sup>114–117</sup> Just to make an example, concerning intra-strand CT

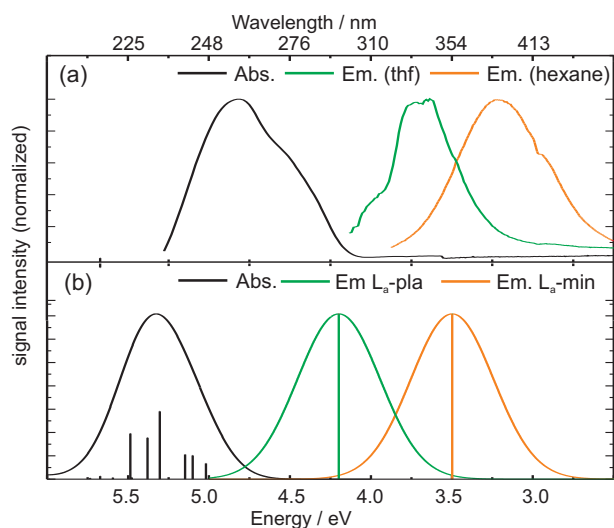


ABBILDUNG 7.5: (a) Absorption and stationary fluorescence spectra of G in hexane and tetrahydrofurane (THF). Fluorescence bands with maxima at 390 nm in hexane compared to 330 nm in THF can be attributed to a higher degree of aggregation in non-polar hexane compared to the polar and H-bond solvent THF. (b) Computed absorption spectrum of Ribbon I in n-hexane, (LR-PCM/TD-CAM-B3LYP/ 6-31+G(d,p) // PCM/CAM-B3LYP/ 6-31G(d)), black. Computed emission spectra (SS-PCM/ TD-CAM-B3LYP/ 6-31+G(d,p) // PCM/ CAM-B3LYP/ 6-31G(d)), orange:  $L_a$ -min, green:  $L_a$ -pla. The curves are obtained by convoluting the stick spectra with a phenomenological Gaussian with HWHM=0.3 eV.

transitions, CAM-B3LYP predictions are within 0.2 eV of those obtained at the CC2 level,<sup>118</sup> and a similar accuracy has been found for cytosine-guanine and adenine-thymine inter-strand CT states.<sup>114–117</sup> In particular, CAM-B3LYP provides a description of the proton-coupled electron transfer in GC<sup>114</sup> and AT<sup>117</sup> pairs, extremely close to that obtained at the CASPT2 and at the CC2 levels.

On the other hand LR-PCM/TD-DFT calculations are known to underestimate solvent stabilization of CT excited states, and it would be necessary to resort to State Specific (SS) PCM methods.<sup>119;120</sup> SS-PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) calculations indeed predict that the G2→G3 CT transition is 0.45 eV lower in energy than the  $S_1$   $L_a$ -like excited state at the FC point. This value has to be considered with some caution: the CT transition energy is expected to be rather sensitive to the value of the radii used to build the PCM cavity, a parameter not investigated in detail for non-polar solvents. Furthermore in low-dielectric solvents transition energies could be sensitive to properties not considered in standard PCM treatments, such as the solvent polarizability.<sup>121</sup> Though CAM-B3LYP<sup>122</sup> is not biased by the deficiencies of 'standard' density functionals in the treatment of long range CT transitions, some overestimation cannot be excluded.

On the other hand, a G→G CT transition is not expected to be much less stable than a G→C CT transition, since the electron affinity of C is not significantly larger than that of G ( $\sim 0.2$  eV,<sup>123</sup>). The G→C CT transition is known to be close in energy to the lowest excited electronic states in the gas phase, constituting the main excited state deactivation channel.<sup>18</sup> It is thus reasonable that the G2→G3 CT transition falls in the proximity of  $S_1$   $L_a$ -like excited states. The computed vertical excitation energies to the lowest energy triplets are collected in Tab.7.2. The nine lowest energy triplets can be described as three  $\pi$ - $\pi^*$  triplets localized on the different G monomers, significantly more stable than the corresponding singlet excited states. The energy of the triplet G2→G3 CT is instead similar to that of its singlet counterpart, and it should therefore fall in the proximity of the spectroscopic singlet states.

Geometry optimizations of the three  $L_a$ -like states for 'external' G residues (G1 and G3) provide a picture very similar to that obtained for the isolated G monomer.<sup>113</sup> The system

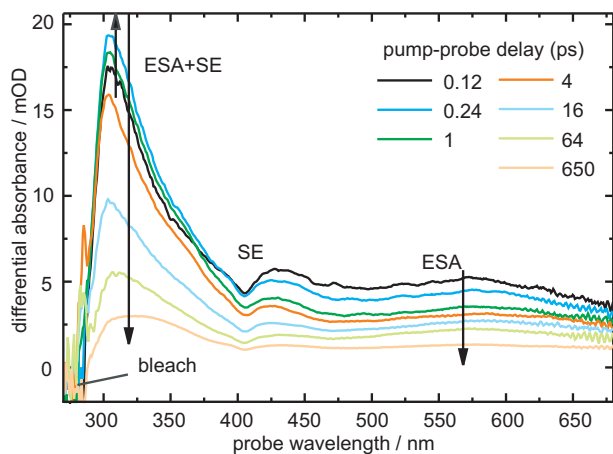


ABBILDUNG 7.6: Femtosecond transient absorption spectra of trisilylated 6 mM G in n-hexane upon excitation at 284 nm.

reaches a flat plateau ( $L_a$ -pla, mainly responsible for the monomer emission) and then a barrierless motion, involving mainly the out-of-plane motion of the  $\text{NH}_2$  substituent, leads to a crossing region with the ground electronic state (see figure 7.4a), and therefore to excited state deactivation. For the inner G2 residue, after the planar plateau the system decays to a real minimum of the PES ( $L_a$ -min), characterized by partial pyramidalization at the N3, C2 and C4 atoms. This minimum is stabilized by the hydrogen bonds with the G3 molecule which hinders the out-of-plane motion of the C2- $\text{NH}_2$  group. SS-PCM/CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) calculations predict that the emission energy from the planar plateau is  $\sim 4.2$  eV, whereas emission from  $L_a$ -min appears at  $\sim 3.5$  eV, as shown in figure 7.5b. The computed absorption maximum ( $\sim 5.30$  eV, PCM/PCM-B3LYP/6-31+G(d,p) calculations) is blue-shifted by  $\sim 0.5$  eV with respect to the experimental one ( $\sim 260$  nm resp. 4.77 eV). We can thus associate emission from  $L_a$ -pla to the peak at 330 nm ( $\sim 3.75$  eV) registered in THF, where the formation of hydrogen bonded aggregates is not as favoured as in hexane, and emission from  $L_a$ -min to the peak ( $\sim 390$  nm, 3.20 eV) found in hexane.

Figure 7.6 shows the fs transient absorption spectra of 6 mM G in n-hexane, i.e. at concentrations where GG aggregation is complete. At early times the signal at about 300 nm first increases ( $\tau_1 = 0.1 - 0.2$  ps) and then decays with similar time constants as the signal in the range 400-700 nm, namely  $\tau_2 = 4$  ps,  $\tau_3 = 40$  ps. The evolution is qualitatively similar to the behaviour of GMP in water at pH 7.<sup>114</sup> The time component  $\tau_1$  corresponds to fast molecular rearrangement when fluorescence in a flat local minimum of the excited state close to the Franck-Condon region (320 nm) decays and emission at about 400 nm appears. This red-shifted emission arises from a deeper  $S_1$  potential minimum at lower energies and decays with  $\tau_2$  due to internal conversion into the electronic ground state  $S_0$ . The excited state minima discussed above are discernible as stimulated emission (negative absorption) contributions at  $\sim 320$  and  $\sim 400$  nm to the transient signal in figure 7.6 and as stationary fluorescence maximum at  $\sim 390$  nm in figure 7.5a.

Beside these fast transients significant spectral contributions persist up to 650 ps ( $\tau_4 > 650$  ps) which is the largest pump-probe delay used in our fs experiments. The late spectrum shows an intensity minimum at about 410 nm followed by a signal increase up to around 310 nm. Below 310 nm the spectrum is obscured by the bleaching contribution (negative absorption) so that the true maximum of the band in the blue part of the spectrum cannot be determined. Above 410 nm the spectral intensity increases up to about 450 nm followed by a flat curve progressing up to 680 nm.

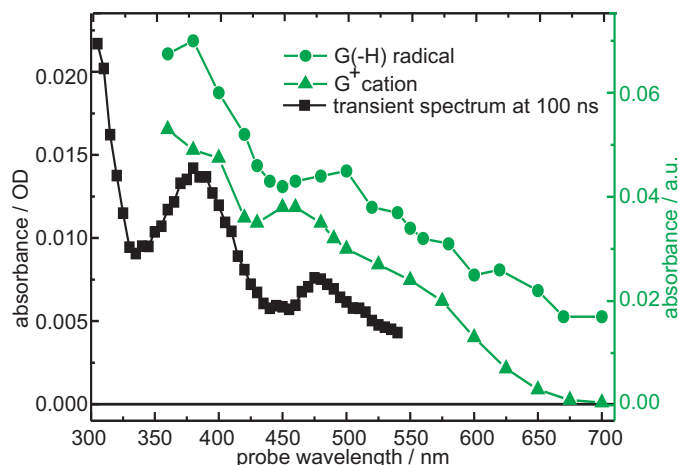


ABBILDUNG 7.7: Spectrum of the neutral guanosine radical and of the G cation in water obtained by pulse radiolysis by Kobayashi et al.<sup>124</sup> (green) in comparison with the transient absorption spectrum measured by us (black).

For elucidation of this temporally enduring spectral contribution we measured the transient spectrum at later times in our nanosecond pump-probe spectrometer. Figure 7.7 shows the spectral course at 100 ns delay and figure 7.14 exhibits persistence of this spectrum up to about 1.4  $\mu$ s. The monoexponential lifetimes (figure 7.16) are slightly higher at wavelengths below 425 nm ( $\tau = 291 \pm 26$  ns) than above ( $\tau = 197 \pm 32$  ns). We observe these spectra only from solutions of protected G in n-hexane which are kept in the dark for 1-2 days. In fresh solutions no spectrum could be observed.

Figure 7.15 demonstrates complete quenching of the transient spectrum by flushing the solution with oxygen. Since triplet species can be efficiently quenched by  $O_2$ , we assume that triplet states act as precursors for the transient spectrum observed on the ns time scale. We very tentatively assign the transient spectrum persisting up to 650 ps in the fs-experiment to triplet state absorption. For comparison, figure 7.7 shows the spectra of the  $G^+$  radical cation and the neutral deprotonated G radical (G-H)· in water.<sup>124</sup> The transient spectrum at 100 ns is in good agreement with the electronic spectrum of the (G-H)· radical. The spectral course however is not specific enough to exclude contributions from the G radical cation or other species like  $^3GG$ .

For comparison of the measured transient spectra with calculations we have explored the reactivity of the  $G2 \rightarrow G3$  singlet CT ( $^1GG_{CT}$ ) state. LR-PCM/CAM-B3LYP geometry optimizations predict that three exoergonic barrierless decay paths are possible, as depicted in figure 7.8 and figure 7.17. A proton transfer from N3-H of G2 cation to N7 of G3 anion can occur, leading to the formation of a (G-H)·/(G+H)· diradical species (path b in figure 7.8). The proton transfer reaction can involve an amino proton of G2 and the oxygen atom of G3 (path c in figure 7.8), leading to the (G-NH)·/(GOH)· diradical. A double proton transfer reaction is also possible (path d in figure 7.8), leading to the formation of the G enol form. From the thermodynamic point of view, path b is energetically favoured over path c and d by 0.21 eV and 0.42 eV, respectively (LR-PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) calculations). Interestingly, the three minima resulting from the proton transfer reactions are close in energy to the electronic ground state ( $S_1/S_0$  energy gap in the range 1.4-0.6 eV), suggesting that these processes could act as deactivation paths for the GG excited states, in analogy with the findings for GC dimers in the gas phase.<sup>18;125</sup>

Geometry optimization of the  $G2 \rightarrow G3$  triplet CT ( $^3GG_{CT}$ ) provides the same conclusions. Three exoergonic barrierless paths are possible, involving proton transfer(s) and leading to stable triplet minima. The minimum resulting from path b is the favoured one, followed by path c (+0.18 eV) and path d (+0.33 eV), according to PCM/CAM-



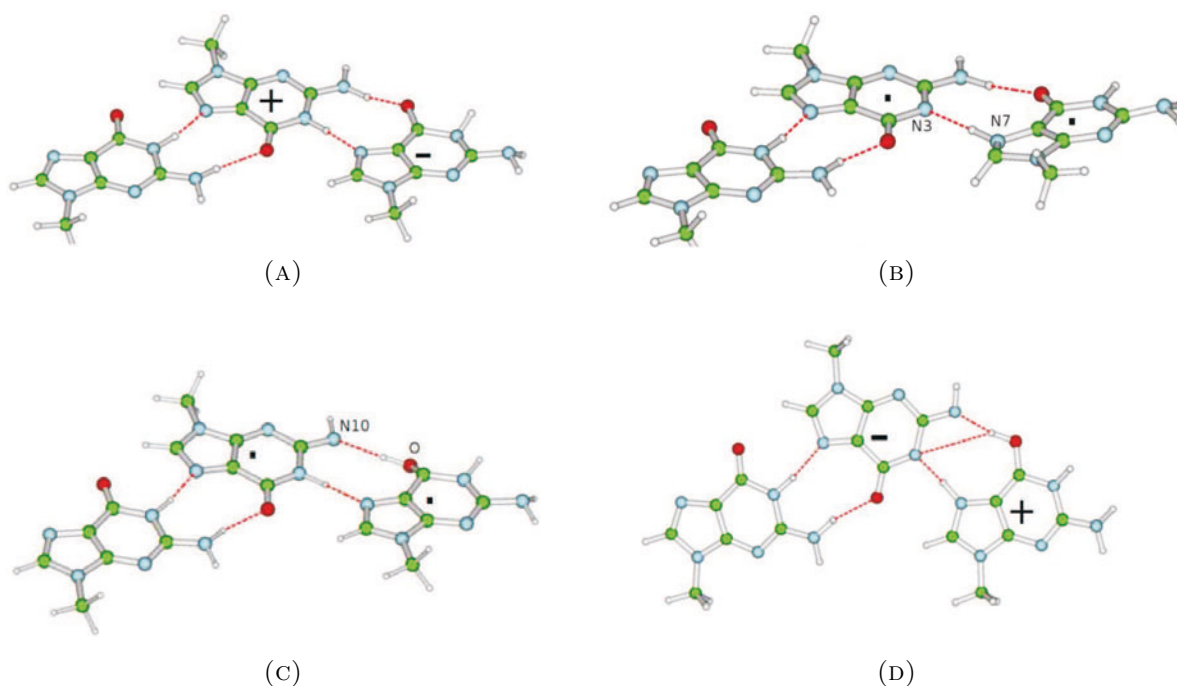


ABBILDUNG 7.8.: Schematic drawing of the species which could be involved in the deactivation path of the G2G3 CT state.

B3LYP/6-311+G(2d,2p)//PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) calculations. Interestingly, the minimum of the most stable  ${}^3\text{GG}_{\text{CT}}$  state, which is formed in path b as precursor of the (G-H) $\cdot$ /(G+H) $\cdot$  diradical species, is the most stable triplet minimum. It is slightly more stable (0.01 eV) than the minimum of the  ${}^3\pi\pi^*$  state localized on G2.

We have computed the absorption spectra of the different radical species at the LR-PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) level, optimized in n-hexane at the CAM-B3LYP/6-31G(d) level, together with that of the  $\text{G}^+$  radical cation and  $\text{G}^-$  radical anion, which would be the product of GG CT transfer if proton transfer reactions are slowed down by dynamical solvation effects, as in the GC dimer in  $\text{CHCl}_3$ ,<sup>114</sup> (figure 7.17). It seems that path b agrees best with the experimental 100 ns spectrum, however, we cannot exclude a contribution of path a to our transient spectra.

Of the triplet-triplet absorption spectra computed for the three minima resulting from the GG CT deactivation paths and the optimized triplet radical ion pair (figure 7.18), path b shows the best resemblance with the experimental 100 ns spectrum (figure 7.19). Any superposition of path b and c results in less agreement than path b alone. By combination of the spectrum of the species obtained after proton transfer via path b with that of the radical ion pair present before H-transfer (path a), a very good agreement with the experimental spectrum is obtained, taking into account all the possible limitations of our theoretical treatment. The normalized 2:3 superposition (2 times path b + 3 times path a) is shown in figure 7.9.

At first glance, the observed transient lifetimes seem too long for radicals or radical ions in a solvent like hexane with a low dielectricity constant of 1.8. However, G aggregates are known to be photoconductive, hence  $\text{G}^+\text{G}^-$  charge separation via hole transfer is possible in large aggregates.<sup>126;127</sup> Due to the spatial separation, charge recombination is inhibi-

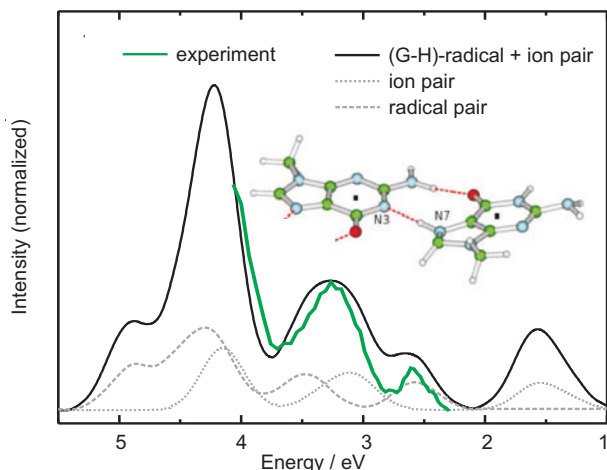


ABBILDUNG 7.9: Comparison between experimental and calculated transient spectrum. The calculated spectrum (convolution with HWHM=0.2 eV) of G(N-H)G(N+H) was shifted to the blue by 0.3 eV and normalized to obtain an overlap with the experimental spectrum at 3.3 eV. The calculated spectrum of the ion pair was adjusted with the same parameters. The best agreement with the experimental spectrum is obtained with a 2:3 superposition of the calculated G(N-H)G(N+H)- and ion pair spectra.

ted and as a result long lifetimes are observed. Thus we suggest that the late transient spectrum originates from the separated G radical ions as well as from the (G-H) $\cdot$  and (G+H) $\cdot$  radicals. This assumption is strengthened by the two different lifetimes observed. The absorption in the wavelength region of 335 - 425 nm is dominated by the radicals with  $\tau_{rad} = 300$  ns and in the wavelength region of 425 - 540 nm by the radical ions with  $\tau_{ion} = 200$  ns. The fact, that the 100 ns spectrum only is observed in solutions which were kept in the dark for 1-2 days, leads to the assumption that more extended networks of hydrogen bonded G are formed upon aging. These extended networks based on motifs as depicted in figure 10.3 are necessary for separation of the radical ions and thus prevent fast recombination. In fresh solutions, where extended networks are not yet formed, recombination of the radical ion pair occurs on a time scale faster than our ns-resolution. It is known, what happens during aging in guanosine solutions in lipophilic solvents: In chloroform, ribbon I (which was found to be the solid state structure) is predominant directly after dissolution. Within several days the structure changes to ribbon II (which is thermodynamically more stable in chloroform). The rate of transformation is increased in the presence of water.<sup>108</sup> In hexadecane, ribbon I was observed exclusively, with no structural transition to ribbon II.<sup>111</sup> Our IR spectra show that ribbon I is the predominant structure in our solution of G in n-hexane, with a minor fraction of ribbon II (see figure 7.2). Since we observe no changes in the IR spectra of fresh and aged solutions, we conclude that no structural transition occurs. However, growth of the aggregates does not lead to changes in the IR spectrum. The extended aggregates have the same binding motifs as the shorter ones, thus the network size cannot be distinguished by IR spectroscopy. The observed time for generation of extended networks is consistent with the reorganization times of several days observed in the studies on guanosine derivatives mentioned above.<sup>108;111</sup>

A possible scheme for our findings is depicted in figure 7.10. After relaxation of the initially excited  $S_1$  state of the GG aggregates and ISC to an energetically nearby triplet  $\pi\pi^*$ - or  $n\pi^*$ - state the system internally converts to a triplet charge transfer ( ${}^3CT$ ) state (transfer of HOMO electron density of one G moiety to the LUMO of its H-bonded counterpart) leading to a  $G^+G^-$  radical ion pair. Shortly after the electron follows the proton along the  $NH\cdots N$  or  $NH\cdots O=C$  pathways leading to the (G-H) $\cdot$ /(G+H) $\cdot$  radical pair which subsequently dissociates, reacts back or possibly converts to other products like the G enol form. Our calculations suggest that, among these possible paths, path b with  $NH\cdots N$  proton transfer is the more likely. The  $G^+G^-$  radical ion pair can also be separated by

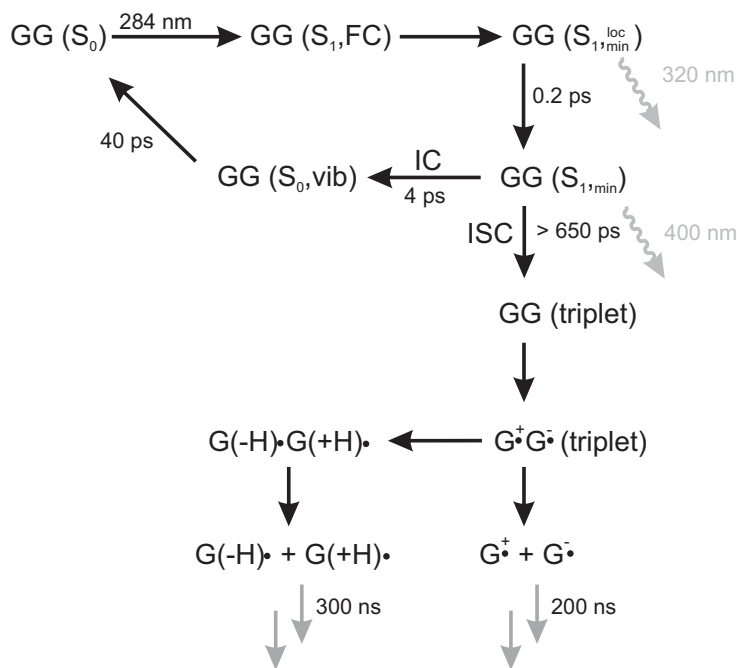


ABBILDUNG 7.10: Proposed mechanism for H-transfer in GG aggregates. For detailed description, see text.

hole transfer, whereby proton transfer is inhibited.

Further work will be directed towards detection of the  $(G-H)\cdot$  radical in G repeats of centromeres and telomeres and superstructures of DNA triplexes and quadruplexes where stacking occurs and thus enables exciplex formation as a competing deactivation channel.

## 7.4. Materials and Methods

The guanosine derivative was synthesized according to Sheu and Ogilvie<sup>128?</sup>. For detailed information, see figure 7.11.

Stationary absorption spectra were recorded with a Shimadzu UV-3101 spectrophotometer. Stationary emission was measured with a Spex Fluorolog 212 upon excitation at 267 nm. The spectra were corrected for the instrument response.

FTIR spectra were performed using a Nicolet 5700 spectrometer (Thermo Scientific) with a MCT detector. All samples were measured in transmission mode at room temperature. The sample chamber was flushed with dry,  $CO_2$  free air during the measurements. 32 scans in the forward backward mode were averaged for each spectrum with a spectral resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A cell with  $CaF_2$  windows and a 3 mm spacer was used (International Crystal Laboratories). All the measurements were performed at ambient temperature ( $21 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

In the femtosecond transient absorption setup the Ti:Sa amplifier (Femtolasers) provides basic 30 fs pulses of  $500 \mu\text{J}$  at 800 nm with a 140 Hz repetition rate. The beam is split in two parts.  $420 \mu\text{J}$  are used to pump an optical parametric amplifier (TOPAS, Light Conversion) which delivers 50 fs,  $5 \mu\text{J}$  pump pulses at 284 nm. The remaining  $80 \mu\text{J}$  are converted into second harmonic 400 nm,  $15 \mu\text{J}$  pulses in a 0.2 mm BBO crystal. The probe supercontinuum is generated by focusing the 400 nm pulses into a 1 mm  $CaF_2$  plate. The probe light is spectrally altered with a dye solution flowing in a 0.3 mm cell and then split for the signal and reference. The signal beam is imaged onto the sample flow cell to a spot size of  $100 \mu\text{m}$ . The sample has typically an absorbance  $A = 0.7$  over a 0.3 mm thickness. The signal and reference light is dispersed with homemade grating

spectrographs and finally registered by photodiode arrays with 512 pixels (S39901-512Q, Hamamatsu) covering the spectral range 270-690 nm.

The nanosecond transient absorption setup (Applied Photophysics) utilises the output from a frequency quadrupled (266 nm) pulsed Nd:YAG laser (Innolas) for guanosine photoexcitation. The solutions (0.8 mM G in n-hexane) were excited with 70 mJ pump energy at 15 ns laser pulse width and 1 Hz repetition rate. The pump beam of 1 cm diameter is directed into the sample at right angle to the probe beam. A 0.4 mL cuvette with 1 cm length in the pump beam direction and 1 mm length in the probe beam direction was used. The samples were purged with dry nitrogen to remove dissolved oxygen from the solutions. For sensitive measurements of absorbance changes we use a high intensity pulsed xenon lamp (150 W, 1.5 ms) as probe source. Behind the sample the probe light is dispersed by a grating monochromator for wavelength selection. The output signal is detected by a photomultiplier (R928, 250-800 nm), digitized by an oscilloscope (Agilent Infinium) and transferred to a workstation (Iyonix). Typically 20 laser pulses are averaged to record a kinetic trace at a selected wavelength. The displayed spectra are averaged over five measured spectra.

Geometry optimizations were performed in aqueous solution at CAM-B3LYP<sup>122</sup> or the TD-CAM-B3LYP levels, by using 6-31G(d) basis set<sup>129</sup> and including bulk solvent effects by the polarizable continuum model (PCM).<sup>121</sup> Excited state geometry optimizations in solution have been performed by using the 'standard' LR (linear-response) implementation of PCM/TD-DFT, for which analytical gradients are available.<sup>130;131</sup> All the calculations were performed by the Gaussian09 Program.

## 7.5. Acknowledgements

The Düsseldorf group thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Kl 531/29-1) for financial support. R.I. thanks MIUR (PRIN 2008 and FIRB Futuro in Ricerca 2008) for financial support.

## 7.6. Supplementary Information

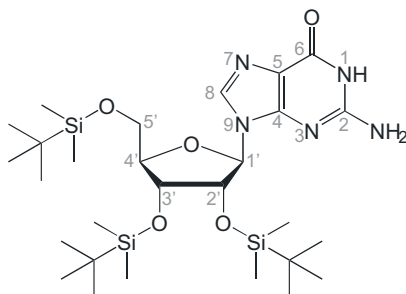


ABBILDUNG 7.11.: Silylated guanosine: 2',3',5'-O-Tris(tertbutyldimethylsilyl)guanosine used in the experiment.

For preparation of 2',3',5'-O-tris(tert-butyl dimethylsilyl)guanosine, 2.025 g guanosine (SIGMA, 98 %), 4.817 g imidazole and 4.255 g TBDMSCl (tert-butyl dimethylsilylchloride)

were solved under nitrogen in 30 ml dry DMF (dimethylformamide). The solution was stirred for 24 h at room temperature. Afterwards 20 ml water and 20 ml ethyl acetate were added. The aqueous phase was washed three times with 20 ml ethyl acetate and the joined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ . After filtration the solution was reduced under vacuum to yellow oil. The product was precipitated as a white solid by addition of 20 ml water and dried under vacuum. The sample was characterized by NMR spectroscopy and mass spectrometry.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -0.18$  (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.01$  (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.00$  (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.81$  (2s, 27H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $3.60 - 3.77$  (m, 2H, 5'-H),  $3.85$  (m, 1H, 4'-H),  $4.07$  (m, 1H, 2'-H),  $4.49$  (m, 1H, 3'-H),  $6.36$  (s, 1H, 1'-H),  $6.91$  (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $7.79$  (s, 1H, 1-H),  $10.52$  (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -5.14, -5.10, -5.09, -4.44, -4.40, -4.30$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $17.93, 18.17, 18.39$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)$ ),  $25.83, 26.10, 26.21$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $63.34$  (5'-C),  $73.30$  (3'-C),  $75.58$  (2'-C),  $85.39$  (1'-C),  $86.11$  (4'-C),  $116.69$  (2-C),  $135.47$  (1-C),  $151.98$  (5-C),  $154.25$  (4-C),  $157.09$  (3-C) ppm.

ESI:  $m/z$  : 626 [M]<sup>+</sup>, 649 (+Na<sup>+</sup>), 511 (- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

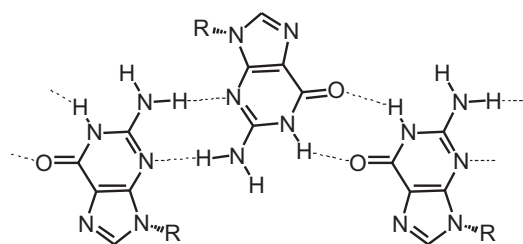


ABBILDUNG 7.12.: Structure of the Ribbon II motif in GG aggregates.

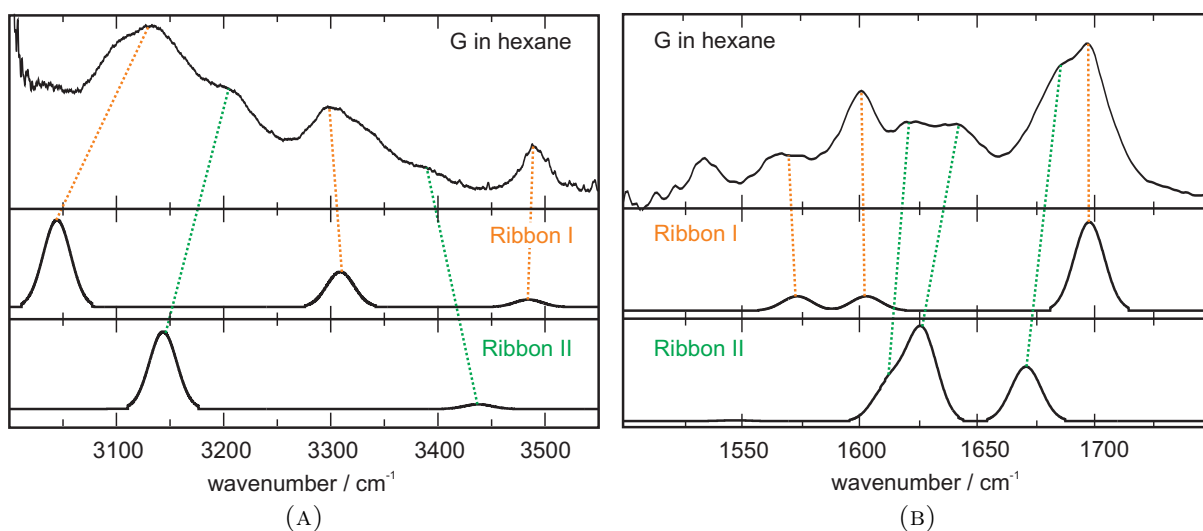


ABBILDUNG 7.13.: Comparison of the experimental spectrum of G aggregates in n-hexane with the calculated spectra of the ribbon I and ribbon II structural motifs (DFT-B3LYP/TZVP).

In ribbon I the  $\text{fHNH}\cdots\text{O}=\text{C}$  stretch vibration ( $3487\text{ cm}^{-1}$ ) fits very well with the experiment ( $3487\text{ cm}^{-1}$ ). According to the calculations the free NH stretch vibration in the  $\text{fHNH}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds containing dimer absorbs at a much lower frequency of  $3438\text{ cm}^{-1}$  in ribbon II. However, no IR absorption is observed in this spectral region. Furthermore, the H-bonded  $\text{HNH}\cdots\text{O}=\text{C}$  stretch vibration in ribbon I ( $3308\text{ cm}^{-1}$ ) is found in the experiment ( $3297\text{ cm}^{-1}$ ). In this spectral area no absorption band is expected in ribbon II. Therefore we hypothesize ribbon I<sup>108</sup> to be the prevalent structure for our G in n-hexane. This is in agreement with NMR and IR investigations from Giorgi et al.<sup>108</sup> for guanosines with different bulky substituents as obtained in crystals, in a dry film and in hydrocarbon solvents. We have a high contribution of ribbon I motif and minor contribution of ribbon II motif in our hexane solution. All IR frequencies are scaled to the free NH stretch vibration of H bonded NH<sub>2</sub> in ribbon I at  $\sim 3487\text{ cm}^{-1}$  (factor: 0.94).

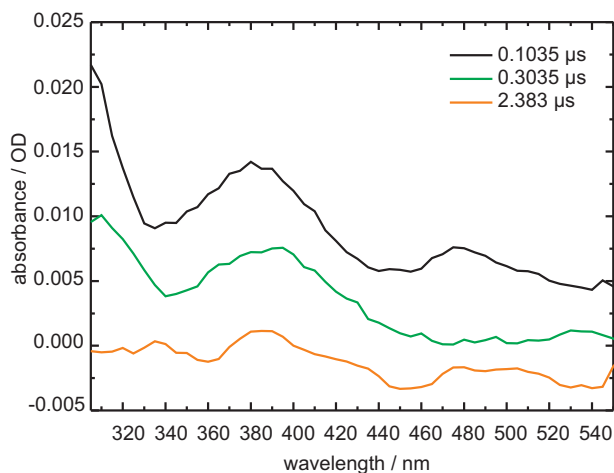


ABBILDUNG 7.14: Transient absorption spectra of a 0.8 mM solution of guanosine in n-hexane at different pump-probe delays after laser excitation at 266 nm. The solution was deaerated with  $N_2$ . The measurements were performed in a 1 mm cuvette. The spectra could only be observed in n-hexane solutions older than two days. The decay times were fitted monoexponentially and vary between 200 ns and 300 ns (figure 7.17c).

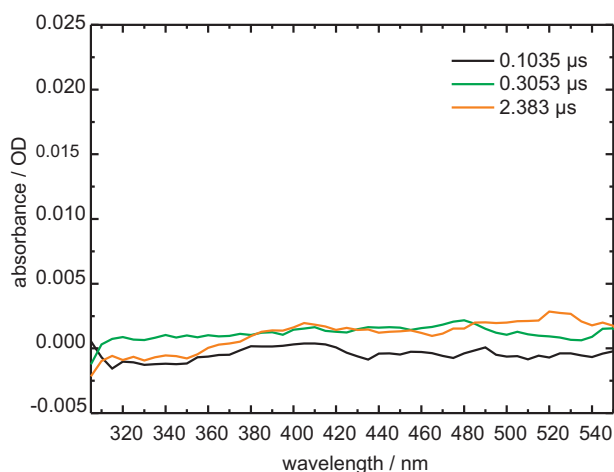


ABBILDUNG 7.15: Transient absorption spectra of a 0.8 mM solution of guanosine in n-hexane at different times after laser excitation. The solution was flushed with  $O_2$ . The measurements were performed in a 1 mm cuvette. The absorption bands observed in the  $N_2$ -flushed solution (figure 7.17a) are quenched by oxygen. Therefore it is assumed that the triplet state (or a long-lived singlet state with a lifetime longer than the diffusion time of  $O_2$ ) is a precursor for the formation of the radical.

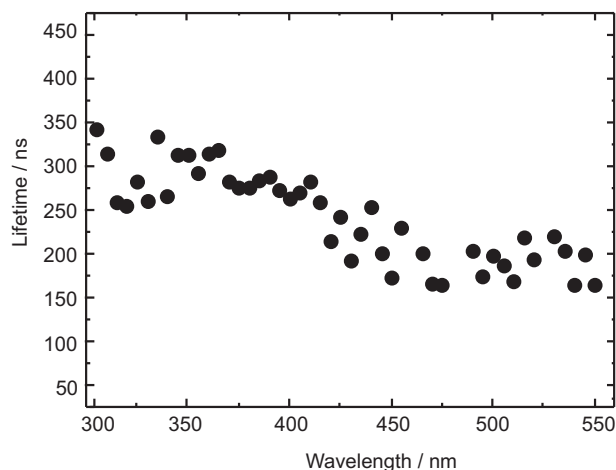


ABBILDUNG 7.16: Excited state lifetimes of a 0.8 mM solution of guanosine in n-hexane at different wavelengths. The kinetic curves were fitted monoexponentially. The lifetimes vary between  $291 \pm 26$  ns below and  $197 \pm 32$  ns above 425 nm.

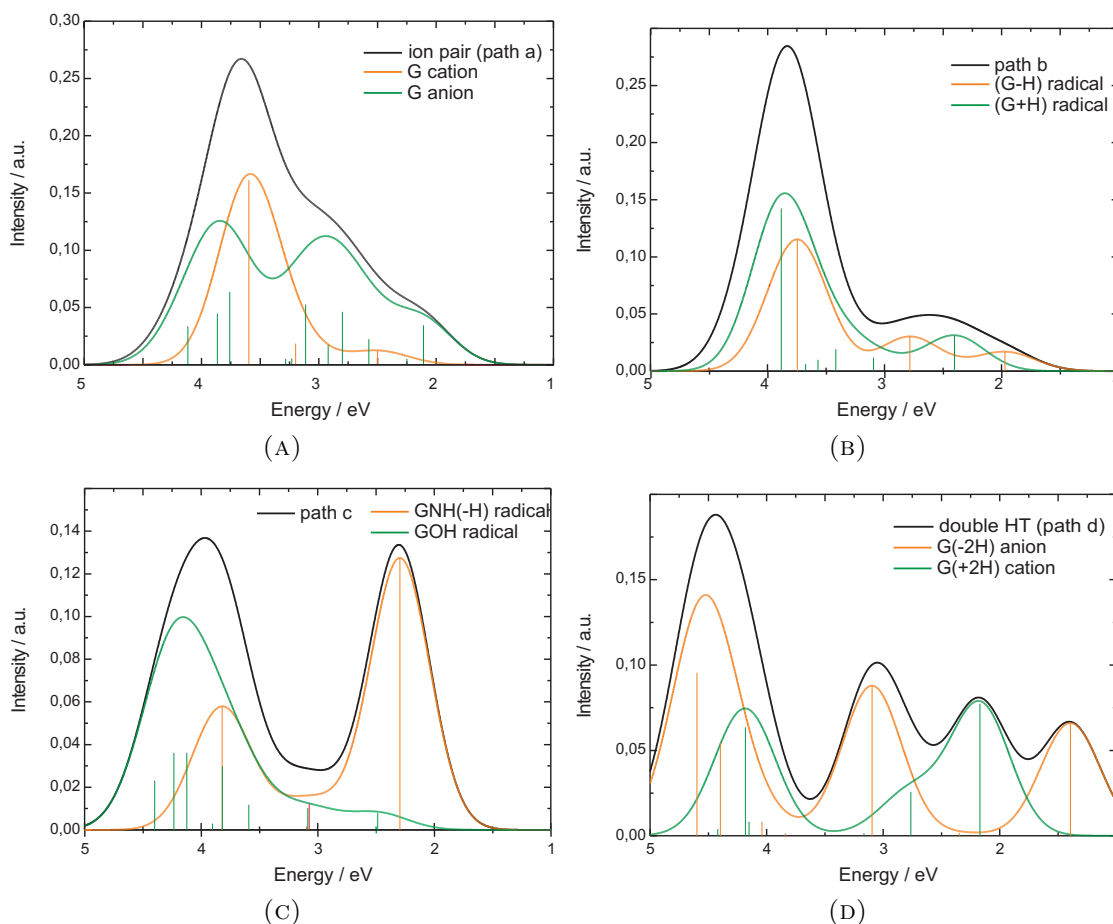


ABBILDUNG 7.17.: Computed absorption spectra of the species involved in the possible deactivation paths of  $G2 \rightarrow G3$  CT state. (A) Spectra of the  $G^+$  cation and  $G^-$  anion; (B) spectra of the species resulting from a proton transfer from N3-H of G2 cation to N9 of G3. c) Spectra of the species resulting from a proton transfer from  $NH_2$  group of G2 cation to O atom of G3. (D) Spectra resulting from the double  $G2 \rightarrow G3$  proton transfer. The curves are obtained by convoluting the stick spectra with a phenomenological Gaussian with  $HWHM=0.3$  eV. Black curves are the spectra resulting from the sum of the spectra of the radical/ion species involved in each path.



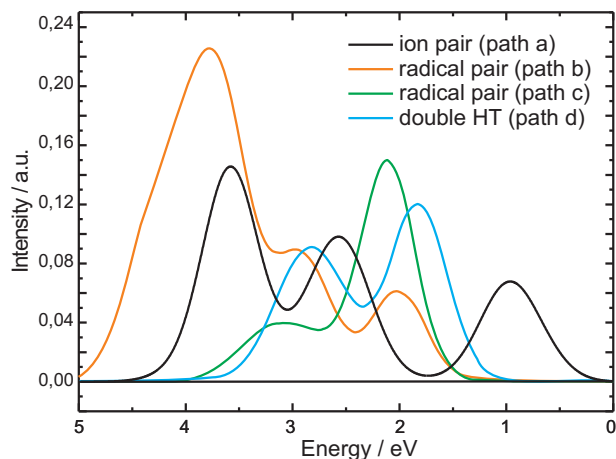


ABBILDUNG 7.18: Computed absorption spectra of the triplet species involved in the possible deactivation paths of  $G2 \rightarrow G3$  3CT state. Black: spectrum of the  $G^+$  cation and  $G^-$  anion; red: spectrum of the species resulting from a proton transfer from N3-H of G2 to N9 of G3 (path b); green: spectrum of the species resulting from a proton transfer from  $NH_2$  of G2 cation to O of G3 (path c); blue: spectrum resulting from the double  $G2 \rightarrow G3$  proton transfer (path d). The curves are obtained by convoluting the stick spectra with a phenomenological Gaussian with  $HWHM=0.3$  eV.

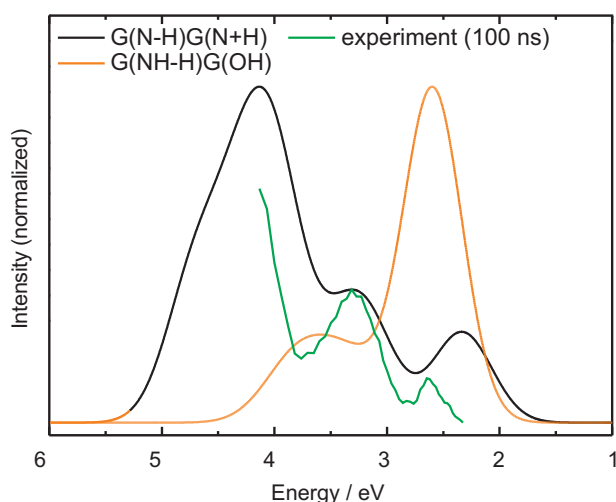


ABBILDUNG 7.19: Comparison between experimental and calculated transient spectra. The calculated spectrum of  $G(N-H)G(N+H)$  was shifted to the blue by 0.3 eV and normalized to obtain an overlap with the experimental spectrum at 3.3 eV. The calculated spectrum of  $G(NH-H)G(OH)$  was adjusted with the same parameters. The spectrum of  $G(N-H)G(N+H)$  (path b) agrees better with the experimental 100 ns spectrum than that of  $G(NH-H)G(OH)$  (path c). Superposition of both spectra does not lead to a better agreement with the measured spectrum.

TABELLE 7.1.: Vertical excitation energies of lowest energy singlet excited states computed for Ribbon I model by using LR-PCM/TD-CAM-B3LYP calculations on PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) minimum. Oscillator strengths are given in parentheses. See figure 7.11 for the guanine labelling.

States	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
$\pi\pi^*$ L <sub>a</sub> G2	5.17(0.15)	5.02(0.13)	4.94(0.09)
$\pi\pi^*$ L <sub>a</sub> G3	5.23(0.20)	5.10(0.20)	5.02(0.18)
$\pi\pi^*$ L <sub>a</sub> G1	5.28(0.16)	5.15(0.21)	5.07(0.23)
$\pi\pi^*$ L <sub>b</sub> G2	5.62(0.65)	5.38(0.36)	5.32(0.36)
$\pi\pi^*$ L <sub>b</sub> G1	5.64(0.37)	5.30(0.58)	5.24(0.58)
$\pi\pi^*$ L <sub>b</sub> G3	5.68(0.26)	5.49(0.39)	5.41(0.40)
$n\pi^*$ G1	5.66(0.00)	5.65(0.00)	5.61(0.00)
$n\pi^*$ G3	5.89(0.00)	5.85(0.00)	5.85(0.00)
$n\pi^*$ G2	5.90(0.00)	5.88(0.00)	5.86(0.00)
CT G2→G3	5.78(0.03)	5.67(0.03)	5.60(0.03)
CT G1→G3	5.89(0.00)	5.84(0.00)	5.77(0.00)
CT G1→G2	5.92(0.00)	5.89(0.00)	5.80(0.00)

TABELLE 7.2.: Vertical excitation energies of lowest energy triplet excited states computed for Ribbon I model by using LR-PCM/TD-CAM-B3LYP calculations on PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) minimum. See figure 7.11 for the guanine labelling.

States	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
$\pi\pi^*$ G2	3.77	3.72	3.65
$\pi\pi^*$ G3	3.83	3.78	3.71
$\pi\pi^*$ G1	3.89	3.84	3.76
$\pi\pi^*$ G1	4.04	4.01	3.98
$\pi\pi^*$ G3	4.07	4.04	4.01
$\pi\pi^*$ G2	4.12	4.09	4.06
$\pi\pi^*$ G1	4.99	4.93	4.87
$\pi\pi^*$ G2	5.00	4.96	4.90
$\pi\pi^*$ G3	5.00	4.97	4.91
$n\pi^*$ G1	5.19	-	-
$n\pi^*$ G1	5.43	-	-
$n\pi^*$ G3	5.49	-	-
CT G2→G3	5.76	-	-

TABELLE 7.3.: Cartesian coordinates of the Ribbon 1 trimer minimum as optimized at the PCM/CAM-B3LYP/6-31G(d) level in hexane.

Atomic number	X	Y	Z	Atomic number	X	Y	Z
7	-4.054432	-0.097836	0.116743	6	-5.342899	0.467752	0.057621
6	-6.340274	-0.561731	-0.015487	6	-5.917936	-1.883993	-0.023397
7	-4.662979	-2.382296	0.031857	6	-3.753828	-1.428974	0.104804
7	-7.060498	-2.631196	-0.103289	6	-8.103116	-1.728925	-0.138718
7	-7.716987	-0.487031	-0.089031	6	-7.133757	-4.074736	-0.137358
8	-5.476160	1.686310	0.072313	7	-2.446305	-1.760361	0.198295
1	-1.681881	-1.089837	0.110474	1	-2.232869	-2.737236	0.076137
1	-3.284801	0.593290	0.148402	1	-9.128561	-2.069783	-0.202597
1	-6.717293	-4.502648	0.777811	1	-6.574813	-4.465045	-0.991037
1	-8.179823	-4.371271	-0.227782	6	0.283306	0.959447	-0.003951
6	-0.691486	1.995584	0.042482	6	-0.271169	3.314960	0.012039
7	0.988719	3.789465	-0.052090	6	1.888240	2.823941	-0.091587
7	1.573428	1.489330	-0.069726	7	-1.418051	4.063054	0.060447
6	-2.463118	3.171115	0.115932	7	-2.063445	1.930907	0.108523
6	-1.493464	5.509934	0.049713	7	3.196340	3.135346	-0.169960
8	0.109574	-0.264897	0.005667	1	-3.500020	3.477965	0.155610
1	-1.059421	5.906035	-0.870813	1	-0.950876	5.923110	0.902540
1	-2.541189	5.805315	0.110869	1	2.331722	0.785800	-0.094280
1	3.954073	2.455190	-0.137626	1	3.428991	4.115081	-0.139913
8	5.719014	1.563334	-0.107810	6	5.864983	0.346199	-0.070531
6	4.882940	-0.685202	-0.051415	7	3.513099	-0.601354	-0.069454
7	7.159577	-0.209699	-0.030105	6	7.454548	-1.551246	0.022925
1	7.907989	0.472370	0.008577	7	8.772703	-1.880651	0.107958
1	8.968819	-2.864626	-0.009659	1	9.466449	-1.252427	-0.270347
7	6.546587	-2.491899	0.039544	6	5.283892	-2.007239	0.011212
7	4.129702	-2.740767	0.030399	6	3.096658	-1.836505	-0.018922
1	2.055081	-2.128723	-0.012703	6	4.032716	-4.188382	0.098997
1	5.045537	-4.589941	0.100979	1	3.521732	-4.493313	1.014505
1	3.492110	-4.574358	-0.767456				

TABELLE 7.4.: Cartesian coordinates of the L<sub>a</sub>-minimum in Ribbon 1 trimer minimum as optimized at the PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d) level in hexane.

Atomic number	X	Y	Z	Atomic number	X	Y	Z
6	-0.273098	1.070345	0.699966	6	0.699642	2.085392	0.582168
6	0.284182	3.481678	0.428107	7	-0.913685	3.739939	-0.133283
6	-1.833559	2.783909	0.060088	7	-1.602233	1.616821	0.759955
7	1.479921	4.128795	0.026280	6	2.453940	3.198465	0.041185
7	2.027398	1.979336	0.330263	6	1.612650	5.543807	-0.224314
7	-3.071497	3.000838	-0.405218	8	-0.116838	-0.165376	0.781079
1	1.402273	6.114685	0.685789	1	0.906634	5.848700	-1.000872
1	2.629252	5.754608	-0.558530	1	-2.325407	0.887827	0.677048
1	3.493245	3.412329	-0.180283	1	-3.867788	2.375720	-0.257222
1	-3.228051	3.863895	-0.904816	7	3.939884	-0.111588	0.113838
6	5.193946	0.419970	-0.240451	6	6.166709	-0.626998	-0.362322
6	5.755780	-1.933210	-0.132375	7	4.533090	-2.399957	0.202957
6	3.646106	-1.429349	0.318775	7	6.870360	-2.703356	-0.317892
6	7.886492	-1.829818	-0.645266	7	7.508852	-0.584939	-0.683073
6	6.944575	-4.140488	-0.178429	8	5.322703	1.629919	-0.397450
7	2.376935	-1.720856	0.674332	1	1.609282	-1.045449	0.671112
1	2.153398	-2.699742	0.752533	1	3.192163	0.594136	0.220357
1	8.886676	-2.192927	-0.844252	1	6.219715	-4.623533	-0.837432
1	6.734042	-4.439643	0.851382	1	7.949432	-4.468606	-0.448477
8	-5.624721	1.559016	-0.331436	6	-5.761008	0.340410	-0.264274
6	-4.797804	-0.661526	0.042118	7	-3.465824	-0.540076	0.348549
7	-7.014209	-0.246712	-0.524552	6	-7.287492	-1.594299	-0.502798
1	-7.736627	0.407085	-0.803278	7	-8.558068	-1.959490	-0.831569
1	-8.768885	-2.933083	-0.662502	1	-9.316224	-1.318006	-0.648981
7	-6.394817	-2.510781	-0.233281	6	-5.170106	-1.993426	0.018789
7	-4.036304	-2.695721	0.316907	6	-3.043117	-1.763684	0.503582
1	-2.023306	-2.030045	0.747743	6	-3.920840	-4.139410	0.408045
1	-4.168063	-4.599594	-0.550504	1	-2.894128	-4.389636	0.674886
1	-4.597402	-4.523573	1.173697				

## 7.7. Beiträge zur Veröffentlichung

**Titel:** UV light induced hydrogen transfer in guanine-guanine aggregates.

**Autoren:** Katharina Hunger, Laura Buschhaus, Lars Biemann, Michaela Braun, Sergey Kovalenko, Roberto Improta and Karl Kleinermanns.

**Veröffentlicht in:** Chemistry - A European Journal (Impact Factor: 5.925)

Die zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren im Nanosekundenbereich sowie die stationären Fluoreszenzspektren wurden von L. Buschhaus und K. Hunger gemessen. Die zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren im Pikosekundenbereich wurden von S. Kovalenko gemessen. Die stationären IR-Spektren wurden von L. Buschhaus, L. Biemann und mir aufgenommen. Die gerechneten IR-Frequenzen wurden von L. Biemann und mir bestimmt. Alle weiteren quantenchemischen Rechnungen wurden von R. Improta durchgeführt. Die Interpretation der vielen unterschiedlichen Ergebnisse und das Schreiben der Veröffentlichung erfolgte durch K. Kleinermanns unter Mithilfe von K. Hunger und L. Buschhaus.

## 8. Liste der Publikationen

1. Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine  
Michaela Braun, Gernot Engler, Katharina Hunger, Rolf Linder, Karl Kleinermanns, and Michael Schmitt  
*to be submitted*
2. Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenylpolyenes  
Lars Biemann, Michaela Braun and Karl Kleinermanns  
*Journal of Molecular Spectroscopy*, 2010, **259**(1):11-15
3. UV light induced hydrogen transfer in guanosine-guanosine aggregates  
Katharina Hunger, Laura Buschhaus, Lars Biemann, Michaela Braun, Sergey Kovalenko, Roberto Improta, Karl Kleinermanns  
*Chemistry - A European Journal* VOLUME **19**, ISSUE *17*, PAGES 5425–5431, APRIL 22, 2013.

## 9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Messstrategien in der Infrarotspektroskopie verfolgt, um Informationen über Strukturen in verschiedenen Aggregatzuständen zu bekommen.

### Die PIROS-Methode- Polarised IR-Spectroscopy on Oriented Substrates

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die **PIROS**-Methode entwickelt und implementiert, die zur Aufklärung der Orientierung von Molekülen in orientierten Substraten mittels polarisierter Infrarotspektroskopie dient. Als Modellsystem diente hierbei das Molekül Phenazin. Hierbei wurden Kristalle und mikrokristalline Filme auf einer NaCl-Oberfläche in einer speziell gebauten Rotationseinheit befestigt und infrarotspektroskopisch untersucht. Diese Spektren wurden mit den ebenfalls gemessenen Gasphasenspektren und mittels CC2-pVTZ berechneten Schwingungsspektren verglichen. Hieraus ergab sich die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Bandentypen. Aus den Daten der **PIROS**-Methode konnte nun die Projektion der drei Dipolmomentänderungsvektoren a, b und c auf die Polarisations Ebene des IR-Lichts ermittelt werden. Durch eine numerische Auswertung konnten aus den Projektionen der Dipolmomentänderungsvektoren die Vektoren im Raum bestimmt werden. Diese Vektoren ergeben die resultierenden Dipolmomentänderungsvektoren der Elementarzelle des Phenazins, welche die Orientierung der Elementarzelle im Kristall, beziehungsweise im mikrokristallinen Film wiedergeben, wie im Abbildung 10.1 verdeutlicht.<sup>34</sup>

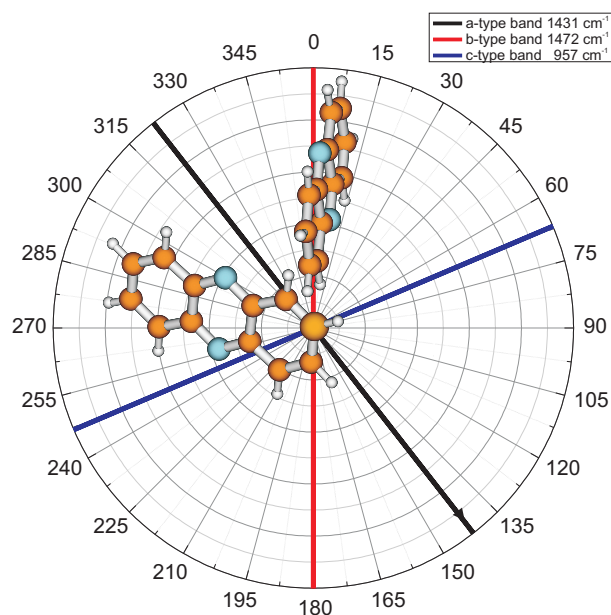


ABBILDUNG 9.1.: Orientierung der Elementarzelle des Phenazins in Bezug auf die Polarisations Ebene, welche parallel zur NaCl-Oberfläche ist.

## Infrarotspektroskopische Gasphasenuntersuchungen von carotinoiden Modellsystemen

Die Methode der sprunghaften Verdampfung wurde eingesetzt, um die homologe Reihe der  $\alpha,\omega$ -Diphenylpolyene, vom Stilben bis zum Diphenylhexatrien, in der Gasphase infrarotspektroskopisch zu untersuchen, da diese Modellverbindungen für carotinoide Systeme mit steigender Kettenlänge schwerer in die Gasphase zu bringen sind. So konnte erstmals ein Infrarotspektrum von Diphenylhexatrien in der Gasphase aufgenommen werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Substanzen zersetzungsfrei und ohne zu polymerisieren in die Gasphase überführt werden können und deren Spektren keinerlei Umgebungseffekte, wie Lösungsmiteleinflüsse, aufweisen. Diese Gasphasenspektren eignen sich hervorragend zur Gegenüberstellung mit quantenmechanisch berechneten Schwingungsspektren. Die Parallelen der Spektren dienen zur Strukturaufklärung. So konnte mittels Dichtefunktionalrechnungen eine Markerbande identifiziert werden, die charakteristisch für die *cis*-Konformere ist, dargestellt in Abbildung 10.2. Daraufhin konnte veranschaulicht werden, dass während der Messungen bei 200°C keine thermische Isomerisierung bei *all-trans*-Strukturen auftritt.



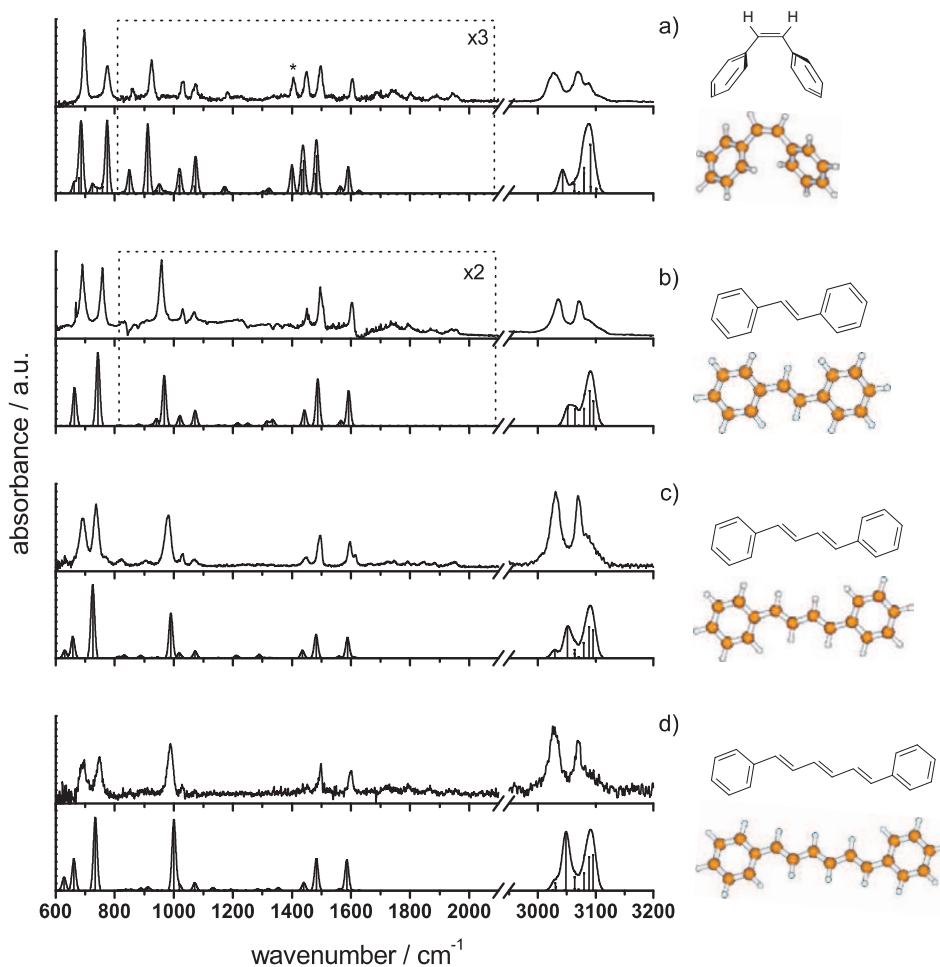


ABBILDUNG 9.2.: Experimentelle Gasphasen-FTIR-Spektren von *cis*-Stilben(a) und *trans*-Stilben(b) gemessen bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und von DPB(c) und DPH(d) bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  verglichen mit simulierten Spektren aus B3LYP/DFT Berechnungen mit skalierten Frequenzen ( $f = 0.9693$ ). Die Bande bei  $1404.9 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des *cis*-Stilbens, welche mit einem Stern markiert ist, ist die beschriebene *cis*-Markerbande, die in den Spektren der all-*trans* Moleküle fehlt.

## Flüssigphasenuntersuchungen des Wasserstofftransfers in Guanosin-Guanosin Aggregaten

Zur Strukturaufklärung von Guanosin-Aggregaten (2',3',5'-O-tris-(tert-butyl dimethylsilyl)-Guanosin) in n-Hexan wurden infrarotspektroskopische Spektren in der Flüssigphase gemessen. Bei der Zuordnung der gemessenen Spektren mit quantenmechanisch berechneten Schwingungsspektren konnte gezeigt werden, dass sich das Guanosin vorwiegend in band-ähnlichen Strukturen (Ribbon-Strukturen<sup>108</sup>) anlagert, wobei das reverse-Hoogsten-Motiv dominiert, gezeigt in Abbildung 10.3. Diese Strukturinformation diente dazu, den Reaktionsweg des Wasserstofftransfers zu ermitteln, wobei mit Hilfe von transients UV/Vis-Spektroskopie (L. Buschhaus und K. Hunger), Femtosekundenmessungen (S. Kovalenko, Humboldt Universität, Berlin) und PCM/CAM-B3LYP Rechnungen (R. Improta, Università Federico II, Napoli) herausgefunden wurde, dass der energetisch günstigste Reaktionsweg zunächst ein Elektronentransfer, gefolgt von einem ein Protonentransfer entlang der NH...N-Wasserstoffbrücke ist.

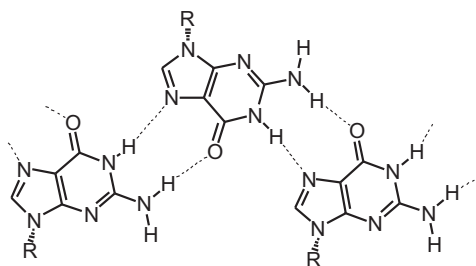


ABBILDUNG 9.3.: Ribbon I-Struktur in den Guanosinaggregaten gebildet aus dem reverse-Hoogsten-Motiv

## 10. Summary

In the context of this work, several measurement techniques have been used to research different states of aggregation via infrared spectroscopy.

### The PIROS-method- Polarised IR-Spectroscopy on Oriented Substrates

In this work the **PIROS**-method was developed and implemented, which helps to clarify the orientation of molecules in oriented substrates by polarized infrared spectroscopy. As a model system the phenazine molecule was used. Here, crystals and microcrystalline films on a NaCl surface were mounted in a specially constructed rotating unit and analyzed by infrared spectroscopy. These spectra were compared to the measured gas phase spectra and with simulated vibrational spectra calculated with the help of the CC2-pVTZ-method. Herefrom it is possible to determine the assignment of the bands to the respective band types. From the data of the **PIROS**-method the projection of the three vectors of the change of dipole moment a, b and c could be found on the plane of polarization of the IR light. By a numerical evaluation the vectors in space could be determined from the projections of the vectors of the change of the dipole moment. These vectors lead to the resulting vectors of the change of the dipole moment of the unit cell which shows the orientation of the unit cell in the crystal or in the microcrystalline film, as shown in Figure 10.1.<sup>34</sup>

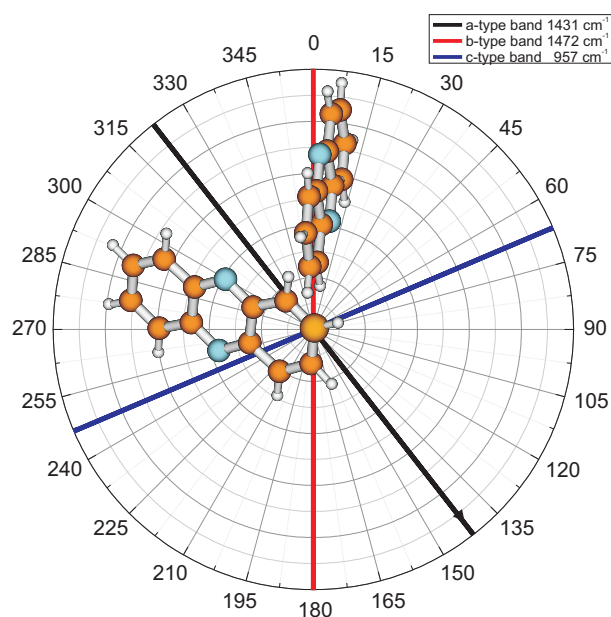


ABBILDUNG 10.1.: Unit cell of phenazine with vectors in polar coordinates

## Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of $\alpha, \omega$ -diphenylpolyenes

We used a technique of rapid heating of the solid sample to about 250 to 300 °C, followed by fast condensation of the vapor, so that the molecules did not have enough time to decompose. The method of rapid heating of solid was used to investigate the homologous series of  $\alpha, \omega$ -Diphenylpolyene stilbene to diphenylhexatriene in the gas phase by infrared spectroscopy. For these model compounds for carotenoid systems with increasing chain length it is no easy to measure in the gas phase. For the first time an infrared spectrum of diphenylhexatriene was measured in the gas phase. The advantage of this method is that the substances can be transferred in the gas phase without decomposition and without polymerization. Their spectra have no solvent effects. These gas phase spectra are highly suitable for comparison with quantum-mechanically calculated vibrational spectra. The parallels of the spectra can be used for structure elucidation. By using density functional calculations we could identify a marker band, which is characteristic for the *cis* conformers, shown in Figure 10.2. Hereby we could demonstrate that no thermal isomerization occurs during the measurements at 200 °C for *all-trans*-structures.

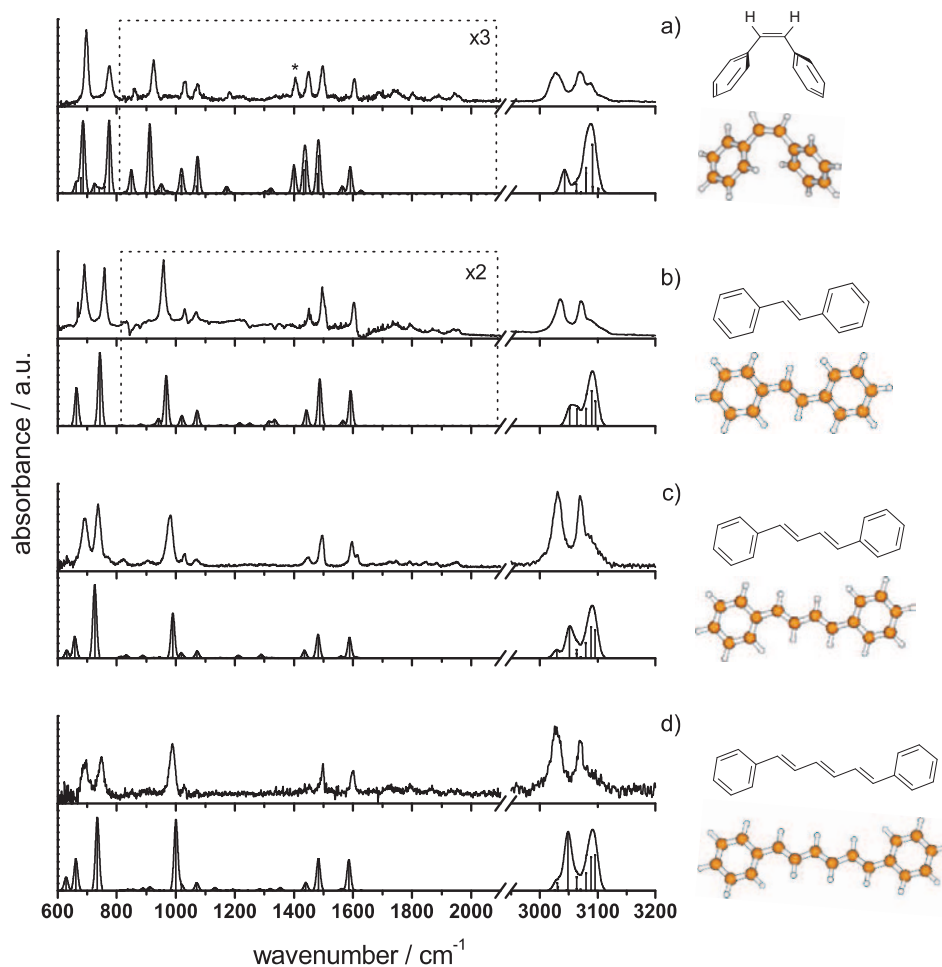


ABBILDUNG 10.2.: Experimental gas phase FTIR spectra of *cis*-stilbene(a) and *trans*-stilbene(b) measured at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  and of DPB(c) and DPH(d) at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  compared with simulated spectra from B3LYP/DFT calculations with scaled frequencies ( $f = 0.9693$ ). The band at  $1404.9 \text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of *cis*-stilbene that is marked with an asterisk is the assigned *cis*-marker band which is absent in the spectra of the all-*trans* species.

## UV light induced hydrogen transfer in guanosine-guanosine aggregates

The structural elucidation of guanosine units (2',3',5'-O-tris-(tert-butyl dimethylsilyl) - guanosine) in n-hexane was performed via infrared spectra in liquid phase. By comparing the measured spectra to quantum mechanically calculated IR-spectra we were able to show, that the guanosine mainly accumulates in ribbon-like structures (ribbon structures<sup>108</sup>), where the reverse-Hoogsteen motif dominates, shown in Figure 10.3. This structural information was used to determine the pathway of the hydrogen transfer, which, by the help of measurements of transient UV/Vis spectroscopy (L. Buschhaus and K. Hunger), femtosecond measurements (S. Kovalenko, Humboldt University, Berlin) and PCM / CAM-B3LYP calculations (R. Improta, Università Federico II, Napoli) has been found, that the energetically most favorable pathway is initially an electron transfer followed by a proton transfer along the NH...N hydrogen bond.

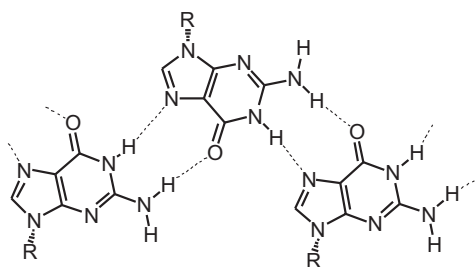


ABBILDUNG 10.3.: Structure of the Ribbon I motif in GG aggregates, formed by reverse Hoogsteen hydrogen bonds.

# A. Mathematische Herleitung der Iterationsgleichungen

Um den Winkel zwischen der Projektionsebene und der Dipolmomentänderung zu berechnen, wurde ein Iterationsprogramm<sup>38</sup> in Mathcad geschrieben:

Der Winkel zwischen zwei Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  kann nach

$$\cos(\alpha) = \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \right) \quad (\text{A.1})$$

bestimmt werden. Zudem wurde angenommen, dass die drei Dipolmomentänderungsvektoren orthonormal zueinander sind. Damit gilt auch, dass der Betrag jedes Vektors 1 beträgt.

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}| = 1 \quad (\text{A.2})$$

Darüber hinaus wird die x-Komponente des b-Typ Vektors (hier rot) auf 0 gesetzt, da das Fenster in der Messung so gedreht wird, dass die b-Typ-Banden maximiert werden. In dem Fall steht die Projektion des Dipolmomentvektors der entsprechenden Bande parallel zur Polarisierung des IR-Lichts. Mit diesen Annahmen können aus einem bekannten Dipolmomentänderungsvektor sowohl die beiden anderen Vektoren, als auch ihre Projektionen und die Winkel dazwischen bestimmt werden. Die Bestimmung der Orientierung der Dipolmomentänderungsvektoren in einem unbekanntem System erfolgt dann auf iterativem Weg. Die drei Vektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  entsprechen den Dipolorientierungen aus Abbildung 2.20, wobei der Vektor  $\mathbf{a}$  die Projektion der Dipolmomentänderung der a-Typ Banden,  $\mathbf{b}$  die der b-Typ Banden und  $\mathbf{c}$  die der c-Typ Banden auf die x-y-Ebene bezeichnet. Es sind  $\mathbf{a}$ = schwarz  $\mathbf{b}$ =rot  $\mathbf{c}$ = blau

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

die drei Dipolmomentvektoren, und

$$\theta_{ac} = \text{acos} \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{c}|} \right) \quad (\text{A.4})$$

$$\theta_{bc} = \text{acos} \left( \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{b}| \cdot |\mathbf{c}|} \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\theta_{ab} = \text{acos} \left( \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \right) \quad (\text{A.6})$$

die Winkel zwischen den jeweiligen Dipolmomentänderungsvektoren. Wegen der Orthonormalität der drei Vektoren vereinfachen sich Gleichungen 2.25-2.27 zu

$$90^\circ = \text{acos}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \quad (\text{A.7})$$

$$90^\circ = \text{acos}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \quad (\text{A.8})$$

$$90^\circ = \text{acos}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \quad (\text{A.9})$$

beziehungsweise in Komponentenschreibweise:

$$\cos(90^\circ) = (a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_3 \cdot c_3) \quad (\text{A.10})$$

$$\cos(90^\circ) = (b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3) \quad (\text{A.11})$$

$$\cos(90^\circ) = (a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3) \quad (\text{A.12})$$

Da das Fenster so gedreht wurde, dass der b-Typ-Vektor bei  $0^\circ$  liegt ist  $b_1 = 0$  in Gleichungen 2.28 - 2.30. Mit  $\cos(90^\circ) = 0$  ergeben sich die Gleichungen:

$$a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$b_2 \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.14})$$

$$a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3 = 0 \quad (\text{A.15})$$

Außerdem gilt weiterhin:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad (\text{A.16})$$

$$b_2^2 + b_3^2 = 1 \quad (\text{A.17})$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (\text{A.18})$$

Für die Iteration werden  $a_1$  und  $a_2$  vorgegeben, sodass sich für  $a_3$  ergibt:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad (\text{A.19})$$

$$a_3 = \sqrt{1 - a_1^2 - a_2^2}. \quad (\text{A.20})$$

Alle übrigen Variablen können aus diesen beiden Werten berechnet werden. Die Gleichungen hierfür ergeben sich aus der Lösung des aus A.13 - A.18 gebildeten linearen Gleichungssystems.

Aus Gleichung 2.38 ergibt sich

$$b_2^2 + b_3^2 = 1 \quad (\text{A.21})$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2}. \quad (\text{A.22})$$



Mit Hilfe der Gleichungen A.15 und A.21 kann die Variable  $b_3$  bestimmt werden:

$$a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3 = 0 \quad (\text{A.23})$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2} \quad (\text{A.24})$$

$$a_2 \cdot \left(\sqrt{1 - b_3^2}\right) + a_3 \cdot b_3 = 0 \quad (\text{A.25})$$

$$a_2 \cdot \left(\sqrt{1 - b_3^2}\right) = -a_3 \cdot b_3 \quad | ()^2 \quad (\text{A.26})$$

$$a_2^2 \cdot (1 - b_3^2) = a_3^2 \cdot b_3^2 \quad (\text{A.27})$$

$$a_2^2 - b_3^2 \cdot a_2^2 = a_3^2 \cdot b_3^2 \quad (\text{A.28})$$

$$a_2^2 = b_3^2 \cdot a_2^2 + b_3^2 \cdot a_3^2 \quad (\text{A.29})$$

$$a_2^2 = b_3^2 (a_2^2 + a_3^2) \quad (\text{A.30})$$

$$b_3^2 = \frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)} \quad (\text{A.31})$$

$$b_3 = \sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad \text{beziehungsweise} \quad (\text{A.32})$$

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (\text{A.33})$$

Mittels Einsetzten in obere Gleichungen wurde ermittelt, dass

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (\text{A.34})$$

die zum Ziel führende Gleichung ist. Nun wird die Variable  $c_2$  aus den Gleichungen A.14,

A.34 und A.21 bestimmt.

$$b_2 \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.35})$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2} \quad (\text{A.36})$$

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (\text{A.37})$$

$$\sqrt{1 - b_3^2} \cdot c_2 + b_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.38})$$

$$\sqrt{1 - \left(-\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}}\right)^2} \cdot c_2 + \left(-\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}}\right) \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.39})$$

$$\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}\right)} \cdot c_2 - \sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.40})$$

$$\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}\right)} \cdot c_2 = \sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \cdot c_3 \quad |()^2 \quad (\text{A.41})$$

$$\left(1 - \left(\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}\right)\right) \cdot c_2^2 = \left(\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}\right) \cdot c_3^2 \quad (\text{A.42})$$

$$c_2^2 - \frac{c_2^2 \cdot a_2^2}{a_2^2 + a_3^2} = \frac{c_3^2 \cdot a_2^2}{a_2^2 + a_3^2} \quad (\text{A.43})$$

$$\frac{c_2^2 (a_2^2 + a_3^2)}{a_2^2 + a_3^2} - \frac{c_2^2 \cdot a_2^2}{a_2^2 + a_3^2} = \frac{c_3^2 \cdot a_2^2}{a_2^2 + a_3^2} \quad | \cdot (a_2^2 + a_3^2) \quad (\text{A.44})$$

$$c_2^2 (a_2^2 + a_3^2) - c_2^2 \cdot a_2^2 = c_3^2 \cdot a_2^2 \quad (\text{A.45})$$

$$c_2^2 \cdot a_2^2 + c_2^2 \cdot a_3^2 - c_2^2 \cdot a_2^2 = c_3^2 \cdot a_2^2 \quad (\text{A.46})$$

$$c_2^2 \cdot a_3^2 = c_3^2 \cdot a_2^2 \quad |\sqrt{\quad} \quad (\text{A.47})$$

$$c_2 \cdot a_3 = c_3 \cdot a_2 \quad (\text{A.48})$$

$$c_2 = \frac{c_3 \cdot a_2}{a_3} \quad (\text{A.49})$$

Eingesetzt in Gleichung A.18 kann eine Beziehung zwischen  $c_1$  und  $c_3$  hergestellt werden:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (\text{A.50})$$

$$c_2 = \frac{c_3 \cdot a_2}{a_3} \quad (\text{A.51})$$

$$c_1^2 + \left(\frac{c_3 \cdot a_2}{a_3}\right)^2 + c_3^2 = 1 \quad (\text{A.52})$$

$$c_1^2 + \frac{c_3^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} + c_3^2 = 1 \quad (\text{A.53})$$

$$c_1^2 = 1 - \frac{c_3^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} - c_3^2 \quad (\text{A.54})$$

$$c_1^2 = 1 - c_3^2 \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) \quad (\text{A.55})$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2} \quad (\text{A.56})$$

Als letzten Schritt kann die Variable  $c_3$  über die Beziehung in Gleichung A.13 berechnet werden:

$$a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.57})$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2} \quad (\text{A.58})$$

$$c_2 = \frac{c_3 \cdot a_2}{a_3} \quad (\text{A.59})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) + a_2 \cdot \left(\frac{c_3 \cdot a_2}{a_3}\right) + a_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.60})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) + \frac{c_3 \cdot a_2^2}{a_3} + a_3 \cdot c_3 = 0 \quad (\text{A.61})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) + \frac{c_3 \cdot a_2^2}{a_3} + \frac{a_3^2 \cdot c_3}{a_3} = 0 \quad (\text{A.62})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) + \frac{c_3 \cdot a_2^2 + c_3 \cdot a_3^2}{a_3} = 0 \quad (\text{A.63})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) + \frac{c_3 (a_2^2 + a_3^2)}{a_3} = 0 \quad (\text{A.64})$$

$$a_1 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2}\right) = -\frac{c_3 (a_2^2 + a_3^2)}{a_3} \quad | \cdot ()^2 \quad (\text{A.65})$$

$$a_1^2 \cdot \left(1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2\right) = \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.66})$$

$$a_1^2 \cdot \left(1 - \frac{c_3^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} - c_3^2\right) = \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.67})$$

$$a_1^2 - \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} - c_3^2 \cdot a_1^2 = \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.68})$$

$$a_1^2 - \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} - \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_3^2}{a_3^2} = \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.69})$$

$$a_1^2 = \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_2^2}{a_3^2} + \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_3^2}{a_3^2} + \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.70})$$

$$a_1^2 = \frac{c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_2^2 + c_3^2 \cdot a_1^2 \cdot a_3^2}{a_3^2} + \frac{c_3^2 (a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.71})$$

$$a_1^2 = c_3^2 \left(\frac{a_1^2 \cdot a_2^2 + a_1^2 \cdot a_3^2}{a_3^2} + \frac{(a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2}\right) \quad (\text{A.72})$$

$$\frac{a_1^2}{c_3^2} = \frac{a_1^2 \cdot a_2^2 + a_1^2 \cdot a_3^2}{a_3^2} + \frac{(a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.73})$$

$$\frac{a_1^2}{c_3^2} = \frac{a_1^2 (a_2^2 + a_3^2)}{a_3^2} + \frac{(a_2^2 + a_3^2)^2}{a_3^2} \quad (\text{A.74})$$

$$\frac{c_3^2}{a_1^2} = \frac{1}{\frac{a_1^2(a_2^2+a_3^2)}{a_3^2} + \frac{(a_2^2+a_3^2)^2}{a_3^2}} \quad (\text{A.75})$$

$$c_3^2 = \frac{a_1^2}{\frac{a_1^2(a_2^2+a_3^2)}{a_3^2} + \frac{(a_2^2+a_3^2)^2}{a_3^2}} \quad |\sqrt{\quad} \quad (\text{A.76})$$

$$c_3 = \sqrt{\frac{a_1^2}{\frac{a_1^2(a_2^2+a_3^2)}{a_3^2} + \frac{(a_2^2+a_3^2)^2}{a_3^2}}} \quad \text{beziehungsweise} \quad (\text{A.77})$$

$$c_3 = -\sqrt{\frac{a_1^2}{\frac{a_1^2(a_2^2+a_3^2)}{a_3^2} + \frac{(a_2^2+a_3^2)^2}{a_3^2}}} \quad (\text{A.78})$$

Zusammengefasst können alle Variablen in Beziehung zu  $a_1$  und  $a_2$  ausgedrückt werden:

$$a_3 = \sqrt{1 - a_1^2 - a_2^2} \quad (\text{A.79})$$

$$b_2 = \sqrt{1 - b_3^2} \quad (\text{A.80})$$

$$b_3 = -\sqrt{\frac{a_2^2}{(a_2^2 + a_3^2)}} \quad (\text{A.81})$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{a_2^2}{a_3^2} + 1\right) c_3^2} \quad (\text{A.82})$$

$$c_2 = \frac{a_2 \cdot c_3}{a_3} \quad (\text{A.83})$$

$$c_3 = -\sqrt{\frac{a_1^2}{\left[\frac{(a_2^2+a_3^2)^2}{a_3^2}\right] + a_1^2 \cdot \frac{(a_2^2+a_3^2)}{a_3^2}}} \quad (\text{A.84})$$

Aus den so erhaltenen Dipolmomentänderung-Vektoren werden die Projektionen auf die x-y-Ebene mit Hilfe der Projektionsmatrix  $\mathbf{p}$  berechnet:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.85})$$

$$p_a = \mathbf{p} \cdot a \quad (\text{A.86})$$

$$p_b = \mathbf{p} \cdot b \quad (\text{A.87})$$

$$p_c = \mathbf{p} \cdot c \quad (\text{A.88})$$

Zwischen den drei Projektionen werden nun wieder die Winkel berechnet und mit den gemessenen Winkeln verglichen.  $a_1$  und  $a_2$  werden nun so lange variiert, bis eine Kombination gefunden wurde, die zu Winkeln der Projektionen führen, welche mit den gemessenen übereinstimmen. Auf diese Weise können die Winkel  $\Delta\theta_{bc}$ ,  $\Delta\theta_{ac}$  und  $\Delta\theta_{ab}$  auf der Projektionsebene x-y iterativ bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichungen 5.1 bzw. 2.49-2.51 können nun die Winkel zwischen den Vektoren und ihren Projektionen berechnet werden. Hieraus können die Winkel,  $\alpha$  zwischen dem a-Typ- Dipolmomentänderungsvektor und

dem  $\vec{E}$ -Feld,  $\beta$  zwischen dem b-Typ-Dipolmomentänderungsvektor und dem  $\vec{E}$ -Feld und  $\gamma$  zwischen dem c-Typ-Dipolmomentänderungsvektor und dem  $\vec{E}$ -Feld des Lichts, zum  $\vec{E}$ -Feld des Lichts berechnet werden. Die Koordinaten der Gesamtdipolmomentänderung  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$ , werden auf die Koordinaten der Moleküle in der Elementarzelle übertragen und mithilfe der durch das Vektormodels berechneten Winkel kann der  $\vec{E}$ -Feld-Vektor bestimmt werden. Nun wird die Elementarzelle mit den Dipolmomentänderungen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  und der berechnete  $\vec{E}$ -Feld-Vektor solange gedreht, bis die Dipolmomentänderungen denen in der Darstellung des Bandenverlaufs in Polarkoordinaten Abb. 2.20 entspricht.

## B. Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	Winkel
A	Absorption, difference absorbance
$a_1, a_2, a_3$	Vektorkomponenten des Vektors $a$
a. u.	Einheit (englisch: <i>arbitrary units</i> )
$b_1, b_2, b_3$	Vektorkomponenten des Vektors $b$
B3LYP	ein DFT Functional <sup>132</sup>
$B(\tilde{\nu}_0)$	Einkanalspektrum
$c_1, c_2, c_3$	Vektorkomponenten des Vektors $c$
°C	Grad Celsius, K - 273.15
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C_{2h}$	Punktgruppe
$C_{2v}$	Punktgruppe
CC2	Coupled-Cluster-Verfahren
CDCl <sub>3</sub>	deuteriertes Chloroform
$C_n$	Spiegelebene
cm	Zentimeter, $10^{-2}$ m
cSB	<i>cis</i> -Stilben
$\delta$	Gangunterschied
$D_{2h}$	Punktgruppe
$D_e$	Dissoziationsenergie
DFT	Dichtefunktionaltheorie, englisch: <i>density functional theory</i>
DNA	Desoxyribonukleinsäure, englisch: <i>deoxyribonucleic acid</i>
DPB	1,4-diphenyl-1,3-butadiene
DPH	1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene
DTGS	pyroelektrischer Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat
$e$	Elementarladung, $1.602176565(35) \cdot 10^{-19}$ C
$E$	Energie
$E$	Identität (Gruppentheorie)
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$F$	Faktorgruppe
FTIR	Fourier Transformations Infrarot , englisch: <i>Fourier transform infrared</i>
G	Guanin, Guanosin, 2',3',5'-O-tris (tert-butyldimethylsilyl) Guanosin
GCMS	Gas Chromatografie - Massen Spektroskopie
GGA	Gradientennäherung (engl. <i>generalized gradient approximation</i> )
GMP	Guanosin Monophosphat
GTO	Gaussian type orbitals
h	Stunde
$h$	Plancksches Wirkungsquantum, $h=6.626\ 069\ 57(29) \cdot 10^{-34}$ Js
$\hbar$	$h/2\pi$

H	Wasserstoff
$H$	Ordnung der Raumgruppe
$\hat{H}$	Hamilton-Operator
HF	Hartree Fock
$i$	Identität (Gruppentheorie)
$I$	Emissions- oder Absorptionintensität
IR	Infrarot
J	Joule, $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$
$k_r$	Kraftkonstante
kJ	Kilojoule, $10^3 \text{ J}$
KBr	Kaliumbromid
KRS-5	Polarisator mit Trägersubstanz Thalliumbromidiodid $\text{Tl}(\text{Br},\text{I})$
$\lambda$	Wellenlänge
LCAO	lineare Kombination von Atomorbitalen (englisch: <i>linear combination of atomic orbitals</i> )
$\mu$	Dipolmoment
$\mu_0$	Dipolmoment an der Gleichgewichtsgeometrie
$\mu_r$	reduzierte Masse
m	Meter
$\vec{M}_i$	Übergangsdipolmomentvektor
$\vec{M}$	magnetisches Feld
MCT	Detektor aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid (englisch: <i>Mercury-Cadmium-Tellurid</i> )
mbar	Millibar, $10^{-3} \text{ bar}$
MHz	Megahertz, $10^6/\text{s}$
mm	Millimeter, $10^{-3} \text{ m}$
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
$\nabla$	Nabla-Operator
$\nu$	Frequenz
N	Anzahl
$N_A$	Avogadro constant, $6.02214129(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
NaCl	Natriumchlorid
$\omega$	Kreisfrequenz
$\psi$	Wellenfunktion
<b>P</b>	Projektionsmatrix
<b>PIROS</b>	<b>P</b> olarised <b>IR</b> -Spectroscopy on <b>O</b> riented <b>S</b> ubstrates
$Q_i$	Normalkoordinate $i$
$R, r$	Abstand
$\sigma$	Spiegelebene
s	Sekunde
$S$	Signal
$S_n$	Rotations-Inversionsachse
STO	Slater type orbitals
$\theta$	Phasenverschiebung
t	Zeit
$t$	Translationsgruppe
tSB	<i>trans</i> -Stilbenen

<i>T</i>	Transmission
TTAGGG	Sequenz in Telomeren
TZVP	Basissatz: triple-zeta split valence
UV	Ultraviolet
<i>V</i>	Volumen
Vis	sichtbares Licht
W	Watt, $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$
WC	Watson-Crick
Z	Schwingungsfreiheitsgrad



## C. Danke

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Schmitt für die Betreuung dieser Arbeit, all die konstruktiven Diskussionen und sehr gute Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Korreferats. Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Karl Kleinermanns für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur Promotion.

Großer Dank gebührt meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen: Lars Biemann, der mich mit der Infrarotspektroskopie vertraut gemacht hat, Thomas Häber, Dieter Marx, Brigitte Müller, Olivia Oeltermann, Dominika Radziejewski, Thorsten Wilke, Daniel Ogermann, Christian Brand, Markus Böning, Felix Gmerek für den Kaffee, Anne Gräßle für den Kuchen, Josy, Martin und Ida Wilke für die persönlichen Momente, sowie insbesondere Gernot Engler, ohne den sich die Mimik nie gedreht hätte, für seinen Einsatz, Benjamin Stuhlmann für die Lösung aller Tex-Problematiken, Alexander Wohler für seine Geduld, meine Probleme zu seinen Problemen zu machen, Klaus Kelbert - der durch seinen magischen Hände und guten Worte, alles wieder zum Laufen gebracht hat, Katharina Hunger, die mich in den Arbeitskreis gelockt hat und mich mit Laura Buschhaus immer wieder unterstützt hat, den Mitarbeitern der Mechanischen Werkstätten für die tatkräftige Unterstützung und last but not least Andrea Lotzwick, die mich mit gutem Rat und lieben Worten immer wieder aufgebaut hat. Danke für die prägende Zeit, die einfach unvergesslich bleibt.

Benjamin Stuhlmann, Laura Buschhaus und Alexander Wohler danke ich zudem für das Korrekturlesen und die konstruktive Kritik.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden außerhalb der HHU bedanken, dass ihr mich trotz aller Umstände nicht vergessen habt.

Ganz besonders danke ich meiner Familie, dafür dass sie immer hinter mir standen, mich unterstützt und an mich geglaubt haben! Meinen beiden Söhnen Julius und Vincent und meinem Mann Alexander danke ich für ihre Geduld und ihre Liebe. Ihr habt mir Kraft gegeben!

# Literaturverzeichnis

- [1] Thomas J. Durnick and Samuel C. Wait Jr. Vibrational spectra and assignments for phenazine. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 42(2):211–226, 1972.
- [2] Juliusz G. Radziszewski and Josef Michl. Symmetry assignment of vibrations in anthracene, phenazine, and acridine from infrared dichroism in stretched polyethylene. *The Journal of chemical physics*, 82(8):3527–3533, 1985.
- [3] M Belhakem and B Jordanov. Polarized FT-IR spectra of trans-stilbene, tolane, pyrene and phenazine oriented in a nematic solvent. *Journal of molecular structure*, 245(1):29–40, 1991.
- [4] N. Neto, F. Ambrosino, and S. Califano. Vibrational assignment of phenazine and phenazine-d8: Crystal spectra in polarized light and force constants calculations. *Spectrochimica Acta*, 20(10):1503–1516, 1964.
- [5] Rolf Linder, Michael Nispel, Thomas Häber, and Karl Kleinermanns. Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids. *Chemical physics letters*, 409(4):260–264, 2005.
- [6] Julie A Evans and Elizabeth J Johnson. The role of phytonutrients in skin health. *Nutrients*, 2(8):903–928, 2010.
- [7] Johannes Von Lintig. Colors with functions: elucidating the biochemical and molecular basis of carotenoid metabolism. *Annual review of nutrition*, 30:35–56, 2010.
- [8] Satyanand Tyagi, Gunjan Singh, Anamika Sharma, and Gulshan Aggarwal. Phytochemicals as candidate therapeutics: An overview. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review & Research*, 3(1), 2010.
- [9] Dan Qiu, Zhi-Rong Chen, and Hao-Ran Li. Density functional theory study on thermal isomerization of beta-carotene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 865(1):44–48, 2008.
- [10] Hartwig Schulz and Malgorzata Baranska. Identification and quantification of valuable plant substances by ir and raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1):13–25, 2007.
- [11] RW Schoenlein, LA Peteanu, RA Mathies, and CV Shank. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin. *Science*, 254(5030):412–415, 1991.
- [12] Y. Shichida and H. Imai. Visual pigment: G-protein-coupled receptor for light signals. *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*, 54(12):1299–1315, 1998.

- 
- [13] Hui-Woog Choe, Jung Hee Park, Yong Ju Kim, and Oliver P Ernst. Transmembrane signaling by gpcrs: insight from rhodopsin and opsin structures. *Neuropharmacology*, 60(1):52–57, 2011.
- [14] L Stryer, JM Berg, and JL Tymoczko. Stryer biochemie. *Spektrum Akademischer Verlag, Ed*, 6:978–3827418005, 2007.
- [15] Lars Biemann, Michaela Braun, and Karl Kleinermanns. Gas phase infrared spectra and corresponding DFT calculations of alpha, omega-diphenylpolyenes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 259(1):11–15, 2010.
- [16] P. R. L. Markwick and N. L. Doltsinis. Ultrafast repair of irradiated DNA: Nonadiabatic ab initio simulations of the guanine-cytosine photocycle. *J. Chem. Phys.*, 126(17), 2007.
- [17] A. L. Sobolewski, W. Domcke, and C. Hattig. Tautomeric selectivity of the excited-state lifetime of guanine/cytosine base pairs: The role of electron-driven proton-transfer processes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102(50):17903–17906, 2005.
- [18] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Ab initio studies on the photophysics of the guanine-cytosine base pair. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(10):2763–2771, 2004.
- [19] P. Balagurumoorthy and S. K. Brahmachari. Structure and stability of human telomeric sequence. *J. Biol. Chem.*, 269(34):21858–21869, 1994.
- [20] T. M. Bryan and P. Baumann. G-quadruplexes: From guanine gels to chemotherapeutics. *Mol. Biotechnol.*, 49(2):198–208, 2011.
- [21] E. H. Blackburn. Structure and function of telomeres. *Nature*, 350(6319):569–573, 1991.
- [22] E. Henderson, C. C. Hardin, S. K. Walk, I. Tinoco, and E. H. Blackburn. Telomeric DNA oligonucleotides form novel intramolecular structures containing guanine-guanine base-pairs. *Cell*, 51(6):899–908, 1987.
- [23] R. J. Wellinger and D. Sen. The DNA structures at the ends of eukaryotic chromosomes. *Eur. J. Cancer*, 33(5):735–749, 1997.
- [24] W. Demtröder. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, Wien, 1st edition, 2003.
- [25] P.W. Atkins and R.S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 1997.
- [26] P.W. Atkins and J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [27] Josef Michl and Erik Waaben Thulstrup. *Spectroscopy with polarized light: solute alignment by photoselection, in liquid crystals, polymers, and membranes*. VCH, 1986.
- [28] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley & Sons, West Sussex, 1st edition, 1998.

- [29] H. Gremlich and H. Günzler. IR-Spektroskopie, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2003.
- [30] B. Ivanova and T. Kolev. *Linearly Polarized IR Spectroscopy: Theory and Applications for Structural Analysis*. CRC Press/Taylor & Francis Group, 2012.
- [31] P. M. A. Sherwood. *Vibrational spectroscopy of solids*. CUP Archive, 1972.
- [32] A. M. Glazer. Mixed Crystals of Phenazine and N-oxyphenazine: Refinement of Crystal Structures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 266:593–622, 1970.
- [33] V.C. Farmer. *The Infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, 1974.
- [34] Michaela Braun, Gernot Engler, Katharina Hunger, Karl Kleinermanns, and Michael Schmitt. Polarisation Infrared Spectroscopy on Oriented Substrates (PIROS) - A case study on Phenazine. 2014.
- [35] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.*, 162(3):165–169, 1989.
- [36] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 100(8):5829–5835, 1994.
- [37] Vladimir Lukes, Adelia Aquino, and Hans Lischka. Theoretical study of vibrational and optical spectra of methylene-bridged oligofluorenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(45):10232–10238, 2005.
- [38] Katharina Hunger. MathCad-Iterationsprogramm zum Bestimmen von Vektoren aus deren Projektion. 2013.
- [39] Thermo Electron Corporation. Omnic series user guide version. 7.1, 2004.
- [40] Lars Biemann. FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Aggregation von Nucleobasen in Lösung und zur rovibratorischen Spektrenstruktur organischer Moleküle in der Gasphase. *Inaugural-Dissertation*, 2011.
- [41] K. Hunger, L. Buschhaus, L. Biemann, M. Braun, S. Kovalenko, R. Improta, and K. Kleinermanns. Uv light induced hydrogen transfer in guanosine-guanosine aggregates. *Chem. Eur. J.*, 19(17):5425–5431, 2013.
- [42] W. Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1st edition, 2001.
- [43] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 389(20):457–484, 1927.
- [44] Friedrich Engelke. Aufbau der Moleküle, BG Teubner, Stuttgart, 264 Seiten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 90(1), 1985.
- [45] J. Harris. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, 31(4):1770–1779, 1985. PRB.

- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136(3B):B864, 1964.
- [47] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [48] Chr Møller and Milton S Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7):618, 1934.
- [49] J. C. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons, 2 edition, 2004.
- [50] Ove Christiansen, Henrik Koch, and Poul Jørgensen. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chemical Physics Letters*, 243(5-6):409–418, 1995.
- [51] Roland W Kunz. *Molecular modelling für Anwender: Anwendung von Kraftfeld- und MO-Methoden in der organischen Chemie*. Springer DE, 1997.
- [52] Christof Hättig and Florian Weigend. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 113(13):5154–5161, 2000.
- [53] Christof Hättig and Andreas Köhn. Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *The Journal of chemical physics*, 117(15):6939–6951, 2002.
- [54] Peter Deglmann, Filipp Furche, and Reinhart Ahlrichs. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. *Chemical physics letters*, 362(5):511–518, 2002.
- [55] TURBOMOLE V6.3 2012. a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007;. available from <http://www.turbomole.com/>.
- [56] K. Wozniak, B. Kariuki, and W. Jones. Structure of phenazine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 47(5):1113–1114, 1991.
- [57] Frank H. Allen. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3):380–388, 2002.
- [58] Norman C Craig and Robert L Sams. An investigation of the rotamers of butadiene by high-resolution infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(49):12637–12646, 2008.
- [59] G. Forrest Woods and Louis H. Schwartzman. 1, 3, 5-hexatriene. *Journal of the American Chemical Society*, 70(10):3394–3396, 1948.
- [60] Jesse C.H. Hwa, Peter L. De Benneville, and Homer J. Sims. A new preparation of 1, 3, 5-hexatriene and the separation of its geometrical isomers. *Journal of the American Chemical Society*, 82(10):2537–2540, 1960.

- [61] Frans W. Langkilde, Robert Wilbrandt, Ole Faurskov Nielsen, Daniel Hojgaard Christensen, and Flemming M. Nicolaisen. Vibrational spectra of 1, 3, 5-hexatriene and methylated derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 43(10):1209–1230, 1987.
- [62] Yu N. Panchenko and G.R. De Maré. Vibrational analysis of buta-1, 3-diene and its deuterio and  $^{13}\text{C}$  derivatives and some of their rotational isomers. *Journal of structural chemistry*, 49(2):235–244, 2008.
- [63] Vincenzo Schettino, Francesco Luigi Gervasio, Gianni Cardini, and Pier Remigio Salvi. Density functional calculation of structure and vibrational spectra of polyenes. *Journal of Chemical Physics*, 110(6), 1999.
- [64] Yurii N. Panchenko, George R. De Maré, Ricardo Aroca, and Charles W. Bock. All-trans-and t, t, t, c, t, t, t-deca-1, 3, 5, 7, 9-pentaenes: Ab initio structures, vibrational analyses, and some regularities in the series of related molecules. *Structural chemistry*, 11(2-3):121–140, 2000.
- [65] Frans W. Langkilde, Bjarne Amstrup, Robert Wilbrandt, and Albert M. Brouwer. Vibrational spectra of 1, 3, 5-hexatriene and methylated derivatives ii. The coupling pattern for lateral methylation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 45(9):883–903, 1989.
- [66] Praveen D. Chowdary, Todd J. Martinez, and Martin Gruebele. The vibrationally adiabatic torsional potential energy surface of trans - stilbene. *Chemical physics letters*, 440(1):7–11, 2007.
- [67] J. Catalán. On the non-planarity of trans-stilbene. *Chemical physics letters*, 421(1):134–137, 2006.
- [68] ML Freile, S Risso, A Curaqueo, MA Zamora, and RD Enriz. Ab initio conformational study of vinylogues. 2-butene, stilbene and their conjugated polyenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 731(1):107–114, 2005.
- [69] J.F. Arenas, I.L. Tocon, J.C. Otero, and J.I. Marcos. Vibrational spectra of cis-stilbene. *Journal of molecular structure*, 349:29–32, 1995.
- [70] M. Traetteberg, E.B. Frantsen, F.C. Mijlhoff, and A. Hoekstra. A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-stilbene. *Journal of Molecular Structure*, 26(1):57–68, 1975.
- [71] M. Traetteberg and E.B. Frantsen. A gas electron diffraction study of the molecular structure of cis-stilbene. *Journal of Molecular Structure*, 26(1):69–76, 1975.
- [72] M Jocelyn Cox and F Fleming Crim. Vibrational energy flow rates for cis-and trans-stilbene isomers in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(51):11673–11678, 2005.
- [73] Hiromi Okamoto. Picosecond infrared spectroscopy of electronically excited trans-stilbene in solution in the fingerprint region. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(30):5852–5857, 1999.

- [74] Z. Meić, T. Suste, G. Baranović, V. Smrecki, S. Holly, and G. Keresztury. Infrared and raman spectra of cis-stilbene and its deuterated isotopomers. *Journal of molecular structure*, 348:229–232, 1995.
- [75] Goran Baranović, Zlatko Meic, Hans Guesten, Janos Mink, and Gabor Keresztury. Intramolecular vibrational coupling in the ground electronic state (S<sub>0</sub>) of trans-stilbene. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(7):2833–2843, 1990.
- [76] Z. Meić and H. Güsten. Vibrational studies of trans-stilbenes i. infrared and raman spectra of trans-stilbene and deuterated trans-stilbenes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 34(1):101–111, 1978.
- [77] Cesare Pecile and Bruno Lunelli. Infrared spectra of trans-1, 2-diphenylethylene and trans-1, 2-diphenylethylene-d 12. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(2):243–250, 1969.
- [78] M. Dehestani and R. Islampour. Effects of distortion-rotation of potential energy surfaces on absorption and resonance raman cross sections of trans-stilbene molecule. *International journal of quantum chemistry*, 103(2):119–126, 2005.
- [79] Goran Baranović. Resonance raman spectra of deuterated cis-stilbene. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(4):293–299, 2001.
- [80] A. Bree and R. Zwarich. Vibrational spectra of cis-stilbene and 1, 1-diphenylethene. *Journal of Molecular Structure*, 75(2):213–224, 1981.
- [81] Kyosuke Tsumura, Kazuhiko Furuya, Akira Sakamoto, and Mitsuo Tasumi. Vibrational analysis of trans-stilbene in the excited singlet state by time-dependent density functional theory: calculations of the raman, infrared, and fluorescence excitation spectra. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(11):1584–1591, 2008.
- [82] Zlatko Meić, Tomica Hrenar, and Roland Mitrić. *Dependence of calculated vibrational dynamics in trans-stilbene on the choice of  $\hat{A}$  DFT functionals*. 2002.
- [83] Hiroyuki Watanabe, Yuichi Okamoto, Kazuhiko Furuya, Akira Sakamoto, and Mitsuo Tasumi. Vibrational analysis of trans-stilbene in the ground and excited singlet electronic states revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(14):3318–3324, 2002.
- [84] Goran Baranović, Zlatko Meić, and Andreas H Maulitz. Vibrational analysis of stilbene and its isotopomers on the ground state potential energy surface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(8):1017–1039, 1998.
- [85] Fabrizia Negri and Giorgio Orlandi. Infrared and raman spectra of binuclear aromatic molecules: a density functional theory study. *Journal of Raman spectroscopy*, 29(6):501–509, 1998.
- [86] Cheol Ho Choi and Miklos Kertesz. Conformational information from vibrational spectra of styrene, trans-stilbene, and cis-stilbene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(20):3823–3831, 1997.

- [87] K. Palmö. Normal coordinate analysis of trans-stilbene and tolane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 44(4):341–353, 1988.
- [88] W. Fuss, C. Kosmidis, WE. Schmid, and SA. Trushin. The lifetime of the perpendicular minimum of cis - stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization. *Chemical physics letters*, 385(5):423–430, 2004.
- [89] Hiro-o Hamaguchi and Koichi Iwata. Exchange model of vibrational dephasing in  $S_1$  trans-stilbene in solution and its possible correlation with the isomerization reaction. *Chemical physics letters*, 208(5):465–470, 1993.
- [90] RB Gerber, GM Chaban, SK Gregurick, and B Brauer. Vibrational spectroscopy and the development of new force fields for biological molecules. *Biopolymers*, 68(3):370–382, 2003.
- [91] RB Gerber, B Brauer, SK Gregurick, and GM Chaban. Calculation of anharmonic vibrational spectroscopy of small biological molecules. *PhysChemComm*, 5(21):142–150, 2002.
- [92] Christian Plützer, Isabel Hünig, Karl Kleinermanns, Eyal Nir, and Mattanjah S. de Vries. Pairing of isolated nucleobases: double resonance laser spectroscopy of adenine-thymine. *ChemPhysChem*, 4(8):838–842, 2003.
- [93] Rolf Linder, Kai Seefeld, Andreas Vavra, and Karl Kleinermanns. Gas phase infrared spectra of nonaromatic amino acids. *Chemical Physics Letters*, 453(1):1–6, 2008.
- [94] Andreas Vavra, Rolf Linder, and Karl Kleinermanns. Gas phase infrared spectra of flavone and its derivatives. *Chemical Physics Letters*, 463(4):349–352, 2008.
- [95] PJ Stephens, FJ Devlin, CF Chabalowski, and Michael J Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [96] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785, 1988.
- [97] Hans Horn, Horst Weiss, Marco Haser, Michael Ehrig, and Reinhart Ahlrichs. Pre-screening of two-electron integral derivatives in SCF gradient and hessian calculations. *Journal of computational chemistry*, 12(9):1058–1064, 1991.
- [98] Juan Francisco Arenas, Isabel López Tocón, Juan Carlos Otero, and Juan Ignacio Marcos. A priori scaled quantum mechanical vibrational spectra of trans-and cis-stilbene. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(29):11392–11398, 1995.
- [99] Bjarke K.V. Hansen, Søren Møller, and Jens Spanget-Larsen. The vibrational structure of (E, E')-1, 4-diphenyl-1, 3-butadiene: Linear dichroism FT-IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(3):770–778, 2006.
- [100] K. Lunde and L. Zechmeister. A study of the infrared spectra of some stereoisomeric diphenylpolyenes. *Acta Chem. Scand*, 8(8), 1954.



- 
- [101] Yonghoon Lee, Michael Schmitt, Karl Kleineremanns, and Bongsoo Kim. Observation of ultraviolet rotational band contours of the DNA base adenine: Determination of the transition moment. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(42):11819–11823, 2006.
- [102] A. Gualberto, R. M. Patrick, and K. Walsh. Nucleic acid specificity of a vertebrate telomere-binding protein: evidence for G-G base pair recognition at the core-binding site. *Genes & Development*, 6(5):815–824, 1992.
- [103] J. L. Battiste, H. Y. Mao, N. S. Rao, R. Y. Tan, D. R. Muhandiram, L. E. Kay, A. D. Frankel, and J. R. Williamson. alpha helix-RNA major groove recognition in an HIV-1 rev peptide RRE RNA complex. *Science*, 273(5281):1547–1551, 1996.
- [104] P.-O. Löwdin. Proton tunneling in DNA and its biological implications. *Rev. Mod. Phys.*, 35(3):724–732, 1963.
- [105] P. O. Löwdin. Isotope effect in tunneling and its influence on mutation rates. *Mutation Res.*, 2(3):218–, 1965.
- [106] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids. *Chem. Rev.*, 104(4):1977–2019, 2004.
- [107] A. Abo-Riziq, L. Grace, E. Nir, M. Kabelac, P. Hobza, and M. S. de Vries. Photochemical selectivity in guanine-cytosine base-pair structures. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 102(1):20–23, 2005.
- [108] T. Giorgi, F. Grepioni, I. Manet, P. Mariani, S. Masiero, E. Mezzina, S. Pieraccini, L. Saturni, G. P. Spada, and G. Gottarelli. Gel-like lyomesophases formed in organic solvents by self-assembled guanine ribbons. *Chem.-Eur. J.*, 8(9):2143–2152, 2002.
- [109] R. Zain and J. S. Sun. Do natural DNA triple-helical structures occur and function in vivo? *Cell. Mol. Life Sci.*, 60(5):862–870, 2003.
- [110] F. A. Buske, J. S. Mattick, and T. L. Bailey. Potential in vivo roles of nucleic acid triple-helices. *Rna Biology*, 8(3):427–439, 2011.
- [111] G. Gottarelli, S. Masiero, E. Mezzina, S. Pieraccini, J. P. Rabe, P. Samori, and G. P. Spada. The self-assembly of lipophilic guanosine derivatives in solution and on solid surfaces. *Chem. Eur. J.*, 6(17):3242–3248, 2000.
- [112] L. Biemann, T. Häber, D. Maydt, K. Schaper, and K. Kleineremanns. Fourier transform infrared spectroscopy of 2'-deoxycytidine aggregates in CDCl<sub>3</sub> solutions. *J. Chem. Phys.*, 134(11), 2011.
- [113] V. Karunakaran, K. Kleineremanns, R. Improta, and S. A. Kovalenko. Photoinduced dynamics of guanosine monophosphate in water from broad-band transient absorption spectroscopy and quantum-chemical calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(16):5839–5850, 2009.
- [114] L. Biemann, S. A. Kovalenko, K. Kleineremanns, R. Mahrwald, M. Markert, and R. Improta. Excited state proton transfer is not involved in the ultrafast deactivation of guanine-cytosine pair in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(49):19664–19667, 2011.

- [115] R. Improta and V. Barone. Interplay between neutral and charge-transfer excimers rules the excited state decay in adenine-rich polynucleotides. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50(50):12016–12019, 2011.
- [116] F. Santoro, V. Barone, and R. Improta. Excited states decay of the A-T DNA: A PCM/TD-DFT study in aqueous solution of the (9-methyl-adenine)(2)center dot(1-methyl-thymine)(2) stacked tetramer. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(42):15232–15245, 2009.
- [117] M. Dargiewicz, M. Biczysko, R. Improta, and V. Barone. Solvent effects on electron-driven proton-transfer processes: adenine-thymine base pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(25):8981–8989, 2012.
- [118] A. W. Lange and J. M. Herbert. Both intra- and interstrand charge-transfer excited states in aqueous B-DNA are present at energies comparable to, or just above, the  $^1\pi\pi^*$  excitonic bright states. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(11):3913–3922, 2009.
- [119] R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, and M. J. Frisch. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *J. Chem. Phys.*, 125(5), 2006.
- [120] R. Improta, G. Scalmani, M. J. Frisch, and V. Barone. Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach. *J. Chem. Phys.*, 127(7), 2007.
- [121] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, 105(8):2999–3093, 2005.
- [122] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8425–8433, 2004.
- [123] J. D. Gu, Y. M. Xie, and H. F. Schaefer III. Electron attachment to DNA single strands: gas phase and aqueous solution. *Nucleic Acids Res.*, 35(15):5165–5172, 2007.
- [124] K. Kobayashi and S. Tagawa. Direct observation of guanine radical cation deprotonation in duplex DNA using pulse radiolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(34):10213–10218, 2003.
- [125] E. Nir, K. Kleinermanns, and M. S. de Vries. Pairing of isolated nucleic-acid bases in the absence of the DNA backbone. *Nature*, 408(6815):949–951, 2000.
- [126] B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Kohler, M. Spormann, and S. Wessely. Direct observation of hole transfer through DNA by hopping between adenine bases and by tunnelling. *Nature*, 412(6844):318–320, 2001.
- [127] F. D. Lewis. DNA molecular photonics. *Photochem. Photobiol.*, 81(1):65–72, 2005.
- [128] C. Sheu and C. S. Foote. Reactivity toward singlet oxygen of a 7,8-dihydro-8-oxoguanosine (8-hydroxyguanosine) formed by photooxidation of a guanosine derivative. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(24):6439–6442, 1995.

- [129] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley. Self-consistent molecular-orbital methods. 25. supplementary functions for gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.*, 80(7):3265–3269, 1984.
- [130] M. Cossi and V. Barone. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 115(10):4708–4717, 2001.
- [131] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone. Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model. *J. Chem. Phys.*, 124(9):094107, 2006.
- [132] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993.