



# **Rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie an flexiblen Molekülen und Molekülkomplexen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Marcel Joel Böhm**  
aus Solingen

Düsseldorf, März 2010

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: PD. Dr. Michael Schmitt  
Koreferent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	1
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	5
2.1 Ableitung des Hamiltonian.....	7
2.1.1 Born-Oppenheimer-Separation.....	7
2.1.2 Kinetische Energie von Molekülen .....	7
2.2 Der starre Rotator .....	14
2.2.1 Der Drehimpuls .....	15
2.2.1.1 Vertauschungsrelationen.....	15
2.2.1.2 Eigenwerte von $\hat{J}^2$ .....	16
2.2.1.3 Drehimpuls im molekulären Koordinatensystem.....	18
2.2.1.4 Eigenfunktion der Drehmomentoperatoren.....	19
2.2.2 Trägheitsmomente und Kreiseltypen.....	22
2.2.3 Starrer, linearer Rotator .....	22
2.2.3.1 Wellenfunktionen des starren, linearen Rotors .....	22
2.2.3.2 Auswahlregeln für den starren, linearen Kreisel.....	23
2.2.4 Starrer, sphärischer Rotator .....	23
2.2.4.1 Wellenfunktionen des starren, sphärischen Rotors .....	23
2.2.4.2 Auswahlregeln für den starren, sphärischen Kreisel.....	23
2.2.5 Starrer, symmetrischer Rotator.....	24
2.2.5.1 Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels .....	24
2.2.5.2 Auswahlregeln für den starren, symmetrischen Kreisel.....	24
2.2.6 Asymmetrischer Rotor.....	25
2.2.6.1 Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors .....	28
2.2.6.2 Auswahlregeln asymmetrischer Kreisel.....	30
2.2.6.3 Kernspinstatistisches Gewicht .....	31
2.3 Zentrifugalverzerrung.....	34
2.3.1 Klassischer Hamiltonian des zentrifugalverzerrten Rotors .....	34
2.3.2 Störungstheoretische Behandlung der Zentrifugalverzerrung.....	36
2.3.3 Reduzierter Hamiltonian .....	38
2.3.3.1 A-Reduktion .....	40
2.3.3.2 S-Reduktion.....	42
2.4 Interne Rotation .....	45
2.4.1 Klassischer Hamiltonian für das interne Rotationsproblem .....	45
2.4.2 Isoliertes Torsionsproblem .....	47
2.4.2.1 Dreifacher interner Rotor .....	50
2.4.2.2 Zweifacher interner Rotor .....	52
2.4.3 Störungstheoretische Behandlung des Rotations-Torsions-Hamiltonian.....	52
2.4.3.1 Rotations-Torsionsproblem des dreifachen internen Rotator.....	56
2.4.4 Kernspinstatistik bei flexiblen Kreiselmolekülen .....	59

2.5	Linienintensitäten .....	60
2.5.1	Übergangswahrscheinlichkeiten .....	60
2.5.2	Linienstärcefaktor .....	63
2.5.3	Populationsfaktoren .....	64
2.5.4	Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzlinien .....	64
2.5.5	Trägheitsachsenumorientierung .....	65
2.6	Linienprofile .....	69
2.6.1	Profiltypen .....	69
2.6.2	Natürliche Lebensdauerverbreiterung .....	71
2.6.3	Dopplerverbreiterung .....	73
2.6.4	Druckverbreiterung .....	74
2.6.5	Flugzeitverbreiterung .....	75
2.6.6	Sättigungsverbreiterung .....	76
2.6.7	Laserlinienverbreiterung .....	77
2.7	Strukturdefinitionen .....	78
2.7.1	$r_o$ und $r_0$ -Struktur .....	78
2.7.2	$r_e$ -Struktur .....	78
2.7.3	$r_s$ -Struktur .....	79
2.8	Strukturmittlung .....	81
2.8.1	Lineare Kreiselmoleküle .....	84
2.8.2	Symmetrische Kreiselmoleküle .....	85
2.8.3	Planare asymmetrische Kreiselmoleküle .....	86
2.8.4	Asymmetrische, unplanare Kreiselmoleküle .....	87
2.9	Spektrenauswertung .....	91
2.9.1	Lokaler Optimierer .....	91
2.9.2	Genetische Algorithmen .....	93
<b>3</b>	<b>Aufbau des HRLIF-Experiments .....</b>	<b>97</b>
3.1	Aufbau des Laserlabors .....	99
3.1.1	Die Pumplaser .....	99
3.1.2	Der Ringfarbstofflaser .....	101
3.1.3	Die Frequenzbestimmung .....	115
3.1.4	Der Frequenzverdoppler .....	118
3.1.4.1	Die Strahlungsanpassungsoptik .....	122
3.2	Die Molekularstrahlapparatur .....	123
3.2.1	Der Molekularstrahl .....	124
3.2.2	Quellkammer .....	126
3.2.3	Pufferkammer .....	126
3.2.4	Messkammer .....	127
3.2.5	Quadrupolkammer .....	128
3.2.6	Mikrowellenapparatur .....	128
3.3	Mess- und Kontrollsysteem .....	130

3.3.1	RTAI.....	130
3.3.2	Das Projekt KHiDaq.....	132
3.3.2.1	Datenerfassung und Steuerung.....	133
3.3.2.2	Linearisierungsmethoden .....	134
3.3.2.3	FFT-Korrelation des Iodspektrums .....	139
<b>4</b>	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>143</b>
4.1	Structural Selection by Microsolvation: Conformational Locking of Tryptamine .....	144
4.1.1	Abstract.....	144
4.1.2	Introduction .....	145
4.1.3	Techniques.....	147
4.1.3.1	Experimental Procedures .....	147
4.1.4	Computational Methods .....	148
4.1.4.1	<i>Ab Initio</i> Calculations.....	148
4.1.4.2	Genetic Algorithms .....	149
4.1.5	Results .....	150
4.1.5.1	The Tryptamine Monomer .....	150
4.1.5.2	Determination of the Monomer Structure Parameters .....	160
4.1.5.3	The Tryptamine-Water Cluster .....	161
4.1.5.4	Determination of the Cluster Structure Parameters.....	165
4.1.6	Conclusions .....	165
4.2	A genetic algorithm based determination of the ground and excited ( ${}^1L_b$ ) state structure and the orientation of the transition dipole moment of benzimidazole.....	167
4.2.1	Abstract.....	167
4.2.2	Introduction .....	168
4.2.3	Experimental.....	170
4.2.4	Theoretical methods .....	170
4.2.4.1	<i>Ab initio</i> calculations .....	170
4.2.4.2	The genetic algorithms .....	172
4.2.4.3	Fitting of the spectra.....	172
4.2.4.4	Fitting of the structure .....	173
4.2.5	Results .....	176
4.2.6	Discussion.....	177
4.2.6.1	Orientation of the transition dipole moment and excited state lifetimes.....	177
4.2.6.2	Determination of the structure .....	180
4.2.7	Conclusions .....	182
4.3	Probing the Acidity of p-Substituted Phenols in the Excited State: Electronic Spectroscopy of the p-Cyanophenol-Water Cluster .....	185
4.3.1	Abstract.....	185

4.3.2	Introduction .....	185
4.3.3	Results and Discussion .....	188
4.3.3.1	Determination of the intermolecular structure .....	191
4.3.3.2	Barriers to internal rotation of the water moiety .....	193
4.3.3.3	Comparison to <i>ab initio</i> calculations.....	195
4.3.4	Conclusions .....	197
4.4	Electronic excitation in the benzonitrile dimer: The intermolecular structure in the S <sub>0</sub> and S <sub>1</sub> state determined by rotationally resolved electronic spectroscopy .....	200
4.4.1	Abstract.....	200
4.4.2	Introduction .....	201
4.4.3	Methods .....	202
4.4.3.1	Experimental .....	202
4.4.3.2	The genetic algorithms .....	203
4.4.3.3	<i>Ab initio</i> calculations.....	204
4.4.4	Results and discussion .....	204
4.4.4.1	Assignment of the spectrum.....	205
4.4.4.2	Determination of the structure, transition dipole moment orientation and comparison to the results of <i>ab initio</i> calculations .....	208
4.4.5	Conclusions .....	213
4.5	The structure of p-chlorophenol and barrier to internal -OH rotation in the S <sub>1</sub> -state .....	215
4.5.1	Abstract.....	215
4.5.2	Introduction .....	215
4.5.3	Experimental setup .....	216
4.5.4	Theoretical methods .....	217
4.5.5	The genetic algorithms .....	218
4.5.6	Results and discussion .....	218
4.5.6.1	Barrier to hydroxy group torsion.....	221
4.5.6.2	Determination of the structure .....	221
4.5.6.3	Comparison to the results of <i>ab initio</i> calculations.....	223
4.5.7	Conclusions .....	225
4.6	Determining the Intermolecular Structure in the S <sub>0</sub> and S <sub>1</sub> States of the Phenol Dimer by Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy .....	227
4.6.1	Abstract.....	227
4.6.2	Introduction .....	228
4.6.3	The Genetic Algorithms .....	231
4.6.4	Results and Discussion .....	232
4.6.4.1	Determination of the Structure.....	236
4.6.5	Conclusions .....	241

4.7	Low frequency backbone vibrations of individual conformational isomers:	
	Tryptamine .....	244
4.7.1	Abstract.....	244
4.7.2	Introduction .....	244
4.7.3	Techniques.....	246
4.7.3.1	Experimental methods.....	246
4.7.3.2	Theoretical methods .....	248
4.7.4	Results .....	248
4.7.4.1	Theoretical results .....	248
4.7.4.2	Laser induced fluorescence spectra of tryptamine .....	252
4.7.4.3	Rotationally resolved spectra of the vibronic bands .....	253
4.7.4.4	Fluorescence emission spectra .....	256
4.7.5	Discussion.....	260
4.7.5.1	A. Systematics of the vibrations on the ethylamine backbone.....	260
4.7.6	Conclusions .....	261
4.8	Conformational Relaxation Paths in Tryptamine.....	263
4.8.1	Abstract.....	263
4.8.2	Introduction .....	263
4.8.3	Techniques.....	265
4.8.3.1	Experimental Methods .....	265
4.8.3.2	Theoretical Methods.....	266
4.8.4	Results and Discussion .....	267
4.8.4.1	Theory .....	267
4.8.4.2	Experiment .....	270
4.8.4.3	Interconversion of C(2) and D .....	271
4.8.4.4	Pressure Dependence of the Relative Intensities .....	273
4.8.4.5	Temperature Dependence of the Relative Intensities.....	276
4.8.4.6	Calculation of Statistical and RRKM Interconversion Rates.....	278
4.8.5	Conclusions .....	281
4.9	High-Resolution and Dispersed Fluorescence Examination of Vibronic Bands of Tryptamine: Spectroscopic Signatures for L <sub>a</sub> /L <sub>b</sub> Mixing near a Conical Intersection.....	282
4.9.1	Abstract.....	283
4.9.2	Introduction .....	283
4.9.3	Methods .....	286
4.9.3.1	Theoretical Methods.....	286
4.9.4	Experimental Methods.....	287
4.9.4.1	Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy .....	287
4.9.4.2	Dispersed Fluorescence Spectroscopy .....	288
4.9.5	Experimental Results.....	288
4.9.5.1	Rotationally Resolved Spectra of the Vibronic Bands of Tryptamine.	289

4.9.5.2	Dispersed Fluorescence Spectra through Vibronic Bands of Tryptamine .....	293
4.9.6	Theoretical Results .....	296
4.9.6.1	Vibrational Frequencies and Herzberg-Teller Coupling.....	296
4.9.6.2	The Conical Intersection between $^1L_b$ and $^1L_a$ .....	299
4.9.7	Discussion.....	301
4.9.7.1	The Evidence for $^1L_a/ ^1L_b$ Mixing and Location of the $^1L_a$ Origin. ....	301
4.9.7.2	The Spectroscopic Consequences of the nearby Conical Intersection .	305
4.9.8	Conclusions .....	306
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	309
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	313
6.1	Anhang A: Nicht entartete Störungstheorie.....	314
6.2	Anhang B: Van Vleck Transformation.....	318
6.3	Anhang C: Diagonalisierung eines symmetrischen Tensors .....	321
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	323
<b>8</b>	<b>Publikationen</b> .....	341
<b>9</b>	<b>Danksagung</b> .....	343

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Le jeune homme au violon (Der Knabe mit einem Kreisel) .....	1
Abbildung 2-1: Le château de cartes (Das Kartenhaus) .....	5
Abbildung 2-2: Rechtsdrehendes Koordinatensystem. Die Eulerschen Winkel verbinden die raumfesten $X$ -, $Y$ - und $Z$ -Achsen mit den molekulären $x$ -, $y$ - und $z$ -Achsen.....	8
Abbildung 2-3: Bezeichnungen der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels .....	29
Abbildung 2-4: Potentialfunktion und Torsionsenergieniveaus für einen dreizähligen internen Rotor .....	51
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Rotations-Torsions-Hamiltonmatrix .....	53
Abbildung 2-6: Potentialkurve eines Stoßpaars .....	75
Abbildung 2-7: Wahrscheinlichkeit, ein System mit zwei Energieniveaus bei verschiedenen Verstimmungen im angeregten Zustand zu finden .....	77
Abbildung 2-8: $B_v$ und $r_v$ -Werte für zweiatomige Moleküle .....	78
Abbildung 2-9: Translation eines Achsensystems .....	81
Abbildung 2-10: Ablaufschema einer GA-Analyse .....	93
Abbildung 2-11: Crossoverarten bei der Paarung zweier Chromosomen .....	95
Abbildung 3-1: Chimiste dans son laboratoire (Chemiker in seinem Laborator) .....	97
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der HRLIF-Apparatur .....	98
Abbildung 3-3: Energieniveaus eines Argonionenlasers .....	99
Abbildung 3-4: Mögliche Übergänge im Argonionenlaser .....	100
Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau des Scheibenlasers .....	100
Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Farbstoffpumpe.....	102
Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau des Ringfarbstofflasers der Firma Coherent, Model 899-21 .....	102
Abbildung 3-8: Schematische Anordnung eines Lyot-Filters .....	105
Abbildung 3-9: Transmissionsspektrum eines Birefringentfilters .....	107
Abbildung 3-10: Vielstrahlinterferenz an zwei planparallelen Grenzfläche .....	108
Abbildung 3-11: Gangunterschied bei der Reflexion an einer planparallelen Platte .....	110
Abbildung 3-12: Transmissionskurven eines Fabry-Perot-Interferometers bei verschiedenen Reflexivitäten $R$ bzw. Finessen $F^*$ .....	113
Abbildung 3-13: Filterelemente des Ringlasers .....	114
Abbildung 3-14: TEM-Moden eines konfokalen Resonators mit kreisförmigen Spiegeln .....	116
Abbildung 3-15: Frequenzspektrum eines planen, eines allgemeinen sphärischen und eines quasiplanaren konfokalen Fabry-Perot-Interferometers.....	117
Abbildung 3-16: Schematischer Aufbau des Frequenzverdopplers .....	118
Abbildung 3-17: Frequenzverdoppler mit Doppel-Z-Anordnung .....	121
Abbildung 3-18: DeltaConcept™-Resonator .....	121
Abbildung 3-19: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur.....	123

Abbildung 3-20: Atomarer Modell der adiabatischen Abkühlung während der Expansion ins Vakuum und Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der Expansion .....	125
Abbildung 3-21: Abbildungsoptik.....	127
Abbildung 3-22: Adeos-Interruptpipeline für das RTAI-Linux Echtzeitsystem .....	132
Abbildung 3-23: Lineare und Kubische Splineinterpolation und Berechnung eines äquidistanten Datenfeldes.....	137
Abbildung 4-1: Une femme occupée à cacheter une lettre (Die Briefsieglerin) .....	143
Abbildung 6-1: Les bulles de savon (Seifenblasen) .....	313
Abbildung 6-2: Schematische Darstellung einer van-Vleck-Transformation .....	318
Abbildung 9-1: Fleurs dans un vase (Blumen in einer Vase).....	343
Figure 4-1. Atomic numbering and definitions of the geometry parameters of tryptamine .....	145
Figure 4-2. Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine A.....	150
Figure 4-3. Rovibronic spectra of the electronic origins of seven isotopomers of the A conformer of tryptamine.....	153
Figure 4-4. Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine B .....	155
Figure 4-5. Rovibronic spectra of the electronic origins of the fully protonated and seven deuterated isotopomers of the B conformer of tryptamine.....	156
Figure 4-6. Structure of the six tryptamine conformers identified in the rovibronic analysis of the present publication.....	159
Figure 4-7. Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine-water .....	161
Figure 4-8. Structure of the tryptamine-water complex in the electronic ground state....	164
Figure 4-9. Occupied and unoccupied CASSCF orbitals sorted by increasing energy....	171
Figure 4-10. Atomic numbering used for definition of the isotopomers.....	176
Figure 4-11. Rotationally resolved spectrum of the electronic origin $\nu_0$ of 1H2H-benzimidazole .....	177
Figure 4-12. Rotationally resolved electronic spectrum of the origin $\nu_0$ of 1D2D-benzimidazole .....	177
Figure 4-13. Angle $\theta$ between TDM and inertial a-axis for 1H2H-benzimidazole and 1D2H-benzimidazole .....	178
Figure 4-14. Rotationally resolved electronic spectrum of the origin of the p-cyanophenol-water cluster .....	189
Figure 4-15. Magnified 20 GHz portion in the R-branch of the origin of p-cyanophenol–water .....	190
Figure 4-16. Atomic numbering used in the geometry fit of p-CP-water .....	192
Figure 4-17. Schematic representation of the localized molecular orbitals of the water moiety involved in the hydrogen bonding of the cluster .....	194
Figure 4-18. Correlation of the $pK_a$ values of the monomers with the hydrogen bond length O <sub>7</sub> O <sub>15</sub> of the clusters in the electronic ground S <sub>0</sub> and excited S <sub>1</sub> states.....	198

Figure 4-19. Atomic numbering of the benzonitrile dimer and orientation of the inertial axes of the cluster .....	204
Figure 4-20. Rovibronic spectrum of the electronic origin of the benzonitrile dimer.....	205
Figure 4-21. Expanded view of the simulated stick spectrum along with the convolution .....	207
Figure 4-22. Rotationally resolved spectra of the electronic origin of 4- <sup>35</sup> chlorophenol and 4- <sup>37</sup> chlorophenol together with the simulation of the two torsional subbands of each isotopomer .....	218
Figure 4-23. Atomic numbering of p-chlorophenol and model used in the structural fits.	219
Figure 4-24. Rotationally resolved spectra of the electronic origin of 4- <sup>35</sup> chlorophenol-d1 and 4- <sup>37</sup> chlorophenol-d1 together with the simulation.....	220
Figure 4-25. Atomic numbering of phenol and the phenol dimer .....	230
Figure 4-26. Experimental and fitted rovibronic spectra of the electronic origin of the h <sub>6</sub> -h <sub>6</sub> isotopomer of the phenol dimer at 36044.70 cm <sup>-1</sup> .....	232
Figure 4-27. Rovibronic spectra of the electronic origins of the d <sub>1</sub> -d <sub>1</sub> and d <sub>1</sub> -h <sub>6</sub> isotopomers of the phenol dimer .....	234
Figure 4-28. Experimental and fitted rovibronic spectra of the electronic origin of the d <sub>6</sub> -d <sub>6</sub> isotopomer of the phenol dimer cluster .....	235
Figure 4-29. Two different views of the S <sub>0</sub> ( <i>r</i> <sub>s</sub> ) geometry of the phenol dimer and same viewing angles for the excited-state structure .....	240
Figure 4-30. Atomic numbering of tryptamine and definitions of the four low frequency vibrations of the backbone.....	245
Figure 4-31. Vibrational modes of the Gpy(out) conformer of tryptamine below 360 cm <sup>-1</sup> .....	251
Figure 4-32. Fluorescence excitation spectrum in the region of the electronic origins of the conformers A to F of tryptamine .....	252
Figure 4-33. Rotationally resolved fluorescence excitation spectrum of the electronic origin, the 0,0+41 cm <sup>-1</sup> , and the 0,0+124 cm <sup>-1</sup> bands of the tryptamine A conformer .....	254
Figure 4-34. Fluorescence emission spectra obtained via excitation of the electronic origins of the conformers A to F .....	256
Figure 4-35. Fluorescence emission spectra obtained via excitation of the vibronic bands 0,0+41, 0,0+124, and 0,0+228 of conformer A .....	259
Figure 4-36. Direct interconversion paths between Anti(py) and Anti(ph). .....	268
Figure 4-37. Indirect interconversion paths between Anti(py) and Anti(ph). .....	269
Figure 4-38. Interconversion path between Gph(out) and Anti(py).....	269
Figure 4-39. Rotationally resolved spectrum of the electronic origins of the C and D bands of tryptamine .....	270
Figure 4-40. Two different interconversion paths, which interconvert the two Anti(py) enantiomers.....	272

Figure 4-41. Rotationally resolved spectra of the C and the D bands of tryptamine at four different stagnation pressures. ....	273
Figure 4-42. Variation of the intensity ratios of the Gph(out), Anti(py) and Anti(ph) conformers of tryptamine with the stagnation pressure.....	275
Figure 4-43. Rotationally resolved electronic spectra of the Gph(out) and Anti(py) conformers of tryptamine at different nozzle temperatures.....	276
Figure 4-44. Plot of the logarithm of the intensity ratio of the Anti(py) and Gph(out) conformers of tryptamine vs the inverse absolute nozzle temperature. ....	277
Figure 4-45. Logarithmic plot of $k(T)$ versus $T$ for the interconversion of Anti(py) $\leftrightarrow$ Anti(ph) and of Gph(out) $\leftrightarrow$ Anti(py) .....	278
Figure 4-46. Logarithmic plot of $k(E)$ for the Anti(py) $\leftrightarrow$ Anti(ph) and Gph(out) $\leftrightarrow$ Anti(py) interconversions vs the excess energy above the ZPE of the respective barrier. ....	279
Figure 4-47. Logarithmic plot of the hard-sphere collision rate and temperature in the molecular beam versus the reduced distance from the nozzle orifice. ....	280
Figure 4-48.	
(a) UV-UV hole-burning spectrum of TRA(A)	
(b) Laser induced fluorescence spectrum of TRA(A)	
(c) Dispersed fluorescence from the $^1L_b$ origin of TRA(A), showing the breakdown of mirror symmetry in the $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ region. ....	289
Figure 4-49.	
(a) Rotationally resolved spectrum of the $0,0 + 332\text{ cm}^{-1}$ band	
(b) Simulation of the $0,0 + 332\text{ cm}^{-1}$ band	
(c) Rotationally resolved spectrum of the $0,0 + 403\text{ cm}^{-1}$ band	
(d) Simulation of the $0,0 + 403\text{ cm}^{-1}$ band	
(e) Rotationally resolved spectrum of the $0,0 + 412\text{ cm}^{-1}$ band	
(f) Simulation of the $0,0 + 412\text{ cm}^{-1}$ band	
(g) and (h) Deconvolution into the two subbands comprising the $412\text{ cm}^{-1}$ vibronic band. ....	292
Figure 4-50. DF spectra recorded at various vibronic levels.....	293
Figure 4-51.	
(a) DF spectra recorded at various positions within the band contour of the $+412\text{ cm}^{-1}$ band.	
(b) The band contour, showing the excitation wavelengths used to record spectra in (a).....	295
Figure 4-52. Franck-Condon simulation of the $L_b$ and $L_a$ absorption spectra of tryptamine .....	298
Figure 4-53.	
(a) 1D cut through the adiabatic multidimensional potential energy surfaces (PES) of $S_0$ , $S_1$ , and $S_2$	

(b) Expansion of the energy scale in (a)	
(c) Schematic model of vibronic mixing in the $L_b/L_a$ system. ....	300
Figure 4-54. Harmonic state density as a function of the internal energy above the $^1L_b$ origin of TRA(A).....	303



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Mögliche Zuordnungen der Hauptträgheitsachsen zu den Achsen des molekülfesten Koordinatensystems .....	13
Tabelle 2-2: Kreiseltypen und Symmetriekriterien .....	22
Tabelle 2-3: Charaktertafel der Gruppe D <sub>2</sub> .....	27
Tabelle 2-4: Symmetrieklassifizierung der Wang-Submatrizen .....	27
Tabelle 2-5: Nomenklatur von King et al. und Denison.....	29
Tabelle 2-6: Übergangstypen .....	30
Tabelle 2-7: Rotationswellenfunktionen des asymmetrischen Rotors und Symmetrieverhalten der zweizähligen Drehachsen.....	31
Tabelle 2-8: Charaktertafel der Gruppe C <sub>3</sub> .....	51
Tabelle 2-9: Charaktertafel der Gruppe C <sub>2</sub> .....	52
Tabelle 2-10: Parameterzahl für einen asymmetrischen Rotor mit dreizähligem internen Rotator .....	94
Table 4-1. Molecular Parameters for the Conformers A-F of Tryptamine .....	152
Table 4-2. Rotational Constants for the Isotopomers of the Tryptamine Conformers A-F.....	154
Table 4-3. Comparison of Rotational Constants of the MP2/6-311G(d,p) Optimized Structures of Seven Conformers of Tryptamine with the Experimentally Determined Rotational Constants .....	158
Table 4-4. Results of the Structural Fits of the Tryptamine Conformers for the Electronic Ground State.....	160
Table 4-5. Molecular Parameters for the Tryptamine-Water Cluster.....	162
Table 4-6. HF/6-31G(d,p) Optimized Structures of Different Tryptamine-Water Clusters .....	163
Table 4-7. Molecular parameters of the electronic origin band of benzimidazole isotopomers .....	178
Table 4-8. Experimental and calculated TDM orientations of the two lowest excited states of benzimidazole.....	179
Table 4-9. Experimental and <i>ab initio</i> inertial constants of benzimidazole .....	180
Table 4-10. Comparison of experimentally determined geometry parameters of benzimidazole in the S <sub>0</sub> and S <sub>1</sub> -state. All distances are given in pm. ....	181
Table 4-11. Molecular parameters of p-cyanophenol–water from the GA fit.....	190
Table 4-12. Intermolecular geometry parameters of the p-CP–water cluster.....	192
Table 4-13. Experimental and <i>ab initio</i> inertial constants of the p-CP–water cluster.....	195
Table 4-14. <i>pK<sub>a</sub></i> values, hydrogen bond lengths O <sub>7</sub> O <sub>15</sub> (in pm), hydrogen bond lengths C <sub>6</sub> H···O (in pm), and V <sub>2</sub> barriers (in cm <sup>-1</sup> ) to water internal rotation of phenol, p-methylphenol, and p-cyanophenol for both electronic states.....	198
Table 4-15. Molecular parameters of the electronic origin band of the benzonitrile dimer as obtained from the genetic algorithm fit .....	206

Table 4-16. Approximate descriptions of the intermolecular vibrations and vibrational frequencies of the benzonitrile dimer in the S <sub>0</sub> and S <sub>1</sub> state .....	208
Table 4-17. Center of mass distance (pm) of the benzonitrile moieties in the ground and electronically excited state of the cluster.....	209
Table 4-18. Structural parameters of the benzonitrile dimer.....	210
Table 4-19. Comparison of of the experimentally determined structural parameters of the benzonitrile dimer with <i>ab initio</i> calculated values.....	212
Table 4-20. Molecular constants of 4- <sup>35</sup> chlorophenol, 4- <sup>37</sup> chlorophenol, 4- <sup>35</sup> chloro-[7-D]phenol and 4- <sup>37</sup> chloro-[7-D]phenol obtained from the GA fit to the experimental spectra .....	219
Table 4-21. Barriers to internal rotation of 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, phenol, 4-cyanophenol, and 4-methylphenol .....	221
Table 4-22. Experimental <i>r</i> <sub>0</sub> -geometry parameters of 4-chlorophenol .....	222
Table 4-23. Substitution coordinates in 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, and phenol in both electronic states .....	223
Table 4-24. Comparison of experimental rotational constants and geometry parameters of 4-chlorophenol with the results of <i>ab initio</i> calculations .....	224
Table 4-25. Molecular parameters of the electronic origin band of the phenol dimer as obtained from the genetic algorithm fit .....	233
Table 4-26. COM distance of the five observed isotopomers of the phenol dimer in the ground and electronic excited states.....	237
Table 4-27. Comparison of experimentally determined <i>r</i> <sub>0</sub> and <i>r</i> <sub>s</sub> geometry parameters of the phenol dimer in the S <sub>0</sub> and S <sub>1</sub> states .....	239
Table 4-28. Comparison of experimentally determined <i>r</i> <sub>s</sub> geometry parameters of the phenol dimer in the S <sub>0</sub> state with the values of the MP2/6-31G(d) calculation .....	241
Table 4-29. Electronic ground state vibrations, calculated at the MP2/6-311G(d,p) level of theory, and excited state vibrations calculated at the TDB3-LYP/TZVP level along with the assignments of the vibrational modes of the A conformer of tryptamine .....	249
Table 4-30. Electronic ground state low frequency vibrations calculated at the MP2/6-311(d,p) (B3-LYP/ TZVP) level and assignment of the vibrational modes of the seven tryptamine conformers .....	250
Table 4-31. Low frequency vibrations of the electronically excited <sup>1</sup> L <sub>b</sub> state calculated at the TD-B3-LYP/TZVP level and assignment of the vibrational modes of the seven tryptamine conformers .....	251
Table 4-32. Molecular parameters of the low frequency bands in the region of the electronic origins of the tryptamine conformers.....	255
Table 4-33. Experimental ground state (S <sub>0</sub> ) intermolecular vibrational frequencies observed after excitation of all S <sub>1</sub> states and assignments of the motions .....	257
Table 4-34. Schematic summary of the 24 vibrations of the ethylamino backbone of tryptamine.....	260

Table 4-35. MP2/6-311G(d,p) Energies of Several Stationary Points on the Potential-Energy Surface of Tryptamine .....	267
Table 4-36. Parameters from the Best GA Fit Used for Simulation of the Tryptamine Spectrum.....	271
Table 4-37. Dependence of the Relative Intensities of the Various Conformers of Tryptamine on the Stagnation Pressure .....	274
Table 4-38. Dependence of the Relative Intensities of the Gph(out) and Anti(py) Conformers of Tryptamine on the Nozzle Temperature .....	277
Table 4-39. Molecular Parameters for the Vibronic Bands of the TRA(A) .....	290



## Verwendete mathematische Symbole

$A$	Fläche
$a, b, c$	Hauptträgheitsachsen des Molekülkoordinatensystems
$A, B, C$	Rotationskonstanten bzgl. der Hauptträgheitsachsen
$A_{nm}$	Einstinkoeffizient, Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission beim Übergang von $m$ nach $n$
$b$	Druckverbreiterungskonstante
$B_e$	Rotationskonstante, die sich aus der $r_e$ -Struktur ergibt
$B_v$	Rotationskonstante, die sich aus der $r_v$ -Struktur ergibt
$B_0$	Rotationskonstante, die sich aus der $r_0$ -Struktur ergibt
$B_\alpha$	Rotationskonstante bezüglich der Achse $\alpha = x, y, z$
$\tilde{B}_\alpha$	Van-Vleck-transformierte Rotationskonstante
$B_\alpha^{(abs)}$	Rotationskonstante mit absorbierten Zusatztermen
$B_\alpha^{(A)}$	Rotationskonstante des A-reduzierten Hamiltonians
$B_\alpha^{(S)}$	Rotationskonstante des S-reduzierten Hamiltonians
$B_{\alpha,\nu\sigma}$	effektive Rotationskonstante des Rotations-Torsions-Wechselwirkungshamiltonian
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$d$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dicke</li> <li>2. Durchmesser</li> </ol>
$\vec{d}_n$	Vektor, der die Abweichung des $n$ -ten Partikels zu einer Gleichgewichtsreferenzstruktur beschreibt
$\tilde{D}_J, \tilde{D}_{JK}, \tilde{D}_K, d_1, d_2$	Zentrifugalverzerrungsparameter des S-reduzierten Hamiltonians
$D_J, D_K, \delta_J, R_5, R_6$	Zentrifugalverzerrungsparameter nach Kivelson und Wilson
$\tilde{D}_J, \tilde{D}_K, \tilde{\delta}_J, \tilde{R}_5, \tilde{R}_6$	Van-Vleck-transformierte Zentrifugalverzerrungsparameter
$\mathbf{D}_K^{(J)}(\chi_T \theta_T \varphi_T)$	Rotationsmatrix nach Hougen und Watson
$D_{xy}, D_{xz}, D_{yz}$	Trägheitsachsenumorientierungsparameter
$D_\alpha, D_{\alpha\beta}$	Rotations-Torsions-Wechselwirkungsparameter mit $\alpha, \beta = a, b, c$ oder $\alpha, \beta = x, y, z$ und $\alpha \neq \beta$
$e$	Eulersche Zahl
$e_{\alpha\beta\gamma}, e_{\beta\gamma\alpha}, e_{\gamma\alpha\beta}$	zyklische Permutationen
$E$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. elektrische Feldstärke</li> <li>2. Energie</li> </ol>

	3. Satz der elektronischen Quantenzahlen
$E_0$	Amplitude der elektrischen Feldstärke
$f$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Brennweite</li> <li>2. Kraftkonstante</li> </ol>
$F$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Platzhalter für eine raumfeste Achse <math>F = X, Y, Z</math></li> <li>2. Torsionskonstante</li> </ol>
$F^*$	Finesse
$g$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Entartungsgrad</li> <li>2. kernspinstatistisches Gewicht</li> </ol>
$G$	Gaußfunktion
$\vec{g}_n$	Vektor, der die Position des $n$ -ten Partikels in einer Gleichgewichtsreferenzstruktur beschreibt
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h/2\pi$
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$i$	$\sqrt{-1}$
$I$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Intensität</li> <li>2. Kernspin</li> <li>3. Übergangsintensität</li> </ol>
$\tilde{\mathbf{I}}$	Trägheitstensor
$I_r$	reduziertes Trägheitsmoment
$I_{tor}$	Trägheitsmoment des internen Rotors bezüglich seiner Symmetriearchse
$I_\alpha$	Hauptträgheitsmoment bezüglich der molekulären Achse $\alpha = a, b, c$ oder $\alpha = x, y, z$
$I_{\alpha\alpha}$	Trägheitsmoment mit $\alpha = x, y, z$
$I_{\alpha\beta}$	Trägheitsprodukte mit $\alpha, \beta = x, y, z$ und $\alpha \neq \beta$
$J$	Quantenzahl für den Betrag des Drehimpulses
$\hat{J}$	Drehimpulsoperator
$\hat{J}_F$	Drehimpulsoperator bzgl. eines raumfesten Achse $F = X, Y, Z$
$\hat{J}_+, \hat{J}_-, \hat{J}^+, \hat{J}^-$	Shiftoperatoren
$\hat{J}_\alpha$	Drehimpulsoperator bzgl. einer molekularen Achse $\alpha = a, b, c$ oder $\alpha = x, y, z$

$k$	Boltzmannkonstante
$K$	Quantenzahl für die c-Komponente des Drehimpulses
$K_a, K_c$	Betrag von $ K $ für den prolaten und oblaten Grenzfall
$L$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Drehimpuls</li> <li>2. Länge</li> <li>3. Lorentzfunktion</li> </ol>
$m$	Masse
$M$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dipolmoment</li> <li>2. Quantenzahl für die z-Komponente des Drehimpulses</li> </ol>
$n$	Brechungsindex
$N$	Besetzungsanzahl
$n_a$	außerordentlicher Brechungsindex
$n_{antisym}$	Anzahl der antisymmetrischen Kernspinfunktionen
$N_{JKM}$	Normierungsfaktor der symmetrischen Rotationswellenfunktion
$n_o$	ordinärer Brechungsindex
$n_{sym}$	Anzahl der symmetrischen Kernspinfunktionen
$p$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Druck</li> <li>2. Impuls</li> <li>3. Besetzungswahrscheinlichkeit</li> </ol>
$P$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dielektrische Polarisation</li> <li>2. Leistung</li> </ol>
$P_i(\xi)$	Legendre Polynom ( $i = 0, 1, 2, \dots$ )
$P_J^M(\xi)$	assoziierte Legendre Funktionen ( $M, J = 0, 1, 2, \dots$ )
$q$	Ladung
$\vec{q}$	Ortsvektor
$r$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bindungslänge</li> <li>2. Distanz zum Molekülschwerpunkt</li> <li>3. Reduktionsfaktor</li> </ol>
$R$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ein Rotationsparameter</li> <li>2. Reflexivität</li> <li>3. Satz der Rotationsquantenzahlen</li> </ol>
$\vec{R}$	Abstandsvektor eines molekularen und raumfesten Achsensystems
$r_e$	Gleichgewichtsbindungslänge

$\vec{r}_n^g$	Vektor, der eine Gleichgewichtsreferenzstruktur beschreibt
$r_s$	Substitutions-Bindungslänge nach Kraitchman
$r_0$	effektive Bindungslänge für den Schwingungsgrundzustand
$\vec{r}_{00}$	Distanz zwischen den Ursprüngen zweier Koordinatensysteme
$r_\alpha$	Abstand zu einer Trägheitsachse $\alpha = a, b, c$ oder $\alpha = x, y, z$
$r_v$	effektive Bindungslänge für den Schwingungszustand $v$
$s$	Weg
$S$	Linienstärkefaktor
$\mathbf{S}$	Rotationsmatrix
$t$	Zeit
$T$	<ul style="list-style-type: none"> <li>1. absolute Temperatur</li> <li>2. kinetische Energie</li> <li>3. Quantenzahlen der Torsionsproblematik <math>v</math> und <math>\sigma</math></li> <li>4. Transmission</li> </ul>
$\mathbf{T}$	Transformationsmatrix
$T_{\alpha\alpha}, T_{\alpha\beta}$	effektive Zentrifugalverzerrungsparameter
$u$	Strömungsgeschwindigkeit
$U$	innere Energie
$\hat{U}$	unitärer Operator
$\mathbf{U}_J$	Wangmatrix
$\mathbf{v}$	Geschwindigkeit
$V$	<ul style="list-style-type: none"> <li>1. Satz der vibronischen Quantenzahlen</li> <li>2. Potentielle Energie</li> <li>3. Voigtfunktion</li> </ul>
$w$	Wichtungsfaktor
$W_{n \rightarrow m}$	Übergangswahrscheinlichkeit von $n$ nach $m$
$W_{v\sigma}^{(n)}$	Störsumme $n$ -ter Ordnung der Torsions-Rotationskopplung
$x, y, z$	Achsen des raumfesten Koordinatensystems
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Platzhalter für die molekularen Hauptträgheitsachsen $a, b$ oder $c$ bzw. $x, y$ oder $z$
$\gamma$	<ul style="list-style-type: none"> <li>1. Breitenparameter</li> <li>2. Dämpfungskonstante</li> </ul>
$\Gamma(\dots)$	irreduzible Darstellung von ...

$\delta$	Phasendifferenz
$\delta\nu$	Free Spectral Range (FSR), freier Spektralbereich
$\Delta$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Laplace-Operator</li> <li>2. Verstimmung</li> </ol>
$\Delta E$	Energiedifferenz
$\Delta I$	Trägheitsdefekt
$\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$	Zentrifugalverzerrungsparameter des A-reduzierten Hamiltonian
$\Delta t$	Zeitdifferenz
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite, FWHM (Full Width at Half Maximum)
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante des Vakuums
$\theta, \varphi, \chi$	Eulersche Winkel
$\Theta_{JM}(\theta), \Phi_M(\varphi), X(\chi)$	Terme der Rotationswellenfunktion
$\kappa$	Asymmetrieparameter nach Ray
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_\alpha$	Richtungskosinus vom Winkel, die eine Gerade (z. B. interne Rotationsachse oder Übergangsdipolmomentvektor) mit einer Hauptträgheitsachse $\alpha = a, b, c$ einschließt
$\mu$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mittelwert</li> <li>2. reduzierte Masse</li> <li>3. Übergangsdipolmoment</li> </ol>
$\mu_{\alpha\beta}$	inverser Trägheitstensor
$\nu$	Frequenz
$\nu_0$	Übergangsfrequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\pi$	Kreiszahl $3,14159\dots$
$\varpi(t)$	imaginäre Feldfunktion
$\tau$	Lebensdauer
$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$	Zentrifugalverzerrungsparameter
$\sigma$	Standardabweichung
$\nu, \sigma$	Torsionsquantenzahlen
$\nu$	Schwingungszustand
$\phi$	Richtungskosinus
$\chi$	Suszeptibilität

$\chi^2$	Chi-Square, Kostenfunktion
$\psi$	Wellenfunktion
$\Psi$	Gesamtwellenfunktion
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit bzw. Kreisfrequenz
$\omega_R$	Rabifrequenz
$\omega_{tor}$	Winkelgeschwindigkeit des internen Rotors bezüglich seiner Symmetriearchse
$\omega_\alpha$	Winkelgeschwindigkeit bezüglich einer Achse $\alpha = a, b, c$ oder $\alpha = x, y, z$
$\mathbf{F}$	Fourier-Transformation
$\nabla$	Nabla-Operator

## Verwendete Abkürzungen

ADEOS	<u>Adaptive Domain Environment for Operating Systems</u>
B3LYP	Dichtefunktional mit drei Parametern nach Becke, Lee, Yang und Parr
BBO	$\beta$ -BariumBOrat
BM	<u>Bending Mirror</u>
CASPT2	CASSCF mit Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
CASSCF	<u>Complete Active Space Self-Consistent Field</u>
CIS	<u>Configuration Interaction with Single excitations</u> (Konfigurationswechselwirkung mit Einfachanregung zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände)
COM	<u>Center Of Mass</u>
comedi	linux <u>control</u> and <u>measurement device interface</u>
CSF	<u>Configuration State Functions</u>
CT	<u>Charge Transfer</u>
DF	<u>Dispersed Fluorescence</u>
DFT	1. <u>Density Functional Theory</u> 2. <u>Diskrete Fourier-Transformation</u>
DIO	<u>Digital Input/Output</u>
FC	<u>Franck Condon</u>
FCHT	<u>Franck-Condon-Herzberg-Teller</u>
FFT	<u>Fast Fourier Transform</u>
FIFO	<u>First In First Out</u>
FPI	<u>Ebry-Perot-Interferometer</u>
FR	<u>Fresnel-Rhomb</u>
FSR	<u>Free Spectral Range</u>
FT	<u>Fourier Transform</u>
FWHM	<u>Full Width at Half Maximum</u>
GA	<u>Genetic Algorithm</u>
HF	<u>Hartree-Fock</u>
HRLIF	<u>High Resolution Laser Induced Fluorescence</u>
HT	<u>Herzberg-Teller</u>
IAM	<u>Internal Axis Method</u>

IP	<u>In Plane</u>
IR	<u>InfraRed</u>
IVR	<u>Intramolecular Vibrational Relaxation</u>
KS	<u>Kohn-Sham</u>
L	<u>Lense</u>
LIF	<u>Laser Induced Fluorescence</u>
M	<u>Mirror</u>
MEP	<u>Minimum Energy Pathway</u>
MP2	<u>Møller-Plesset Störungstheorie mit Energiekorrektur bis zu 2. Ordnung</u>
MP4	<u>Møller-Plesset Störungstheorie mit Energiekorrektur bis zu 4. Ordnung</u>
MW	<u>MikroWave</u>
P	<u>Prisma</u>
PAM	<u>Principal Axis Method</u>
PD	<u>PhotoDiode</u>
PES	<u>Potential Energy Surface</u>
PM	<u>Phase Modulator</u>
PMA	<u>Phase Modulator Assembly</u>
PMT	<u>PhotoMulTipler</u>
PZT	<u>PieZoelectric Transducer</u>
R2PI	<u>Resonant 2-Photon Ionization</u>
RCS	<u>Rotational Coherence Spectroscopy</u>
RIDIR	<u>Resonant Ion Dip Infrared</u>
RP	<u>Retardation Plate</u>
RRKM	<u>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus</u>
RT	<u>Real-Time</u>
RTAI	<u>Real-Time Application Interface</u>
RTHAL	<u>Real-Time Hardware Abstraction Layer</u>
SCF	<u>Self-Consistent Field</u>
SHB	<u>Spectral Hole Burning</u>
SHG	<u>Second Harmonic Generation</u>
STQN	<u>Synchronous Transit Quasi-Newton</u>
TDDFT	<u>Time Dependent Density Functional Theory</u>
TDM	<u>Transition Dipole Moment</u>

TRA            TRyptAmin  
TS            Transition States  
UV            UltraViolet  
YB:YAG        YtterBium dotierter Yttrium-Aluminium-Granat  
ZPL            Zero Point Level



# 1 Einleitung



Abbildung 1-1: Le jeune homme au violon (Der Knabe mit einem Kreisel)

Portrait de Charles-Théodore Godefroy

Jean-Baptiste Siméon Chardin (1737)

Spektroskopische Untersuchungsmethoden sind heute die wichtigsten Instrumente für die Aufklärung von Atom- und Molekülstrukturen. Die Absorptions- oder Emissionsspektren, die man bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie beobachten kann, liefern dabei in vielerlei Hinsicht Informationen über die Molekularstruktur und die Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer Umgebung [67].

Es gibt zahlreiche Methoden, die der Strukturbestimmung von Molekülen in ihrem elektronischen Grundzustand dienen. In diesem Zusammenhang sind vor allem die NMR-Spektroskopie, die Röntgenstrukturanalyse und die Mikrowellenspektroskopie zu nennen.

Rotationsaufgelöste Spektroskopie ist im besonderen Maße zur Strukturermittlung von isolierten Molekülen geeignet. Die Mikrowellenspektroskopie erlaubt die Bestimmung von Rotationskonstanten für den elektronischen Grundzustand. Aus den Rotationskonstanten ergeben sich unmittelbar die Trägheitsmomente, die die Massenverteilung in einem Molekül beschreiben. Da sich Bindungslängen und –winkel auf die Trägheitsmomente auswirken, ermöglicht die Bestimmung von Rotationskonstanten Rückschlüsse auf die Molekülgeometrie. Aus Spektren von Molekülen mit internen Rotationsgruppen kann die jeweilige Lage der internen Rotationsachse und die Höhe der Rotationsbarriere ermittelt werden. Die Messung von mehreren Isotopomeren eines Moleküls erlaubt mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen die direkte Berechnung von Atompositionen.

Mit Hilfe der hochauflösenden, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF – High Resolution Laser Induced Fluorescence) ist man darüber hinaus in der Lage, Rotationskonstanten für den Grundzustand und den angeregten elektronischen Zustand von Molekülen oder Molekülaggregaten zu bestimmen. Die Geometrieunterschiede zwischen diesen Zuständen erlauben Rückschlüsse auf die durch die Anregung bedingte Ladungsverschiebung. Zudem erlaubt die HRLIF-Spektroskopie die Bestimmung von Übergangsdipolmomenten aus den Intensitätsverhältnissen der verschiedenen Übergangstypen. Das Linienprofil einzelner Banden ermöglicht die Bestimmung von Lebensdauern.

Im Mittelpunkt dieser Dissertation steht die rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie von flexiblen Molekülen und Molekülkomplexen. Bis vor Jahren war ein iterativer Prozess, in dem immer mehr Übergängen eines simulierten Spektrums immer mehr Banden des gemessenen Spektrums zugeordnet wurden, die gängige Methode für die Auswertung rotationsaufgelöster Spektren. Dieses Verfahren ist sehr zeitaufwendig und

fehleranfällig. Gerade bei komplexeren Spektren versagt diese Methode oder ist nur sehr erschwert anwendbar. Welche Faktoren erhöhen die Komplexität eines rotationsaufgelösten Spektrums? Besitzt das Übergangsdipolmoment eines Moleküls Komponenten in zwei oder sogar drei Richtungen der Hauptträgheitsachse, erhöht sich die Anzahl der erlaubten Übergänge. Bei größeren Molekülen müssen oft Expansionsbedingungen gewählt werden, durch die auch höhere  $J$ -Niveaus substantiell besetzt werden und zum Spektrum beitragen. Flexible Gruppen innerhalb des Moleküls können zur Torsionsaufspaltung führen. Moleküle mit kurzen Lebensdauern im angeregten Zustand erzeugen Spektren, in denen einzelne Übergangsbanden schwer zuzuordnen sind, da etliche Banden miteinander verschmelzen. Die Verwendung von genetischen Algorithmen stellt in der Auswertung rotationsaufgelöster Spektren einen bedeutenden Fortschritt dar. Komplizierte, selbst sich mehrfach überlagernde Spektren können mit dieser weitgehend automatisierten Methode gefittet werden. Moleküle, bei denen eine rotationsspektroskopische Auswertung bisher erschwert wenn nicht sogar unmöglich war, stehen im Fokus dieser Arbeit.

Der Hauptteil dieser Dissertation wurde Untersuchungen an biologisch relevantem Tryptamin gewidmet.

Weitere HRLIF-Untersuchungen galten dem Benzonitrildimer, dem Phenoldimer, dem p-Cyanophenol-Wasser-Cluster sowie Benzimidazol und p-Chlorphenol.



## 2 Theoretische Grundlagen



Abbildung 2-1: Le château de cartes (Das Kartenhaus)

Jean-Baptiste Siméon Chardin (1737)

Im folgenden Kapitel werden die für das Verständnis rotationsaufgelöster Spektren unabdingbaren theoretischen Grundlagen hergeleitet. Eine quantenmechanische Beschreibung elektronischer Rotation-Schwingungsübergänge erfordert zunächst die Suche eines geeigneten Hamiltonoperators, des so genannten Hamiltonians. Das Ergebnis wird uns eine unabhängige quantenmechanische Betrachtung der Rotation von starren Kreiselmolekülen erlauben. Anschließend erweitern wir dieses Modell auf den nicht starren Rotator und berücksichtigen Zentrifugalverzerrungen. Es folgt eine weitere Erweiterung des Models auf Moleküle mit internen Rotationsgruppen. Im darauf folgenden werden die Zusammenhänge von Linienintensitäten, Übergangswahrscheinlichkeiten und anderen Parametern dargestellt. Anschließend interessieren die Ursachen von Linienverbreiterungen und die möglichen unterschiedlichen Linienprofile. Eine Diskussion der Kraitchman-Gleichungen zeigt, wie Rotationsparameter zur Strukturbestimmung herangezogen werden. Abschließend wird auf verschiedene Methoden der Spektrenauswertung eingegangen.

Die Ableitungen und Darstellungen sind im Wesentlichen an die Referenzen [104], [153], [211] und [286] angelehnt.

## 2.1 Ableitung des Hamiltonian

Wie schon einleitend erwähnt, benötigt die quantenmechanische Beschreibung von Kreiselmolekülen einen geeigneten Hamiltonian. Es gilt, den vollständigen Hamiltonian dahingehend zu vereinfachen, dass er praktische Anwendung finden kann. In diesem Zusammenhang ist die Born-Oppenheimer-Separation von großer Bedeutung. Darauf aufbauend wird ein klassischer Ausdruck für die kinetische Energie von Molekülen entwickelt, auf den alle quantenmechanischen Beschreibungen aufbauen.

### 2.1.1 Born-Oppenheimer-Separation

Bei der HRLIF-Spektroskopie werden elektronische Rotations-Schwingungsübergänge untersucht. Eine energetische Beschreibung der involvierten Quantenzustände muss der Schrödinger-Gleichung genügen.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 2.1$$

Separation der Elektronen- und Kernbewegungen führt zu einem Hamiltonian, der durch die Ortsvektoren der Elektronen  $\vec{q}_e$  und Kerne  $\vec{q}_n$  bestimmt ist [153].

$$\hat{H} = \hat{H}_e(\vec{q}_e\vec{q}_n) + \hat{H}_n(\vec{q}_n) \quad 2.2$$

$$\hat{H}_e(\vec{q}_e\vec{q}_n) = -\frac{1}{2m_e} \sum_e \nabla_e^2 + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad 2.3$$

$$\hat{H}_n(\vec{q}_n) = \sum_n -\frac{1}{2m_n} \nabla_n^2 \quad 2.4$$

Entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich dann die Gesamtwellenfunktion als Produkt der unabhängigen Wellenfunktionen  $\psi_e(\vec{q}_e\vec{q}_n)$  und  $\psi_n(\vec{q}_n)$  ausdrücken.

$$\Psi(\vec{q}_e\vec{q}_n) = \psi_e(\vec{q}_e\vec{q}_n)\psi_n(\vec{q}_n) \quad 2.5$$

Die Gesamtenergie der Schrödinger-Gleichung ergibt sich infolge dessen aus der Summe der elektronischen Energie und der kinetischen Energie der Kerne.

$$E = E_e + E_{kin} \quad 2.6$$

### 2.1.2 Kinetische Energie von Molekülen

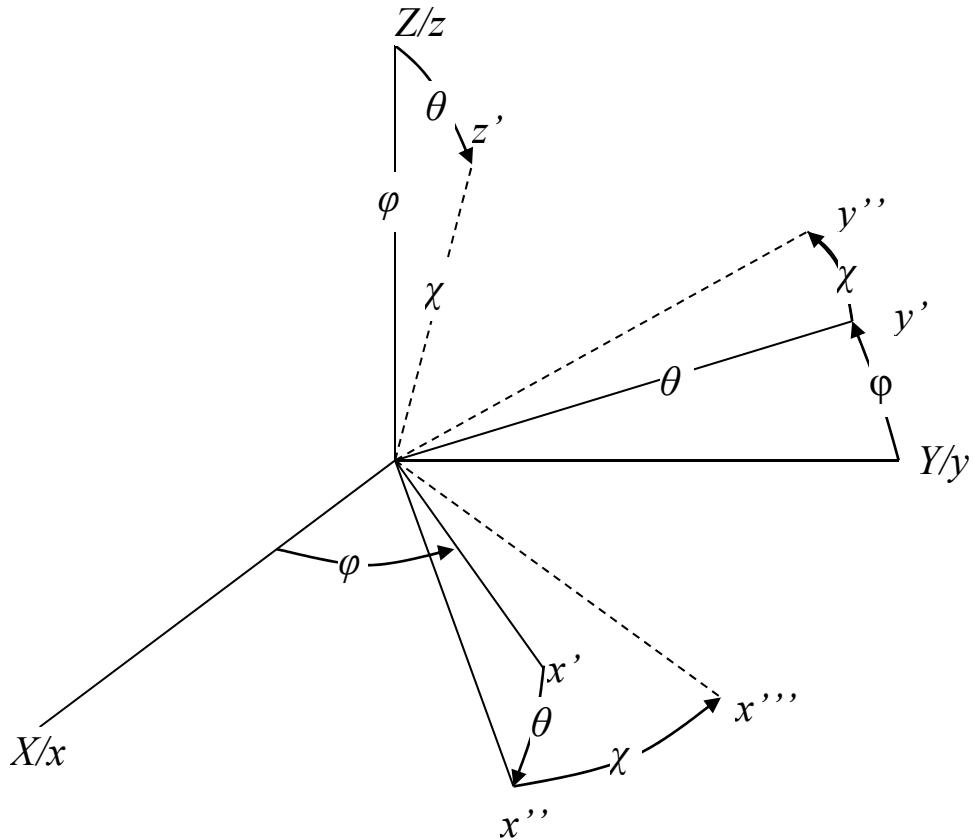
Die klassische Physik definiert die kinetische Energie eines Moleküls als [153]

$$T = \frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\vec{q}}_n \cdot \dot{\vec{q}}_n . \quad 2.7$$

Der Positionsvektor  $\vec{q}_n$  des  $n$ -ten Atoms bezieht sich auf ein willkürlich festgelegtes Achsensystem. Die Masse des  $n$ -ten Partikels ist als  $m_n$  bezeichnet. Die Ortsvektoren  $\vec{q}_n$  und die Bewegung eines Moleküls kann man durch die Abweichung von einer Gleichgewichtsstruktur und dem Verhalten des Moleküls zu einem raumfesten Koordinatensystem beschreiben [153].

$$\vec{q}_n = \vec{R} + \mathbf{S}^{-1} (\vec{g}_n + \vec{d}_n) \quad 2.8$$

Die Vektoren  $\vec{g}_n$  beschreiben eine Gleichgewichtsreferenzstruktur des Moleküls und die Vektoren  $\vec{d}_n$  die Abweichung von dieser Referenzstruktur in einem molekülfesten Koordinatensystem  $x, y, z$ . Der Ursprung des molekülfesten Koordinatensystems wird in den Schwerpunkt des Moleküls gelegt. Im Gegensatz zu  $\vec{g}_n$  ist  $\vec{d}_n$  zeitabhängig.  $\mathbf{S}^{-1}$  ist die inverse Matrix einer  $3 \times 3$  Rotationsmatrix, welche die Koordinaten der Atome im molekülfesten Achsensystem  $x, y, z$  mit den Koordinaten in einem raumfesten



**Abbildung 2-2:** Rechtsdrehendes Koordinatensystem. Die Eulerschen Winkel verbinden die raumfesten  $X$ -,  $Y$ - und  $Z$ -Achsen mit den molekülfesten  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achsen [153].

Achsensystem  $X, Y, Z$  verbindet. Angenommen das molekülteste und das raumfeste Koordinatensystem, beide rechtsdrehend, liegen parallel zueinander und  $\vec{R}$  ist der Abstandsvektor der Ursprünge der Koordinatensysteme. Die Matrix  $S$  ändert jetzt die relative Lage des molekültesten Achsensystems zum raumfesten Achsensystem durch drei aufeinander folgende Rotationen (siehe Abbildung 2-2). Zunächst wird das molekülteste Achsensystem  $x, y, z$  um den Winkel  $\varphi$  im Gegenuhrzeigersinn um die  $z$ -Achse gedreht. Es resultiert das Achsensystem  $x', y', z$ . Dann erfolgt eine Drehung um die  $y'$ -Achse im Gegenuhrzeigersinn um den Winkel  $\theta$ . Es resultiert das Achsensystem  $x'', y', z'$ . Im letzten Schritt dreht man im Gegenuhrzeigersinn um den Winkel  $\chi$  um die  $z'$ -Achse. Es resultiert das Achsensystem  $x''', y'', z'$ . Man beachte, dass hier das molekülteste Achsensystem gedreht wird, was jedoch einer Rotation der Positionskoordinaten im molekültesten Achsensystem, allerdings jeweils im Uhrzeigersinn um die entsprechenden Achsen und Winkel entspricht. Durch Multiplikation dieser einzelnen Drehmatrizen erhält man dann die so genannte Richtungskosinusmatrix  $S$ , wobei erwähnenswert ist, dass die transponierte Matrix  $S^t$  und die inverse Matrix  $S^{-1}$  äquivalent sind [153].

$$\begin{aligned} S &= \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & \cos \theta \sin \varphi \cos \chi + \cos \varphi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \theta \cos \varphi \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \chi - \cos \varphi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 2.9$$

Der Ort aus Gleichung 2.8 wird nach der Zeit abgeleitet.

$$\dot{\vec{q}}_n = \dot{\vec{R}} + \dot{S}^{-1}(\vec{g}_n + \vec{d}_n) + S^{-1}\dot{\vec{d}}_n \quad 2.10$$

Aus der Substitution von Gleichung 2.10 in Gleichung 2.7 resultieren neun Terme, von denen fünf eine Translationsbewegung beinhalten und deshalb in einem homogenen Potentialfeld vernachlässigt werden können. Von den verbleibenden vier Termen lassen sich zwei zusammenfassen. Es verbleiben drei Terme [153].

$$T_1 = \frac{1}{2} \sum_n m_n [\dot{S}^{-1} \dot{\vec{d}}_n] \cdot [\dot{S}^{-1} \dot{\vec{d}}_n] \quad 2.11$$

$$T_2 = \sum_n m_n [\dot{S}^{-1}(\vec{g}_n + \vec{d}_n)] \cdot [S^{-1} \vec{d}_n] \quad 2.12$$

$$T_3 = \frac{1}{2} \sum_n m_n \left[ \dot{\mathbf{S}}^{-1} (\vec{g}_n + \vec{d}_n) \right] \cdot \left[ \dot{\mathbf{S}}^{-1} (\vec{g}_n + \vec{d}_n) \right] \quad 2.13$$

Die gesamte kinetische Energie entspricht der Summe dieser Ausdrücke.

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad 2.14$$

Das Skalarprodukt zweier Vektoren ist unabhängig von den Achsenrotationen. Gleichung 2.11 ergibt sich damit zu

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\vec{d}}_n \cdot \dot{\vec{d}}_n . \quad 2.15$$

Dieser Teil der kinetischen Energie hängt mit der Abweichung der Kerne von der Gleichgewichtsstruktur zusammen. Er beschreibt reine Vibrationsenergien [153].

Nach der Summationskonvention lässt sich Gleichung 2.12 auch wie folgt darstellen.

$$T_2 = \sum_n m_n \cdot (\mathbf{S} \dot{\mathbf{S}}^{-1})_{\alpha\beta} (g_n + d_n)_\beta \dot{d}_{n\alpha} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.16$$

Projiziert man die „Eulerschen Winkelgeschwindigkeiten“ auf das molekuläre Achsensystem  $x, y, z$ , so erhält man für die Winkelgeschwindigkeiten  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ , wie man anhand von Abbildung 2-2 erkennen kann, folgende Beziehungen.

$$\omega_\alpha = (\dot{\chi})_\alpha + (\dot{\theta})_\alpha + (\dot{\phi})_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.17$$

$$\omega_x = \dot{\theta} \sin \chi - \dot{\phi} \cos \chi \sin \theta \quad 2.18$$

$$\omega_y = \dot{\theta} \cos \chi + \dot{\phi} \sin \chi \sin \theta \quad 2.19$$

$$\omega_z = \dot{\chi} + \dot{\phi} \cos \theta \quad 2.20$$

Damit ergibt sich für  $\mathbf{S} \dot{\mathbf{S}}^{-1}$  der Ausdruck

$$\mathbf{S} \dot{\mathbf{S}}^{-1} = \begin{pmatrix} x & y & z \\ 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \quad 2.21$$

Diese Gleichung lässt sich mit dem Permutationssymbol  $e_{\alpha\beta\gamma}$  als

$$(\mathbf{S} \dot{\mathbf{S}}^{-1})_{\beta\gamma} = -e_{\alpha\beta\gamma} \omega_\alpha \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z) \quad 2.22$$

darstellen.

Das Permutationssymbol unterscheidet dabei zwischen zyklischen und antizyklischen Permutationen.

$$\begin{aligned}
 \text{zyklische Permutationen:} & \quad e_{xyz} = e_{yzx} = e_{zxy} = 1 \\
 \text{antizyklische Permutationen:} & \quad e_{xzy} = e_{yxz} = e_{zyx} = -1 \\
 \text{mindestens zwei gleiche Indizes:} & \quad e_{\alpha\beta\gamma} = 0
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Betrachtet man Gleichung 2.8 näher, so erkennt man, dass die linke Seite  $3n$  Freiheitsgrade besitzt, da jedes der  $n$  Partikel durch einen Satz von drei Koordinaten beschrieben wird. Auf der rechten Seite beinhaltet  $\vec{R}$  ebenso drei Freiheitsgrade wie die Rotationsmatrix  $\mathbf{S}^{-1}$ . Also verbleiben  $3n - 6$  Freiheitsgrade für die innere Bewegung des Moleküls. Die erste Eckart'sche Bedingung [153]

$$\sum_n m_n \vec{d}_n = 0 \tag{2.24}$$

trägt dem Rechnung, indem die Abweichung von der Gleichgewichtsstruktur (repräsentiert durch  $\vec{d}_n$ ) nicht zu einer Translationsbewegung führt. Translationsbewegungen werden schon durch  $\vec{R}$  beschrieben.

Die zweite Eckart'sche Bedingung

$$\sum_n m_n \vec{g}_n \times \vec{d}_n = 0 \tag{2.25}$$

ist deshalb gültig, weil Rotationsbewegungen durch  $\mathbf{S}^{-1}$  beschrieben werden und die Auslenkungen  $\vec{d}_n$  keine Beiträge zur Rotation leisten sollen. Das führt aber dazu, dass Terme der Form  $\vec{g}_n \times \vec{d}_n$  in Gleichung 2.16 verschwinden und sich die Gleichung letztendlich wie folgt darstellen lässt.

$$T_{vibrot} = \sum_n m_n \omega_\alpha e_{\alpha\beta\gamma} d_{n\beta} \dot{d}_{n\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z) \tag{2.26}$$

Es handelt sich hierbei um einen Coriolis- und Vibrations-Rotations-Wechselwirkungsterm.

In ähnlicher Weise erhält man für den Term 2.13

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_n m_n e_{\varepsilon\alpha\gamma} e_{\varepsilon\beta\delta} \omega_\alpha \omega_\beta g_{n\gamma} g_{n\delta} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon = x, y, z) \tag{2.27}$$

einen reinen Rotationsterm.

Der von der Winkelgeschwindigkeit unabhängige Teil lässt sich als Trägheitstensor darstellen.

$$\tilde{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \tag{2.28}$$

Folgend sind die Elemente des Tensors aufgeführt.

$$I_{xx} = \sum_n m_n (g_{ny}^2 + g_{nz}^2) \quad 2.29$$

$$I_{yy} = \sum_n m_n (g_{nx}^2 + g_{nz}^2) \quad 2.30$$

$$I_{zz} = \sum_n m_n (g_{nx}^2 + g_{ny}^2) \quad 2.31$$

$$I_{xy} = I_{yx} = -\sum_n m_n g_{nx} g_{ny} \quad 2.32$$

$$I_{yz} = I_{zy} = -\sum_n m_n g_{ny} g_{nz} \quad 2.33$$

$$I_{zx} = I_{xz} = -\sum_n m_n g_{nz} g_{nx} \quad 2.34$$

$I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  und  $I_{zz}$  werden als Trägheitsmomente,  $I_{xy}$ ,  $I_{yx}$ ,  $I_{xz}$ ,  $I_{zx}$ ,  $I_{yz}$ , und  $I_{zy}$  als Trägheitsprodukte bezeichnet. Damit lässt sich der reine Rotationsterm als

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.35$$

darstellen.

Für die kinetische Energie ergibt sich insgesamt der Ausdruck

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^t \tilde{\mathbf{I}} \boldsymbol{\omega} + \sum_n m_n \boldsymbol{\omega} \cdot (\vec{d}_n \times \dot{\vec{d}}_n) + \frac{1}{2} \sum_n m_n \dot{\vec{d}}_n \cdot \ddot{\vec{d}}_n. \quad 2.36$$

Der Trägheitstensor  $\tilde{\mathbf{I}}$  ist symmetrisch und kann mit einer  $3 \times 3$  Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  diagonalisiert werden. Es handelt sich dabei um eine ganz gewöhnliche Ähnlichkeitstransformation (siehe Anhang 6.3) nach folgendem Schema.

$$\mathbf{T}^{-1} \tilde{\mathbf{I}} \mathbf{T} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \quad 2.37$$

Die Diagonalelemente des diagonalisierten Trägheitstensors<sup>1</sup> entsprechen den Hauptträgheitsmomenten und werden mit  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  bezeichnet.

Die Hauptträgheitsmomente lassen sich dann entsprechend den Gleichungen 2.29 bis 2.31 berechnen.

---

<sup>1</sup> Der Ursprung des kartesischen Koordinatensystems muss also in den Schwerpunkt des Moleküls gelegt und das Koordinatensystem so gedreht werden, dass die Trägheitsprodukte null werden.

$$I_x = \sum_n m_n (g_{ny}^2 + g_{nz}^2) = \sum_n m_n r_{nx}^2 \quad 2.38$$

$$I_y = \sum_n m_n (g_{nx}^2 + g_{nz}^2) = \sum_n m_n r_{ny}^2 \quad 2.39$$

$$I_z = \sum_n m_n (g_{nx}^2 + g_{ny}^2) = \sum_n m_n r_{nz}^2 \quad 2.40$$

$r_{nx}$ ,  $r_{ny}$ ,  $r_{nz}$  entsprechen den Abständen des  $n$ -ten Atoms zu der jeweiligen Hauptträgheitsachse.

Die Hauptträgheitsachsen werden in der Regel mit  $a$ ,  $b$  und  $c$  indiziert. Definitionsgemäß gilt

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \quad 2.41$$

In dieser speziellen Orientierung stellen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  die Hauptträgheitsachsen dar. Es gibt insgesamt  $3! = 6$  Möglichkeiten, wie die Hauptträgheitsachsen den Achsen des molekularen Koordinatensystems zugeordnet sind (Tabelle 2-1). Rechts- und linkshändige Zuordnungen unterscheiden sich nur im Vorzeichen der Außendiagonalelemente der Hamiltonmatrix (siehe Kapitel 2.2.6). Der Rechenaufwand unterscheidet sich je nach Symmetrie des Kreisels allerdings erheblich in den Darstellungen I, II und III [286].

	$I^r$	$I^l$	$II^r$	$II^l$	$III^r$	$III^l$
$x$	$b$	$c$	$c$	$a$	$a$	$b$
$y$	$c$	$b$	$a$	$c$	$b$	$a$
$z$	$a$	$a$	$b$	$b$	$c$	$c$

Tabelle 2-1: Mögliche Zuordnungen der Hauptträgheitsachsen zu den Achsen des molekularen Koordinatensystems

## 2.2 Der starre Rotator

Das Modell des starren Rotators vernachlässigt die Auslenkungen  $\vec{d}_n$ . Somit entfallen der zweite und dritte Summand in Gleichung 2.36.

Die Rotationsenergie im Hauptträgheitsachsensystem ist dann

$$T_{rr} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2). \quad 2.42$$

Mit dem Drehimpulsoperator bezüglich einer molekulären Achse  $\alpha$

$$\hat{J}_\alpha = I_\alpha \omega_\alpha \quad (\alpha = x, y, z), \quad 2.43$$

erhält man den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rr} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{J}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{I_c} \right) \\ &= A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2 \end{aligned} \quad 2.44$$

mit den Rotationskonstanten

$$A = \frac{1}{2I_a} \quad B = \frac{1}{2I_b} \quad C = \frac{1}{2I_c} \quad [\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2}]. \quad 2.45$$

Häufig werden der Hamiltonoperator und die Rotationskonstanten in denselben Einheiten, insbesondere Joule, Hertz und  $\text{cm}^{-1}$  ausgedrückt.

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad [\text{J}] \quad 2.46$$

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad [\text{Hz}] \quad 2.47$$

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad 2.48$$

In diesen Schreibweisen muss der Hamiltonoperator 2.44 aber korrekterweise als

$$\hbar^2 \hat{H}_{rr} = A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2 \quad 2.49$$

dargestellt werden.

Die folgenden Abhandlungen beschränken sich auf die erst genannte Darstellung der Gleichungen 2.44 und 2.45.

## 2.2.1 Der Drehimpuls

Der hier abgeleitete Hamiltonian für starre Rotatoren enthält Operatoren der Drehimpulskomponenten. Diese Operatoren und ihre Eigenschaften, die im Folgenden diskutiert werden, sind somit für die Lösung des Hamiltonians von Bedeutung.

### 2.2.1.1 Vertauschungsrelationen

Klassisch ist der Drehimpuls als

$$\vec{J} = \vec{q} \times \vec{p} \quad 2.50$$

definiert.

Einsetzen der quantenmechanischen Operatoren für den Ort  $\vec{q}$  und den Impuls  $\vec{p}$  ergibt

$$\hat{J} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \nabla, \quad 2.51$$

mit

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{i} \left( Y \frac{\partial}{\partial Y} - Z \frac{\partial}{\partial Z} \right) \quad 2.52$$

$$\hat{J}_y = \frac{\hbar}{i} \left( Z \frac{\partial}{\partial X} - X \frac{\partial}{\partial Z} \right) \quad 2.53$$

$$\hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \left( X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} \right) \quad 2.54$$

und

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad 2.55$$

Die Transformation der Operatoren durch die Rotationsmatrix  $S$  in das molekuläre Hauptträgheitsachsensystem führt zu folgenden Ausdrücken.

$$\hat{J}_x = -i\hbar \left[ \frac{-\cos \chi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos \chi \cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad 2.56$$

$$\hat{J}_y = -i\hbar \left[ \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\sin \chi \cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad 2.57$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad 2.58$$

Damit lassen sich Vertauschungsrelationen berechnen [153].

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_F] = 0 \quad (F = X, Y, Z) \quad 2.59$$

$$[\hat{H}_{rot}, \hat{J}_Z] = 0 \quad (\text{führt zu } M) \quad 2.60$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha] = 0 \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.61$$

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_F] = 0 \quad (\alpha = x, y, z / F = X, Y, Z) \quad 2.62$$

$$[\hat{J}_F, \hat{J}_G] = i\epsilon_{FGH}\hbar\hat{J}_H \quad (F, G, H = X, Y, Z) \quad 2.63$$

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hbar\hat{J}_\gamma \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.64$$

$$[\hat{H}_{rot}, \hat{J}_z] = i\hbar\left(\frac{1}{2I_x} - \frac{1}{2I_y}\right)(\hat{J}_x\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{J}_x) \quad (\text{führt zu } K) \quad 2.65$$

$$[\hat{H}_{rot}, \hat{J}^2] = 0 \quad (\text{führt zu } J) \quad 2.66$$

### 2.2.1.2 Eigenwerte von $\hat{J}^2$

Man definiert zwei neue Operatoren, die Leiteroperatoren genannt werden.

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_X + i\hat{J}_Y \quad 2.67$$

$$\hat{J}_- = \hat{J}_X - i\hat{J}_Y \quad 2.68$$

Folgende Gleichungen sind dann, wie man leicht herleiten kann, gültig.

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + i(\hat{J}_X\hat{J}_Y - \hat{J}_Y\hat{J}_X) = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 - \hbar^2\hat{J}_Z \quad 2.69$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 - i(\hat{J}_X\hat{J}_Y - \hat{J}_Y\hat{J}_X) = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hbar^2\hat{J}_Z \quad 2.70$$

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2 = \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_Z^2 + \hbar^2\hat{J}_Z \\ &= \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_Z^2 - \hbar^2\hat{J}_Z \end{aligned} \quad 2.71$$

Es gelten folgende Vertauschungsrelationen.

$$[\hat{J}_Z, \hat{J}_\pm] = \hbar\hat{J}_\pm \quad 2.72$$

$\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_Z$  kommutieren, haben also gemeinsame Eigenfunktionen  $\psi$ . Man schreibt für die Eigenwerte  $\hbar^2 A$  beziehungsweise  $\hbar M$  und erhält

$$\hat{J}^2\psi = \hbar^2 A\psi \quad 2.73$$

beziehungsweise

$$\hat{J}_Z\psi = \hbar M\psi. \quad 2.74$$

Wendet man auf die letzte Gleichung von links  $\hat{J}_+$  an, resultiert

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ \hat{J}_z \psi &= \hat{J}_z J_+ \psi - \hbar \hat{J}_+ \psi = \hbar \hat{J}_+ M \psi \\ \Leftrightarrow \hat{J}_z J_+ \psi &= \hbar(M+1) \hat{J}_+ \psi\end{aligned}\quad 2.75$$

Man bezeichnet  $\hat{J}_+$  und  $\hat{J}_-$  als Verschiebungs- oder Shiftoperatoren. Die Anwendung des Operators von  $\hat{J}_+$  (beziehungsweise  $\hat{J}_-$ ) macht aus einer Eigenfunktion  $\psi$  von  $\hat{J}_z$  zu den Eigenwerten  $\hbar M$  eine Eigenfunktion von  $\hat{J}_z$  zu den Eigenwerten  $\hbar(M+1)$  (beziehungsweise  $\hbar(M-1)$ ), oder sie macht aus  $\psi$  eine Funktion, die identisch verschwindet. Des Weiteren macht die Anwendung des Operators von  $\hat{J}_+$  (beziehungsweise  $\hat{J}_-$ ) aus einer Eigenfunktion  $\psi$  von  $\hat{J}^2$  zu den Eigenwerten  $\hbar^2 A$  eine Eigenfunktion von  $\hat{J}^2$  zu den gleichen Eigenwerten, oder sie macht aus  $\psi$  eine Funktion, die identisch verschwindet.

Die Quadrate der Wellenfunktionen  $\hat{J}_+ \psi$  und  $\hat{J}_- \psi$  ergeben sich zu

$$\begin{aligned}\|\hat{J}_+ \psi\|^2 &= (\hat{J}_+ \psi, \hat{J}_- \psi) = (\psi, \hat{J}_- \hat{J}_+) \\ &= (\psi, [\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z] \psi) \\ &= (\psi, \hat{J}^2 \psi) - (\psi, \hat{J}_z^2 \psi) - \hbar (\psi, \hat{J}_z \psi) \\ &= \hbar^2 (A - M^2 - M)\end{aligned}\quad 2.76$$

und

$$\|\hat{J}_- \psi\|^2 = \hbar^2 (A - M^2 + M). \quad 2.77$$

Da diese Integrale nicht negativ sind, muss Folgendes gelten.

$$A \geq M(M+1) \quad 2.78$$

$$A \geq M(M-1) \quad 2.79$$

Sei für ein gegebenes  $A$   $M_>$  der größtmögliche Wert für  $M$ , dann muss, da es keine Eigenfunktionen zu den Eigenwerten  $\hbar(M_>+1)$  beziehungsweise  $\hbar(M_<-1)$  gibt, die Anwendung von  $\hat{J}_+$  auf  $\psi_{m_>}$  und von  $\hat{J}_-$  auf  $\psi_{m_<}$  identisch verschwinden.

$$\|\hat{J}_+ \psi_{m_>}\| = 0 \quad 2.80$$

$$\|\hat{J}_- \psi_{m_<}\| = 0 \quad 2.81$$

Entsprechend den Gleichungen 2.76 und 2.77 ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$0 = \hbar^2(A - M_>^2 - M_>) \Leftrightarrow A = M_>^2 - M_> \quad 2.82$$

$$0 = \hbar^2(A - M_<^2 + M_<) \Leftrightarrow A = M_<^2 + M_< \quad 2.83$$

Diese Gleichungen lassen sich nur erfüllen, wenn  $M_< = -M_>$  ist (oder wenn  $M_< = M_> + 1$ , was aber nicht mit  $M_> > M_<$  verträglich ist). Bezeichnet man  $M_>$  mit  $J$ , so ergibt sich

$$\hbar A = \hbar J(J+1). \quad 2.84$$

Zu diesen Eigenwerten von  $\hat{J}^2$  sind folgende Eigenwerte von  $\hat{J}_z$  möglich.

$$\hbar M = \hbar J, \hbar(J-1), \dots, -\hbar J \quad 2.85$$

Das ist aber nur möglich, wenn  $J$  ganz- oder halbzahlig ist. Zu jedem  $J$  gibt es  $2J+1$  verschiedene  $M$ -Werte.

### 2.2.1.3 Drehimpuls im molekularen Koordinatensystem

Wie in Kapitel 2.2.1.1 schon erwähnt, vertauschen sowohl  $\hat{J}_\alpha, \hat{J}_F$  als auch  $\hat{J}^2, \hat{J}_F$  und  $\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha$ , was bedeutet, dass es gleichzeitige Eigenfunktionen von  $\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha$  und  $\hat{J}_F$  geben muss. Mit der gleichen Prozedur wie im vorherigen Abschnitt lassen sich dann die entsprechenden Matrixelemente für  $\hat{J}_z$  berechnen. Die Leiteroperatoren sind hier lediglich als

$$\hat{J}^+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad 2.86$$

und

$$\hat{J}^- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad 2.87$$

definiert. Wir erhalten dann eine neue Quantenzahl  $K$ , die mit  $\hat{J}_z$  korrespondiert. Spezifizieren wir die Wellenfunktion mit  $JKM$  und beachten die Vertauschungsrelationen, dann lassen sich folgende simultanen Eigenfunktionen finden [153].

$$\hat{J}^2 |JKM\rangle = J(J+1)\hbar^2 |JKM\rangle \quad 2.88$$

$$\hat{J}_z |JKM\rangle = M_J \hbar |JKM\rangle \quad 2.89$$

$$\hat{J}_x |JKM\rangle = K \hbar |JKM\rangle \quad 2.90$$

$$(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) |JKM\rangle = \hat{J}_\pm |JKM\rangle = \sqrt{(J \mp M)(J \pm M+1)} |JKM \pm 1\rangle \quad 2.91$$

$$(\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y) |JKM\rangle = \hat{J}^\mp |JKM\rangle = \sqrt{(J \mp K)(J \pm K+1)} |JK \pm 1M\rangle \quad 2.92$$

### 2.2.1.4 Eigenfunktion der Drehmomentoperatoren

Die Umrechnungen von  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$ ,  $\hat{J}_z$  und  $\hat{J}^2$  in das sphärische Polarkoordinatensystem mit dem Azimutwinkel  $\theta$  und dem Polarwinkel  $\varphi$  ergeben folgende Relationen.

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - ctg \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad 2.93$$

$$\hat{J}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - ctg \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad 2.94$$

$$\hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad 2.95$$

Die Berechnung der Darstellung von  $\hat{J}^2$  in sphärischen Polarkoordinaten folgt unmittelbar aus diesen Gleichungen.

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \left( 1 + ctg^2 \theta \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + ctg \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad 2.96$$

Wir suchen jetzt die Eigenfunktionen von  $\hat{J}^2$ , die gleichzeitig Eigenfunktion von  $\hat{J}_z$  sind. Diese Eigenfunktionen müssen wie folgt dargestellt werden können.

$$\Psi = \Theta_{JM}(\theta) \Phi_M(\varphi) \equiv |JM\rangle \quad 2.97$$

Anhand von Gleichung 2.95 erkennt man die Form der Eigenfunktion von  $\hat{J}_z$

$$\Phi_M(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi} \quad (M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad 2.98$$

welche entsprechend

$$\int_0^{2\pi} \Phi_M^*(\varphi) \Phi_M(\varphi) d\varphi = 1 \quad 2.99$$

normalisiert wurde.

Mit diesen Erkenntnissen gehen wir in die Eigenwertgleichung

$$\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 A \psi \quad 2.100$$

ein und erhalten nach Substitution von  $\hat{J}^2$  entsprechend der Gleichung 2.96 und Division

durch  $(2\pi)^{-\frac{1}{2}} \hbar^2 e^{iM\phi}$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta_{JM}(\theta)}{\partial\theta} \right) - \frac{m^2 \Theta_{JM}(\theta)}{\sin^2\theta} = -A \Theta_{JM}(\theta). \quad 2.101$$

Ersetzt man  $\Theta(\theta) = P(\cos\theta) = P(\xi)$ , erhält man eine Differentialgleichung, deren Lösungen assoziierte Legendre-Funktionen sind.

$$(\xi^2 - 1) \frac{d^2 P}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dP}{d\xi} - \frac{M^2}{1-\xi^2} P = AP \quad 2.102$$

Für den Spezialfall  $M = 0$  kann  $P(\xi)$  als eine Potenzreihe angesetzt werden.

$$P(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k \quad 2.103$$

Setzt man diese Gleichung in die vorhergehende (mit  $M = 0$ ) ein, ordnet nach Potenzen von  $\xi$  und bedenkt, dass der Koeffizient jeder Potenz von  $\xi$  verschwinden muss, so erhält man die Rekursionsformel für die Koeffizienten.

$$c_{k+2} = \frac{k(k+1)-A}{(k+1)(k+2)} c_k \quad 2.104$$

Eine Potenzreihe, deren Koeffizienten dieser Rekursionsformel folgen, konvergiert aber nur für  $-1 < \xi < 1$ . Da aber nur der Wertebereich  $|\xi| = |\cos\theta| \leq 1$  interessiert, kann die Lösung nur ein Polynom und keine Potenzreihe sein, das heißt, es muss  $c_k = 0$  für  $k > J$  gelten, wobei  $J$  der zunächst beliebige Grad des Polynoms ist. Ein solcher Abbruch ist nur möglich, wenn

$$A = J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad 2.105$$

und wenn entweder alle geraden oder ungeraden Koeffizienten verschwinden.

Polynome  $P_J(\xi)$ , die Lösung der Legendreschen Differentialgleichung

$$(\xi^2 - 1) \frac{d^2 P_J}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dP_J}{d\xi} = J(J+1) P_J \quad 2.106$$

sind und deren Koeffizienten der Rekursionsformel

$$c_{k+2} = \frac{k(k+1)-J(J+1)}{(k+1)(k+2)} c_k \quad 2.107$$

genügen, bezeichnet man als Legendresche Polynome [153].

$$P_0(\xi) = 1 \quad 2.108$$

$$P_2(\xi) = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1) \quad 2.109$$

$$P_3(\xi) = \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi) \quad 2.110$$

$$P_4(\xi) = \frac{1}{8}(35\xi^4 - 30\xi^2 + 3) \quad 2.111$$

$$P_5(\xi) = \frac{1}{8}(63\xi^5 - 70\xi^3 + 15\xi) \quad 2.112$$

Die so genannten assoziierten Legendre-Funktionen sind definiert als

$$P_J^M(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{M}{2}} \frac{d^M}{d\xi^M} P_J(\xi) \quad (M = 0, 1, 2, \dots) \quad . \quad 2.113$$

Durch Einsetzen von  $P_J(\xi)$  und  $M$ -maliges Differenzieren nach  $\xi$  erhält man die Lösung von den assoziierten Legendre-Funktionen. Die gesuchten Eigenfunktionen ergeben sich zu [153]

$$|JM\rangle = (-1)^{\frac{M+|M|}{2}} N_{JM} \Theta_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\varphi} \quad 2.114$$

und entsprechen den Kugelfunktionen. Mit der Drehung eines Moleküls um den azimutalen Winkel  $\theta$  und dem Polarwinkel  $\varphi$  wird die molekuläre z-Achse in Position gebracht (vergleiche mit Abbildung 2-2 und der Richtungskosinusmatrix). Da in einem Molekül aber mehrere Massenpunkte zu beachten sind, sollte auch noch die Abhängigkeit von der Drehung um die z-Achse um den Winkel  $\chi$  berücksichtigt werden. Wir erhalten dann eine Eigenfunktion der Form

$$\Psi = \Theta_{JM}(\theta) \Phi_M(\varphi) X(\chi) \equiv |JKM\rangle. \quad 2.115$$

Die Gleichung 2.58, die  $\hat{J}_z$  beschreibt, gibt uns die Form von  $X(\chi)$  vor.

$$X_K(\chi) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\chi} \quad 2.116$$

Einsetzen der Eigenfunktion  $\Psi$  in Gleichung 2.100 und Lösen dieses Gleichungssystems, führt, wie sich später zeigt, zu den Rotationswellenfunktionen des symmetrischen Kreisels.

$$|JKM\rangle = (-1)^\beta N_{JKM} \Theta_{JKM}(\cos\theta) e^{iM\varphi} e^{iK\chi} \quad 2.117$$

$\beta$  ist der größere der beiden Werte  $K$  oder  $M$ ,  $N_{JKM}$  ist ein Normierungsfaktor.

## 2.2.2 Trägheitsmomente und Kreiseltypen

Rotoren lassen sich in fünf Kreiseltypen unterteilen. Für die Zuordnung zu einem Kreiseltyp ist das Verhältnis der Hauptträgheitsmomente zueinander entscheidend. Die Symmetrie eines Moleküls, Art und Anzahl der vorhandenen Drehachsen beziehungsweise Drehspiegelachsen sind ein eindeutiges Kriterium für die Einteilung in diese Kreiseltypen. Die Zusammenhänge sind in [Tabelle 2-2](#) aufgeführt.

Kreiseltyp	Trägheitsmerkmale	Symmetriekriterien des Moleküls	Beispiele
linear	$I_a = 0, I_b = I_c$	$C_\infty$	$\text{CO}_2, \text{HCl}$
sphärisch	$I_a = I_b = I_c$	mehrere $C_n$ mit $n \geq 3$	$\text{CH}_4, \text{SF}_6$
prolat symmetrisch	$I_a < I_b = I_c$	eine $C_n$ mit $n \geq 3$	$\text{CH}_3\text{Br}, \text{PCl}_5$
oblat symmetrisch	$I_a = I_b < I_c$	oder eine $S_4$	Benzol, $\text{NH}_3$
asymmetrisch	$I_a < I_b < I_c$	keine $C_n$ mit $n \geq 2$ und keine $S_4$	$\text{H}_2\text{O}$

[Tabelle 2-2](#): Kreiseltypen und Symmetriekriterien

## 2.2.3 Starrer, linearer Rotator

Für den linearen Rotor ist  $\hat{J}_a = 0, \hat{J}_b = \hat{J}_c$  und folglich auch  $B = C$ . Der Hamiltonoperator aus Gleichung [2.44](#) wird zu [\[153\]](#)

$$\hat{H}_{rot} = B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 = B\hat{J}^2 \quad 2.118$$

und damit unabhängig von der Quantenzahl  $K$ .

Berücksichtigt man Gleichung [2.88](#), erhält man für die Energieniveaus

$$E(J) = BJ(J+1)\hbar^2. \quad 2.119$$

### 2.2.3.1 Wellenfunktionen des starren, linearen Rotors

Der Hamiltonoperator für den starren, linearen Kreisel ist lediglich vom Drehimpulsoperator  $\hat{J}$  abhängig. Im Falle eines anliegenden äußeren Feldes besteht eine weitere Abhängigkeit von  $\hat{J}_z$ . Alle Operatoren kommutieren miteinander, und somit lassen sich die Wellenfunktionen entsprechend Gleichung [2.114](#) (siehe Kapitel [2.2.1.4](#)) darstellen.

### 2.2.3.2 Auswahlregeln für den starren, linearen Kreisel

Die Auswahlregeln für Strahlungsabsorption eines Dipols ergeben sich aus der Bedingung, dass das Übergangsdipolmoment

$$\vec{M}_{n \rightarrow m} = \int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m d\tau \quad 2.120$$

nicht verschwindend sein muss (siehe Kapitel 2.5.1) zu

$$\Delta J = \pm 1. \quad 2.121$$

Im Falle eines anliegenden äußeren Feldes ergibt sich zusätzlich

$$\Delta M = \pm 1. \quad 2.122$$

### 2.2.4 Starrer, sphärischer Rotator

Für den sphärischen Rotor ist  $\hat{J}_a = \hat{J}_b = \hat{J}_c$  und folglich auch  $A = B = C$ . Der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.44 wird, wie für den linearen Kreisel, zu [153]

$$\hat{H}_{rot} = B \hat{J}^2. \quad 2.123$$

Berücksichtigung von Gleichung 2.88, führt ebenfalls zu

$$E(J) = BJ(J+1)\hbar^2. \quad 2.119$$

Die Energieniveaus sind  $2J+1$ -fach in  $K$  und auch in  $M$  entartet.

#### 2.2.4.1 Wellenfunktionen des starren, sphärischen Rotors

Der Hamiltonoperator ist, wie im Fall des linearen Rotors (siehe Kapitel 2.2.3.1), lediglich vom Drehimpulsoperator  $\hat{J}$  und, sofern ein äußeres Feld anliegt, von  $\hat{J}_z$  abhängig. Alle Operatoren des Hamiltonians kommutieren miteinander und somit lassen sich die Wellenfunktionen entsprechend Gleichung 2.114 (siehe Kapitel 2.2.1.4) darstellen.

#### 2.2.4.2 Auswahlregeln für den starren, sphärischen Kreisel

Auch hier darf das Übergangsdipolmoment nicht verschwindend sein (siehe Kapitel 2.5.1), damit ein Übergang zwischen zwei Zuständen erlaubt ist. Da aber sphärische Kreisel kein Dipolmoment besitzen, sind reine Rotationsübergänge nicht möglich. Allerdings hat Watson nachgewiesen, dass im Falle von Zentrifugalverzerrungen Übergänge erlaubt werden [278].

### 2.2.5 Starrer, symmetrischer Rotator

Für den prolaten, symmetrischen Rotor ist  $\hat{J}_b = \hat{J}_c$  und folglich auch  $B = C$ . Der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.44 wird zu [153]

$$\hat{H}_{rot} = A\hat{J}_a^2 + B(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2) = B\hat{J}^2 + (A - B)\hat{J}_a^2. \quad 2.124$$

In dieser Gleichung sind letztendlich nur die Operatoren  $\hat{J}$  und  $\hat{J}_a$  involviert. Der Hamiltonian kommutiert mit beiden Operatoren und ist damit diagonal in der  $|JK\rangle$ -Basis [153]. Die Substitution der Operatoren durch 2.88 und 2.90 ergibt die Lösung für die Energieniveaus.

$$E(J, K) = [BJ(J+1) + (A - B)K^2]\hbar^2 \quad 2.125$$

Für den oblaten Kreisel gilt  $\hat{J}_a = \hat{J}_b$  und folglich auch  $A = B$ . Auf äquivalente Weise erhält man

$$\hat{H}_{rot} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2) + C\hat{J}_c^2 = B\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_c^2 \quad 2.126$$

und

$$E(J, K) = [BJ(J+1) + (C - B)K^2]\hbar^2. \quad 2.127$$

#### 2.2.5.1 Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels

Der Hamiltonoperator für den symmetrischen Kreisel ist lediglich vom Drehimpulsoperator  $\hat{J}$  und von einem Drehimpulsoperator bezüglich einer molekularen Achse  $\hat{J}_\alpha$  abhängig. Im Falle eines anliegenden äußeren Feldes besteht eine weitere Abhängigkeit von  $\hat{J}_z$ . Alle Operatoren kommutieren miteinander. Somit lassen sich die Wellenfunktionen entsprechend Gleichung 2.117 (siehe Kapitel 2.2.1.4) darstellen.

#### 2.2.5.2 Auswahlregeln für den starren, symmetrischen Kreisel

Die Auswahlregeln ergeben sich auch hier aus der Bedingung eines nicht verschwindenden Übergangsdipolmoments (siehe Kapitel 2.5.1). Die Regeln für den symmetrischen Kreisel lauten

$$\Delta J = \pm 1 \quad 2.128$$

und

$$\Delta K = 0. \quad 2.129$$

### 2.2.6 Asymmetrischer Rotor

Der Hamiltonoperator des asymmetrischen Kreisels kann nicht, im Gegensatz zum prolaten oder oblaten Kreisel, so umgestellt werden, dass er nur noch von  $\hat{J}^2$  und einer Komponente von  $\hat{J}$  abhängt.  $\hat{H}$  ist deshalb nicht diagonal in  $K$ . Es werden jetzt Ausdrücke für die Operatoren der anderen Drehmomentkomponenten benötigt. Aus den Gleichungen 2.86 und 2.87 folgen die Ausdrücke

$$\hat{J}^+ + \hat{J}^- = \hat{J}_x + i\hat{J}_y + \hat{J}_x - i\hat{J}_y \Leftrightarrow \hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}^+ + \hat{J}^-) \quad 2.130$$

und

$$\hat{J}^+ - \hat{J}^- = \hat{J}_x + i\hat{J}_y - \hat{J}_x + i\hat{J}_y \Leftrightarrow \hat{J}_y = \frac{1}{2i}(\hat{J}^+ - \hat{J}^-). \quad 2.131$$

Die Matrixelemente der Operatoren der Hamiltongleichung 2.44 lassen sich dann entsprechend der folgenden Relationen, die direkt aus den Gleichungen 2.88 bis 2.92 und 2.130 bis 2.131 resultieren, berechnen.

$$\langle JK | \hat{J}^2 | JK \rangle = J(J+1)\hbar^2 \quad 2.132$$

$$\langle JK | \hat{J}_z | JK \rangle = K\hbar \quad 2.133$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{J}_x^2 | JK \rangle &= \langle JK | \hat{J}_y^2 | JK \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K^2] \end{aligned} \quad 2.134$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{J}_x^2 | JK \pm 2 \rangle &= -\langle JK | \hat{J}_y^2 | JK \pm 2 \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad 2.135$$

Die resultierende Hamiltonmatrix (für ein gegebenes  $J$ )

$$\langle JK | \hat{H}_{rr} | JK \rangle = \left[ \frac{1}{2}(B_x + B_y)[J(J+1) - K^2] + B_z K^2 \right] \hbar^2 \quad 2.136$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rr} | JK \pm 2 \rangle &= \langle JK \pm 2 | \hat{H}_{rr} | JK \rangle \\ &= \left[ \frac{1}{4}(B_x - B_y) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \right] \hbar^2 \end{aligned} \quad 2.137$$

ist, wie bereits erwähnt, in  $K$  nicht diagonal und muss noch diagonalisiert werden. Hier und im Weiteren werden die Rotationskonstanten als  $B_x$ ,  $B_y$  und  $B_z$  bezeichnet. Je nach Zuordnung der Haupträgheitsachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  zu den molekularen Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  erhält man die sechs unterschiedlichen Darstellungen der Hamiltonmatrix (siehe

Kapitel 2.1.2, Tabelle 2-1). Die Matrix ist aber bezüglich beider Diagonalen symmetrisch. Nach Wang wird die Hamiltonmatrix dann in die Basis des Typs

$$|JKM \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |JKM\rangle \pm |J - KM\rangle \} \quad (K > 0) \quad 2.138$$

$$|J0M +\rangle = |J0M\rangle \quad 2.139$$

transformiert [153]. Es handelt sich um eine Ähnlichkeitstransformation mit der so genannten Wangmatrix

$$\mathbf{U}_J = \mathbf{U}_j^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cdot & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ & & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ & & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ & & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & \cdot & \\ & & & & & & \cdot \end{bmatrix}, \quad 2.140$$

nach folgendem Schema.

$$\mathbf{U}_J \mathbf{H}_{rot} \mathbf{U}_J = \mathbf{H}_{rot}^{(Wang)} \quad 2.141$$

Für  $J = 1$  ist dieser Schritt ausreichend, und die resultierende Hamiltonmatrix ist diagonal. Es lassen sich aus der Matrix die entsprechenden Energien bestimmen. Für höhere  $J$ -Werte wird die Hamiltonmatrix anschließend in vier Submatrizen faktorisiert.

$$\mathbf{H}_{rot}^{(Wang)} = \mathbf{E}^+ + \mathbf{E}^- + \mathbf{O}^+ + \mathbf{O}^- \quad 2.142$$

Die Symbole **E** und **O** bezeichnen die Parität von  $K$ , gerade oder ungerade. Die Bezeichner + und - kennzeichnen symmetrische und asymmetrische Linearkombinationen entsprechend der Gleichung 2.138.

Die Symmetriebestimmung der Wangfunktionen erfordert die Ermittlung der Symmetrieoperationen, unter denen der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{rr} = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 \quad 2.143$$

invariant ist. Der Hamiltonian ist von den Quadraten der drei Drehmomentkomponenten bezüglich der Hauptträgheitsachsen abhängig. Dementsprechend lassen die Identität und die zweizähligen Rotationen um die Hauptträgheitsachsen den Hamiltonian unverändert.

	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$
A	1	1	1	1
$B_x$	1	1	-1	-1
$B_y$	1	-1	1	-1
$B_z$	1	-1	-1	1

Tabelle 2-3: Charaktertafel der Gruppe  $D_2$ 

Sie bilden die Vierergruppe  $D_2$  ab, die in Tabelle 2-3 dargestellt ist.

Die Wangfunktionen 2.138 und 2.139 können alternativ wie folgt dargestellt werden.

$$|JKM\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |JKM\rangle + (-1)^\gamma |J-KM\rangle \right\} \quad (K > 0; \gamma = 0 \vee 1) \quad 2.144$$

$$|J0M0\rangle = |J0M\rangle \quad 2.145$$

Ist  $\gamma$  gerade, liegt eine symmetrische Linearkombinationen, ist  $\gamma$  ungerade, eine asymmetrische Linearkombinationen vor. Untersucht man die Effekte der Symmetrieeoperationen der Vierergruppe auf die transformierten Wellenfunktionen, ergeben sich folgende Relationen.

$$E|JKM\gamma\rangle = |JKM\gamma\rangle \quad 2.146$$

$$C_2^z|JKM\gamma\rangle = (-1)^K |JKM\gamma\rangle \quad 2.147$$

$$C_2^y|JKM\gamma\rangle = (-1)^{J+\gamma} |JKM\gamma\rangle \quad 2.148$$

$$C_2^x|JKM\gamma\rangle = (-1)^{J+K+\gamma} |JKM\gamma\rangle \quad 2.149$$

Aus diesen Beziehungen und Tabelle 2-3 kann die Symmetrie der Submatrizen ermittelt werden. Sie ist in jeder Submatrix gleichbleibend. In Tabelle 2-4 sind die Ergebnisse dieser Überlegungen zusammengetragen.

Submatrix	$K$	$\gamma$	$K+\gamma$	$J+\gamma$		$J+K+\gamma$		$(x,y,z)$	
				$J$ even	$J$ odd	$J$ even	$J$ odd	$J$ even	$J$ odd
$E^+$	e	e	e	e	o	e	o	A	$B_z$
$E^-$	e	o	o	o	e	o	e	$B_z$	A
$O^+$	o	e	o	e	o	o	e	$B_y$	$B_x$
$O^-$	o	o	e	o	e	e	o	$B_x$	$B_y$

Tabelle 2-4: Symmetrieklassifizierung der Wang-Submatrizen

Die Energieniveaus lassen sich durch eine Diagonalisierung der Hamiltonmatrix bestimmen. Die Faktorisierung in mehrere Submatrizen verringert den benötigten Rechenaufwand für die Diagonalisierung. Die Wangtransformation führt aber nur zu einer Aufspaltung in Submatrizen, wenn die Hamiltonmatrix D<sub>2</sub>-Symmetrie besitzt. Beispielsweise kann die aufgrund einer Trägheitsachsenumorientierung transformierte Hamiltonmatrix (siehe Abschnitt 2.5.5) nicht faktorisiert werden.

### 2.2.6.1 Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors

Wie bereits in Kapitel 2.2.1.1 angesprochen, besitzen  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{J}_\alpha$  und  $\hat{J}_F$  gemeinsame Eigenfunktion. Im Falle des symmetrischen Kreisels ist diese Eigenfunktion auch eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$ . Dies erkennt man besonders leicht an der Vertauschungsrelation Gleichung 2.65.

Da  $\hat{J}_x = \hat{J}_y$ , kommutieren  $\hat{H}_{rot}$  und  $\hat{J}_z$ . Die Eigenfunktionen der Drehmomentoperatoren sind also gleichzeitig Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Im asymmetrischen Fall lassen sich die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators nicht so leicht finden.

Der Asymmetrieparameter von Ray beschreibt die Abweichung eines asymmetrischen Kreisels von einem symmetrischen Kreisel.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad 2.150$$

Der Parameter kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Im Falle eines prolaten Kreisels ( $B = C$ ) nimmt der Parameter den Wert -1, im Falle eines oblaten Kreisels ( $B = A$ ) den Wert +1 an. Ein vollkommen asymmetrischer Kreisel hat den Wert 0.

Nach Townes und Schawlow [265] können die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels als Linearkombination der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels oder nach Kroto [153] auch als Linearkombinationen der Wangfunktionen dargestellt werden.

$$|JK_c K_a M\rangle = \sum_K a_{JKM} |JKM\gamma\rangle. \quad 2.151$$

$K_a$  und  $K_c$  bezeichnen den Betrag von  $|K|$  für den prolaten und oblaten Grenzfall eines asymmetrischen Kreisels. Die Figurenachse eines prolaten Kreisels entspricht der  $a$ -Achse, die Figurenachse eines oblaten Kreisels der  $c$ -Achse. Der Zusammenhang ist Abbildung 2-3 zu entnehmen.

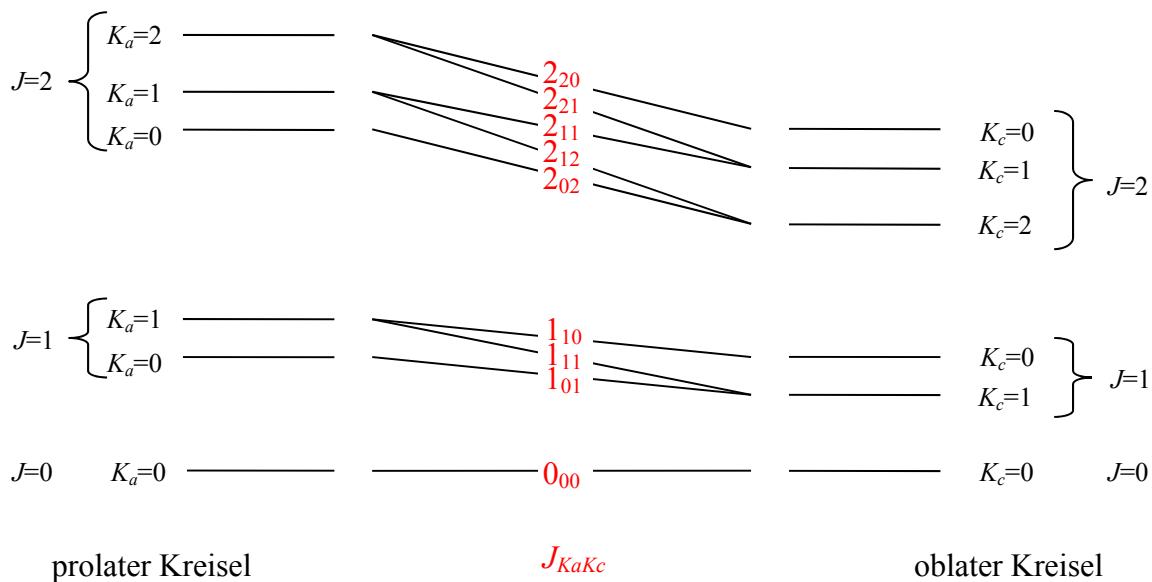


Abbildung 2-3: Bezeichnungen der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels

Da die Wellenfunktionen aus Gleichung 2.151 ebenfalls symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Symmetrieroberungen der Vierergruppe sein müssen, werden in dieser Formel nur gerade beziehungsweise nur ungerade  $K$ -Werte verwendet. Ebenso werden nur gerade beziehungsweise nur ungerade  $\gamma$ -Werte verwendet (vergleiche mit den Gleichungen 2.146 bis 2.149). Die Symmetriemeerkmale der Rotationswellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels stehen nicht im Zusammenhang mit der Punktgruppe des betrachteten Moleküls.

Für die vier irreduziblen Darstellungen der Vierergruppe haben King, Hainer und Cross eine zweispaltige Notation entwickelt, die das Symmetrieverhalten der Rotationswellenfunktion in Bezug auf die  $C_2(a)$ -Operation (erstes Symbol) und die  $C_2(c)$ -Operation (zweites Symbol) angibt. Ein „e“ (gerade, even) bedeutet, dass die Funktion symmetrisch bezüglich der jeweiligen Drehung ist und ein „o“ (ungerade, odd) markiert eine antisymmetrische Funktion. Die Notation nach Dennison bezeichnet die

Mulliken	King et al.	Dennison
A	ee	++
$B_a$	eo	-+
$B_b$	oo	--
$B_c$	oe	+-

Tabelle 2-5: Nomenklatur von King et al. und Denison

bezüglich einer Drehung um  $180^\circ$  symmetrischen Wellenfunktionen mit „+“, die antisymmetrischen mit „-“. Das erste Symbol seiner Notation bezieht sich allerdings auf die  $C_2(c)$ -Operation und das zweite auf  $C_2(a)$ -Operation. In [Tabelle 2-5](#) sind diese Notationen zur Verdeutlichung aufgeführt.

### 2.2.6.2 Auswahlregeln asymmetrischer Kreisel

Ein Molekül, das ein asymmetrischer Kreisel ist, hat in der Regel elektronische Übergangsdipolmoment-Komponenten entlang aller drei Trägheitsachsen  $a, b, c$ . Diese Komponenten lassen sich den Darstellungen  $B_a, B_b$  und  $B_c$  der Vierergruppe zuordnen. Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man die Auswahlregeln bezüglich  $K_a$  und  $K_c$  ermitteln. Die Matrixelemente der Übergangsdipolmomente  $\langle J'K'|\mu_\alpha|J''K''\rangle$  mit  $\alpha = a, b, c$  sind nur dann ungleich Null, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellung von Endzustand, Dipolmomentvektor und Ausgangszustand die totalsymmetrische Darstellung enthält.

$$\Gamma(\Psi') \times \Gamma(\mu_\alpha) \times \Gamma(\Psi'') \supseteq A \quad 2.152$$

Mit  $\Psi$  ist die Gesamtwellenfunktion gemeint, die sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und den Erkenntnissen aus Kapitel [2.1.2](#) als Produkt unabhängiger elektronischer Schwingungs- und Rotationswellenfunktionen ansetzen lässt. Der Kernspin wird an dieser Stelle vernachlässigt.

$$\Psi = \psi_e \psi_{vib} \psi_{rot} \quad 2.153$$

Das hat zur Folge, dass der Hamiltonoperator als Summe dreier Anteile geschrieben werden kann. Für die Gesamtenergie gilt dann

$$E = E_e + E_{vib} + E_{rot}. \quad 2.154$$

Gleichung [2.153](#) hat aber auch zur Folge, dass die irreduzible Darstellung der Wellenfunktion nicht nur von der Rotationswellenfunktion abhängig ist.

$a$ -Typ	$\mu_a \neq 0$	$A \leftrightarrow B_a$ $ee \leftrightarrow eo$	$B_b \leftrightarrow B_c$ $oo \leftrightarrow oe$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
$b$ -Typ	$\mu_b \neq 0$	$A \leftrightarrow B_b$ $ee \leftrightarrow oo$	$B_a \leftrightarrow B_c$ $eo \leftrightarrow oe$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
$c$ -Typ	$\mu_c \neq 0$	$A \leftrightarrow B_c$ $ee \leftrightarrow oe$	$B_a \leftrightarrow B_b$ $eo \leftrightarrow oo$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ $\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Tabelle 2-6: Übergangstypen [286]

$$\Gamma(\Psi) = \Gamma(\psi_e) \times \Gamma(\psi_{vib}) \times \Gamma(\psi_{rot}) \quad 2.155$$

In der Regel sind  $\psi_e$  und  $\psi_{vib}$  allerdings totalsymmetrisch. Dies führt zu den in [Tabelle 2-6](#) aufgeführten Übergangstypen.

Für die Änderung von  $J$  gilt  $\Delta J = -1, 0, +1$ , was zu P-, Q- und R-Zweigen führt.

### 2.2.6.3 Kernspinstatistisches Gewicht

Sind in einem asymmetrischen, starren Kreiselmolekül ein oder mehrere Paare äquivalenter Atome mit einem Spin  $I > 0$  vorhanden, kommt es zu einer unterschiedlichen Gewichtung der vier Rassen (siehe [Tabelle 2-3](#)) der  $D_2$ -Gruppe. Mehr als zwei äquivalente Atome sind im asymmetrischen Kreiselmolekül nicht möglich, anderenfalls würde es sich um einen symmetrischen Rotor handeln. Es kann aber mehrere Paare von äquivalenten Kernen geben [265]. Die Gesamtwellenfunktion ist also von den Kernspinwellenfunktionen abhängig.

$$\Psi = \psi_e \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{nsp} \quad 2.156$$

Damit wird die irreduziblen Darstellung der Gesamtwellenfunktion zu

$$\Gamma(\Psi) = \Gamma(\psi_e) \times \Gamma(\psi_{vib}) \times \Gamma(\psi_{rot}) \times \Gamma(\psi_{nsp}). \quad 2.157$$

Wenn zwei äquivalente Kerne vorhanden sind, muss das Molekül eine zweizählige Achse haben, die die Kerne ineinander überführt. Diese Achse ist identisch mit einer der Hauptträgheitsachsen [265]. Wenn diese Achse als  $a$ -,  $b$ - oder  $c$ -Achse identifiziert ist, kann man aus [Tabelle 2-7](#) die Symmetrie der Rotationswellenfunktion bezüglich dieser Rotation (beziehungsweise des Austausches der Positionskoordinaten der Kerne) bestimmen.

Mulliken	King et al.	Dennison	$C_2(a)$	$C_2(b)$	$C_2(c)$
A	ee	++	+	+	+
$B_a$	eo	-+	+	-	-
$B_b$	oo	--	-	+	-
$B_c$	oe	+-	-	-	+

[Tabelle 2-7](#): Rotationswellenfunktionen des asymmetrischen Rotors und Symmetrieverhalten der zweizähligen Drehachsen

Entsprechend dem Pauli-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion aber asymmetrisch bezüglich der Vertauschung einer ungeraden Anzahl identischer Fermionen sein.

Bezüglich einer Vertauschung einer ungeraden Anzahl identischer Bosonen muss die Gesamtwellenfunktion symmetrisch sein [286]. Als einfaches Beispiel dient die Vertauschung von zwei äquivalenten Protonen. Es handelt sich um Fermionen, der Spin ist halbzahlig ( $I = \frac{1}{2}$ ). Ist die Rotationswellenfunktion bezüglich des Austausches der Positionskoordinaten symmetrisch, muss die Gesamtkernspinfunktion antisymmetrisch sein. Ist die Rotationswellenfunktion antisymmetrisch, muss die Gesamtkernspinfunktion symmetrisch sein. Nur in diesen Fällen resultiert eine asymmetrische Gesamtwellenfunktion, wie vom Pauli-Prinzip gefordert.

Jetzt gilt es nur noch, die Anzahl der symmetrischen und antisymmetrischen Kernspinfunktionen zu bestimmen, die Gesamtwellenfunktionen bekommen dann ein entsprechendes Populationsgewicht.

Die Projektion des Kernspins  $I$  auf eine raumfeste Achse hat  $m = 2I + 1$  mögliche Werte (siehe Kapitel 2.2.1.2). Bezeichnet man die Kernspinfunktionen der zwei äquivalenten Kerne mit  $\psi_m(1)$  und  $\psi_{m'}(2)$ , so gibt es insgesamt  $(2I+1)^2$  Möglichkeiten, die Spins zu kombinieren. Die Funktion

$$\psi_{ns} = \psi_m(1) \cdot \psi_{m'}(2) \quad 2.158$$

ist bezüglich eines Spinaustausches symmetrisch, wenn  $m = m'$ . Das entspricht  $2I+1$  Möglichkeiten. Ist  $m \neq m'$ , können aus den Gesamtkernspinfunktionen jeweils die gleiche Anzahl an symmetrischen und antisymmetrischen Kernspinfunktionen gebildet werden.

$$\psi_{ns} = \psi_m(1) \cdot \psi_{m'}(2) + \psi_m(2) \cdot \psi_{m'}(1) \quad 2.159$$

$$\psi_{ns} = \psi_m(1) \cdot \psi_{m'}(2) - \psi_m(2) \cdot \psi_{m'}(1) \quad 2.160$$

Die Anzahl der symmetrischen und antisymmetrischen Kernspinfunktionen [265] lassen sich dementsprechend bestimmen.

$$n_{sym} = (2I+1)(I+1) \quad 2.161$$

$$n_{antisym} = (2I+1)I \quad 2.162$$

Im Allgemeinen ist die Anzahl der symmetrischen Kernspinfunktionen, die ein Molekül mit  $n$  Paaren identischer Kerne bilden kann [265],

$$n_{sym} = \frac{1}{2} \left[ \prod_{i=1}^n (2I_i + 1) \right] \left[ \prod_{i=1}^n (2I_i + 1 + 1) \right]. \quad 2.163$$

Die Anzahl der antisymmetrischen Kernspinfunktionen entspricht [265]

$$n_{antisym} = \frac{1}{2} \left[ \prod_{i=1}^n (2I_i + 1) \right] \left[ \prod_{i=1}^n (2I_i + 1) - 1 \right]. \quad 2.164$$

## 2.3 Zentrifugalverzerrung

Die Vernachlässigung eines Vibrations- und eines Rotations-Vibrations-Wechselwirkungsterms in Gleichung 2.36 eröffnete in einfacher Weise die quantenmechanische Betrachtung des starren Rotators. Allerdings werden sowohl in der Mikrowellen- als auch HRLIF-Spektroskopie Zentrifugalverzerrungen beobachtet. Höhere Rotationszustände bedingen größere Zentrifugalkräfte, und damit geht eine Verzerrung der Bindungslängen und –winkel einher. Die allgemeine Theorie der Zentrifugalverzerrung von asymmetrischen Rotatoren wurden von Wilson und Howard [290], Wilson [291] sowie von Nielsen [190] diskutiert. Die folgende Darstellung vernachlässigt Schwingungen des Moleküls und Coriolis-Effekte und ist weitestgehend an Gordy und Cook [104] angelehnt.

### 2.3.1 Klassischer Hamiltonian des zentrifugalverzerrten Rotors

Die Abweichungen eines nicht-linearen Moleküls von seiner Gleichgewichtsstruktur können durch  $3N - 6$  Auslenkungsgrößen dargestellt werden, die die Änderungen der Kernabstände  $r_x$  beziehungsweise Bindungswinkel  $\alpha_y$  wiedergeben.

$$\begin{aligned} R_i &= r_x - r_x^e \\ &\quad \vee \\ R_i &= \alpha_y - \alpha_y^e \end{aligned} \tag{2.165}$$

In der Annahme, dass es sich um harmonische Kräfte handelt, lässt sich die potentielle Energie mathematisch durch folgende Gleichung beschreiben.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} R_i R_j \tag{2.166}$$

Für die harmonische Kraftkonstante gilt

$$f_{ij} = f_{ji} \tag{2.167}$$

Der klassische Hamiltonian für ein rotierendes und schwingendes Molekül lässt sich als

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_{ij} p_i p_j + V \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \tag{2.168}$$

darstellen [104]. Die Bewegung des Moleküls soll sich auf die Rotation beschränken. Daraus folgt

$$p_i = \dot{p}_i = 0 \tag{2.169}$$

und

$$\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial R_i}. \quad 2.170$$

Ableitung von 2.168 nach  $R_i$  ergibt dann

$$\frac{\partial H}{\partial R_i} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} J_\alpha J_\beta + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad 2.171$$

Der inverse Trägheitstensor  $\mu_{\alpha\beta}$  ist eine Funktion der Auslenkungscoordenaten, da die Einschränkung eines starren Moleküls nicht mehr gilt. Diese Abhängigkeit des Koeffizienten  $\mu_{\alpha\beta}$  wird durch eine Reihenentwicklung dargestellt.

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_i \mu_{\alpha\beta}^{(i)} R_i + \dots \quad 2.172$$

Da nur kleine Auslenkungen angenommen werden, wird die Entwicklung nach dem linearen Glied abgebrochen. Mit diesem Ausdruck wird aus Gleichung 2.171

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} J_\alpha J_\beta + \sum_j f_{ij} R_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad 2.173$$

Dieser Satz von  $3N - 6$  linearen Gleichungen löst  $R_j$ .

$$R_j = -\frac{1}{2} \sum_{i, \alpha, \beta} (f^{-1})_{ji} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} J_\alpha J_\beta \quad 2.174$$

Dabei werden mit  $(f^{-1})_{ji}$  die Elemente der inversen Kraftkonstantenmatrix bezeichnet.

Mit diesem Ausdruck lässt sich Gleichung 2.172 umformen.

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e - \frac{1}{2} \sum_{i, j, \gamma, \delta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)} J_\gamma J_\delta \quad 2.175$$

Damit wird der Ausdruck für die potentielle Energie 2.166 zu

$$V = \frac{1}{8} \sum_{i, j, \alpha, \beta, \gamma, \delta} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta. \quad 2.176$$

Man definiert

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} (f^{-1})_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)} \quad 2.177$$

und erhält als klassischen Hamiltonian für ein rotierendes, halbstarres und nicht schwingendes Molekül den Ausdruck

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^e J_\alpha J_\beta + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta. \quad 2.178$$

Dabei repräsentiert der erste Term die Rotationsenergie des starren Rotators und der zweite Term die Zentrifugalverzerrungsenergie.

### 2.3.2 Störungstheoretische Behandlung der Zentrifugalverzerrung

Bezogen auf ein beliebiges der sechs möglichen Hauptträgheitsachsensysteme ergibt sich der folgende quantenmechanische Hamiltonian aus Gleichung 2.178.

$$\hat{H} = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta \quad 2.179$$

Der erste Term dieser Gleichung beschreibt die Rotationsenergie des starren Rotators.

$$\hat{H}_{rr} = B_x \hat{J}_x^2 + B_y \hat{J}_y^2 + B_z \hat{J}_z^2 \quad 2.180$$

Der zweite Term beschreibt die Zentrifugalverzerrungsenergie.

$$\hat{H}_d = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta \quad 2.181$$

Entsprechend kann die Zentrifugalverzerrungsenergie als Störung der Rotationsenergie behandelt werden. Für die Störungsenergie erster Ordnung ergibt sich.

$$E_d = \langle J\tau | \hat{H}_d | J\tau \rangle \quad 2.182$$

Wegen der nicht kommutierenden Eigenschaften der Drehimpulskomponenten besteht der Teil des Hamiltonian, der die Zentrifugalverzerrung beschreibt, aus  $(3^4) = 81$  Termen. Wie bereits erwähnt, gehören die Wellenfunktionen des starren asymmetrischen Rotors aber der Vierergruppe an. Wenn das Integral aus Gleichung 2.182 nicht verschwindet, muss das Produkt der Drehimpulskomponenten der totalsymmetrischen Darstellung A entsprechen. In der Vierergruppe transformieren  $J_a$  nach  $B_a$ ,  $J_b$  nach  $B_b$  und  $J_c$  nach  $B_c$  (siehe Tabelle 2-3). Daraus folgt, dass alle Terme, bei denen einer der Drehimpulskomponenten in ungerader Anzahl vorliegt, einer B-Symmetrie-Spezies angehört, und bei einer störungstheoretischen Betrachtung erster Ordnung verschwinden. Von den verbleibenden 21 Termen sind viele gleich, so dass 9 verschiedene quadratische Verzerrungskonstanten verbleiben.

$$\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}, \quad \tau_{\alpha\alpha\beta\beta} = \tau_{\beta\beta\alpha\alpha}, \quad \tau_{\alpha\beta\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta\beta\alpha} = \tau_{\beta\alpha\beta\alpha} = \tau_{\beta\alpha\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z \quad \alpha \neq \beta) \quad 2.183$$

Parker [195] fand heraus, dass die Reduktion dieser Terme für Moleküle von orthorombischer Symmetrie ( $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$ , und  $D_2$ ) auch störungstheoretischen Betrachtungen höherer Ordnung genügen. Eine weitere Reduktion auf 6 Terme ist durch eine Anwendung

der Vertauschungsregeln 2.59 bis 2.66 [104] möglich. Mit ihnen kann folgende Gleichung gewonnen werden.

$$\left( \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha \right)^2 = 2 \left( \hat{J}_\alpha^2 \hat{J}_\beta^2 + \hat{J}_\beta^2 \hat{J}_\alpha^2 \right) + 3 \hat{J}_\gamma^2 - 2 \hat{J}_\alpha^2 - 2 \hat{J}_\beta^2 \quad (\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha) \quad 2.184$$

Für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  muss allerdings eine zyklische Ordnung gewählt werden. Letztendlich kann man mit diesem Ausdruck die in 2.183 rot gedruckten Verzerrungskonstanten eliminieren. Sie werden zum einen in  $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} = \tau_{\beta\beta\alpha\alpha}$  gefaltet

$$\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(abs)} = \tau_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2\tau_{\alpha\beta\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta) \quad 2.185$$

zum anderen von den Rotationskonstanten absorbiert.

$$B_x^{(abs)} = B_x + \frac{1}{4} (3\tau_{xyxy} - 2\tau_{xzxz} - 2\tau_{yzyz}) \quad 2.186$$

$$B_y^{(abs)} = B_y + \frac{1}{4} (3\tau_{xzxz} - 2\tau_{xyxy} - 2\tau_{xzxz}) \quad 2.187$$

$$B_z^{(abs)} = B_z + \frac{1}{4} (3\tau_{xzxz} - 2\tau_{xyxy} - 2\tau_{yzyz}) \quad 2.188$$

Definiert man zusätzlich

$$\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^{(abs)} = \tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}, \quad 2.189$$

gewinnt man folgenden Hamiltonian.

$$\hat{H} = B_x^{(abs)} \hat{J}_x^2 + B_y^{(abs)} \hat{J}_y^2 + B_z^{(abs)} \hat{J}_z^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta} \tau_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(abs)} \hat{J}_\alpha^2 \hat{J}_\beta^2 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.190$$

Führen wir jetzt die effektiven Zentrifugalverzerrungsparameter

$$T_{\alpha\alpha} = \frac{1}{4} \tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^{(abs)} = \frac{1}{4} \tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \quad 2.191$$

$$T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha} = \frac{1}{4} \tau_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(abs)} = \frac{1}{4} (\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}) \quad (\alpha \neq \beta) \quad 2.192$$

ein, lässt sich der Hamiltonian 2.190 nochmals leicht vereinfachen.

$$\hat{H} = B_x^{(abs)} \hat{J}_x^2 + B_y^{(abs)} \hat{J}_y^2 + B_z^{(abs)} \hat{J}_z^2 + \sum_{\alpha,\beta} T_{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha^2 \hat{J}_\beta^2 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.193$$

Bestimmte Linearkombinationen der  $\tau$  wurden von Kivelson und Wilson [148] als Zentrifugalverzerrungsparameter eingeführt.

$$D_J = -\frac{1}{32} [3\tau_{xxxx} + 3\tau_{yyyy} + 2(\tau_{xyxy} + 2\tau_{xxyy})] = -\frac{1}{8} (3T_{xx} + 3T_{yy} + 2T_{xy}) \quad 2.194$$

$$D_K = D_J - \frac{1}{4} [\tau_{zzzz} - (\tau_{xxzz} + 2\tau_{xzxz}) - (\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz})] = D_J - (T_{zz} - T_{xz} - T_{yz}) \quad 2.195$$

$$D_{JK} = -D_J - D_K - \frac{1}{4} \tau_{zzzz} = -2D_J - T_{xz} - T_{yz} \quad 2.196$$

$$\delta_J = -\frac{1}{16} [\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy}] = -\frac{1}{4} (T_{xx} - T_{yy}) \quad 2.197$$

$$\begin{aligned} R_5 &= -\frac{1}{32} [\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxzz} + 2\tau_{xzxz}) + 2(\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz})] \\ &= -\frac{1}{8} (T_{xx} - T_{yy} - 2T_{xz} + 2T_{yz}) \end{aligned} \quad 2.198$$

$$R_6 = \frac{1}{64} [\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy})] = \frac{1}{16} (T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \quad 2.199$$

Damit und mit Hilfe der Gleichungen 2.86, 2.87, 2.130 und 2.131 für die Leiteroperatoren sowie Gleichung 2.55 lässt sich der Hamiltonian 2.193 so darstellen [104].

$$\begin{aligned} \hat{H} &= (B_x - 4R_6) \hat{J}_x^2 + (B_y - 4R_6) \hat{J}_y^2 + (B_z + 6R_6) \hat{J}_z^2 - D_J \hat{J}^4 - D_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - D_K \hat{J}_z^4 \\ &\quad - \delta_J \hat{J}^2 \left[ (\hat{J}^+)^2 + (\hat{J}^-)^2 \right] + R_5 \left\{ \hat{J}_z^2 \left[ (\hat{J}^+)^2 + (\hat{J}^-)^2 \right] + \left[ (\hat{J}^+)^2 + (\hat{J}^-)^2 \right] \hat{J}_z^2 \right\} \\ &\quad + R_6 \left[ (\hat{J}^+)^4 + (\hat{J}^-)^4 \right] \end{aligned} \quad 2.200$$

### 2.3.3 Reduzierter Hamiltonian

Von den 6 Zentrifugalverzerrungskonstanten lassen sich nur 5 unabhängig voneinander bestimmen. Um den experimentell nicht zugänglichen Parameter zu entfernen, wird eine Kontakttransformation durchgeführt. In diesem Zusammenhang ist der Hamiltonian in der Standardform von Watson [279] von Bedeutung.

$$\hat{H}_{st} = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{pqr} (\hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^r \hat{J}_y^q \hat{J}_x^p) \quad 2.201$$

Dieser Hamiltonian muss unter der Operation der hermiteschen Konjugation sowie der Zeitumkehr invariant sein.

$$\hat{H}_{st} = \hat{H}_{st}^\dagger = \tilde{T} \hat{H}_{st} \tilde{T}^{-1} = (\tilde{T} \hat{H}_{st} \tilde{T}^{-1})^\dagger \quad 2.202$$

Daraus folgt, dass die Summe  $p + q + r$  gerade und die Koeffizienten  $h_{pqr}$  reell sind.

Es verbleiben 6 Terme zweiten Grades, 15 Terme vierten Grades und 28 Terme sechsten Grades usw. Da der Hamiltonian auch der Punktgruppe des Moleküls angehören muss, ergibt sich für orthorhombische Moleküle die Notwendigkeit, dass  $p$ ,  $q$  und  $r$  jeweils

gerade sein müssen. Dann verbleiben 3 Terme zweiten Grades, 6 Terme vierten Grades und 10 Terme sechsten Grades usw. Vernachlässigt man die Terme sechsten Grades, wie bei der störungstheoretischen Behandlung erster Ordnung, so haben wir also einen äquivalenten Ausdruck zu Gleichung 2.193 gewonnen. Auch für nicht orthorhombische, asymmetrische Kreiselmoleküle kann der Hamiltonian durch eine geeignete unitäre Transformation in diese Form gebracht werden [104].

Dieser Hamiltonoperator wird einer van-Vleck-Transformation (siehe Kapitel 6.2) unterzogen.

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{\text{red}} = \hat{U}^{-1} \hat{H}_{\text{st}} \hat{U} = \hat{H}^{(2)\text{red}} + \hat{H}^{(4)\text{red}} (+\dots) \quad 2.203$$

$\hat{U}$  ist ein unitärer Operator der Form

$$\hat{U} = e^{i\hat{S}_3} e^{i\hat{S}_5}. \quad 2.204$$

$\hat{S}$  hat die gleiche Form wie der Standardhamiltonian von Watson.

$$\hat{S} = \sum s_{pqr} \left( \hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^r \hat{J}_y^q \hat{J}_x^p \right) \quad 2.205$$

Für Moleküle mit orthorhombischer Symmetrie ergeben sich folgende Terme für  $\hat{S}_3$  und  $\hat{S}_5$ .

$$\hat{S}_3 = s_{111} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x \right) \quad 2.206$$

$$\hat{S}_5 = s_{311} \left( \hat{J}_x^3 \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x^3 \right) + s_{131} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y^3 \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y^3 \hat{J}_x \right) + s_{113} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z^3 + \hat{J}_z^3 \hat{J}_y \hat{J}_x \right) \quad 2.207$$

Für nicht orthorhombische Kreiselmoleküle ergeben sich Zusatzterme in  $\hat{S}_3$  und  $\hat{S}_5$ , die nicht erwünschte Terme im Hamiltonian entfernen.

Letztendlich ergibt die van-Vleck-Transformation, sofern wir uns jetzt auf quartische Terme und  $\hat{U} = e^{i\hat{S}_3}$  beschränken, einen Hamiltonian in der gleichen Form wie Gleichung 2.193 beziehungsweise Gleichung 2.200.

$$\tilde{H} = \tilde{B}_x \hat{J}_x^2 + \tilde{B}_y \hat{J}_y^2 + \tilde{B}_z \hat{J}_z^2 + \sum_{\alpha, \beta} \tilde{T}_{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha^2 \hat{J}_\beta^2 \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad 2.208$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left( \tilde{B}_x - 4\tilde{R}_6 \right) \hat{J}_x^2 + \left( \tilde{B}_y - 4\tilde{R}_6 \right) \hat{J}_y^2 + \left( \tilde{B}_z + 6\tilde{R}_6 \right) \hat{J}_z^2 - \tilde{D}_J \hat{J}^4 - \tilde{D}_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \tilde{D}_K \hat{J}_z^4 \\ & - \tilde{\delta}_J \hat{J}^2 \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^2 + \left( \hat{J}^- \right)^2 \right] + \tilde{R}_5 \left\{ \hat{J}_z^2 \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^2 + \left( \hat{J}^- \right)^2 \right] + \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^2 + \left( \hat{J}^- \right)^2 \right] \hat{J}_z^2 \right\} \\ & + \tilde{R}_6 \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^4 + \left( \hat{J}^- \right)^4 \right] \end{aligned} \quad 2.209$$

Lediglich die Koeffizienten sind anders definiert [104].

$$\tilde{B}_x = B_x + 4(B_z - B_y)S_{111} \quad 2.210$$

$$\tilde{B}_y = B_y + 4(B_x - B_z)S_{111} \quad 2.211$$

$$\tilde{B}_z = B_z + 4(B_y - B_x)S_{111} \quad 2.212$$

$$\tilde{T}_{\alpha\alpha} = T_{\alpha\alpha} \quad 2.213$$

$$\tilde{T}_{xy} = T_{xy} + 2(B_y - B_x)S_{111} \quad 2.214$$

$$\tilde{T}_{yz} = T_{yz} + 2(B_z - B_y)S_{111} \quad 2.215$$

$$\tilde{T}_{xz} = T_{xz} + 2(B_x - B_z)S_{111} \quad 2.216$$

$$\tilde{D}_J = D_J + \frac{1}{2}(B_x - B_y)S_{111} \quad 2.217$$

$$\tilde{D}_{JK} = D_{JK} - 3(B_x - B_y)S_{111} \quad 2.218$$

$$\tilde{D}_K = D_K + \frac{5}{2}(B_x - B_y)S_{111} \quad 2.219$$

$$\tilde{\delta}_J = \delta_J \quad 2.220$$

$$\tilde{R}_5 = R_5 + \frac{1}{2}(B_x + B_y - 2B_z)S_{111} \quad 2.221$$

$$\tilde{R}_6 = R_6 + \frac{1}{4}(B_x - B_y)S_{111} \quad 2.222$$

### 2.3.3.1 A-Reduktion

Watson wollte den Parameter  $s_{111}$  nun so wählen, dass  $\tilde{R}_6 = 0$ . In diesem Fall werden die  $(K / K + 4)$ -Matrixelemente aus dem Hamiltonian in einer symmetrischen Rotorbasis entfernt und die effektiven Rotationskonstanten in Gleichung 2.209 vereinfachen sich.

$$B_x^{(A)} = \tilde{B}_x - 4\tilde{R}_6 = \tilde{B}_x - 0 \quad 2.223$$

$$B_y^{(A)} = \tilde{B}_y - 4\tilde{R}_6 = \tilde{B}_y - 0 \quad 2.224$$

$$B_z^{(A)} = \tilde{B}_z + 6\tilde{R}_6 = \tilde{B}_z - 0 \quad 2.225$$

Aus Gleichung 2.222 folgt also

$$s_{111} = -\frac{4R_6}{B_x - B_y} \Leftrightarrow (B_x - B_y)S_{111} = -4R_6. \quad 2.226$$

Damit ergeben sich die Koeffizienten in der reduzierten Form und der Hamiltonian der A-Reduktion nach Watson [104][286].

$$\Delta_J = \tilde{D}_J = D_J - 2R_6 = -\frac{1}{2}(T_{xx} + T_{yy}) \quad 2.227$$

$$\Delta_{JK} = \tilde{D}_{JK} = D_{JK} + 12R_6 = -\frac{3}{2}(T_{xx} + T_{yy}) - (T_{xy} + T_{xz} + T_{yz}) \quad 2.228$$

$$\Delta_K = \tilde{D}_K = D_K - 10R_6 = -(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) + (T_{xy} + T_{xz} + T_{yz}) \quad 2.229$$

$$\delta_J = \tilde{\delta}_J = -\frac{1}{4}(T_{xx} - T_{yy}) \quad 2.230$$

$$\begin{aligned} \delta_k = -2\tilde{R}_5 &= -2R_5 - \frac{4(2B_z - B_x - B_y)R_6}{4(B_x - B_y)} \\ &= -\frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yz}) + \frac{1}{4}(T_{xx} - T_{yy}) - \frac{(2B_z - B_x - B_y)}{4(B_x - B_y)}(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \end{aligned} \quad 2.231$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot}^{(A)} &= B_x^{(A)}\hat{J}_x^2 + B_y^{(A)}\hat{J}_y^2 + B_z^{(A)}\hat{J}_z^2 - \Delta_J\hat{J}^4 - \Delta_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_z^2 - \Delta_K\hat{J}_z^4 \\ &\quad - 2\delta_J\hat{J}^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 + \left(\hat{J}^-\right)^2\right] - \frac{1}{2}\delta_k\left[J_z^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 + \left(\hat{J}^-\right)^2\right] + \left[\left(\hat{J}^+\right)^2 + \left(\hat{J}^-\right)^2\right]\hat{J}_z^2\right] \end{aligned} \quad 2.232$$

Der reine Rotationsterm dieser Gleichung wird, wie im Kapitel 2.2.6 beschrieben, berechnet (Gleichung 2.136 und 2.137). Die Matrixelemente der dazu notwendigen Operatoren sind in Gleichung 2.132-2.135 definiert. Die Matrixelemente der noch nicht definierten Operatoren lauten:

$$\langle JK | \hat{J}^4 | JK \rangle = J^2(J+1)^2\hbar^4 \quad 2.233$$

$$\langle JK | \hat{J}^2\hat{J}_z^2 | JK \rangle = J(J+1)K^2\hbar^4 \quad 2.234$$

$$\langle JK | \hat{J}_z^4 | JK \rangle = K^4\hbar^4 \quad 2.235$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{J}^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right] | JK \pm 2 \rangle &= \langle JK \pm 2 | \hat{J}^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right] | JK \rangle \\ &= J(J+1) \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \cdot \hbar^4 \end{aligned} \quad 2.236$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \left[ \hat{J}_z^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right] + \left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right]\hat{J}_z^2 \right] | JK \pm 2 \rangle \\ &= \langle JK \pm 2 | \left[ \hat{J}_z^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right] + \left[\left(\hat{J}^+\right)^2 - \left(\hat{J}^-\right)^2\right]\hat{J}_z^2 \right] | JK \rangle \\ &= \left[ (K \pm 2)^2 + K^2 \right] \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \cdot \hbar^4 \end{aligned} \quad 2.237$$

Für die Hamiltonmatrix gilt allgemein:

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rot}^{(A)} | JK \rangle = & \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) J(J+1) \hbar^2 + \left[ B_z^{(A)} - \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) \right] K^2 \hbar^2 \\ & - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \hbar^4 - \Delta_{JK} J(J+1) K^2 \hbar^4 - \Delta_k K^4 \hbar^4 \end{aligned} \quad 2.238$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rot}^{(A)} | JK \pm 2 \rangle = & \langle JK \pm 2 | \hat{H}_{rot}^{(A)} | JK \rangle \\ = & \left\{ \frac{1}{4} (B_x^{(A)} - B_y^{(A)}) \hbar^2 - 2 \delta_J J(J+1) \hbar^4 - \frac{1}{2} \delta_K \left[ (K \pm 2)^2 + K^2 \right] \hbar^4 \right\} \\ & \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad 2.239$$

### 2.3.3.2 S-Reduktion

Für nur leicht asymmetrische Moleküle kann die A-Reduktion zu Problemen führen. In diesem Fall ist  $B_x$  ungefähr gleich  $B_y$  und  $s_{111}$  aus Gleichung 2.226 wird damit sehr groß, was bei numerischen Computerberechnungen und je nach Darstellung der Zahlen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Bei der so genannten Symmetric-Top- oder S-Reduktion von Winnewisser [268][270][292] soll  $s_{111}$  so gewählt werden, dass  $\tilde{R}_5 = 0$  wird. Aus Gleichung 2.221 folgt

$$s_{111} = \frac{2R_5}{2B_z - B_x - B_y} \Leftrightarrow (B_x - B_y)s_{111} = \frac{2}{\sigma} R_5, \quad 2.240$$

wobei

$$\sigma = \frac{2B_z - B_x - B_y}{B_x - B_y} \quad 2.241$$

definiert ist. Mit diesen Ausdrücken ergeben sich für die Zentrifugalverzerrungsparameter 2.217 bis 2.222 folgende Ergebnisse.

$$\tilde{D}_J = D_J + \frac{R_5}{\sigma} \quad 2.242$$

$$\tilde{D}_{JK} = D_{JK} - \frac{6R_5}{\sigma} \quad 2.243$$

$$\tilde{D}_K = D_K + \frac{5R_5}{\sigma} \quad 2.244$$

$$d_1 = -\tilde{\delta}_J = -\delta_J \quad 2.245$$

$$d_2 = \tilde{R}_6 = R_6 + \frac{R_5}{2\sigma} \quad 2.246$$

Die effektiven Rotationskonstanten des Hamiltonians 2.209 werden in der S-reduzierten unter Zuhilfenahme der Gleichungen 2.240, 2.241, 2.246 und 2.210 bis 2.212 zu folgenden

Ausdrücken.

$$\begin{aligned}
 B_x^{(S)} &= \tilde{B}_x - 4\tilde{R}_6 = B_x + 4(B_z - B_y)S_{111} - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_x + \frac{8(B_z - B_y)}{2B_z - B_x - B_y}R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_x + \frac{(8B_z - 4B_x - 4B_y) + (4B_x - 4B_y)}{2B_z - B_x - B_y}R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_x + \left[ 4 + \frac{4}{\sigma} \right]R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 = \boxed{B_x + \left( 4 + \frac{2}{\sigma} \right)R_5 - 4R_6}
 \end{aligned} \tag{2.247}$$

$$\begin{aligned}
 B_y^{(S)} &= \tilde{B}_y - 4\tilde{R}_6 = B_y + 4(B_x - B_z)S_{111} - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_y + \frac{8(B_x - B_z)}{2B_z - B_x - B_y}R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_y + \frac{(-8B_z + 4B_x + 4B_y) + (4B_x - 4B_y)}{2B_z - B_x - B_y}R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 \\
 &= B_y + \left[ -4 + \frac{4}{\sigma} \right]R_5 - 4R_6 - \frac{2}{\sigma}R_5 = \boxed{B_y + \left( \frac{2}{\sigma} - 4 \right)R_5 - 4R_6}
 \end{aligned} \tag{2.248}$$

$$\begin{aligned}
 B_z^{(S)} &= \tilde{B}_z + 6\tilde{R}_6 = B_z + 4(B_y - B_x)S_{111} + 6R_6 + \frac{3}{\sigma}R_5 \\
 &= B_z + \frac{-8(B_x - B_y)}{2B_z - B_x - B_y}R_5 + 6R_6 + \frac{3R_5}{\sigma} \\
 &= B_z - \frac{8}{\sigma}R_5 + 6R_6 - \frac{3}{\sigma}R_5 = \boxed{B_z + 6R_6 - \frac{5R_5}{\sigma}}
 \end{aligned} \tag{2.249}$$

Damit ergibt sich der Hamiltonian in der S-reduzierten Form zu [104][279][280]

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{rot}^{(S)} &= B_x^{(S)}\hat{J}_x^2 + B_y^{(S)}\hat{J}_y^2 + B_z^{(S)}\hat{J}_z^2 - \tilde{D}_J\hat{J}^4 - \tilde{D}_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_z^2 - \tilde{D}_K\hat{J}_z^4 \\
 &\quad + d_1\hat{J}^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^2 + \left(\hat{J}^-\right)^2\right] - d_2\hat{J}^2\left[\left(\hat{J}^+\right)^4 + \left(\hat{J}^-\right)^4\right]
 \end{aligned} \tag{2.250}$$

Die Matrixelemente der Operatoren sind durch die Gleichungen 2.88 bis 2.90, 2.233 bis 2.236 und durch

$$\begin{aligned}
 \langle JK \pm 4 | \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^4 - \left( \hat{J}^- \right)^4 \right] | JK \rangle &= \langle JK | \left[ \left( \hat{J}^+ \right)^4 - \left( \hat{J}^- \right)^4 \right] | JK \pm 4 \rangle \\
 &= \prod_{n=0}^3 \sqrt{J(J+1) - (K \pm n)(K \pm (n+1))} \cdot \hbar^4
 \end{aligned} \tag{2.251}$$

bestimmt.

Für die Hamiltonmatrix gilt allgemein:

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rot}^{(S)} | JK \rangle &= \frac{1}{2} \left( \tilde{B}_x^{(S)} + \tilde{B}_y^{(S)} \right) J(J+1) \hbar^2 + \left[ \tilde{B}_z^{(S)} - \frac{1}{2} \left( \tilde{B}_x^{(S)} + \tilde{B}_y^{(S)} \right) \right] K^2 \hbar^2 \\ &\quad - D_J J^2 (J+1)^2 \hbar^4 - D_{JK} J(J+1) K^2 \hbar^4 - D_k K^4 \hbar^4 \end{aligned} \quad 2.252$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rot}^{(S)} | JK \pm 2 \rangle &= \langle JK \pm 2 | \hat{H}_{rot}^{(S)} | JK \rangle \\ &= \left[ \frac{1}{4} \left( B_x^{(S)} - B_y^{(S)} \right) \hbar^2 - d_1 J(J+1) \hbar^4 \right] \\ &\quad \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad 2.253$$

$$\begin{aligned} \langle JK | \hat{H}_{rot}^{(S)} | JK \pm 4 \rangle &= \langle JK \pm 4 | \hat{H}_{rot}^{(S)} | JK \rangle \\ &= d_2 \cdot \prod_{n=0}^3 \sqrt{J(J+1) - (K \pm n)(K \pm (n+1))} \cdot \hbar^4 \end{aligned} \quad 2.254$$

## 2.4 Interne Rotation

Die Drehung eines Molekülteils um eine im Molekülrest verankerte Achse wird als interne Rotation bezeichnet. Sie lässt sich durch einen Torsions- beziehungsweise Rotationswinkel  $\tau$  beschreiben, der die relative Rotation der beiden Molekülgruppen zueinander wiedergibt. Die potentielle Energie ist von diesem Winkel abhängig.

Die quantenmechanische Beschreibung dieses Problems erfordert einen geeigneten Hamiltonian, der nicht, wie bei dem Modell des starren Rotators, die Auslenkungen aus der Gleichgewichtsstruktur  $\vec{d}_n$  vernachlässigt. Es gibt zwei unterschiedliche Methoden, die das Problem der internen Rotation beschreiben. Sie unterscheiden sich bereits im Ansatz. Die Principal Axis Method (PAM) beschreibt das Problem der internen Rotation in einem Koordinatensystem, das dem Hauptträgheitsachsensystem entspricht. Die Internal Axis Method (IAM) wählt das Koordinatensystem so, dass eine Achse des Koordinatensystems mit der Rotationsachse der internen Rotationsgruppe zusammenfällt. Im Folgenden beschränken wir uns auf den Formalismus der PAM.

### 2.4.1 Klassischer Hamiltonian für das interne Rotationsproblem

Eine klassische Beschreibung der kinetischen Energie eines sich drehenden Moleküls mit einer internen Rotationsgruppe ist [153]

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} I_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} I_{tor} \omega_{tor}^2 + I_{tor} \omega_{tor} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \omega_{\alpha} \quad (\alpha = x, y, z). \quad 2.255$$

$I_{tor}$  beschreibt das Trägheitsmoment des internen Rotors bezüglich seiner Symmetriearchse und  $\omega_{tor}$  seine Winkelgeschwindigkeit relativ zum Rumpf. Die Richtungskosinus zwischen der internen Rotorachse und den Hauptträgheitsachsen werden mit  $\lambda_{\alpha}$  bezeichnet. Aus der letzten Gleichung erhält man sehr einfach folgende Ableitungen.

$$J_{\alpha} = \frac{\partial T}{\partial \omega_{\alpha}} = I_{\alpha} \omega_{\alpha} + \lambda_{\alpha} I_{tor} \omega_{tor} \quad 2.256$$

$$J_{tor} = \frac{\partial T}{\partial \omega_{tor}} = I_{tor} \omega_{tor} + I_{tor} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \omega_{\alpha} \quad 2.257$$

$J_{tor}$  wird in diesem Zusammenhang als interner Drehimpuls bezeichnet. Anhand der Gleichungen 2.256 und 2.257 erkennt man, dass jetzt der Gesamtdrehimpuls von der internen Rotationsbewegung und der interne Drehimpuls von der Gesamtrotation abhängig sind. Erweitert man Gleichung 2.255 so, dass man, entsprechend der Gleichung 2.256,  $J_{\alpha}^2$ ,

als Ausdruck einfügen kann, resultiert

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} + \frac{1}{2} \left( 1 - I_{tor} \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} \right) I_{tor} \omega_{tor}^2 . \quad 2.258$$

Man definiert den Reduktionsfaktor

$$r = 1 - I_{tor} \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} = 1 - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad 2.259$$

mit

$$\rho_{\alpha} = \frac{\lambda_{\alpha} I_{tor}}{I_{\alpha}} \quad 2.260$$

und erhält

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} + \frac{1}{2} r I_{tor} \omega_{tor}^2 . \quad 2.261$$

Man interpretiert

$$I_r = r I_{tor} \quad 2.262$$

als das reduzierte Trägheitsmoment, für die interne Rotation der beiden Molekülteile gegeneinander.

Man führt

$$J = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} J_{\alpha} \quad 2.263$$

ein und kann damit aus den Gleichungen 2.256 und 2.257 die Beziehung

$$J_{tor} - J = J_{tor} - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} J_{\alpha} = r I_{tor} \omega_{tor} \quad 2.264$$

herleiten. Diese Differenz verkörpert den relativen Drehimpuls zwischen internen Rotor und Rumpf. Damit ist eine alternative Darstellung der kinetischen Energie möglich.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} + \frac{1}{2} \frac{(J_{tor} - J)^2}{r I_{tor}} \quad 2.265$$

Addieren wir jetzt noch die potentielle Energie  $V_{tor}$  und fügen die quantenmechanischen Operatoren ein, so erhalten wir den Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \hat{J}_{\alpha}^2 + F(\hat{J}_{tor} - \hat{J})^2 + V_{tor} \quad 2.266$$

mit

$$F = \frac{1}{2rI_{tor}}. \quad 2.267$$

Dieser Hamiltonian wird in drei Terme separiert.

$$\hat{H}_{rot}^{(sep)} = \hat{H}_{rr} + F\hat{J}^2 \quad 2.268$$

$$\hat{H}_{tor} = F\hat{J}_{tor}^2 + V_{tor} \quad 2.269$$

$$\hat{H}_{rt} = -2F\hat{J}_{tor}\hat{J} \quad 2.270$$

$\hat{H}_{rot}^{(sep)}$  unterscheidet sich vom Hamiltonian des starren Rotators  $\hat{H}_{rr}$  in Termen die quadratisch in  $\hat{J}_\alpha$  sind und von dem gewöhnlichen Ausdruck für den starrer Rotator absorbiert werden können. Dadurch werden nur die Rotationskonstanten neu definiert. Allerdings bringt der Term  $F\hat{J}^2$  neben  $\hat{J}_\alpha^2$  auch Mischterme der Form  $\hat{J}_\alpha\hat{J}_\beta$  ein.

Der zweite Term beschreibt das isolierte Torsionsproblem und wird im folgenden Kapitel besprochen.

Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen Rotation und Torsion und verhindert die Separierbarkeit des Hamiltonians.

Insgesamt gelten die gleichen Vertauschungsrelationen 2.59 bis 2.66 wie für den starren Rotator und

$$[\hat{J}_{tor}, \hat{J}_\alpha] = 0 \quad (\alpha = x, y, z). \quad 2.271$$

## 2.4.2 Isoliertes Torsionsproblem

Um das isolierte Torsionsproblem behandeln zu können, benötigen wir zunächst einen geeigneten Ausdruck für die potentielle Energie  $V_{tor}$ .

Die Anzahl der äquivalenten Konfigurationen  $n$  die bei einer vollständigen Umdrehung durchlaufen werden, sind von der Symmetrie des Moleküls abhängig. Daraus folgt, dass die potentielle Energie eine Funktion sein muss, die sich selbst  $n$  mal während einer vollständigen Rotorumdrehung wiederholt. Die Potentialfunktion lässt sich näherungsweise als eine Fourier-Reihe darstellen.

$$V_{tor} = \frac{V_n}{2}(1 - \cos n\tau) + \frac{V_{2n}}{2}(1 - \cos 2n\tau) + \dots \quad 2.272$$

Der Hamiltonoperator für das isolierte Torsionsproblem lautet dann

$$\hat{H}_{tor} = F\hat{J}_{tor}^2 + \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\tau). \quad 2.273$$

Für den Drehimpulsoperator der Torsion (vergleiche mit Gleichung 2.95) gilt

$$\hat{J}_{tor} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \tau}. \quad 2.274$$

Der zweite Term von Gleichung 2.273 entspricht der Gleichung 2.272 beziehungsweise der potentiellen Torsionsenergie. Da die höheren Terme in diesem Ausdruck für gewöhnlich sehr klein sind, bricht man die Reihenentwicklung nach dem ersten Term ab. Betrachtet man den Hamiltonoperator aus Gleichung 2.273 und geht von einer ungehinderten Rotation ( $V_n \rightarrow 0$ ) aus, so erhält man folgende eindimensionale Schrödinger-Gleichung.

$$-\hbar^2 F \frac{\partial^2 \psi(\tau)}{\partial \tau^2} = E \psi(\tau) \quad 2.275$$

Die Wellenfunktionen entsprechend denen des freien Rotors (vergleiche mit Gleichung 2.98).

$$\psi_m(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\tau} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\tau + i \sin m\tau) \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad 2.276$$

Die Energie ist gegeben durch

$$E = \hbar^2 F m^2. \quad 2.277$$

Führt man eine ähnliche Betrachtung, aber für  $V \rightarrow \infty$  durch, so erhält man die Schrödinger-Gleichung eines harmonischen Oszillators.

Der Hamiltonoperator 2.273 kann auch in der Basis der freien Rotorwellenfunktionen 2.276 aufgestellt werden oder mit Hilfe einer Wang-Transformation in den getrennten Basen der geraden (symmetrischen) Kosinus- und ungeraden (asymmetrischen) Sinusfunktionen [168] (vergleiche mit den Gleichungen 2.138 bis 2.141)

$$|m\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|m\rangle \pm | -m \rangle\} \quad 2.278$$

$$|0+\rangle = |0\rangle \quad 2.279$$

transformiert werden.

$$\psi_0^{gerade} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad 2.280$$

$$\psi_n^{gerade} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\tau \quad (n = |m| = 1, 2, \dots) \quad 2.281$$

$$\psi_n^{ungerade} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin n\tau \quad (n = |m| = 1, 2, \dots) \quad 2.282$$

Die Hamiltonmatrix wird in einen geraden Kosinus- und ungeraden Sinusblock faktorisiert. Es resultieren folgende Ausdrücke für die Matrixelemente des Kosinusblocks.

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{H}} | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_n V_n \quad 2.283$$

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{H}} | m \rangle = \langle m | \hat{\mathbf{H}} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_n \frac{V_n}{2} \quad 2.284$$

$$\langle m | \hat{\mathbf{H}} | m \rangle = \hbar^2 F m^2 - \frac{1}{4} V_{2m} + \frac{1}{2} \sum_n V_n \quad 2.285$$

$$\langle m | \hat{\mathbf{H}} | m' \rangle = \langle m' | \hat{\mathbf{H}} | m \rangle = -\frac{1}{4} (V_{|m-m'|} + V_{|m+m'|}) \quad 2.286$$

Für die Matrixelemente des Sinusblocks gilt

$$\langle m | \hat{\mathbf{H}} | m \rangle = \hbar^2 F m^2 + \frac{1}{4} V_{2m} + \frac{1}{2} \sum_n V_n \quad 2.287$$

und

$$\langle m | \hat{\mathbf{H}} | m' \rangle = \langle m' | \hat{\mathbf{H}} | m \rangle = -\frac{1}{4} (V_{|m-m'|} - V_{|m+m'|}). \quad 2.288$$

Eine Diagonalisierung der Hamiltonmatrix führt zu den Eigenwerten des Kosinus- und Sinusblocks. Bei freier Rotation verschwinden alle Außerdiagonalelemente und die Eigenwerte sind wieder durch Gleichung 2.277 gegeben.

Um eine allgemeine Lösung des Torsionsproblems zu erhalten, kann man die Schrödinger-Gleichung

$$-\hbar^2 F \frac{d^2 \psi_{v\sigma}(\tau)}{d\tau^2} + \left[ \frac{V_n}{2} (1 - \cos n\tau) - E_{v\sigma} \right] \psi_{v\sigma}(\tau) = 0 \quad 2.289$$

in die Mathieu-Gleichung überführen [126][128][170].

$$\frac{d^2 M(x)}{dx^2} + [b_{v\sigma} - s \cos^2 x] M(x) = 0 \quad 2.290$$

Die Eigenwerte  $E_{v\sigma}$  und  $b_{v\sigma}$ , sowie  $V_n$  und  $s$  hängen wie folgt zusammen.

$$b_{v\sigma} = \frac{4E_{v\sigma}}{n^2 F} \quad 2.291$$

$$s = \frac{4V_n}{n^2 F} \quad 2.292$$

Bei einer reduzierten Barrierenhöhe  $s > 30$  spricht man von einer hohen, bei  $s < 5$  von einer niedrigen Barriere und bei  $s < 1$  von einer freien Rotation. Im Zwischenbereich spricht man von einer mittleren Barriere.

Die Lösungen der periodischen Mathieu-funktionen sind in [126], [128] und [170] tabelliert. Als allgemeine Lösung erhält man für die Torsionswellenfunktion

$$\psi_{v\sigma} = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} A_{nk+\sigma}^{(v)} e^{i(nk+\sigma)\tau}. \quad 2.293$$

Zusammengehörige Torsionszustände werden durch den Index  $v$  charakterisiert und entsprechen im Grenzfall unendlich hoher Torsionsbarrieren der Quantenzahl des harmonischen Oszillators. Die Symmetrie oder Periodizität der Wellenfunktion wird mit  $\sigma$  bezeichnet. Für dreizähliges Rotoren sind die Werte  $\sigma = 0, \pm 1$  und für zweizähliges Rotoren  $\sigma = 0, 1$  möglich. Allgemein gilt für einen  $N$ -zähligen Rotor, dass  $\sigma$   $N$  Integerwerte annehmen kann, für die gilt

$$-\frac{N}{2} < \sigma \leq \frac{N}{2} \quad 2.294$$

#### 2.4.2.1 Dreifacher interner Rotor

Für interne Rotoren mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ergibt sich aus Gleichung 2.272

$$V_{tor} = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\tau) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\tau) + \dots, \quad 2.295$$

beziehungsweise

$$V_{tor} = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\tau), \quad 2.296$$

wenn die Entwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen wird.

Der Potentialverlauf für Gleichung 2.296 ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Entsprechend der Anzahl an stabilen Konformeren erkennt man drei Minima. Solange die Torsionsbarrieren endlich hoch sind können die einzelnen Konformere durch den quantenmechanischen Tunneleffekt ineinander übergehen. Im Grenzfall von unendlichen hohen Barrieren wird aus der internen Rotation eine gewöhnliche Schwingung im Potentialtopf. Die Torsionswellenfunktion 2.293 wird zu

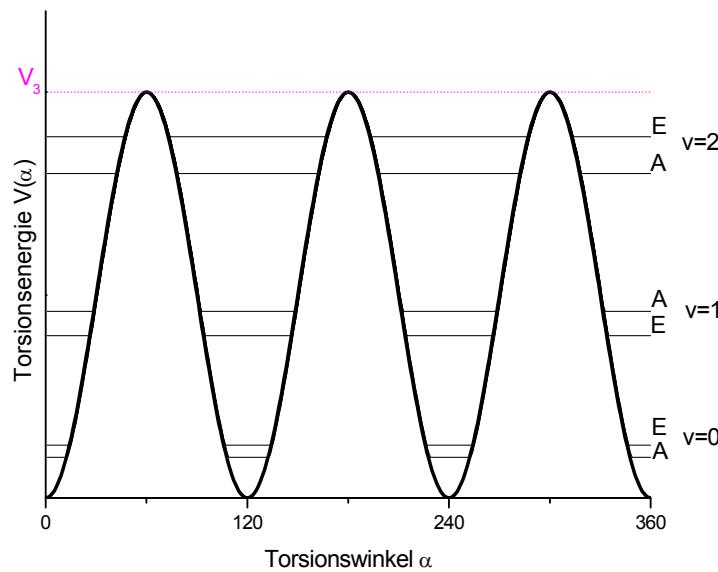


Abbildung 2-4: Potentialfunktion und Torsionsenergieniveaus für einen dreizähligen internen Rotor

$$\psi_{v\sigma} = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} A_{3k+\sigma}^{(v)} e^{i(3k+\sigma)\tau} \quad . \quad 2.297$$

Die Charaktertafel für dreizähliges Rotationen ist in Tabelle 2-8 dargestellt.

Die Effekte der Symmetrieeoperationen auf die Torsionswellenfunktionen lassen sich wie folgt darstellen.

$$\begin{aligned} C_3 &: \psi_{v\sigma}(\tau) \rightarrow \varepsilon^\sigma \psi_{v\sigma}(\tau) \\ C_3^2 &: \psi_{v\sigma}(\tau) \rightarrow (\varepsilon^*)^\sigma \psi_{v\sigma}(\tau) \end{aligned} \quad 2.298$$

Einsetzen der jeweiligen  $\sigma$ -Werte in Gleichung 2.297 oder 2.298 und Vergleich mit der

Charaktertafel, erlaubt den  $\sigma$ -Werten bestimmten Spezies zuzuordnen.

Torsionswellenfunktionen mit  $\sigma = 0$  gehören zur A Spezies, mit  $\sigma = \pm 1$  zur E-Spezies.

Die Rotation der Wellenfunktionen für die A-Niveaus ist periodisch in  $2\pi/3$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Potentialbarrieren ist gering, die Tunnelwahrscheinlichkeit klein. Die A-Niveaus entsprechen einer Schwingung innerhalb

$C_3$	E	$C_3$	$C_3^2$
A	1	1	1
E	$E_1$	1	$\varepsilon$
	$E_2$	1	$\varepsilon^*$

Tabelle 2-8: Charaktertafel der Gruppe  $C_3$ ;  $\varepsilon = e^{i2\pi/3}$ ;  $\varepsilon = e^{-i2\pi/3}$

der Potentialwälle.

Die Rotation der Wellenfunktionen für die E-Niveaus ist periodisch in  $2\pi$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Potentialbarrieren ist deutlich größer als in den A-Niveaus, die Tunnelwahrscheinlichkeit groß. Die E-Niveaus entsprechen eher einer Rotation.

#### 2.4.2.2 Zweifacher interner Rotor

Für interne Rotoren mit  $C_2$ -Symmetrie ergibt sich aus Gleichung 2.272

$$V_{tor} = \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\tau) + \frac{V_4}{2}(1 - \cos 4\tau) + \dots, \quad 2.299$$

beziehungsweise

$$V_{tor} = \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\tau), \quad 2.300$$

wenn die Entwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen wird.

Die Torsionswellenfunktion 2.293 wird zu

$$\psi_{v\sigma} = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} A_{2k+\sigma}^{(v)} e^{i(2k+\sigma)\tau}. \quad 2.301$$

Die Charaktertafel für zweizählige Rotationen ist in Tabelle 2-9 dargestellt.

$C_2$	E	$C_2$
A	1	1
B	1	-1

Tabelle 2-9: Charaktertafel der Gruppe  $C_2$

Der Effekt der Symmetrieroberation auf 2.301 lässt sich damit wie folgt darstellen.

$$C_2 : \psi_{v\sigma}(\tau) \rightarrow (-1)^\sigma \psi_{v\sigma}(\tau) \quad 2.302$$

Torsionswellenfunktionen mit  $\sigma = 0$  gehören damit zur A-Spezies, mit  $\sigma = 1$  zur B-Spezies. Beide besitzen den Charakter einer Schwingung im Potentialtopf.

#### 2.4.3 Störungstheoretische Behandlung des Rotations-Torsions-Hamiltonian

Wie in Kapitel 2.4.1 erwähnt, verhindert der Term Gleichung 2.270 die Separierbarkeit des Hamiltonian. Für Moleküle mit ausreichend hoher Torsionsbarriere, so dass der Energieabstand zwischen benachbarten Torsionszuständen wesentlich größer ist, als der

von benachbarten Rotationszuständen, kann man einen störungstheoretischen Ansatz wählen (siehe Anhang 6.1). Der ungestörte Hamiltonoperator wird als die Summe der Gleichungen 2.268 und 2.269 beschrieben.

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{rot}^{(sep)} + \hat{H}_{tor} = \hat{H}_{rr} + F\hat{J}^2 + F\hat{J}_{tor}^2 + V_{rot} \quad 2.303$$

Der Störterm entspricht Gleichung 2.270.

$$\lambda\hat{H}' = \hat{H}_{rt} = -2F\hat{J}_{rot}\hat{J} \quad 2.304$$

Das Produkt der Rotations- und Torsionswellenfunktionen  $\psi_{rot}\psi_{tor}$  dient als Basis der Hamiltonmatrix. In dieser Basis sind  $\hat{H}_{rot}^{(sep)}$  als auch  $\hat{H}_{tor}$  diagonal bezüglich der Torsionsquantenzahlen  $v$  und  $\sigma$ , lediglich  $\hat{H}_{rt}$  trägt Außerdiagonalelemente bei. Eine genäherte Diagonalisierung in  $v$  wird durch eine van-Vleck-Transformation [271] (siehe Anhang 6.2 und Abbildung 2-5) erreicht.

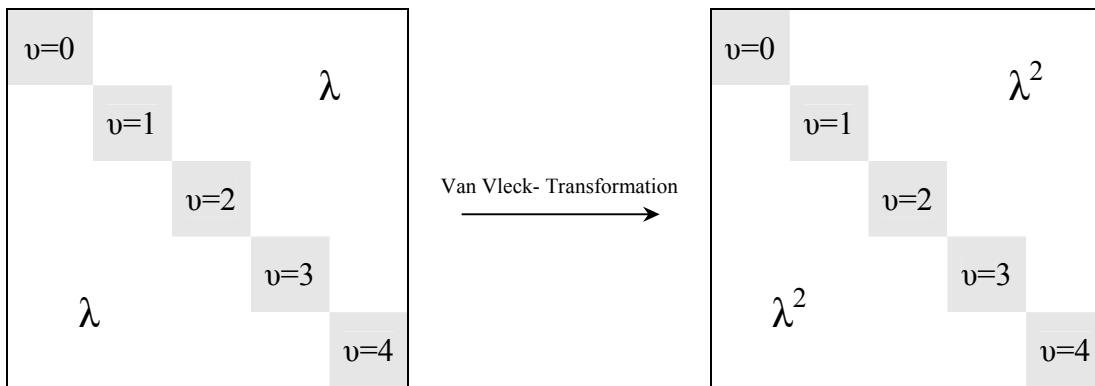


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Rotations-Torsions-Hamiltonmatrix

Dabei werden die Nichtdiagonalelemente in die Blöcke auf der Diagonalen gefaltet. Die Blöcke stellen die Rotationssubmatrizen für jeden Torsionszustand dar und werden, unter Vernachlässigung der jetzt reduzierten Nichtdiagonalelemente, einzeln diagonalisiert. Der Satz der Quantenzahlen für die Rotationsproblematik ( $J, K_a, K_c$ ) wird jetzt mit  $R$ , der für die Torsionsproblematik ( $v\sigma$ ) mit  $T$  bezeichnet. Die Matrixelemente in den Submatrizen lassen sich dann wie folgt darstellen (vergleiche mit Anhang 6.2).

$$\langle R, T | \hat{H} | R', T' \rangle + \frac{1}{2} \sum_{R'', T''} ' \langle R, T | \hat{H}' | R'', T'' \rangle \langle R'', T'' | \hat{H}' | R', T' \rangle \left( \frac{1}{E_{RT}^0 - E_{R''T''}^0} + \frac{1}{E_{R'T'}^0 - E_{R''T''}^0} \right) \quad 2.305$$

$E_{RT}^0$  bezeichnet die Summe der reinen Rotations- und der reinen Torsionsenergie. In der Annahme von hohen Torsionsbarrieren kann man die Energiedifferenzen zwischen den Rotationsniveaus gegenüber denen der Torsionsniveaus vernachlässigen.

$$E_{RT}^0 - E_{R''T''}^0 \simeq E_T^0 - E_{T''}^0 = E_{\nu\sigma} - E_{\nu''\sigma} \quad 2.306$$

Da der Nenner in Gleichung 2.305 damit von  $R$  unabhängig wird, kann die Summation über  $R''$  und  $T''$  separiert werden. Die Zähler der Elemente von  $\sum$  können als  $\langle R | \hat{J} | R'' \rangle \langle T | \hat{J}_{tor} | T'' \rangle$  faktorisiert werden. Damit wird die Summation über  $R''$  eine Matrixmultiplikation die  $\langle R | \hat{J}_{tor}^2 | R' \rangle$  ergibt.

$$\langle R, \nu\sigma | \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{tor} + \hat{H}_{rt} | R', \nu\sigma \rangle + 4F^2 \langle R | \hat{J}^2 | R' \rangle \sum_{\nu'} \left( \frac{|\langle \nu\sigma | \hat{J}_{tor} | \nu'\sigma \rangle|^2}{E_{\nu\sigma} - E_{\nu'\sigma}} \right) \quad 2.307$$

Dies ist nichts anderes als das  $RR'$ -Matrixelement des folgenden effektiven Hamiltonoperators für einen Torsionszustand  $\nu\sigma$ .

$$\hat{H}_{\nu\sigma} = \hat{H}_{rr} + F \left[ W_{\nu\sigma}^{(0)} + W_{\nu\sigma}^{(1)}\pi + W_{\nu\sigma}^{(2)}\pi^2 \right] \quad 2.308$$

Die Störsummen ersten, zweiten und dritten Grades sind definiert als

$$W_{\nu\sigma}^{(0)} = \frac{E_{\nu\sigma}}{F}, \quad 2.309$$

$$W_{\nu\sigma}^{(1)} = -2 \langle \nu\sigma | \hat{J}_{tor} | \nu\sigma \rangle, \quad 2.310$$

$$W_{\nu\sigma}^{(2)} = 1 + 4F \sum_{\nu'} \left( \frac{|\langle \nu\sigma | \hat{J}_{tor} | \nu'\sigma \rangle|^2}{E_{\nu\sigma} - E_{\nu'\sigma}} \right) \quad 2.311$$

mit

$$\langle \nu\sigma | \hat{J}_{tor} | \nu'\sigma \rangle = -i \int_0^{2\pi} \psi_{\nu\sigma}^* \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_{\nu'\sigma} d\tau \quad 2.312$$

$$\langle \nu\sigma | \hat{J}_{tor} | \nu\sigma \rangle = -i \int_0^{2\pi} \psi_{\nu\sigma}^* \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_{\nu\sigma} d\tau. \quad 2.313$$

Dieser Hamiltonian lässt sich auch durch die Drehimpulsoperatoren ausdrücken.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\nu\sigma} &= B_{x,\nu\sigma} \hat{J}_x^2 + B_{y,\nu\sigma} \hat{J}_y^2 + B_{z,\nu\sigma} \hat{J}_z^2 \\ &\quad + FW_{\nu\sigma}^{(1)} \left( \rho_x \hat{J}_x + \rho_y \hat{J}_y + \rho_z \hat{J}_z \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} FW_{\nu\sigma}^{(2)} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ \alpha \neq \alpha'}} \rho_\alpha \rho_{\alpha'} \left( \hat{J}_\alpha \hat{J}_{\alpha'} + \hat{J}_{\alpha'} \hat{J}_\alpha \right) + E_{\nu\sigma} \quad (\alpha = x, y, z) \end{aligned} \quad 2.314$$

In dieser Gleichung sind die Störterme, die quadratisch in  $\hat{J}_\alpha$  sind, von effektiven Rotationskonstanten absorbiert.

$$B_{\alpha,\nu\sigma} = B_\alpha + W_{\nu\sigma}^{(2)} F \rho_\alpha^2 \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.315$$

Die Definition der Rotations-Torsions-Wechselwirkungskonstanten

$$D_\alpha = FW_{\nu\sigma}^{(1)} \rho_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.316$$

und

$$D_{\alpha\beta} = FW_{\nu\sigma}^{(2)} \rho_\alpha \rho_\beta \quad (\alpha, \beta = x, y, z \wedge \alpha \neq \beta) \quad 2.317$$

erlaubt eine weitere Umformung des Hamiltonians.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\nu\sigma} = & B_{x,\nu\sigma} \hat{J}_x^2 + B_{y,\nu\sigma} \hat{J}_y^2 + B_{z,\nu\sigma} \hat{J}_z^2 + D_x \hat{J}_x + D_y \hat{J}_y + D_z \hat{J}_z \\ & + D_{xy} (\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x) + D_{xz} (\hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_x) + D_{yz} (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) + E_{\nu\sigma} \end{aligned} \quad 2.318$$

Die gemischten Terme 2.317 werden aufgrund kleiner Quotienten vernachlässigt und man erhält folgenden Hamiltonian.

$$\hat{H}_{\nu\sigma} = B_{x,\nu\sigma} \hat{J}_x^2 + B_{y,\nu\sigma} \hat{J}_y^2 + B_{z,\nu\sigma} \hat{J}_z^2 + D_x \hat{J}_x + D_y \hat{J}_y + D_z \hat{J}_z + E_{\nu\sigma} \quad 2.319$$

Als Ergebnis der störungstheoretischen Behandlung der Rotation erhält man neue, nicht verschwindende Matrixelemente  $\langle K|K+1\rangle$ , sowie additive Beiträge zu  $\langle K|K\rangle$  und  $\langle K|K+2\rangle$ , die die Hamiltonmatrix des starren aber auch die Hamiltonmatrix in A- oder S-Reduktion (siehe Kapitel 2.3) ergänzen. Einsetzen der Operatoren aus Gleichung 2.132 bis 2.135 und der Operatoren

$$\langle JK|\hat{J}_x|JK\pm 1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \cdot \hbar, \quad 2.320$$

$$\langle JK|\hat{J}_y|JK\pm 1\rangle = \mp \frac{i}{2}\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \cdot \hbar, \quad 2.321$$

$$\langle JK|\hat{J}_z|JK\pm 1\rangle = K\hbar, \quad 2.322$$

$$\begin{aligned} \langle JK|\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x|JK\pm 2\rangle = & \mp \frac{i}{2}\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \cdot \\ & \sqrt{J(J+1)-(K\pm 1)(K\pm 2)} \cdot \hbar^2 \end{aligned} \quad 2.323$$

$$\langle JK|\hat{J}_x \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_x|JK\pm 1\rangle = \frac{1}{2}(2K\pm 1)\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \cdot \hbar^2 \quad 2.324$$

sowie

$$\langle JK|\hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y|JK\pm 1\rangle = \mp \frac{i}{2}(2K\pm 1)\sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \cdot \hbar^2 \quad 2.325$$

in Gleichung 2.318 beziehungsweise 2.319 ergibt die Hamiltonmatrix.

Der Vollständigkeit wegen, sei noch erwähnt, dass durch aufeinander folgende van-Vleck-Transformationen ein Hamiltonian mit Störtermen höherer Ordnung erzeugt werden kann [125], der aber im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung findet.

$$\hat{H}_{v\sigma} = \hat{H}_{rr} + F \sum_n W_{v\sigma}^{(n)} \pi^n \quad 2.326$$

Bei ausreichend hohen Torsionsbarrieren ( $s > 30$ ) sind Störterme bis hin zur dritten Ordnung vollkommen ausreichend. Mit Ausnahme von  $W_{v\sigma}^{(0)}$  verringert sich nämlich die Größe der Störterme mit steigender Torsionsbarriere.

#### 2.4.3.1 Rotations-Torsionsproblem des dreifachen internen Rotator

Die Störsummen  $n$ -ter Ordnung für eine  $N$ -zählige Barriere lassen sich nach Dreizler [73] durch

$$W_{v\sigma}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \left( \frac{2\pi}{N} \right)^n \frac{N^2}{4} \frac{\partial^n}{\partial \Theta^n} \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l^{(v)} \cos l(\Theta - \Theta_0) \Big|_{\Theta=0} \quad 2.327$$

berechnen. Dabei ist

$$\Theta_0 = -\frac{2\pi}{N} \sigma \quad 2.328$$

und

$$\Theta = -\frac{2\pi}{N} \frac{KI_a}{I_z}. \quad 2.329$$

Die Koeffizienten  $\omega_l^{(v)}$  sind abhängig von  $v$  und  $s$  und von Herschbach [125] tabelliert worden. Das bedeutet

$$W_{v\sigma}^{(n)} \propto \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{\frac{n+1}{2}} \omega_l^{(v)} l^n \sin\left(\frac{12\pi\sigma}{N}\right) \quad 2.330$$

für ungerade  $n$  und

$$W_{v\sigma}^{(n)} \propto \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^{\frac{n}{2}} \omega_l^{(v)} l^n \cos\left(\frac{12\pi\sigma}{N}\right) \quad 2.331$$

für gerade  $n$ .

In Gleichung 2.330 wird der Sinusterm für  $\sigma = 0$  null, weshalb Störterme ungerader Ordnung  $W_{v0}^{(n)}$  verschwinden.

$$W_{v0}^{(n)} = 0 \quad (n \text{ ungerade}) \quad 2.332$$

Ungerade Störterme treten bei A-Niveaus also nicht auf.

Für Störterme ungerader Ordnung folgt zudem aus der Beziehung

$$\sin\left(\frac{l2\pi\sigma}{N}\right) = -\sin\left(\frac{l2\pi(-\sigma)}{N}\right), \quad 2.333$$

dass

$$W_{v\sigma}^{(n)} = -W_{v-\sigma}^{(n)} \quad (n \text{ ungerade}). \quad 2.334$$

Die Summe der Störterme ungerader Ordnung wird damit für einen Kreisel mit interner dreizähliger Rotationsgruppe ( $\sigma = 0, \pm 1$ ) zu

$$\sum_{\sigma} W_{v\sigma}^{(n)} = 0 \quad (n \text{ ungerade}). \quad 2.335$$

Unter Beachtung von

$$\cos\left(\frac{l2\pi\sigma}{N}\right) = \cos\left(\frac{l2\pi(-\sigma)}{N}\right), \quad 2.336$$

erhält man für Störterme gerader Ordnung

$$W_{v\sigma}^{(n)} = W_{v-\sigma}^{(n)} \quad (n \text{ gerade}). \quad 2.337$$

Unter der Annahme, dass auch hier die Summe der Störterme über  $\sigma$  ungefähr null ist

$$\sum_{\sigma} W_{v\sigma}^{(n)} \approx 0 \quad (n \text{ gerade}), \quad 2.338$$

folgt für Kreiselmoleküle mit dreizähliger interner Rotationsgruppe, in der Näherung hoher Barrieren

$$W_{v0}^{(n)} \approx -2W_{v1}^{(n)} \quad (n \text{ gerade}). \quad 2.339$$

Aus dieser Näherung und der Gleichung 2.315 folgt für die strukturrelevanten Rotationskonstanten des starren Rotators

$$B_{\alpha} = \frac{1}{2I_{\alpha}} = \frac{1}{3}(B_{\alpha,vA} + 2B_{\alpha,vE}) \quad (\alpha = x, y, z). \quad 2.340$$

Aufgrund von Gleichung 2.332 verschwinden die linearen Beiträge des Hamiltonoperators 2.319 für die A-Niveaus und wir erhalten einen Hamiltonian eines einfachen starren Rotors.

$$\hat{H}_{vA} = B_{x,vA}\hat{J}_x^2 + B_{y,vA}\hat{J}_y^2 + B_{z,vA}\hat{J}_z^2 + E_{vA} \quad 2.341$$

Wenn auch der Hamiltonian der E-Niveaus einen einfachen starren Rotator ähnelt

$$\hat{H}_{vE} = B_{x,vE}\hat{J}_x^2 + B_{y,vE}\hat{J}_y^2 + B_{z,vE}\hat{J}_z^2 + E_{v0}, \quad 2.342$$

also die Störungsterme  $W_{v\pm 1}^{(1)}$  vernachlässigbar sind, lassen sich aus den Differenzen der Rotationskonstanten die Störterme zweiter Ordnung berechnen.

$$\Delta B_\alpha = B_{\alpha,vA} - B_{\alpha,vE} = F\rho_\alpha^2 (W_{vA}^{(2)} - W_{vE}^{(2)}) \approx -3F\rho_\alpha^2 W_{vE}^{(2)} \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.343$$

Das Dipolmoment ist unabhängig vom Torsionswinkel, weshalb zu den üblichen Auswahlregeln von Rotationsübergängen die zusätzliche Einschränkung  $\Delta\sigma = 0$  folgt. Es sind also keine Übergänge von einem A in ein E-Niveau und umgekehrt erlaubt.

Sind die Rotations-Torsions-Wechselwirkungskonstanten für das E-Spektrum nicht zu vernachlässigen, also  $W_{vE}^{(1)} \neq 0$ , so können diese wie folgt bestimmt werden.

Stellen wir Gleichung 2.261 um und beachten die Definition der Rotations-Torsions-Wechselwirkungskonstanten 2.316, so resultiert für die Richtungskosinuse der Ausdruck

$$\lambda_\alpha = \rho_\alpha \frac{I_\alpha}{I_{tor}} = \frac{D_\alpha}{FW_{vE}^{(1)}} \frac{I_\alpha}{I_{tor}} = \text{const. } D_\alpha I_\alpha \quad (\alpha = x, y, z). \quad 2.344$$

Die Quadratsumme der Richtungskosinuse entspricht 1.

$$\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 = 1 = \text{const.}^2 (D_x^2 I_x^2 + D_y^2 I_y^2 + D_z^2 I_z^2) \quad 2.345$$

Einfache Äquivalenzumformungen ergeben

$$\begin{aligned} &\Leftrightarrow \text{const.} = \pm \frac{1}{\sqrt{D_x^2 I_x^2 + D_y^2 I_y^2 + D_z^2 I_z^2}} \\ &\Leftrightarrow FW_{vE}^{(1)} I_{tor} = \pm \sqrt{D_x^2 I_x^2 + D_y^2 I_y^2 + D_z^2 I_z^2}. \end{aligned} \quad 2.346$$

Einsetzen der Gleichung

$$F = \frac{1}{2rI_{tor}}, \quad 2.267$$

führt schließlich zu

$$W_{vE}^{(1)} = \pm 2r \sqrt{D_x^2 I_x^2 + D_y^2 I_y^2 + D_z^2 I_z^2}. \quad 2.347$$

Substituiert man den Ausdruck *const.* in Gleichung 2.345 durch Gleichung 2.346 und stellt jeweils nach einem Richtungskosinus um, so erhält man

$$\lambda_\alpha = \pm \frac{D_\alpha I_\alpha}{\sqrt{D_x^2 I_x^2 + D_y^2 I_y^2 + D_z^2 I_z^2}} \quad (\alpha = x, y, z). \quad 2.348$$

Für die Winkel  $\alpha$  (nicht zu verwechseln mit dem Index in 2.348),  $\beta$  und  $\gamma$  zwischen der internen Rotationsachse und den molekulären Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$ , ergeben sich jeweils zwei verschiedene Lösungen.

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \arccos(+|\lambda_x|) \\ \alpha_2 &= \arccos(-|\lambda_x|) = \pi - \alpha_1\end{aligned}\quad 2.349$$

Die Ergebnisse für  $\beta$  und  $\gamma$  sind natürlich vollkommen analog.

#### 2.4.4 Kernspinstatistik bei flexiblen Kreiselmolekülen

Molekulare Symmetriegruppen sind nur für die Beschreibung der Symmetrie von Rotationswellenfunktionen starrer oder halbstarrer Moleküle geeignet. Zustände flexibler Moleküle können durch die Punktgruppen nicht klassifiziert werden. Zur Beschreibung der Eigenfunktionen flexibler Moleküle ist ein Verfahren von Longuet-Higgens hilfreich. Es ist in der Lage flexible Systeme, welche zwischen verschiedenen Konformationen tunneln, zu beschreiben. Um die so genannte Permutationsgruppe zu bestimmen, erlaubt man lediglich folgende vier Symmetrieeoperationen:

- Die Identität E
- Die Permutation von Position und Spin identischer Kerne P
- Die Inversion aller Teilchenpositionen  $E^*$  (wirkt nicht auf die Spinnkoordinaten!)
- Das Produkt von Permutation und Inversion  $P^*$

Jede dieser Symmetrieeoperationen, die im Zeitrahmen des Experiments stattfinden und nicht durch zu große Potentialbarrieren gehindert sind, werden dann zur molekularen Symmetriegruppe hinzugefügt. Die Summe aller möglichen Symmetrieeoperationen bestimmt die Permutationsgruppe. Die Gesamtwellenfunktion lässt sich bei flexiblen Molekülen als

$$\Psi = \psi_{elek} \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{tor} \psi_{nsp} \quad 2.350$$

darstellen. Damit wird die irreduziblen Darstellung der Gesamtwellenfunktion zu

$$\Gamma(\Psi) = \Gamma(\psi_{elek}) \times \Gamma(\psi_{vib}) \times \Gamma(\psi_{rot}) \times \Gamma(\psi_{tor}) \times \Gamma(\psi_{nsp}). \quad 2.351$$

Die Bestimmung der Kernspinfunktion und des Kernspingewichtes erfolgt wie in Kapitel 2.2.6.3 beschrieben.

## 2.5 Linienintensitäten

Wegen der großen Anzahl an möglichen Energiezuständen besitzen Moleküle eine Vielzahl von Eigenfrequenzen, bei denen Absorption (Emission) auftreten kann. Für die Auswertung von Spektren sind die Intensitäten der einzelnen Übergänge von Interesse. Um diese berechnen zu können, müssen Übergangswahrscheinlichkeiten und Populationsfaktoren bestimmt werden.

### 2.5.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Die exakte Betrachtung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie erfordert den komplizierten Formalismus der Quantenfeldtheorie [117][200]. Im Folgenden wird deshalb lediglich der atomare Anteil quantenmechanisch behandelt, elektromagnetische Felder werden klassisch betrachtet. Eine ausführliche Darstellung dieses semiklassischen Modells findet man in [53], [106], [174] und [255].

Die Energiezustände der ungestörten Moleküle werden durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung 2.1 berechnet. Bezeichnen wir die verschiedenen Energiezustände mit  $m$ , so gilt

$$\hat{H}\psi_m = E_m \psi_m. \quad 2.352$$

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für das ungestörte System lautet

$$i\hbar \frac{\partial \psi_m^{(t)}(t)}{\partial t} = \hat{H}\psi_m^{(t)}(t), \quad 2.353$$

mit den Lösungsansatz

$$\psi_m^{(t)}(t) = \psi_m e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} = |m\rangle e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}. \quad 2.354$$

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem Molekül wird durch eine zeitabhängige Störung der potentiellen Energie des Moleküls  $\hat{V}(t)$  berücksichtigt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für dieses System lautet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = [\hat{H} + \hat{V}(t)]\Psi(t). \quad 2.355$$

Die gestörte Wellenfunktion wird als Reihe der bekannten ungestörten Wellenfunktionen entwickelt.

$$\Psi(t) = \sum_m a_m(t) \cdot \psi_m^{(t)}(t) \quad 2.356$$

$a_m(t)$  kann man als zeitabhängigen Populationsfaktor bezeichnen und ist von besonderem Interesse.

Einsetzen von Gleichung 2.356 in Gleichung 2.355 und Subtraktion von Gleichung 2.353 über alle  $m$  führt zu

$$i\hbar \sum_m \frac{\partial a_m(t)}{\partial t} \psi_m^{(t)}(t) = \hat{V} \sum_m a_m(t) \psi_m^{(t)}(t). \quad 2.357$$

Multiplikation mit  $\psi_n(t)^*$  und Integration über den Raum der Wellenfunktionen ergibt

$$i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} = \sum_m a_m(t) \langle n | \hat{V}(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm} t}. \quad 2.358$$

Dabei genügt

$$\frac{E_n - E_m}{\hbar} = \omega_{nm} \quad 2.359$$

der Bohrschen Frequenzbedingung.

Die Störung durch die elektromagnetische Strahlung kann man dann darstellen als

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}. \quad 2.360$$

Ein Molekül besteht aus Protonen und Elektronen mit der Ladung  $q_i$  an den Positionen  $r_i(xyz)$ , bezogen auf ein Koordinatensystem mit einem Ursprung im Molekülschwerpunkt. Damit lassen sich die Dipolkomponenten darstellen.

$$\mu_x = \sum_i x_i q_i \quad 2.361$$

$$\mu_y = \sum_i y_i q_i \quad 2.362$$

$$\mu_z = \sum_i z_i q_i \quad 2.363$$

Die Feldstärke  $\vec{E}$  ändert sich periodisch mit der Zeit und mit der räumlichen Position. Ist die Wellenlänge  $\lambda$  allerdings klein gegenüber den Ausmaßen des Moleküls, kann man die Positionsabhängigkeit vernachlässigen.

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = \vec{\mu} \cdot \vec{E}^0 \cos \omega t \quad 2.364$$

Wenn man

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad 2.365$$

und

$$e^{-i\omega t} = \cos \omega t - i \sin \omega t \quad 2.366$$

beachtet, erhält man eine aquivalente Darstellung der Form

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = \vec{\mu} \cdot \vec{E}^0 \cos \omega t = -\frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{E}^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad 2.367$$

Man definiert

$$V^0 = -\frac{1}{2} \vec{\mu} E^0 \quad 2.368$$

und erhält für die Störung

$$V = V^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad 2.369$$

Als Lösung für ein Zweiniveausystem erhält man für den Koeffizienten  $a_n(t)$  den Ausdruck [153]

$$a_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \langle n | \hat{V}^0 | m \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_{nm} + \omega)t}}{\omega_{nm} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{nm} - \omega)t}}{\omega_{nm} - \omega} \right]. \quad 2.370$$

Bei hohen Frequenzen kann man den ersten, nicht resonanten Term innerhalb der Klammer vernachlässigen, da

$$\omega_{nm} + \omega \gg \omega_{nm} - \omega. \quad 2.371$$

Weiterhin gilt

$$\langle n | \hat{V}^0 | m \rangle = \int \psi_n^* (-\vec{\mu} \vec{E}^0) \psi_m d\tau. \quad 2.372$$

Wenn, wie oben schon erwähnt, die Wellenlänge  $\lambda$  als klein gegenüber den Ausmaßen des Moleküls angenommen wird, kann man die Feldstärke als konstant über den zu integrierenden Raumbereich ansehen und vor das Integral ziehen.

$$\langle n | \hat{V}^0 | m \rangle = -\vec{E}^0 \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \quad 2.373$$

Ein wichtiges Ergebnis ist, dass  $a_n(t)$  proportional zum Übergangsdipolmoment

$$\vec{M}_{n \rightarrow m} = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \quad 2.374$$

ist.

Die Wahrscheinlichkeit, durch einen Übergangs  $m \rightarrow n$  das System im Volumenelement  $d\tau$  im Zustand  $\Psi_n(t)$  anzutreffen, ist

$$(a_n(t) \Psi_n(t))^* a_n(t) \Psi_n(t) d\tau. \quad 2.375$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit entspricht dann der Wahrscheinlichkeit, das System

irgendwo im Raum im Zustand  $\Psi_n(t)$  anzutreffen.

$$\begin{aligned} W_{mn} &= \int (a_n(t)\Psi_n)^* a_n(t)\Psi_n d\tau = a_n(t)^* a_n(t) \int \Psi_n^* \Psi_n \\ &= a_n(t)^* a_n(t) \end{aligned} \quad 2.376$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also proportional zur Intensität der einfallenden Lichtwelle, zum Quadrat des Übergangsdiopolmomentes und des Kosinus zwischen  $\vec{E}$ -Vektor und Übergangsdiopolmoment.

$$W_{mn}(t) = a_n(t)^* a_n(t) \propto |M_{nm}|^2 E_0^2 \cos^2 \angle \vec{\mu}, \vec{E} \quad 2.377$$

## 2.5.2 Linienstärcefaktor

Die Linienstärke entspricht dem Quadrat der Übergangswahrscheinlichkeit.

$$S^{n'n''} = |W_{n'n''}|^2 = \sum_{M', M''} |\langle n'M' | \hat{\mu} | n''M'' \rangle|^2 \quad 2.378$$

Die Summation über  $M'$  und  $M''$  soll eventuelle Entartungen berücksichtigen.

Wenn mit  $E$ ,  $V$  und  $R$  die Quantensätze der elektronischen, Schwingungs-, und Rotationsquantenzahlen bezeichnet werden, lässt sich der Linienstärcefaktor  $S^{n'n''}$  in einen vibronischen Anteil  $S^{EV',EV''}$  und einen Rotationsanteils  $S^{R'R''}$  separieren. Für den vibronischen Anteil gilt

$$S^{EV',EV''} = |\langle E' | \hat{\mu} | E'' \rangle|^2 |\langle V' | V'' \rangle|^2. \quad 2.379$$

$|\langle V' | V'' \rangle|^2$  entspricht dem Frank-Condon-Faktor. Im Rahmen des HRLIF-Experimentes ist  $S^{EV',EV''}$  für jeden Übergang eines gemessenen rotationsaufgelösten Spektrums konstant. Man benötigt also einen passenden Ausdruck für  $S^{R'R''}$ .

$$S^{R'R''} = |W_{R'R''}|^2 = \sum_{M', M''} |\langle J'K'M' | \hat{\mu} | J''K''M'' \rangle|^2 \quad 2.380$$

Die Summation über  $M'$  und  $M''$  berücksichtigt die  $(2J+1)$ -fache Entartung der Rotationszustände.

Unter Beachtung der Isotropie der 3 raumfesten Achsen lässt sich der Linienstärcefaktor darstellen als

$$\begin{aligned} S^{R'R''} &= |W_{R'R''}|^2 = \sum_{F=X,Y,Z} \sum_{M', M''} |\langle J'K'M' | \hat{\mu}_F | J''K''M'' \rangle|^2 \\ &= 3 \sum_{M', M''} |\langle J'K'M' | \hat{\mu}_Z | J''K''M'' \rangle|^2. \end{aligned} \quad 2.381$$

Der Operator  $\hat{\mu}$  ist hier aber ein Vektor des raumfesten Koordinatensystems und wird durch Transformation des molekularen Vektors gewonnen. Aufgrund der Isotropie der raumfesten Achsen ist es ausreichend, wenn man im Folgenden nur  $\mu_z$  beachtet. Die anderen Dipolkomponenten berechnen sich analog.

$$\mu_z = \mu_a \int \cos(aZ) \psi_n \psi_n^* + \mu_b \int \cos(bZ) \psi_n \psi_n^* + \mu_c \int \cos(cZ) \psi_n \psi_n^* \quad 2.382$$

Dementsprechend erhält man für die Matrixelemente der raumfesten Z-Dipolmomentkomponente

$$\langle J'K'M' | \hat{\mu}_z | J''K''M'' \rangle = \sum_{\alpha=a,b,c} \langle J'K'M' | \mu_\alpha \hat{\phi}_{Z\alpha} | J''K''M'' \rangle, \quad 2.383$$

wobei die Richtungskosinusse mit  $\phi$  bezeichnet sind. Sie lassen sich zu

$$\langle J'K'M' | \hat{\phi}_{Z\alpha} | J''K''M'' \rangle = \langle J' | \hat{\phi} | J'' \rangle \langle J'M' | \hat{\phi}_z | J''M'' \rangle \langle J'K' | \hat{\phi}_\alpha | J''K'' \rangle \quad (\alpha = a, b, c) \quad 2.384$$

faktorisieren und sind tabelliert [5][153][285].

Bei beliebiger Orientierung des Übergangsdipolmoments sind  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Typ-Übergänge möglich. Das Verhältnis der Gesamtlinienstärcefaktoren  $S$  für die jeweiligen Übergangstypen entspricht dem Verhältnis der quadrierten Richtungskosinusse des Übergangsdipolmomentvektors zu der entsprechenden Hauptträgheitsachse.

$$S_a : S_b : S_c = \lambda_{\mu a}^2 : \lambda_{\mu b}^2 : \lambda_{\mu c}^2 = \cos^2 \alpha(\mu, a) : \cos^2 \alpha(\mu, b) : \cos^2 \alpha(\mu, c) \quad 2.385$$

### 2.5.3 Populationsfaktoren

Die Intensität eines Übergangs ist vom Besetzungsgrad des Ausgangsniveaus abhängig. Dieser gehorcht in thermischen Ensembles der Boltzmann-Statistik.

$$N_i = Ng_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad 2.386$$

Die Rotationszustände im Molekularstrahl können so ungleichmäßig abkühlen, dass eine deutliche Abweichung von der Boltzmann-Verteilung auftritt. Der Besetzungsgrad wird in diesen Fällen besser durch ein Zweitemperaturmodell beschrieben.

$$N_i = Ng_i \left( e^{-\frac{E_i}{k_B T_1}} + w \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T_2}} \right) \quad 2.387$$

### 2.5.4 Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzlinien

Die Intensität einer Absorptionsspektrallinie verhält sich letztendlich proportional zu

$$I_{n'n''} \propto \frac{Ng_{n''}e^{-E_{n''}/kT}}{\sum_{i''} g_{i''}e^{-E_{i''}/kT}} (1 - e^{-hv/kT}) S^{n'n''}. \quad 2.388$$

$n'$  und  $n''$  symbolisieren den Satz der Quantenzahlen des angeregten und des Grundzustands.  $N$  entspricht der Anzahl der Moleküle/cm<sup>3</sup>. Der Nenner enthält die molekulare Zustandssumme  $Q$ , welche konstant ist. Werden vibronische Singulettzustände betrachtet, entspricht  $g_{n''}$  allein dem kernspinstatistischen Gewicht. Die Population des unteren Ausgangsniveaus wird durch  $e^{-E_{n''}/kT} \cdot g_{n''}$  beschrieben. Der Faktor  $(1 - e^{-hv/kT})$  berücksichtigt die gestimulierte Emission, ist aber bei UV-Frequenzen gleich 1, weil der Exponentialterm quasi verschwindet. Der Linienstärcefaktor  $S^{n'n''}$  ist das Quadrat des Übergangsmatrixelementes.

In Anlehnung an Beziehung 2.388 lassen sich auch Fluoreszenzintensitäten berechnen, denn je höher die Intensität eines Überganges in einen elektronisch angeregten Zustand ist, desto höher ist auch die Intensität der Fluoreszenz. Wie vorher schon angemerkt, lässt sich die Linienstärke 2.379 faktorisieren. Die konstanten Faktoren werden dann mit anderen Konstanten in  $I_0$  zusammengefasst. Es findet sich folgender Ausdruck für die Intensität der einzelnen Übergänge im Fluoresenzspektrum.

$$I = I_0 g_{J''K_a''K_c''} \cdot e^{\frac{-E_{J''K_a''K_c''}}{kT_{rot}}} S^{J'K_a'K_b', J''K_a''K_c''} \quad 2.389$$

Für ein Zweitemperaturmodell (siehe Kapitel 2.5.3) ergibt sich

$$I = I_0 g_{J''K_a''K_c''} \cdot \left( e^{\frac{-E_{J''K_a''K_c''}}{k_B T_{rot1}}} + w \cdot e^{\frac{-E_{J''K_a''K_c''}}{k_B T_{rot2}}} \right) S^{J'K_a'K_b', J''K_a''K_c''}. \quad 2.390$$

### 2.5.5 Trägheitsachsenorientierung

Die elektronische Anregung eines Moleküls ist in der Regel mit einer Änderung seiner Geometrie verbunden, was wiederum, gerade bei Molekülen mit geringer Symmetrie, zu einer Umorientierung des Hauptträgheitsachsensystems führen kann. Insbesondere asymmetrische Geometrieveränderungen beim Übergang von einem Zustand in einen anderen führen zu einer Umorientierung dieser Achsen. Eine Neuorientierung der Hauptträgheitsachsen erfordert ein zusätzliches molekuläres Koordinatensystem zur Beschreibung des angeregten Zustandes. Die Trägheitsachsenorientierung beeinflusst nicht die Lage der Energieniveaus, wohl aber die Linienintensitäten der einzelnen Übergänge. Im Weiteren werden zwei verschiedene theoretische Betrachtungen dieses Effektes diskutiert.

Hougen und Watson [132][118] überführen den Hamiltonian des Grundzustandes und des angeregten Zustandes in ihr jeweiliges Hauptträgheitsachsensystem. Die Achsensysteme können durch eine Matrix  $\mathbf{T}$  ineinander überführt werden. Diese Matrix berechnet sich aus den Richtungskosinusmatrizen, die das raumfeste Koordinatensystem in die molekularen Koordinatensysteme des jeweiligen Zustandes überführen.

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1}(\chi_A \theta_A \varphi_A) \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ z_A \end{pmatrix} &= \mathbf{S}^{-1}(\chi_B \theta_B \varphi_B) \begin{pmatrix} x_B \\ y_B \\ z_B \end{pmatrix} \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ z_A \end{pmatrix} &= \mathbf{S}(\chi_A \theta_A \varphi_A) \mathbf{S}^{-1}(\chi_B \theta_B \varphi_B) \begin{pmatrix} x_B \\ y_B \\ z_B \end{pmatrix} = \mathbf{T}(\chi_T \theta_T \varphi_T) \begin{pmatrix} x_B \\ y_B \\ z_B \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 2.391$$

Als Produkt zweier Drehmatrizen ist  $\mathbf{T}$  selber eine reine Drehmatrix und gibt durch die Winkel  $\chi_T$ ,  $\theta_T$  und  $\varphi_T$  die relative Orientierung der beiden Koordinatensysteme zueinander wieder.

Durch eine Ähnlichkeitstransformation mit einer Matrix  $\mathbf{U}$  kann die Matrix  $\mathbf{T}$  in die von Wigner gegebene Rotationsmatrix transformiert werden [288]. Diese Matrix hat für jeden Zustand  $J$  die Größe  $(2J+1) \times (2J+1)$ . Mit dieser Matrix lassen sich die Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels im angeregten Zustand in das Koordinatensystem des Grundzustandes drehen.

$$|J''K''\rangle = \sum_{K'} \mathbf{D}_K^{(0)}(\chi_T \theta_T \varphi_T) |J'K'\rangle \quad 2.392$$

Die Wellenfunktionen des asymmetrischen Kreisels sind als Linearkombination der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels definiert (vergleiche mit Kapitel 2.2.6.1), und man erhält

$$|J'K'_{-1}K'_1\rangle' = \sum_{K'} c_{JK'} |J'K'\rangle = \sum_{K'} c_{JK'} \sum_{K''} \mathbf{D}_K^{(0)}(\chi_T \theta_T \varphi_T) |J'K'\rangle. \quad 2.393$$

Held, Champagne und Pratt [118] haben einen vom Rechenaufwand günstigeren Lösungsweg erarbeitet, um die molekularen Koordinatensysteme beider Zustände miteinander zu verbinden. Sie drehen nicht die Eigenfunktionen des angeregten Zustandes in das Koordinatensystem des Grundzustandes, sondern den Hamiltonian des angeregten Zustandes. Der diagonalisierte Hamiltonian des angeregten Zustandes wird durch eine Ähnlichkeitstransformation mit einer  $3 \times 3$ -Matrix transformiert.

$$\begin{aligned}\hat{H}_R^{*} &= \mathbf{S} \hat{H}_R^* \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S} \left( B_x' \hat{J}_x^2 + B_y' \hat{J}_y^2 + B_z' \hat{J}_z^2 \right) \mathbf{S}^{-1} \\ &= B_x'^* \hat{J}_x^2 + B_y'^* \hat{J}_y^2 + B_z'^* \hat{J}_z^2 + D_{xy}^* \left( \hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x \right) + D_{xz}^* \left( \hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_x \right) + D_{yz}^* \left( \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \right)\end{aligned}\quad 2.394$$

Diese Matrix entspricht der Richtungskosinusmatrix 2.9. Die Eulerwinkel  $\chi_T$ ,  $\theta_T$  und  $\varphi_T$  legen auch hier die relative Orientierung der beiden molekularen Koordinatensysteme zueinander fest.

Eine Neuorientierung der Trägheitsachsen innerhalb einer Ebene, wie bei Indol [156] oder 2-Pyridon [118] reduziert diese Gleichung auf nur ein Kreuzungsterm, der durch eine geeignete Wahl der Repräsentation (siehe Tabelle 2-1) reell gehalten werden kann. Die Symmetrie des Hamiltonoperators verringert sich von  $D_2$  auf  $C_2$ .

Eine Umorientierung aller drei Hauptträgheitsachsen zerstört die Symmetrie des Hamiltonians ( $C_1$ ). Außerdem kann er nicht mehr reell gehalten werden, egal welche Repräsentation gewählt wird. Der Hamiltonian ist aber immer noch hermitesch.

Die Eigenvektoren werden gemäß dem durch die Matrix  $\mathbf{S}$  beschriebenen Basiswechsel transformiert, d.h. einem Eigenvektor  $|J'K'_a K'_c\rangle$  von  $\hat{H}_R^*$  zum Energieniveau  $E$  entspricht der Eigenvektor  $\mathbf{S}|J'K'_a K'_c\rangle$  von  $\hat{H}_R^*$  zum selben Energieniveau. Die Transformation ändert nicht die Energieniveaus.

$$|J'K'_a K'_c\rangle_i' = \sum_{j=1}^{2J'+1} S_{ij} |J'K'_a K'_c\rangle_j \quad 2.395$$

Der Ansatz von Hougen und Watson [132] erfordert für jeden  $J$ -Block die Berechnung einer  $(2J+1) \times (2J+1)$ -Rotationsmatrix, wobei jedes Element der Matrix von mindestens einem bis zu allen drei eulerschen Winkeln abhängt.

Der Ansatz von Held, Champagne und Pratt [118] erreicht die gleichen Ergebnisse durch eine einfache  $3 \times 3$ -Matrix und ist damit, gerade bei höheren  $J$ -Zuständen, wesentlich weniger rechenintensiv.

Während der Linienstärcefaktor eines  $a$ -Typ-Übergangs allein von der Übergangsdipolkomponente des Typs bestimmt ist

$$S(J''K''_a K''_c J'K'_a K'_c) \propto |\langle J''K''_a K''_c | \Phi_{za} \mu_a | J'K'_a K'_c \rangle|^2, \quad 2.396$$

erweitert sich dieser Ausdruck bei Trägheitsachsenumorientierung zu

$$S(J''K_a'' K_c'' J'K_a' K_c') \propto \begin{vmatrix} \langle J''K_a'' K_c'' | \Phi_{za} \mu_a | J'K_a' K_c' \rangle^2 \\ + \langle J''K_a'' K_c'' | \Phi_{zb} \mu_b | J'K_a' K_c' \rangle \\ + \langle J''K_a'' K_c'' | \Phi_{zc} \mu_c | J'K_a' K_c' \rangle \end{vmatrix}. \quad 2.397$$

Für  $b$ - und  $c$ -Übergänge ergeben sich äquivalente Ausdrücke. Übergänge, die nach den Auswahlregeln der Vierergruppe einem einzigen Typ ( $a$ ,  $b$  oder  $c$ ) zugeordnet sind, gewinnen oder verlieren auf diese Weise Intensität von anderen beziehungsweise an andere Typen („Interferenz-Effekt“). Eigentlich verbotene Übergänge, bei denen  $\Delta K_a$  und  $\Delta K_c$  gerade sind ( $f$ -Typ-Übergang), können jetzt auftreten [286].

## 2.6 Linienprofile

Die Übergänge eines Spektrums haben ein Profil, welches von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Man unterscheidet zwischen homogenen Linienverbreiterungen, die für jedes Molekül eines Systems gleich groß sind, und inhomogenen Linienverbreiterungen, die eben nicht für alle Moleküle eines Systems gleich sind.

### 2.6.1 Profiltypen

Inhomogene Linienverbreiterungen besitzen ein Gaußprofil. Mathematisch entspricht das einer Gauß- oder Normalenverteilung

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}, \quad 2.398$$

mit der Standardabweichung  $\sigma$  und dem Mittelwert  $\mu$ .

Für eine normierte Gaußfunktion gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} dx = 1 \quad 2.399$$

Ersetzt man  $x$  durch die Frequenz und den Mittelwert  $\mu$  durch die ursprüngliche Übergangsfrequenz  $v_0$ , folgt

$$G(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{v-v_0}{\sigma}\right)^2} \quad 2.400$$

oder

$$G(v) = \frac{2}{\Delta v_{1/2}} \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{v-v_0}{\Delta v_{1/2}}\right)^2}, \quad 2.401$$

wenn man noch die Halbwertsbreite eines Gaußprofils

$$\Delta v_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \quad 2.402$$

berücksichtigt.

Homogene Linienverbreiterungen lassen sich durch ein Lorentzprofil darstellen. Mathematisch entspricht das einer Cauchy-Lorentz-Verteilung.

$$L(x) = \left[ \frac{(\gamma/2\pi)}{(x-x_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \quad 2.403$$

Das Zentrum des Profils ist hier als  $x_0$  gekennzeichnet. Der Breitenparameter  $\gamma$  entspricht der Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{1/2} = \gamma. \quad 2.404$$

Ersetzen von  $x$  durch die Kreisfrequenz  $\omega$  und von  $x_0$  durch die ursprüngliche Übergangskreisfrequenz  $\omega_0$  liefert

$$L(\omega) = \left[ \frac{(\gamma/2\pi)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right]. \quad 2.405$$

Für eine normierte Lorenzfunktion gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{(\gamma/2\pi)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right] d\omega = 1 \quad 2.406$$

Eine Substitution der Kreisfrequenz durch

$$\omega = 2\pi\nu \quad 2.407$$

ergibt die Lorenzfunktion in Abhängigkeit von der Frequenz

$$L(\nu) = \left[ \frac{(\gamma/2\pi)}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right], \quad 2.408$$

mit der dazugehörigen Definition der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\gamma}{2\pi}. \quad 2.409$$

Unter Berücksichtigung dieses Ausdrucks wird aus Gleichung 2.408

$$L(\nu) = \frac{\Delta\nu_{1/2}}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\pi\Delta\nu_{1/2})^2}. \quad 2.410$$

Zumeist treten linienverbreiternde Effekte nebeneinander auf. Die aus zwei unabhängigen Verbreiterungsursachen resultierende Profilfunktion berechnet man durch Faltung der einzelnen Profilfunktionen.

$$f_{ges}(v) = f_1(v) * f_2(v) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(v') * f_2(v - v') dv' \quad 2.411$$

Zwei überlagerte homogene Linienverbreiterungen ergeben wieder ein Lorenzprofil. Die Halbwertsbreiten beider Profile addieren sich durch die Überlagerung.

$$\Delta\nu_{1/2}^{(L_{ges})} = \Delta\nu_{1/2}^{(L_1)} + \Delta\nu_{1/2}^{(L_2)} \quad 2.412$$

Die Überlagerung zweier inhomogener Linienverbreiterungen ergibt wieder ein

Gaußprofil. Die resultierende Halbwertsbreite ergibt sich aus

$$\Delta v_{1/2}^{(G_{ges})} = \sqrt{\left(\Delta v_{1/2}^{(G_1)}\right)^2 + \left(\Delta v_{1/2}^{(G_2)}\right)^2}. \quad 2.413$$

Die Faltung eines Gauß- mit einem Lorenzprofil führt zu einem Voigtprofil.

$$V(v) = G(v) * L(v) = \int_{-\infty}^{\infty} G(v') * L(v - v') dv' \quad 2.414$$

Für das Faltungsintegral existiert keine analytische Lösung. Es kann aber als Realteil einer imaginären Fehlerfunktion  $\varpi(z)$  ausgedrückt werden, für die hinreichende genaue Näherungen verfügbar sind.

$$V(v) = \frac{\operatorname{Re}[\varpi(z)]}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad 2.415$$

Die Definition von  $z$  lautet

$$z = \frac{x + i\gamma}{\sigma\sqrt{2}}. \quad 2.416$$

Die Halbwertsbreite des Voigtprofils lässt sich aus den Breiten der beteiligten Lorentz- und Gaußfunktionen bestimmen. In guter Näherung gilt

$$\Delta v_{1/2}^{(V)} = \frac{\Delta v_{1/2}^{(L)}}{2} + \sqrt{\frac{\left(\Delta v_{1/2}^{(L)}\right)^2}{4} + \left(\Delta v_{1/2}^{(G)}\right)^2}. \quad 2.417$$

## 2.6.2 Natürliche Lebensdauerverbreiterung

Die natürliche Lebensdauerverbreiterung ist ein homogener Verbreiterungsfaktor. Ursächlich ist die begrenzte Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustandes. Zu den Mechanismen, welche die Lebensdauer begrenzen, gehören Zerfallsprozesse erster Ordnung wie spontane Emission, Internal Conversion, Intersystem Crossing oder auch photochemische Reaktionen.

Beschreibt man ein angeregtes Molekül durch ein oszillierendes Dipolmoment, so führt die Energieabstrahlung bei Emissionsprozessen zu einer Dämpfung dieser Schwingung. Das Dipolmoment lässt sich dann aus einem ungedämpften Kosinusterm mit der Übergangsfrequenz  $\nu_0$  und einem Dämpfungsterm zusammensetzen [19].

$$M(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot e^{-\frac{\gamma t}{2}} \quad 2.418$$

Die Dämpfungskonstante ist definiert als

$$\gamma = \frac{1}{\tau} . \quad 2.419$$

Eine Fourier-Transformation zeigt, dass das Frequenzspektrum einem Lorenzprofil und die Dämpfungskonstante dem Breitenparameter entspricht. Das Profil kann durch Gleichung 2.410 beschreiben werden.

$$L_{Leben}(\nu) = \frac{\Delta\nu_{1/2}}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\pi\Delta\nu_{1/2})^2} \quad 2.420$$

Die Halbwertsbreite wird mit Gleichung 2.419 zu

$$\Delta\nu_{1/2} = 2(\nu - \nu_0) = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} . \quad 2.421$$

Wird der Übergang zwischen zwei Niveaus beobachtet, tragen die Lebensdauern beider Niveaus zur natürlichen Linienbereite bei

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 , \quad 2.422$$

und die Halbwertsbreite berechnet man mit

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) . \quad 2.423$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Unschärferelation überein [19].

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \quad 2.424$$

Die korrespondierende Frequenzunschärfe ist

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \geq \frac{1}{2\pi\tau} . \quad 2.425$$

Die beschränkte Lebensdauer infolge spontaner Emission kann auch als Reziprokes des Einsteinkoeffizienten  $A_{nm}$  dargestellt werden [67].

$$\tau_{sp} = \frac{1}{A_{nm}} = \frac{3hc^3}{64\pi^4\nu_{nm}^3 |\langle m|\mu|n\rangle|^2} \quad 2.426$$

$A_{nm}$  entspricht der Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission beim Übergang des Moleküls aus dem Zustand  $m$  in den Zustand  $n$ . Substitution von  $\tau$  in Gleichung 2.425 ergibt

$$\Delta\nu \geq \frac{32\pi^3\nu_{nm}^3}{3hc^3} |\langle m|\mu|n\rangle|^2 . \quad 2.427$$

Typische Halbwertsbreiten  $\Delta\nu$  von Rotationslinien im Mikrowellenbereich liegen bei  $10^{-5}$  Hz ( $\nu_{mn} = 10^{11}$  Hz) oder  $10^{-8}$  Hz ( $\nu_{mn} = 10^{10}$  Hz) und sind vernachlässigbar. Bei elektronischen Übergängen im UV-Bereich liegen die Halbwertsbreiten schon in Bereichen um  $10^7$  Hz ( $\nu_{mn} \approx 10^{15}$  Hz) und nehmen damit schon beachtliche Größen an. Wenn ein Molekül im Zustand  $m$  durch spontane Emission in mehrere untere Zustände  $i$  gelangen kann, berechnet sich die natürliche Halbwertsbreite als die Summe der einzelnen Halbwertsbreiten.

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi} \sum_i A_{im} = \frac{32\pi^3}{3hc^3} \sum_i \nu_{im}^3 |\langle m|\mu|i\rangle|^2 \quad 2.428$$

### 2.6.3 Dopplerverbreiterung

Betrachtet man den energetischen Übergang eines Moleküls in einem raumfesten Koordinatensystem, so wird die Resonanzfrequenz  $\nu_0$  durch die Geschwindigkeitskomponente des Moleküls in Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle verändert. Wird die Geschwindigkeit  $v$  entgegen der Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle als negativ betrachtet, gilt

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right). \quad 2.429$$

Durch einfache Umformungen und Ableitung nach der Frequenz  $v$  erhält man

$$dv = \frac{c}{\nu_0} d\nu. \quad 2.430$$

Die Verteilung der molekularen Geschwindigkeit entlang einer Vorzugsrichtung gehorcht der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion.

$$\frac{n_i}{N} dv = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad 2.431$$

Drückt man in dieser Gleichung  $v$  und  $dv$  mit Hilfe der Gleichungen 2.429 und 2.430 aus, resultiert

$$\frac{n_i}{N} \frac{dv}{d\nu} = \frac{1}{\nu_0} \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT}} e^{-\frac{mc^2(\nu-\nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}}. \quad 2.432$$

Ein Vergleich mit Gleichung 2.400 lässt erkennen, dass es sich um ein Gaußprofil mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} \nu_0 \quad 2.433$$

handelt.

Die Dopplerbreite ergibt sich aus dieser Gleichung und Gleichung 2.402 zu

$$\Delta\nu_{1/2} = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}}. \quad 2.434$$

Damit lässt sich Gleichung 2.432 alternativ darstellen.

$$G_{Doppler}(v) = \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{(v-\nu_0)}{\Delta\nu_{1/2}}\right)^2} \quad 2.435$$

Das entspricht exakt Gleichung 2.401 für ein Gaußprofil.

Bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ , einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 280 \text{ nm}$  und Argon als Trägergas errechnet sich eine Dopplerbreite von 2,3 GHz. Durch den gezielten Einsatz von Skimmern in der während dieser Promotion verwendeten Molekularstrahlapparatur wird die Dopplerverbreiterung in diesem Fall auf etwa 14 MHz reduziert [225].

## 2.6.4 Druckverbreiterung

Die Berechnung des Linienprofils durch die Stoß- oder Druckverbreiterung erfordert die Unterscheidung zwischen elastischen und inelastischen Stößen.

Bei einem inelastischen Stoß wird die Anregungsenergie ganz oder teilweise in innere Energie des Stoßpartners oder in Translationsenergie beider Stoßpartner umgewandelt. Dadurch wird die Besetzungszahl im Niveau  $E_2$  und folglich auch die Fluoreszenz verringert. Durch solche Stöße wird insbesondere auch die Lebensdauer des angeregten Niveaus verringert, was zu einer Linienverbreiterung führt (siehe Kapitel 2.6.1).

Für den elastischen Stoß gilt, dass bei einem strahlenden Übergang zwischen den Niveaus  $E_1$  und  $E_2$  die Frequenz des emittierten beziehungsweise absorbierten Lichtes vom Abstand der beiden Stoßpartner abhängig ist (siehe

[Abbildung 2-6](#)). Die Abstände in einem Gasgemisch sind statistisch um den Mittelwert verteilt, der von Druck und Temperatur abhängt. Die Übergangsfrequenzen sind dementsprechend auch statistisch verteilt. Der Mittelwert dieser Frequenzen ist im Allgemeinen gegenüber der ursprünglichen Übergangsfrequenz  $\nu_0$  verschoben.

Die Druckverbreiterung ist im Rahmen des HRLIF-Experimentes von unternarriger Bedeutung und zu vernachlässigen. Eine ausführlichere Darstellung dieses Verbreiterungsmechanismus findet man in [67] und [266]. Eine einfache semiklassische Beschreibung liefert für niedrige Gasdrücke ein Lorenzprofil (vergleiche mit Gleichung

2.410)

$$L_{Druck}(\nu) = \frac{\Delta\nu_{1/2}}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\pi\Delta\nu_{1/2})^2}, \quad 2.436$$

dessen Halbwertsbreite proportional zum Druck  $p$  ist [19] [286].

$$\Delta\nu_{1/2} = b \cdot p \quad 2.437$$

Ein typischer Wert für die Druckverbreiterungskonstante  $b$  ist 10 MHz/Torr.

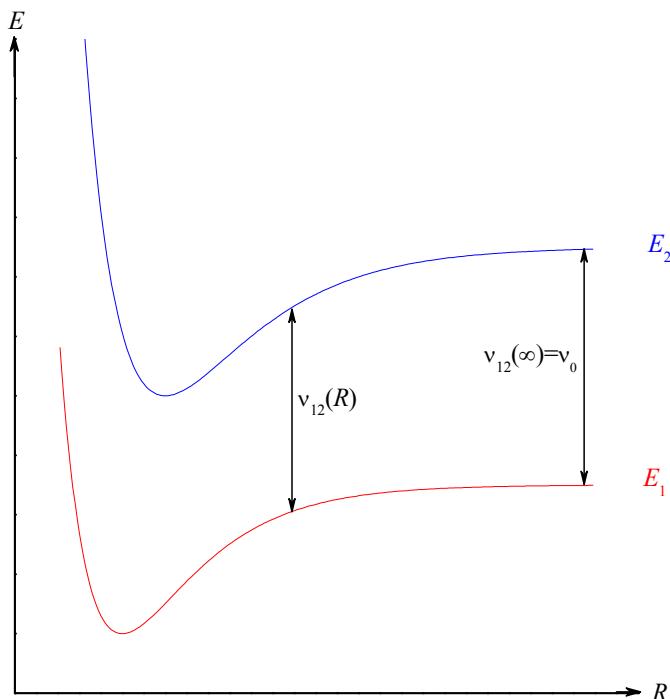


Abbildung 2-6: Potentialkurve eines Stoßpaars

### 2.6.5 Flugzeitverbreiterung

Trifft ein Laserstrahl mit dem Durchmesser  $d$  senkrecht auf einen Molekularstrahl mit der als homogen angenommenen Geschwindigkeit  $v$ , so ist die Dauer der Wechselwirkung zwischen Molekül und Laserstrahl

$$\tau = \frac{d}{v}. \quad 2.438$$

Die Linienbreite des Übergangs ist durch die Flugzeit und nicht durch die Lebensdauer bestimmt, wenn die Wechselwirkungszeit der Moleküle mit der Lichtwelle kleiner ist als

die Lebensdauer des angeregten Zustands.

Die Feldverteilung im Laserstrahl eines Einmodenlasers entspricht einer Gaußverteilung und nimmt mit wachsendem Abstand  $r$  von der Strahlachse ab [67].

$$E(r,t) = E_0 e^{-\left(\frac{2r}{d}\right)^2} \cos(2\pi\nu t) \quad 2.439$$

Das Frequenzspektrum kann wieder über eine Fourier-Transformation bestimmt werden.

$$G_{Flug}(v) = \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{v-v_0}{\Delta\nu_{1/2}}\right)^2} \quad 2.440$$

Dies entspricht einer Gaußfunktion, mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\sqrt{8\ln 2}}{\pi} \frac{v}{d} \approx 0,75 \frac{v}{d}. \quad 2.441$$

Bei einer angenommenen Dicke des Laserstrahls von  $d \approx 100 \mu\text{m}$  und einer angenommenen Geschwindigkeit des Molekularstrahls von  $v = 500 \text{ m/s}$  berechnet sich für die während dieser Promotion verwendeten Molekularstrahlapparatur eine Flugzeitverbreiterung von ca. 4 MHz.

Eine genauere Berechnung der Flugzeitverbreiterung müsste allerdings berücksichtigen, dass die Geschwindigkeiten der Moleküle nicht gleich sind, sondern der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung genügen [67].

$$N(v) = Cv^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad 2.442$$

Zudem wurden die gekrümmten Wellenfronten in dem Gaußstrahl vernachlässigt [67].

## 2.6.6 Sättigungsverbreiterung

Das Linienprofil eines molekularen Übergangs wird infolge der Besetzungszahländerungen in den am Übergang beteiligten Niveaus durch induzierte Emission oder Absorption beeinflusst. Elektromagnetische Strahlung hoher Intensität bewirkt eine partielle oder gar vollständige Sättigung des angeregten Energieniveaus, was eine zusätzliche Verbreiterung des Linienprofils bedingt [67].

Bei sehr hohen Intensitäten treten Rabi-Oszillationen auf (siehe Abbildung 2-7). Die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Zustände des Übergangs oszilliert dann mit der so genannten Rabi-Frequenz  $\omega_R$ .

$$\omega_R = \frac{\mu E}{\hbar} \quad 2.443$$

Die Verstimmung  $\Delta$  entspricht der Differenz der Übergangsfrequenz von der Frequenz der externen Störung.

Die zeitabhängige Störungstheorie ermöglicht die Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit  $p(t)$ . Der Verlauf ist in der Abbildung 2-7 für verschiedene Verstimmungen dargestellt.

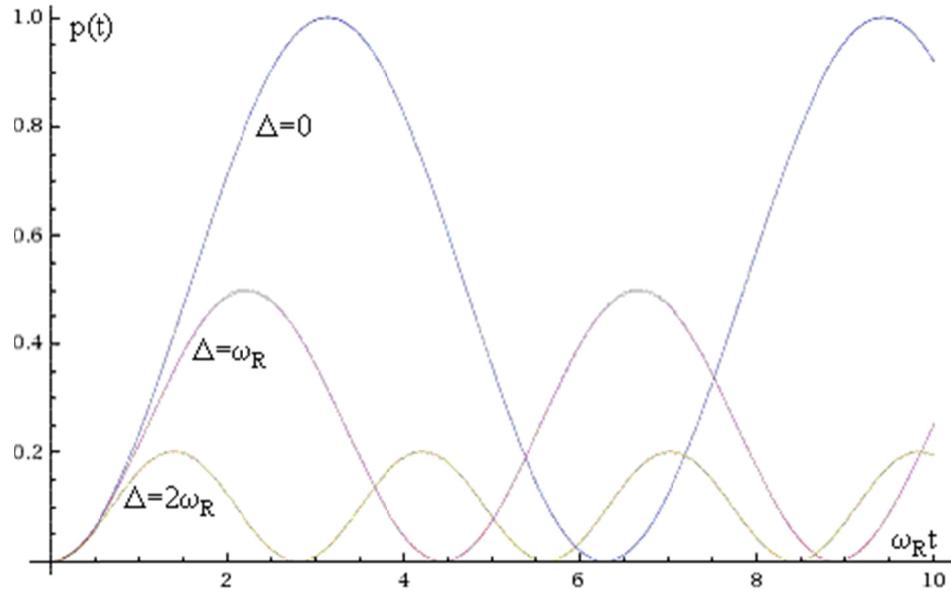


Abbildung 2-7: Wahrscheinlichkeit, ein System mit zwei Energieniveaus bei verschiedenen Verstimmungen im angeregten Zustand zu finden

### 2.6.7 Laserlinienverbreiterung

Auch ein Einmodenlaser ist nicht exakt monochromatisch. Schwingungen und thermische Ausdehnungen innerhalb des Resonators bedingen Schwankungen in der Resonatorlänge. Daraus resultiert eine Verbreiterung des Frequenzprofils. Die Laserlinienverbreiterung wird näherungsweise durch eine Gaußfunktion wiedergegeben, die der Gleichung 2.401 entspricht [286].

$$G_{Laser}(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{1/2}} \right)^2} \quad 2.444$$

Der während dieser Promotion verwendete Ring-Dye-Laser Coherent 899-21 verringert diese Linienverbreiterung durch aktive Regulierung der Resonatorlänge auf 0,5 MHz [49].

## 2.7 Strukturdefinitionen

Berechnete Bindungslängen und -winkel variieren je nach Berücksichtigung von Schwingungseffekten. Dementsprechend unterscheidet man zwischen verschiedenen Arten von Molekülstrukturen.

### 2.7.1 $r_v$ und $r_0$ -Struktur

Die  $r_v$ -Struktur beschreibt die Struktur eines Moleküls im Schwingungszustand  $v$ . Die  $r_0$ -Struktur entspricht der Struktur im Schwingungsgrundzustand  $v = 0$ . Die Bestimmung erfolgt, indem man die Strukturparameter eines als starr und nicht schwingend angenommenen Moleküls an experimentell bestimmte Rotationskonstanten anpasst. Die experimentellen Rotationsparameter entsprechen natürlich nur dem Erwartungswert über der Wellenfunktion des Schwingungszustandes, da die hier angewendeten spektroskopischen Methoden die Kernbewegung zeitlich nicht auflösen können.

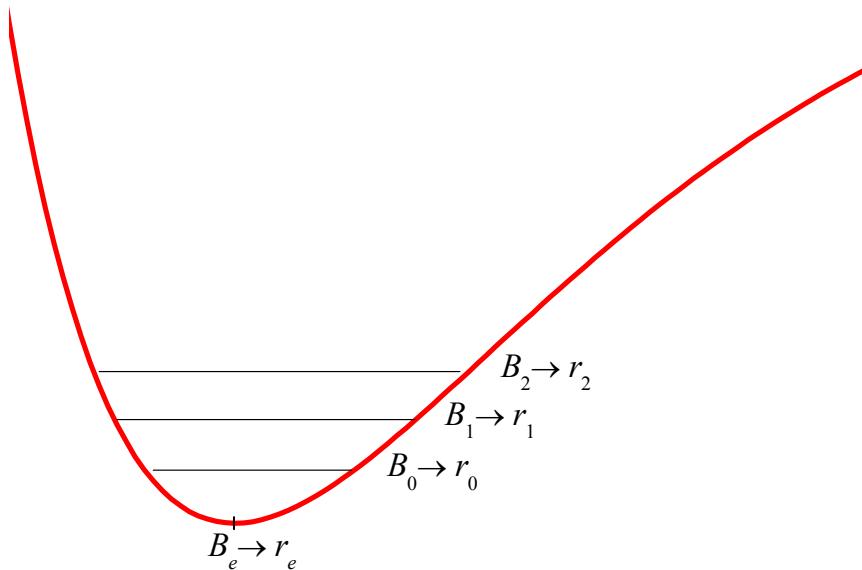


Abbildung 2-8:  $B_v$  und  $r_v$ -Werte für zweiatomige Moleküle

### 2.7.2 $r_e$ -Struktur

Die  $r_e$ -Struktur<sup>2</sup> beschreibt eine fiktive Struktur, die ein Molekül im absolut

---

<sup>2</sup> Der Index  $e$  steht für equilibrium (Gleichgewicht)

schwingungsfreien Zustand hätte, also auch ohne Nullpunktsschwingung. Das Molekül befindet sich starr am Minimum der Potentialhyperfläche (vergleiche mit Abbildung 2-8). Dieser Wert ist experimentell nicht zugänglich. In einem zweiatomigen Molekül lässt sich  $B_e$  aus folgender Relation berechnen [19].

$$B_e = B_v + \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad 2.445$$

Bricht man obige Entwicklung nach dem zweiten Glied ab und sind zum Beispiel  $B_0$  und  $B_1$  experimentell ermittelt, erhält man aus obiger Gleichung

$$B_0 - B_1 = \alpha_e \quad 2.446$$

und

$$B_e = B_0 + \frac{\alpha_e}{2}. \quad 2.447$$

Aus  $B_e$  und der Definition der Rotationskonstanten kann dann in einfacher Weise  $r_e$  berechnet werden.

Die  $r_e$ -Strukturbestimmung von mehratomigen Molekülen ist wesentlich erschwert. Für jede Rotationskonstante müssen, entsprechend den Schwingungsfreiheitsgraden des  $N$ -atomigen Moleküls,  $3N - 6$  ( $3N - 5$  bei linearen Molekülen)  $\alpha$ -Werte bestimmt werden [19].

$$A_v = A_e - \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^{(A)} \left( v_i + \frac{g_i}{2} \right) \quad 2.448$$

$$B_v = B_e - \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^{(B)} \left( v_i + \frac{g_i}{2} \right) \quad 2.449$$

$$C_v = C_e - \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^{(C)} \left( v_i + \frac{g_i}{2} \right) \quad 2.450$$

$g_i$  entspricht der Entartung der  $i$ -ten Mode. Im Falle asymmetrischer Moleküle gibt es allerdings keine Entartung der Normalenschwingungen. Die Gleichungen verlieren ihre Gültigkeit bei Kopplungen zwischen Schwingungen (zum Beispiel Fermi-Resonanz) sowie großen Schwingungsamplituden [130].

### 2.7.3 $r_s$ -Struktur

Mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen ist es möglich, durch Isotopensubstitution die Position des substituierten Atoms zu bestimmen (siehe Kapitel 2.8). Dazu müssen lediglich

die Rotationskonstanten (beziehungsweise Hauptträgheitsmomente) des Referenzmoleküls und des Isotopomers experimentell bestimmt werden. Wenn alle einfach substituierten Isotopomere des Referenzmoleküls vermessen werden, liefern die Kraitchman-Gleichungen die Beträge der Koordinaten aller Atompositionen. Daraus lassen sich die Bindungslängen und Bindungswinkel berechnen. Die so erhaltene Struktur wird als  $r_s$ -Struktur<sup>3</sup> bezeichnet. Sie entspricht einer Mittelung der  $r_0$ -Struktur aller Isotopomere. Die Schwingungsanteile der  $r_0$ -Strukturen können sich dabei gegenseitig aufheben. Je nachdem, welches Isotopomer als Referenzmolekül dient, variieren die Ergebnisse leicht. Für zweiatomige Moleküle fand Costain [54] die Relation

$$r_s \cong \frac{r_e + r_0}{2} . \quad 2.451$$

Diese Beziehung gilt nach Watson [277] auch für mehratomige Moleküle.

---

<sup>3</sup> Der Index steht für substituiert

## 2.8 Strukturermittlung

Wird in einem Molekül ein Atom durch ein Isotop ersetzt, bedingt die Massendifferenz eine Änderung des Trägheitstensors. Unter der Annahme, dass durch diese Substitution die Bindungswinkel und -längen nicht geändert werden, entwickelte Kraitchman [151] eine Methode für die Berechnung von Atompositionen.

Der Ursprung des Hauptträgheitsachsensystems des Ausgangsmoleküls liegt im Schwerpunkt des Moleküls. Das Achsensystem ist so ausgerichtet, dass der Trägheitstensor diagonalisiert ist. Es gelten die Gleichungen 2.38 - 2.40 aus Kapitel 2.1.2. Der leichteren Verständlichkeit wegen wird im Folgenden  $x_n$  anstelle von  $g_{nx}$  u.s.w. verwendet. Mit  $m_n^{(Ur)}$  sind die Atommassen aus dem Ursprungsmolekül bezeichnet.

$$I_x = \sum_n m_n^{(Ur)} (y_n^2 + z_n^2) \quad 2.452$$

$$I_y = \sum_n m_n^{(Ur)} (x_n^2 + z_n^2) \quad 2.453$$

$$I_z = \sum_n m_n^{(Ur)} (x_n^2 + y_n^2) \quad 2.454$$

Durch eine einfache Isotopensubstitution resultiert eine Translation oder Rotation des Hauptträgheitsachsensystems, meist sogar beides. Es werden Ausdrücke benötigt, die es

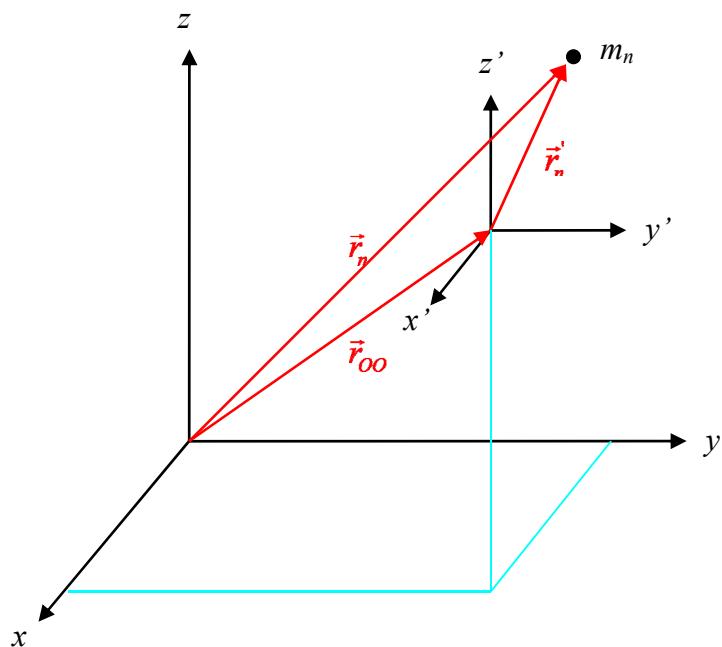


Abbildung 2-9: Translation eines Achsensystems

erlauben, den Trägheitstensor in Bezug auf ein verschobenes Hauptträgheitsachsensystem zu berechnen (siehe Abbildung 2-9).

Wenn  $\vec{r}_n'$  die Distanz des  $n$ -ten Atoms zum Massenschwerpunkt des Moleküls im verschobenen Koordinatensystem repräsentiert und  $\vec{r}_{OO}$  die Distanz zwischen den Ursprüngen der Koordinatensysteme, lässt sich die Distanz bezüglich des ursprünglichen Koordinatensystems als

$$\vec{r}_n = \vec{r}_{OO} + \vec{r}_n' \quad 2.455$$

ausdrücken.

Multiplikation mit  $m_n^{(Iso)}$  und Summation über alle Atome des Isotopomers ergibt

$$\sum_n m_n^{(Iso)} \vec{r}_{OO} = \sum_n m_n^{(Iso)} \vec{r}_n - \sum_n m_n^{(Iso)} \vec{r}_n'. \quad 2.456$$

Der Ursprung des verschobenen Koordinatensystems soll im Molekülschwerpunkt des Isotopomers liegen.

$$\sum_n m_n^{(Iso)} \vec{r}_n' = 0. \quad 2.457$$

Damit folgt aus Gleichung 2.456

$$\vec{r}_{OO} = \frac{\sum_n m_n^{(Iso)} \vec{r}_n}{\sum_n m_n^{(Iso)}}. \quad 2.458$$

Mit diesem Ausdruck und mit Gleichung 2.455 ergeben sich die Koordinaten  $x_i'$ ,  $y_i'$  und  $z_i'$ , die sich auf das verschobene Koordinatensystem beziehen, zu

$$x_i' = x_i - \frac{\sum_n m_n^{(Iso)} x_n}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad (i=1, \dots, n) \quad 2.459$$

$$y_i' = y_i - \frac{\sum_n m_n^{(Iso)} y_n}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad (i=1, \dots, n) \quad 2.460$$

und

$$z_i' = z_i - \frac{\sum_n m_n^{(Iso)} z_n}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad (i=1, \dots, n). \quad 2.461$$

Substitution dieser Ausdrücke in die ursprünglichen Definitionen der Trägheitsmomente

und Trägheitsprodukte 2.29 bis 2.34 ergibt folgende Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte.

$$I_{x'x'} = \sum_n m_n^{(Iso)} (y_n^2 + z_n^2) - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.462$$

$$I_{y'y'} = \sum_n m_n^{(Iso)} (x_n^2 + z_n^2) - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.463$$

$$I_{z'z'} = \sum_n m_n^{(Iso)} (x_n^2 + y_n^2) - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.464$$

$$I_{x'y'} = I_{y'x'} = - \sum_n m_n^{(Iso)} (x_n y_n) + \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.465$$

$$I_{x'z'} = I_{z'x'} = - \sum_n m_n^{(Iso)} (x_n z_n) + \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.466$$

$$I_{y'z'} = I_{z'y'} = - \sum_n m_n^{(Iso)} (y_n z_n) + \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.467$$

Für die Masse eines einfach, am  $i$ -ten Atom substituierten Ausgangsmolekül gilt

$$M_{Iso} = \sum_n m_n^{(Iso)} = \sum_n m_n^{(Ur)} + \Delta m_i = M_{Ur} + \Delta m_i . \quad 2.468$$

Damit wird aus Gleichung 2.462

$$I_{x'x'} = \sum_n m_n^{(Ur)} (y_n^2 + z_n^2) + \Delta m_i (y_n^2 + z_n^2) - \frac{\left[ \left( \sum_n m_n^{(Ur)} y_n \right) + \Delta m_i y_i \right]^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} - \frac{\left[ \left( \sum_n m_n^{(Ur)} z_n \right) + \Delta m_i z_i \right]^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.469$$

Der erste Term entspricht  $I_x$  (siehe Gleichung 2.452). Außerdem soll der Ursprung des ersten Koordinatensystems im Molekülschwerpunkt des Ausgangsmoleküls liegen.

$$\sum_n m_n^{(Ur)} \vec{r}_n = 0 \quad 2.470$$

Also folgt

$$I_{x'x'} = I_x + \Delta m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{(\Delta m_i y_i)^2}{M_{Ur} + \Delta m_i} - \frac{(\Delta m_i z_i)^2}{M_{Ur} + \Delta m_i} = I_x + \mu (y_i^2 + z_i^2), \quad 2.471$$

mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{M_{Ur} \Delta m}{M_{Ur} + \Delta m}. \quad 2.472$$

In ähnlicher Weise ergeben sich für die restlichen Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte folgende Formulierungen.

$$I_{y'y'} = I_y + \mu (x_i^2 + z_i^2) \quad 2.473$$

$$I_{z'z'} = I_z + \mu (x_i^2 + y_i^2) \quad 2.474$$

$$I_{x'y'} = I_{y'x'} = -\mu x_i y_i \quad 2.475$$

$$I_{x'z'} = I_{z'x'} = -\mu x_i z_i \quad 2.476$$

$$I_{y'z'} = I_{z'y'} = -\mu y_i z_i \quad 2.477$$

Eine Diagonalisierung des Trägheitstensors (siehe Anhang 6.3) führt zu den Hauptträgheitsmomenten  $I_{x'}$ ,  $I_{y'}$  und  $I_{z'}$ .

### 2.8.1 Lineare Kreiselmoleküle

Bei linearen Kreiselmolekülen bedingt die Substitution durch ein Isotop lediglich die Parallelverschiebung der Koordinatensysteme  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ . Eine Diagonalisierung des aus der Substitution resultierenden Trägheitstensors ist nicht nötig. Wenn die  $z$ -Achse entlang der Molekülachse gelegt wird, also  $x_i = y_i = 0$ , gelten folgende Bedingungen.

$$I_{x'y'} = I_{x'z'} = I_{y'z'} = 0 \quad 2.478$$

$$I_{x'} = I_{x'x'} = I_x + \mu z_i^2 \quad 2.479$$

$$I_{y'} = I_{y'y'} = I_y + \mu z_i^2 \quad 2.480$$

$$I_{z'} = I_z = 0 \quad 2.481$$

Aus den Gleichungen 2.479 und 2.480 ergibt sich  $z_i$  durch eine Äquivalenzumformung.

$$|z_i| = \left[ \frac{1}{\mu} (I_{x'} - I_x) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{1}{\mu} (I_{y'} - I_y) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.482$$

Das entspricht also der Entfernung des substituierten Atoms vom Molekülschwerpunkt.

### 2.8.2 Symmetrische Kreiselmoleküle

Liegt das substituierte Atom auf der Symmetriearchse, im folgenden als  $z$  angenommen, ist ebenfalls keine Diagonalisierung des resultierenden Trägheitstensors nötig, da die Trägheitsprodukte null bleiben. Wieder gilt  $x_i = y_i = 0$ , und es gelten die Gleichungen 2.478 bis 2.482, wie sie für das lineare Molekül gelten.

Etwas komplizierter stellt sich die Situation dar, wenn das Austauschatom nicht auf der Symmetriearchse liegt. Die  $z$ -Achse soll wieder entlang der Symmetriearchse verlaufen. Das Austauschatom soll in der  $yz$ -Ebene liegen. Damit hat das Austauschatom die Koordinaten  $(0, y_i, z_i)$ . Die Gleichungen 2.462 bis 2.467 werden zu

$$I_{x'y'} = I_{x'z'} = I_{y'x'} = I_{z'x'} = 0 \quad 2.483$$

$$I_{y'z'} = I_{z'y'} = -\mu y_i z_i \quad 2.484$$

$$I_{x'} = I_{x'x'} = I_x + \mu (y_i^2 + z_i^2) \quad 2.485$$

$$I_{y'y'} = I_y + \mu z_i^2 \quad 2.486$$

$$I_{z'z'} = I_z + \mu y_i^2 \quad . \quad 2.487$$

Da der Trägheitstensor keine Nebendiagonalelemente besitzt, die mit  $I_{x'x'}$  verbunden sind, muss nur folgende Submatrix diagonalisiert werden (siehe Anhang 6.3).

$$\begin{bmatrix} I_y + \mu z_i^2 & -\mu y_i z_i \\ -\mu y_i z_i & I_z + \mu y_i^2 \end{bmatrix} \quad 2.488$$

Es ergeben sich folgende Gleichungen.

$$I_y + \mu z_i^2 + I_z + \mu y_i^2 = I_{y'} + I_{z'} \quad 2.489$$

$$(I_y + \mu z_i^2)(I_z + \mu y_i^2) - \mu y_i^2 z_i^2 = I_{y'} I_{z'} \quad 2.490$$

Wenn man bedenkt, dass für das symmetrische Ausgangsmolekül  $I_x = I_y$  gilt, ergibt sich aus den Gleichung 2.485 und 2.489 die Relation

$$I_z = I_{y'} + I_{z'} - I_{x'} \quad 2.491$$

Man definiert

$$\Delta I_\alpha = I_{\alpha'} - I_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad 2.492$$

und gewinnt aus den Gleichungen 2.489 und 2.490 Relationen, die  $y_i$  und  $z_i$  beschreiben. Eliminiert man aus diesen Gleichungen  $I_z$  mit Gleichung 2.491 erhält man letztendlich

$$|y_i| = \left[ \frac{\Delta I_z}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta I_y}{I_y - I_z} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{(I_{x'} - I_{y'}) (I_{x'} - I_{z'})}{\mu (I_y + I_{x'} - I_{y'} - I_{z'})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.493$$

und

$$|z_i| = \left[ \frac{\Delta I_y}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta I_z}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{(I_{y'} - I_y) (I_{z'} - I_y)}{\mu (I_{y'} - I_{z'} - I_{x'} - I_y)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad 2.494$$

Außerdem gilt die Anfangsbedingung

$$|x_i| = 0. \quad 2.495$$

### 2.8.3 Planare asymmetrische Kreiselmoleküle

Wenn die  $z$ -Achse senkrecht zur Molekülebene gewählt wird, sind alle  $z$ -Koordinaten der Atome null, und es gilt die Relation

$$I_x + I_y = I_z. \quad 2.496$$

Eine Isotopensubstitution wird die  $z'$ -Achse parallel zur  $z$ -Achse belassen. Die Koordinaten des substituierten Atoms sind  $(x_i, y_i, 0)$ . Die Gleichungen 2.462 bis 2.467 werden zu

$$I_{x'z'} = I_{y'z'} = I_{z'x'} = I_{z'y'} = 0, \quad 2.497$$

$$I_{x'y'} = I_{y'x'} = -\mu x_i y_i, \quad 2.498$$

$$I_{x'x'} = I_x + \mu y_i^2, \quad 2.499$$

$$I_{y'y'} = I_y + \mu x_i^2 \quad 2.500$$

und

$$I_{z'} = I_{z'z'} = I_z + \mu(x_i^2 + y_i^2). \quad 2.501$$

Diese Gleichungen sind denen für den asymmetrischen Kreisel ähnlich, der jenseits der Symmetriearchse substituiert wurde. In beinahe analoger Weise erhält man

$$|x_i| = \left[ \frac{\Delta I_y}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta I_x}{I_x - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{(I'_y - I_y)(I'_x - I_y)}{\mu(I_x - I_y)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.502$$

$$|y_i| = \left[ \frac{\Delta I_x}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta I_y}{I_x - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{(I'_x - I_x)(I'_y - I_x)}{\mu(I_y - I_x)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.503$$

Außerdem gilt wieder die Anfangsbedingung

$$|x_i| = 0. \quad 2.504$$

#### 2.8.4 Asymmetrische, unplanare Kreiselmoleküle

Für einen unplanaren, asymmetrischen Rotor ist die Verwendung des Tensors  $\tilde{\mathbf{P}}$  von Vorteil gegenüber der Benutzung des Trägheitstensors. Die Elemente von  $\tilde{\mathbf{P}}$ , die so genannten Planarmomente, sind wie folgt definiert.

$$P_{xx} = \sum_n m_n x_n^2 \quad 2.505$$

$$P_{yy} = \sum_n m_n y_n^2 \quad 2.506$$

$$P_{zz} = \sum_n m_n z_n^2 \quad 2.507$$

$$P_{xy} = P_{yx} = \sum_n m_n x_n y_n \quad 2.508$$

$$P_{yz} = P_{zy} = \sum_n m_n y_n z_n \quad 2.509$$

$$P_{zx} = P_{xz} = \sum_n m_n z_n x_n \quad 2.510$$

Die Diagonalelemente von  $\tilde{\mathbf{P}}$  werden planare Trägheitsmomente genannt, die Nebendiagonalelemente sind, bis auf die Vorzeichen, den Trägheitsprodukten äquivalent. Der Zusammenhang zwischen beiden Matritzen ist durch

$$\tilde{\mathbf{I}} = \left[ \sum_n m_n (x_n^2 + y_n^2 + z_n^2) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \tilde{\mathbf{P}} \quad 2.511$$

gegeben.

Aus den Definitionen der Trägheitsmomente und der planaren Trägheitsmomente gewinnt man in einfacher Weise die folgenden Relationen.

$$P_x = \frac{1}{2}(-I_x + I_y + I_z) \quad 2.512$$

$$P_y = \frac{1}{2}(-I_y + I_x + I_z) \quad 2.513$$

$$P_z = \frac{1}{2}(-I_z + I_x + I_y) \quad 2.514$$

$$I_x = P_y + P_z \quad 2.515$$

$$I_y = P_x + P_z \quad 2.516$$

$$I_z = P_x + P_y \quad 2.517$$

Mit den Koordinaten  $x_i'$ ,  $y_i'$  und  $z_i'$ , die sich auf das verschobene Koordinatensystem beziehen (siehe Gleichung 2.459 - 2.461) und den Massenpunkten des Isotopomers  $m_n^{(Iso)}$ , ergeben sich die Gleichungen 2.505 bis 2.510 zu folgenden Ausdrücken.

$$P_{x'x'} = \sum_n m_n^{(Iso)} x_n^2 - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.518$$

$$P_{y'y'} = \sum_n m_n^{(Iso)} y_n^2 - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.519$$

$$P_{z'z'} = \sum_n m_n^{(Iso)} z_n^2 - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.520$$

$$P_{x'y'} = \sum_n m_n^{(Iso)} x_n y_n - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} x_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.521$$

$$P_{x'z'} = \sum_n m_n^{(Iso)} x_n z_n - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.522$$

$$P_{y'z'} = \sum_n m_n^{(Iso)} y_n z_n - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Iso)} y_n \right) \left( \sum_n m_n^{(Iso)} z_n \right)}{\sum_n m_n^{(Iso)}} \quad 2.523$$

Für die Masse eines einfach am  $i$ -ten Atom substituierten Ausgangsmoleküls gilt wieder

$$M_{Iso} = \sum_n m_n^{(Iso)} = \sum_n m_n^{(Ur)} + \Delta m_i = M_{Ur} + \Delta m_i . \quad 2.468$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 2.518

$$P_{x'x'} = \sum_n m_n^{(Ur)} x_n^2 + \Delta m_i x_i^2 - \frac{\left( \sum_n m_n^{(Ur)} x_n + \Delta m_i x_i \right)^2}{\sum_n m_n^{(Iso)}} . \quad 2.524$$

Der erste Term entspricht  $P_x$  (siehe Gleichung 2.505). Der Ursprung des ursprünglichen Koordinatensystems soll im Molekülschwerpunkt des Ausgangsmoleküls liegen.

$$\sum_n m_n^{(Ur)} \vec{r}_n = 0 \quad 2.470$$

Also folgt

$$P_{x'x'} = P_x + \frac{(M_{ur} + \Delta m_i)(\Delta m_i x_i^2)}{M_{ur} + \Delta m_i} - \frac{\Delta m_i^2 x_i^2}{M_{ur} + \Delta m_i} = \frac{M_{ur} \Delta m_i x_i^2}{M_{ur} + \Delta m_i} = P_x + \mu x_i^2 . \quad 2.525$$

Die Definition der reduzierten Masse entspricht Gleichung 2.472.

In ähnlicher Weise ergeben sich die restlichen Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte.

$$P_{y'y'} = P_y + \mu y_i^2 \quad 2.526$$

$$P_{z'z'} = P_z + \mu z_i^2 \quad 2.527$$

$$P_{x'y'} = \mu x_i y_i \quad 2.528$$

$$P_{x'z'} = \mu x_i z_i \quad 2.529$$

$$P_{y'z'} = \mu y_i z_i \quad 2.530$$

Eine Diagonalisierung des Tensors  $\tilde{\mathbf{P}}$  (siehe Anhang 6.3)

$$\begin{pmatrix} P_x + \mu x_i^2 & \mu x_i y_i & \mu x_i z_i \\ \mu x_i y_i & P_y + \mu y_i^2 & \mu x_i y_i \\ \mu x_i z_i & \mu x_i y_i & P_z + \mu z_i^2 \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{P}} \quad 2.531$$

führt zu den planaren Hauptträgheitsmomenten  $P_{x'}$ ,  $P_{y'}$  und  $P_{z'}$ , aus denen sich die Koordinaten des substituierten Atoms berechnen lassen.

$$|x_i| = \left[ \frac{\Delta P_x}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.532$$

$$|y_i| = \left[ \frac{\Delta P_y}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.533$$

$$|z_i| = \left[ \frac{\Delta P_z}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.534$$

Dabei gelten folgende Relationen.

$$\Delta P_x = \frac{1}{2}(-\Delta I_x + \Delta I_y + \Delta I_z). \quad 2.535$$

$$\Delta P_y = \frac{1}{2}(-\Delta I_y + \Delta I_x + \Delta I_z) \quad 2.536$$

$$\Delta P_z = \frac{1}{2}(-\Delta I_z + \Delta I_x + \Delta I_y) \quad 2.537$$

## 2.9 Spektrenauswertung

Je nach verwendeten Hamiltonian, Temperaturmodell und Anzahl der Spektren kommt eine Vielzahl an Parametern zusammen, die ein Spektrum beeinflussen. Die Aufgabe des Spektroskopikers ist es, diese Parameter so zu bestimmen, dass ein damit berechnetes Spektrum das gemessene Spektrum wiedergibt. Dieses Problem ist allerdings nicht geschlossen analytisch lösbar.

Zur Bestimmung dieser Parameter kann man sich lokaler oder globaler Optimierer bedienen. In beiden Fällen benötigt man allerdings Startwerte, beziehungsweise Startbereiche für die einzelnen Variablen. Die Startwerte für die Rotationskonstanten erhält man in der Regel aus quantenmechanischen Berechnungen oder Mikrowellenergebnissen. Die Linearisierung der Rohspektren erfolgt im Vorfeld durch das Datenerfassungsprogramm KHiDaq (siehe Kapitel 3.3.2.2).

### 2.9.1 Lokaler Optimierer

Für die Frequenz eines elektronischen, rovibronischen Übergangs gilt

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{rovib} &= \nu_{rovib}' - \nu_{rovib}'' \\ &= \nu_{elek}'' + \nu_{vib}'' + \nu_{tor}'' + \nu_{rot}' - (\nu_{elek}'' + \nu_{vib}'' + \nu_{tor}'' + \nu_{rot}''). \\ &= \nu_0 + \nu_{rot}' - \nu_{rot}''\end{aligned}\quad 2.538$$

Parameter des Grundzustandes sind mit " und Parameter des angeregten Zustandes mit ' gekennzeichnet.

Mit Hilfe des Hellmann-Feymann-Theorems

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \psi d\tau = \left\langle \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \right) \right\rangle \quad 2.539$$

und unter Berücksichtigung, dass die Eigenfunktionen für den asymmetrischen Kreisel als Linearkombinationen der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels definiert sind (Kapitel 2.2.6.1), erhält man für die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned}\frac{\partial \nu_{rot}}{\partial R} &= \int \left( \sum_{m=-J}^J c_m \psi_m \right)^* \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \right) \left( \sum_{n=-J}^J c_n \psi_n \right) \\ &= \sum_{m=-J}^J \sum_{n=-J}^J c_m^* c_n \langle m | \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \right) | n \rangle.\end{aligned}\quad 2.540$$

In [286] sind die Lösungen der partiellen Ableitungen aufgeführt.

Beschreibt man die Änderung der Rotationsenergie als totales Differential

$$d\nu_{rot} = \sum_{k=1}^P \left( \frac{\partial \nu_{rot}}{\partial R_k} \right) dR_k \quad 2.541$$

und integriert, so erhält man den Ausdruck

$$\nu_{rot} = \sum_{k=1}^P \left( \frac{\partial \nu_{rot}}{\partial R_k} \right) R_k . \quad 2.542$$

Hierbei wird allerdings für den Integrationsbereich

$$\frac{\partial \nu_{rot}}{\partial R_k} = const. \quad 2.543$$

angenommen.

Damit erhält man für einen rovibronischen Übergang  $i$ , wobei jetzt die Rotationsparameter unterschieden werden in  $R'$  für den angeregten elektronischen Zustand und  $R''$  für den elektronischen Grundzustand.

$$\Delta \nu_i = \nu_0 + \sum_{l=1}^P \frac{\partial \nu'_{rot}}{\partial R'_l} R'_l + \sum_{k=1}^P \frac{\partial \nu''_{rot}}{\partial R''_k} R''_k \quad 2.544$$

Mit der Spektrensimulationssoftware KRot-arnirot und geeigneten Startwerten für die Rotationskonstanten kann ein Spektrum simuliert und mit dem gemessenen Spektrum verglichen werden. Es erfolgt eine Zuordnung von zunächst nur wenigen Banden.

Die Rotationsparameter werden jetzt dahingehend optimiert, dass die Kostenfunktion

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left( \frac{\Delta \nu_i - f(\vec{x}_i, \vec{R}', \vec{R}'')}{\sigma_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^M \left( \frac{\varepsilon_i}{\sigma_i} \right)^2 \stackrel{(1)}{=} \min \quad 2.545$$

minimiert wird.

In dem speziellen Problem der Aufklärung von HRLIF-Spektren entspricht  $\Delta \nu_i$  der Übergangsfrequenz einer zugeordneten Bande und  $f(\vec{x}_i, \vec{R}', \vec{R}'')$  der aus dem Vektor der Rotationsparametern und dem Vektor der zugehörigen Quantenzahlen berechneten Übergangsfrequenz. Die Zahl der insgesamt zugeordneten Banden ist M. Die Differenz der beiden Frequenzen  $\varepsilon_i$  soll einen zufälligen Fehler markieren.  $\sigma_i$  entspricht der Standardabweichung. Die Lösung dieses linearen Anpassungsproblems erfolgt durch Singulärwertzerlegung [286].

Durch erneute Simulation mit den so erhaltenen neuen Rotationsparameter und weiteren Bandenzuordnungen wird das simulierte Spektrum dem gemessenen Spektrum solange

weiter angenähert, bis es zu einer zufrieden stellenden Übereinstimmung der beiden Spektren kommt. Am Ende dieses iterativen Prozesses können so die Rotationsparameter des elektronischen Grundzustandes und des elektronisch angeregten Zustandes ermittelt werden.

Erst dann werden die intensitätsrelevanten Parameter optimiert.

Eine ausführliche Dokumentation und Erklärungen zu dem Programm KRot-arnirot finden sich in der Diplomarbeit und in der Dissertation von Arnim Westphal [285][286].

### 2.9.2 Genetische Algorithmen

Je nach Komplexität des gemessenen Spektrums ist eine zuverlässige Zuordnung von Banden stark erschwert, und die Anwendung von genetischen Algorithmen ist von Vorteil. Genetische Algorithmen sind heuristische, globale Optimierungsverfahren, die evolutionäre Konzepte der natürlichen Reproduktion, der Mutation und der Selektion anwenden. Der prinzipielle Ablauf einer GA-Analyse ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

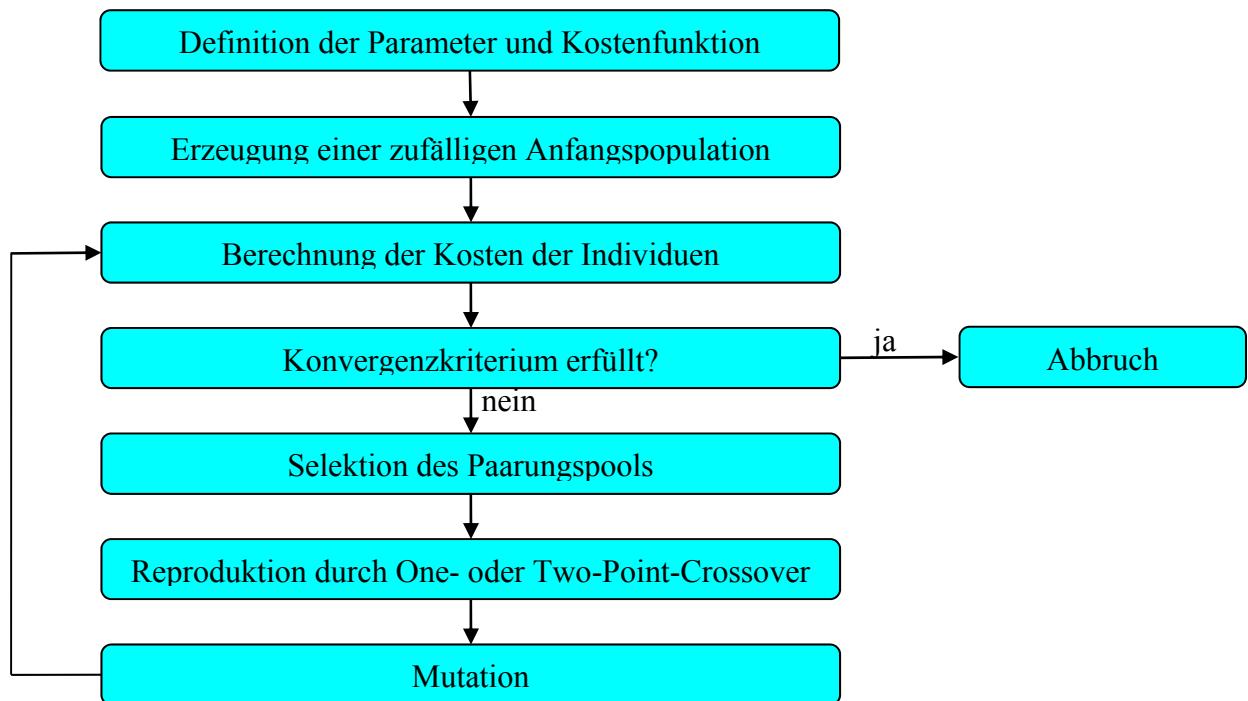


Abbildung 2-10: Ablaufschema einer GA-Analyse

Die Anzahl der für die Berechnung eines HRLIF-Spektrums benötigten Parameter ist vom Hamiltonian abhängig, der das Rotationsverhalten des Moleküls beschreiben soll. Beschreibt der Hamiltonian einen asymmetrischen Rotor mit internem dreizähligen Rotor,

berücksichtigt Zentrifugalverzerrungsparameter vierter und sechster Ordnung und benutzt ein Modell 1 für den internen Rotor [181], benötigt man schon 50 Parameter. Für jedes weitere Spektrum, welches gleichzeitig bestimmt werden muss, erhöht sich die Anzahl der Parameter entsprechend.

3 Rotationskonstanten pro elektronischen Zustand	6
5 quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten pro elektronischen Zustand	10
7 sechstische Zentrifugalverzerrungskonstanten pro elektronischen Zustand	14
4 Konstanten für die interne dreizählige Rotation pro elektronischen Zustand	8
1 Zentralfrequenz	1
2 Polarwinkel für das Übergangsdipolmoment	2
3 Achsenorientierungswinkel	3
2 Temperaturen (siehe Temperaturmodell)	2
1 Temperaturwichtungsfaktor	1
1 Gauß-Breite	1
1 Lorenz-Breite	1
1 Hintergrund-Offset	1
Maximale Anzahl der Parameter pro Spektrum	50

Tabelle 2-10: Parameterzahl für einen asymmetrischen Rotor mit dreizähligem internen Rotator

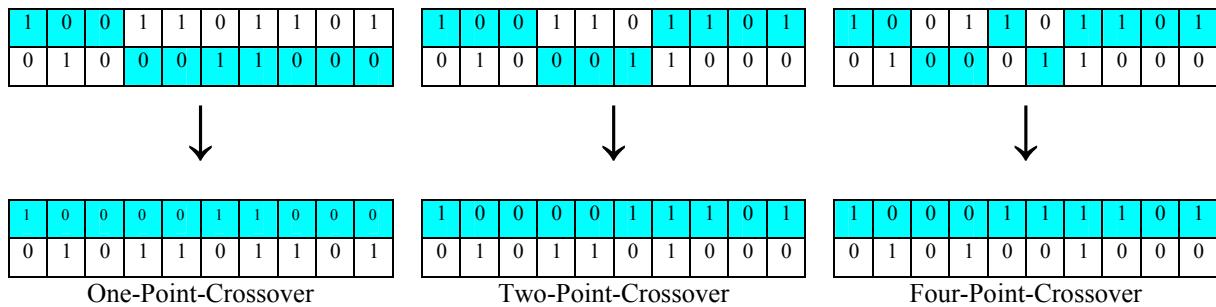
Zu Beginn wird eine Anfangspopulation geschaffen, d.h. es werden in der Regel 300-500 zufällige Parametersätze erzeugt. Die einzelnen Parameter werden binär verschlüsselt und als Gene bezeichnet. Ein Vektor aller Gene, also ein Parametersatz, wird als Chromosom bezeichnet.

Anschließend bestimmt man für jedes Chromosom das Ergebnis der Kostenfunktion. Das bedeutet, für jedes Chromosom werden die einzelnen Übergänge und die Intensitäten berechnet. Das so erhaltene Strichspektrum wird gefaltet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen.

Die besten Individuen, welche die Kostenfunktion berechnet hat, werden selektiert und zur Paarung zugelassen, die anderen Gene werden verworfen. Aus diesem Paarungspool werden jeweils zwei Chromosome zur Paarung bestimmt. Das Heiratsschema legt fest, welche Individuen einer Generation zur Erzeugung von Nachkommen herangezogen werden. In der Regel werden aus zwei Individuen (Eltern) zwei neue Individuen (Nachkommen) erzeugt. Es gibt verschiedene Heiratsschemata:

- Oben nach unten: Das beste wird mit dem zweitbesten, das drittbeste mit dem viertbesten Chromosom u.s.w. gepaart.
- Zufallspaarung: Die Paarungen werden zufällig gewählt
- Gewichtete Zufallspaarung: Guten Chromosomen wird entsprechend ihrem Ranking eine höhere Paarungschance eingeräumt.
- Die normalisierte, gewichtete Zufallspaarung wählt die Kandidaten für die Erzeugung von Nachkommen mit einer Wahrscheinlichkeit aus, die proportional zu ihrer Fitness ist. Dadurch erreicht man, dass Nachkommen mit hoher Fitness in der nächsten Generation eher vertreten sind als Individuen mit niedriger Fitness. Durch diesen Prozess erreicht man ein kontinuierliches Ansteigen der Güte der Population, allerdings auf Kosten der Populationsvielfalt und mit dem Risiko vorzeitiger Konvergenz.
- Turnierprinzip: Es wird zufällig eine bestimmte Anzahl an Chromosomen ausgewählt. Die Individuen mit der höchsten Fitness werden zur Paarung herangezogen. Um den Selektionsdruck zu verringern, können den Individuen, nach Ranking gewichtet, Gewinnchancen eingeräumt werden. Dann haben auch schwache Individuen die Möglichkeit, Nachkommen zu erzeugen.

Die Paarung der Chromosome erfolgt durch ein One-Point- oder Two-Point-Crossover, wie in [Abbildung 2-11](#) dargestellt.



[Abbildung 2-11](#): Crossoverarten bei der Paarung zweier Chromosomen

Das One-Point-Crossover ist das einfachste Verfahren. Hier wird an einer zufälligen Position im Binärvektor eine Bruchstelle ausgewählt, an der die Chromosomen der beiden Individuen gekreuzt werden. Das Two-Point-Crossover erweitert das One-Point-Crossover um eine weitere Bruchstelle. Dieses Verfahren lässt sich zu einem n-Point-Crossover erweitern, indem weitere Zufallszahlen für zusätzliche Bruchstellen erzeugt werden. Mit steigender Anzahl der Bruchstellen steigen die Kombinationsmöglichkeiten

Zufällig werden 1-5 % der Population mutiert. Das bedeutet, dass ein Bitwert des Chromosoms zufällig gewechselt wird. Die besten Chromosomen werden allerdings von der Mutation ausgeschlossen (Elitismus). Die Mutation dient hauptsächlich der Exploration der Kostenfläche, damit der genetische Algorithmus nicht in einem lokalen Minimum verharrt. Die Paarung dient der Explotation der Kostenfläche.

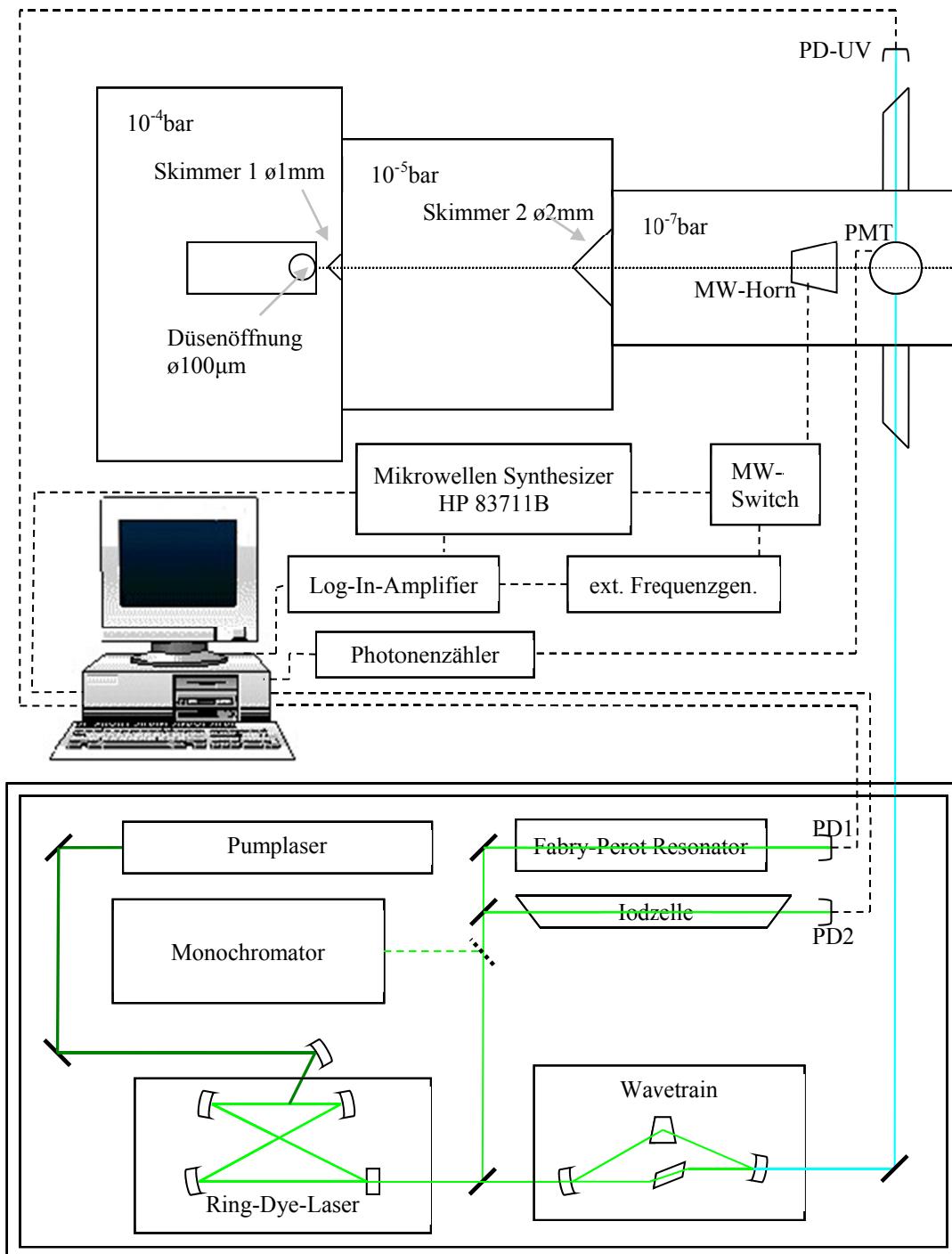
### 3 Aufbau des HRLIF-Experimentes



Abbildung 3-1: Chimiste dans son laboratoire (Chemiker in seinem Laborator)

Jean-Baptiste Siméon Chardin (1741)

Die HRLIF-Apparatur lässt sich in zwei größere Einheiten, das Laserlabor und die Molekularstrahlapparatur, unterteilen. Eine Mess- und Kontrolleinheit koordiniert deren Aufgaben. [Abbildung 3-2](#) zeigt den schematischen Aufbau.



[Abbildung 3-2:](#) Schematischer Aufbau der HRLIF-Apparatur

### 3.1 Aufbau des Laserlabors

Die im Rahmen dieser Promotion untersuchten elektronischen  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge liegen im ultravioletten Spektralbereich. Um diesen Bereich scannen zu können, wird ein Lasersystem benötigt, welches schmalbandiges UV-Laserlicht erzeugt und die Wellenlänge kontinuierlich verändern kann. Da es in diesem Wellenlängenbereich keine leistungsfähigen Festkörperlaser gibt, wird ein Ringfarbstofflaser in Verbindung mit einem Frequenzverdoppler eingesetzt. Die Verwendung von Rhodamin 110 und Rhodamin 6G als Farbstoffe für den Ringfarbstofflaser eröffnet ein Wellenlängenbereich von ca. 535-615 nm. Der Frequenzverdoppler verdoppelt anschließend die Frequenz des Laserlichtes. Damit erhält man das gewünschte schmalbandige UV-Laserlicht. Als optische Pumpe für den Ringfarbstofflaser wird ein Argonionenlaser oder ein frequenzverdoppelter, diodengepumpter Yb:YAG<sup>4</sup>-Scheibenlaser verwendet.

Das gesamte Lasersystem ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch, der aus einer 900 kg schweren Granitplatte in einer auf Styropor gelagerten Sandwanne besteht, aufgebaut. Dadurch werden Vibrationen vermieden, die den Monomodenbetrieb des Lasers empfindlich stören können. Die Länge der einzelnen Resonatoren ist so konstant wie möglich zu halten, sonst kann es zum so genannten modehopping, d.h. dem schnellen Hin- und Herspringen zwischen benachbarten Resonatormoden kommen. Die einzelnen Teile des Lasersystems werden im Weiteren näher erläutert.

#### 3.1.1 Die Pumplaser

In der Anfangsphase dieser Arbeit wurde noch ein Argonionenlaser verwendet, der aber inzwischen durch einen frequenzverdoppelten Scheibenlaser der Firma ELS ersetzt wurde. Der Argonionenlaser ist ein Vier-Niveau-Laser. Durch Elektroionisation werden Argonionen gebildet und anschließend aus ihrem Grundzustand mit der Hauptquantenzahl 3 auf verschiedene 4p-Niveaus angeregt. Die Laserwirkung wird durch den Übergang von 4p auf 4s hervorgerufen. Es werden hauptsächlich zwei Laserlinien, bei  $\lambda \approx 488$  nm und  $\lambda \approx 514,5$  nm erzeugt (siehe Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4).

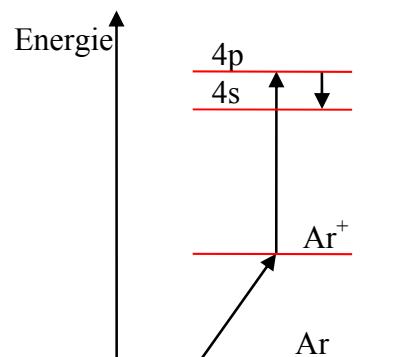


Abbildung 3-3: Energieniveaus eines Argonionenlasers

<sup>4</sup> Ytterbium dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

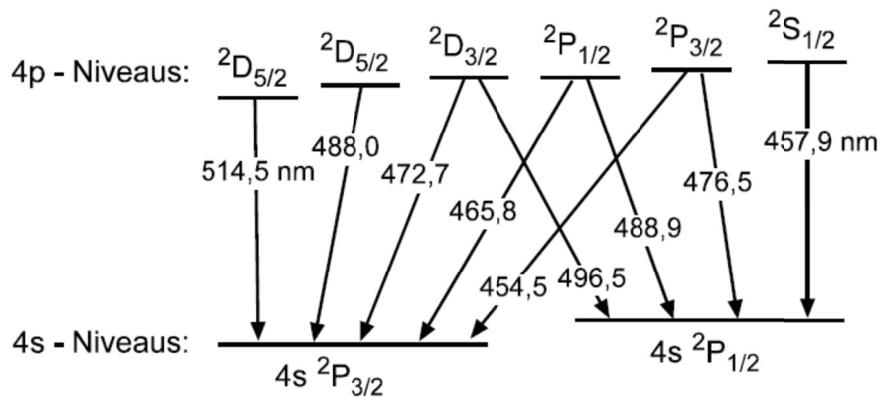


Abbildung 3-4: Mögliche Übergänge im Argonionenlaser

Ein Prisma im Laserresonator selektiert die zum optischen Pumpen des Rhodamin 110 und Rhodamin 6G benötigte Wellenlänge bei  $\lambda \approx 514,5$  nm.

Der Mono-Disk-515 der Firma ELS ist ein diodengepumpter Yb:YAG-Scheibenlaser, mit anschließender, integrierter Frequenzverdopplung. Er ist in der Lage, mehr als 10 Watt kontinuierliche Laserstrahlung bei 515 nm zu erzeugen.

Durch Fiberglasleitungen werden die durch Diodenbänke erzeugten Pumplaserstrahlen in den Laserkopf des Mono-Disk geleitet (siehe Abbildung 3-5). Die Geometrie des Laserkopfs ist so gestaltet, dass der Pumpstrahl 24-mal durch den Kristall, der einen Durchmesser von ca. 10 mm hat, geleitet wird. Um das zu erreichen, ist die Rückseite des Yb:YAG-Kristalls hochreflektierend beschichtet und ein ebenfalls für den Pumplaserstrahl hochreflektierender, parabolischer Spiegel vor der Laserscheibe angebracht. Die Laserscheibe ist auf einem hoch effektiven Kühlfinger befestigt. Durch die flächige Kühlung der 240 Mikrometer dicken Yb:YAG-Laserscheibe treten Temperaturgradienten

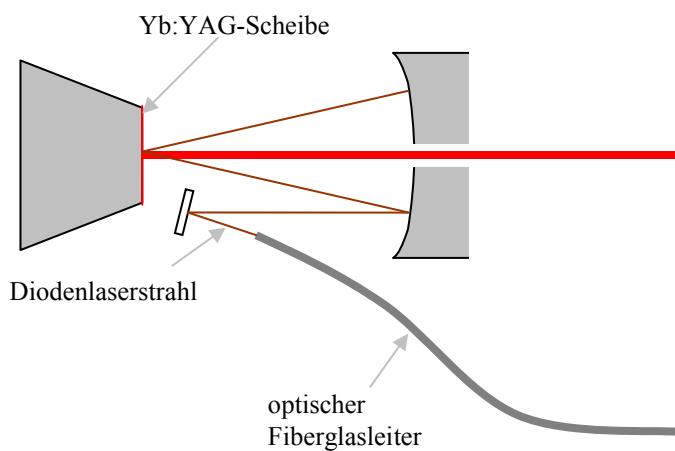


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau des Scheibenlasers [80]

vorwiegend in axialer Richtung, also in Richtung des Laserstrahls auf. Die vom Stablaser her bekannten thermischen Linseneffekte und asphärischen Anteile im Brechungsindexprofil werden dadurch stark reduziert. Das führt zu einer exzellenten Strahlqualität mit fast perfektem Gaußprofil. Zusätzlich wird durch das große Verhältnis von gekühlter Oberfläche zu laseraktivem Volumen eine sehr effiziente Abfuhr der erzeugten Verlustwärme erzielt, die trotz der hohen absorbierten Volumenleistungsdichte ( $\gg 100 \text{ kW/cm}^3$ ) nur eine geringe mittlere Kristalltemperatur bewirkt. Der ausgeteilte Laserstrahl hat eine Wellenlänge von 1030 nm. Er wird in einen Ringresonator mit einem LBO<sup>5</sup>-Kristall und nichtkritischer Phasenanpassung auf 515 nm frequenzverdoppelt (vergleiche Abschnitt 3.1.4).

### 3.1.2 Der Ringfarbstofflaser

Der Ringfarbstofflaser Model 899-21 der Firma Coherent besteht aus einem Ringresonator und einer Farbstoffpumpe. Die Wahl des Farbstoffes bestimmt den Wellenlängenbereich, in dem der Ringfarbstofflaser arbeiten kann. In dem Wellenlängenbereich von 535-565 nm ist Rhodamin 110, in einem Bereich von 565-615 nm Rhodamin 6G die optimale Farbstoffwahl. Das Model 899-21 ist in der Lage, durch Verwendung anderer Farbstoffe einen noch größeren Frequenzbereich abzudecken. Allerdings benötigt man in der Regel für jeden Farbstoff einen eigenen Spiegelsatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Messungen mit Rhodamin 6G und Rhodamin 110 durchgeführt.

Die Pumpe ist für die Kühlung, Filtration und Zirkulation der Farbstofflösung verantwortlich. Abbildung 3-6 zeigt den schematischen Aufbau. In einem Reservoir befindet sich der in Ethylenglykol gelöste Farbstoff. Im Jet-Modus ist das elektromagnetische Ventil geöffnet, und die Pumpe presst die Lösung durch eine Düsenöffnung, die so geformt ist, dass sich ein laminarer Farbstoffstrahl im Ringresonator ausbildet. Die relativ hohe Viskosität von Ethylenglykol ermöglicht das auch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die bei ungefähr 10 m/s liegen. Der Strahl wird aufgefangen, und die Lösung wieder dem Reservoir zugeführt. Im Betrieb erhitzt der Pumplaser den Farbstoffstrahl. Der Wärmetauscher erlaubt eine Kühlung der Lösung auf ungefähr 4 °C und verhindert so Verluste in der Laserleistung. Ein Druckventil hält den voreingestellten Druck, der zwischen 2 und 4 bar liegt, konstant. Andernfalls würde der Farbstoffstrahl fluktuiieren und die Stabilität der Lasermode gefährden.

---

<sup>5</sup> Lithiumtriborat ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )

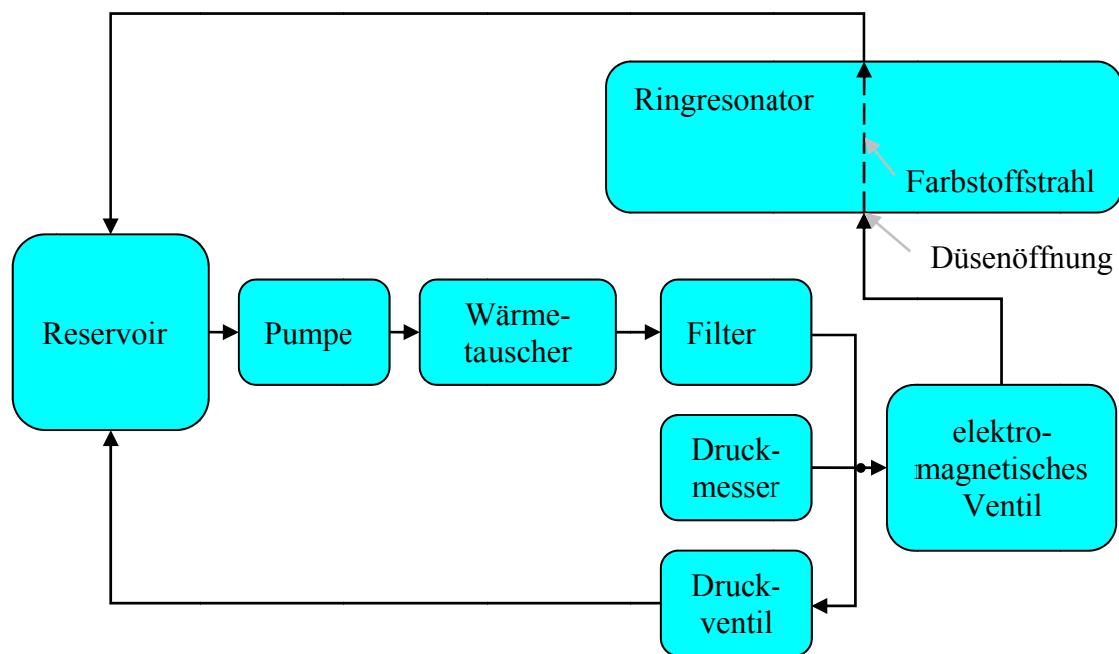


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Farbstoffpumpe

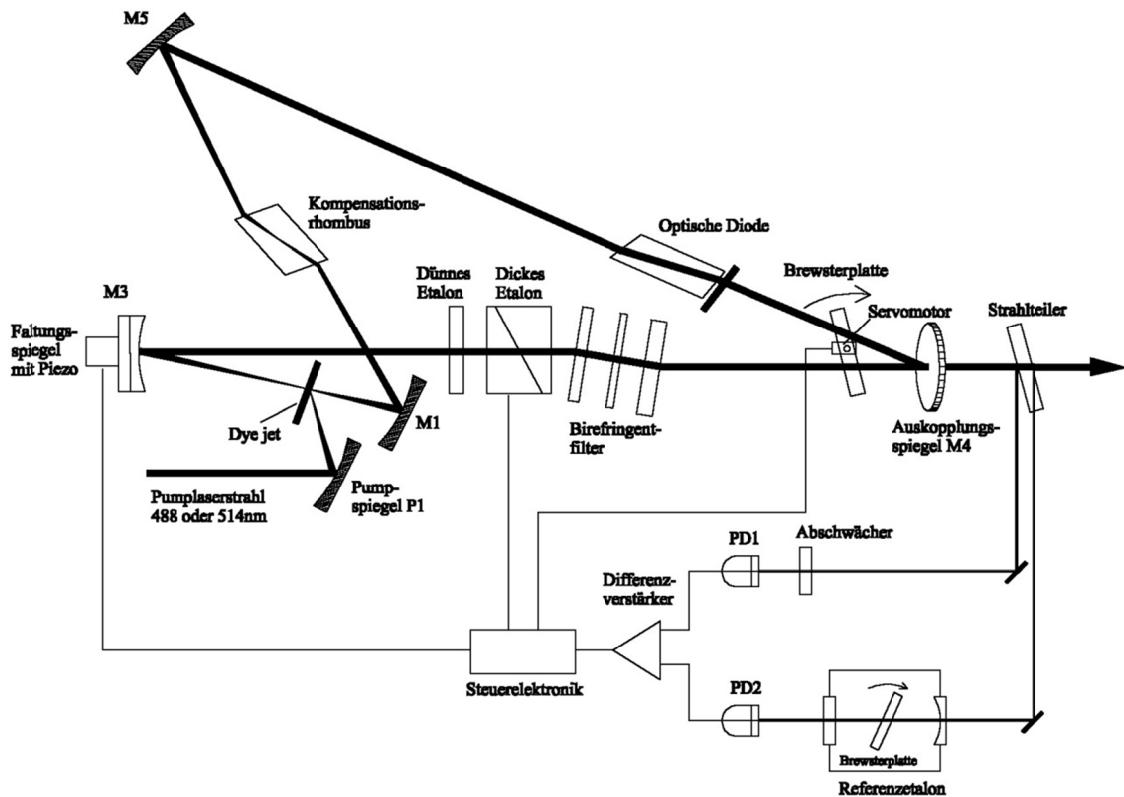


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau des Ringfarbstofflasers der Firma Coherent, Model 899-21 [38]

[Abbildung 3-7](#) zeigt den schematischen Aufbau des Ringresonators. Der Pumplaserstrahl wird in den Ringfarbstofflaser geleitet und mit dem Farbstoffstrahl gekreuzt. Dadurch werden Farbstoffmoleküle in Schwingungsniveaus des  $S_1$ -Zustandes angeregt. Innerhalb von Pikosekunden relaxieren die Farbstoffmoleküle durch Stöße in das niedrigste Schwingungsniveau. Durch die Abgabe eines Fluoreszenzphotons gelangen die Farbstoffmoleküle wieder in schwingungsangeregte Zustände des  $S_0$ -Niveaus. Stöße der Farbstoffmoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen verursachen eine Verbreiterung des Fluoreszenzspektrums. Das ermöglicht erst das Durchstimmen der Wellenlängen über einen größeren Bereich und die Verwendung von Farbstofflasern für spektroskopische Untersuchungen.

Es sind allerdings auch Übergänge in den  $T_1$ -Tripletzustand möglich. Aufgrund der langen Lebensdauer des Triplettzustandes können Moleküle in diesem Zustand akkumuliert werden. Sie stehen dann dem Fluoreszenzprozess nicht mehr zur Verfügung. Dieses Triplettquenching wird durch die hohe Fließgeschwindigkeit des Farbstrahls unterdrückt. Die Farbstoffmoleküle verbringen so eine geringere Zeit im Pumplaserstrahl, als es der Lebensdauer des Triplettzustandes entspricht.

Die Lichtverstärkung wird bei dem Ringlaser dadurch erreicht, dass durch eine geschickte Anordnung von Spiegeln das emittierte Licht des Farbstoffstrahls in einer Doppel-Z-Anordnung umherläuft und immer wieder durch den Farbstoffstrahl geleitet wird. Dort treffen die Photonen auf angeregte Farbstoffmoleküle und stimulieren bei ihnen die Emission von Photonen gleicher Wellenlänge, so dass sich in diesem Ringresonator ein umlaufender Laserstrahl aufbaut. Obwohl die Fluoreszenz des Farbstoffstrahls in alle Richtungen ausgestrahlt wird, bildet sich der Laserstrahl nur in diesem Ring aus, da die stimulierte Emission von Photonen gerichtet ist.

Ein Vorteil des Ringresonators ist, dass er keine stehenden Wellen, sondern eine wandernde Umlaufwelle erzeugt. Dadurch wird das Lasermedium räumlich überall gleich depopuliert und das räumliche Lochbrennen des Lasermediums verhindert, was für einen Monomodenbetrieb sehr wichtig ist. Zwischen den depopulierten Löchern könnten sich sonst weitere Moden stabilisieren.

Mit einer optischen Diode, die aus einem optisch aktiven Quarzplättchen und einem Glasrhombus in einem Magnetfeld besteht, wird eine Umlaufrichtung des Ringresonators selektiert. Entsprechend dem Faraday-Effekt wird der optisch inaktive Glasrhombus durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes optisch aktiv und die Polarisationsrichtung des

durchlaufenden Lichtes gedreht. Anders als bei anderen polarisationsdrehenden Materialien, bei denen das Licht richtungsunabhängig immer im selben Richtungssinn gedreht wird, ist der Drehsinn im Faraday-Rotator richtungsabhängig, je nach dem, wie das Licht im Bezug zum Magnetfeld durchscheint. Licht, das in Richtung der Magnetfeldlinien einfällt, wird mit einem anderen Richtungssinn gedreht als Licht, das entgegengerichtet einfällt. Die optische Diode ist so gebaut, dass die Drehung der Polarisationsrichtung durch das Quarzplättchen durch die Drehung der Polarisationsrichtung durch den Faraday-Rotator kompensiert wird, wenn die elektromagnetische Welle sich vorwärts bewegt. Die Rückwärtswelle erfährt aber eine additive Drehung und anschließende Reflexionsverluste an den Brewsterflächen der anderen optischen Komponenten im Resonator.

Da der Farbstoff ein breites Emissionsspektrum hat, wird durch mehrere Frequenzfilter mit zunehmend engeren Bandbreiten, aber überlagerten Zentralfrequenzen, das Emissionsspektrum des Resonators zum gewünschten Wellenlängenintervall eingeschränkt (siehe Abbildung 3-13). Zunächst wirkt das Verstärkungsprofil des Laserfarbstoffes selbst wie ein Filter. Ein Birefringentfilter sorgt für die grobe Selektion der Wellenlänge. Er hat den größten freien Spektralbereich FSR<sup>6</sup> und die kleinste Finesse aller verwendeten Filter. Die Finesse ist durch den Quotienten des freien Spektralbereichs und der Halbwertsbreite FWHM<sup>7</sup> gegeben.

$$F^* = \frac{FSR}{FWHM} \quad 3.1$$

Grundsätzlich handelt es sich bei diesem Filter um drei hintereinander geschaltete Lyotfilter. Ein Lyotfilter besteht aus zwei Polarisatoren, zwischen denen sich ein doppelbrechender Kristall befindet. Der Kristall spaltet eine Lichtwelle in eine ordentliche und außerordentliche Teilwelle, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Jede Teilwelle durchläuft den Kristall mit einer eigenen Phasengeschwindigkeit.

$$v_o = \frac{c}{n_o} \quad 3.2$$

$$v_a = \frac{c}{n_a} \quad 3.3$$

Die optische Achse des Kristalls soll in  $z$ -Richtung zeigen, die Ausbreitungsrichtung der

---

<sup>6</sup> FSR – free spectral range

<sup>7</sup> FWHM – full width at half maximum

elektromagnetischen Welle in  $x$ -Richtung. Der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor  $\vec{E}$  der einfallenden Welle

$$E(x) = E_0 \cos\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)\right] \quad 3.4$$

und der optischen Achse ist  $\alpha$ . Die Polarisationsrichtung des ordentlichen Strahls wird dann mit  $z$  und die des außerordentlichen Strahls mit  $y$  indiziert. Für die elektrischen Feldstärken bezüglich dieser Richtungen erhält man

$$E_y(x) = E_{0y} \cos\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda_a}\right)\right] \quad 3.5$$

und

$$E_z(x) = E_{0z} \cos\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda_o}\right)\right]. \quad 3.6$$

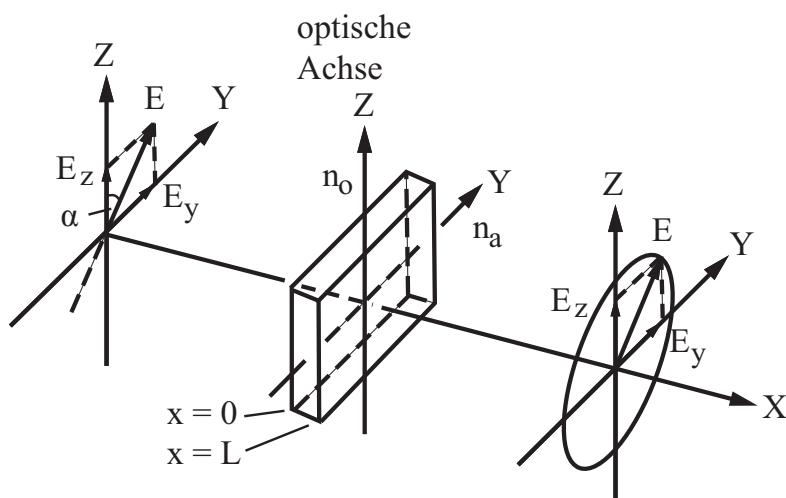
Für die Amplituden gilt

$$E_{0y} = E_0 + \sin \alpha \quad 3.7$$

und

$$E_{0z} = E_0 + \cos \alpha. \quad 3.8$$

**Abbildung 3-8** veranschaulicht das beschriebene Modell.



**Abbildung 3-8:** Schematische Anordnung eines Lyot-Filters [67]

Die Wellenlängen des ordentlichen und außerordentlichen Strahls lassen sich mit den Gleichungen 3.2 und 3.3 wie folgt darstellen.

$$\lambda_a = \frac{v_a}{\nu} = \frac{c}{n_a \nu} \quad 3.9$$

$$\lambda_o = \frac{v_o}{\nu} = \frac{c}{n_o \nu} \quad 3.10$$

Der Kristall hat die Länge  $L$ . Aus den Gleichungen 3.5, 3.6, 3.9 und 3.10 berechnet sich die Phasendifferenz, nach dem beide Strahlen den Kristall durchlaufen haben.

$$\delta = \frac{2\pi\nu}{c} L (n_o - n_a) \quad 3.11$$

Im Allgemeinen resultiert aus der Überlagerung beider Teilwellen elliptisch polarisiertes Licht, deren große Halbachse um den Winkel  $\delta/2$  gegen die ursprüngliche Richtung gedreht ist. Für  $\delta = 2m\pi$  erhält man linear polarisiertes Licht mit der gleichen Polarisationsrichtung wie die einfallende Welle. Sind  $\delta = (2m+1)\pi$  und  $\alpha = 45^\circ$ , ist die Ausgangswelle auch linear, aber senkrecht zur Eingangswelle polarisiert. Lassen die Polarisatoren die einfallende Strahlung optimal durch, so wird durch die Drehung der großen Halbachse nur die Komponente  $E \cos(\delta/2)$  durchgelassen. Für die Intensität ergibt sich daraus

$$I = I_0 \cos^2(\delta/2) = I_0 \cos^2\left(\frac{\pi\nu\Delta n L}{c}\right). \quad 3.12$$

Der freie Spektralbereich, also der Abstand zwischen zwei Intensitätsmaxima, ergibt sich aus dieser Gleichung, wenn man beachtet, dass sich die Kosinusquadratwerte im Abstand von  $\pi$  wiederholen.

$$\delta\nu = \frac{c}{(n_o - n_a)L} \quad 3.13$$

Für die Transmission resultiert ein ähnlicher Ausdruck wie für die Intensität.

$$T = T_0 \cos^2(\delta/2) = T_0 \cos^2\left(\frac{\pi\Delta n L}{\lambda}\right) \quad 3.14$$

$T_0$  bezeichnet hier die maximal mögliche Transmissionsrate durch den Kristall. Schaltet man mehrere Lyotfilter hintereinander, so gilt für die Gesamttransmission

$$T_{ges} = \prod_n T_n. \quad 3.15$$

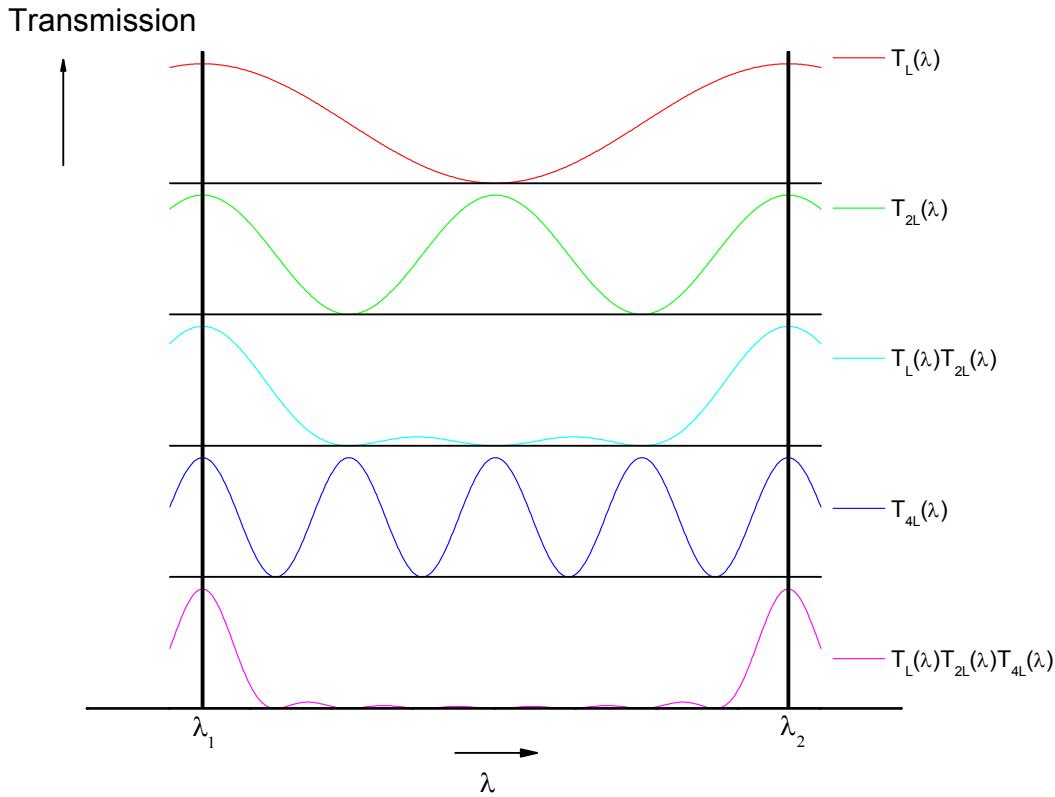


Abbildung 3-9: Transmissionsspektrum eines Birefringentfilters

Besitzen die Filter unterschiedliche Längen  $L$ , entspricht der freie Spektralbereich dem des kürzesten Filters, während die Halbwertsbreite der transmittierten Strahlung durch den längsten Filter bestimmt wird (siehe Abbildung 3-9).

Schaltet man Lyotfilter hintereinander, deren Längen sich wie 1:2:4:8... verhalten, so ist die resultierende Finesse, also das Verhältnis vom freien Spektralbereich zur Halbwertsbreite,

$$F^* \simeq 2^{n+1}. \quad 3.16$$

Der (triple plate) Birefringentfilter im Resonatorkreis besteht aus drei hintereinander geschalteten Lyotfiltern. Die Verwendung von Polarisatoren ist aber hinfällig, da durch die Vielzahl an optischen Elementen im Resonator das umlaufende Licht bereits polarisiert ist. Der Birefringentfilter im Resonatorkreis hat eine Halbwertsbreite von 2 THz.

Weitere Filterelemente sind ein „dünnes“ und ein piezoabstimmbarer „dickes“ Etalon. Die Filterwirkungen dieser Fabry-Perot-Interferometer beruhen auf der Vielstrahlinterferenz an planparallelen Schichten. Abbildung 3-10 veranschaulicht die Situation schematisch.

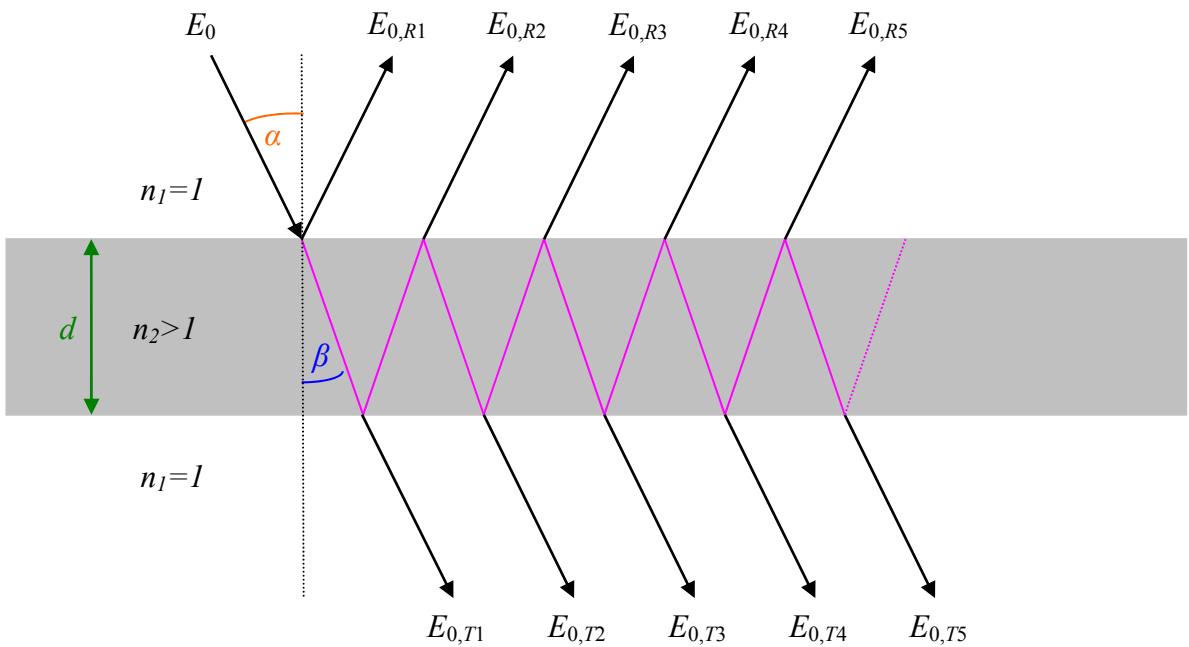


Abbildung 3-10: Vielstrahlinterferenz an zwei planparallelen Grenzflächen

Eine elektromagnetische Welle

$$E = E_0 e^{i(\omega t - Kx)} \quad 3.17$$

fällt unter den Winkel  $\alpha$  auf eine planparallele, durchsichtige Platte mit zwei teilweise reflektierenden Grenzflächen. An jeder dieser Grenzflächen wird eine Welle in zwei Teilwellen aufgespalten. Eine Teilwelle wird an der Grenzfläche reflektiert, die andere durchgelassen. Reflexions- und Transmissionsvermögen sind als Quotient der Intensität der reflektierten beziehungsweise transmittierten Welle zur Intensität der Ausgangswelle definiert.

$$R = \frac{I_R}{I_A} \quad 3.18$$

$$T = \frac{I_T}{I_A} \quad 3.19$$

Ist die Absorption zu vernachlässigen, gilt

$$1 = R + T. \quad 3.20$$

Die Intensität verhält sich proportional zum Quadrat der Amplitude, oder genauer

$$I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0 E_0^*. \quad 3.21$$

Man verwendet einen entsprechenden Ausdruck für  $I_R$ ,  $I_T$  und  $I_A$  in den Gleichungen 3.18

und 3.19, beschränkt sich aber auf den Realteil der Amplituden. Durch einfache Äquivalenzumformungen gewinnt man Ausdrücke, die die Amplituden der reflektierten und transmittierten Wellen aus den Amplituden der Ursprungswellen berechnen.

$$E_{0,refl} = E_0 R^{\frac{1}{2}} \quad 3.22$$

$$E_{0,trans} = E_0 T^{\frac{1}{2}} \quad 3.23$$

Insgesamt resultieren für die Amplituden der transmittierten und reflektierten Wellen aus Abbildung 3-10 folgende Ausdrücke.

$$E_{0,R1} = E_0 R^{\frac{1}{2}} \quad 3.24$$

$$E_{0,R2} = E_0 (T^2 R)^{\frac{1}{2}} = E_{0,R1} T \quad 3.25$$

$$E_{0,R3} = E_0 (T^2 R^3)^{\frac{1}{2}} = E_{0,R2} R \quad 3.26$$

$$E_{0,R4} = E_0 (T^2 R^5)^{\frac{1}{2}} = E_{0,R3} R \quad 3.27$$

$$E_{0,R5} = E_0 (T^2 R^7)^{\frac{1}{2}} = E_{0,R4} R \quad 3.28$$

...

$$E_{0,T1} = E_0 (T^2)^{\frac{1}{2}} \quad 3.29$$

$$E_{0,T2} = E_0 (T^2 R^2)^{\frac{1}{2}} = E_{0,T1} R \quad 3.30$$

$$E_{0,T3} = E_0 (T^2 R^4)^{\frac{1}{2}} = E_{0,T2} R \quad 3.31$$

$$E_{0,T4} = E_0 (T^2 R^6)^{\frac{1}{2}} = E_{0,T3} R \quad 3.32$$

$$E_{0,R5} = E_0 (T^2 R^7)^{\frac{1}{2}} = E_{0,R4} R \quad 3.33$$

...

Zwischen zwei benachbarten Teilwellen besteht sowohl im reflektierten als auch im transmittierten Anteil der Wegunterschied (siehe Abbildung 3-11)

$$\Delta s = 2a - c . \quad 3.34$$

Durch einfache trigonometrische Betrachtungen gewinnt man folgende Ausdrücke.

$$a = \frac{d}{\cos \beta} \quad 3.35$$

$$\frac{b}{2} = d \tan \beta \quad 3.36$$

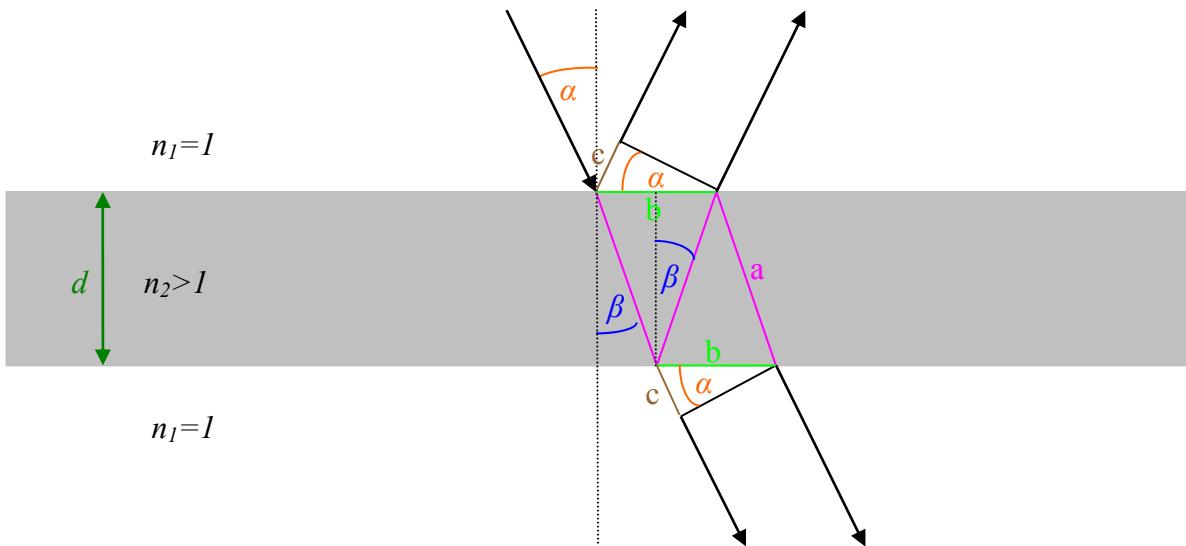


Abbildung 3-11: Gangunterschied bei der Reflexion an einer planparallelen Platte

$$c = b \sin \alpha = 2d \tan \beta \sin \alpha \quad 3.37$$

Damit erhält man für den Wegunterschied

$$\Delta s = \frac{2d}{\cos \beta} - 2d \tan \beta \sin \alpha . \quad 3.38$$

Wenn man die Phasendifferenz der beiden Teilwellen berechnet, muss man allerdings beachten, dass die Wellenlänge im optisch dichteren Medium  $n_2$  verkürzt wird. Um den so genannten optischen Wegunterschied zu berechnen, müssen die Teilstrecken mit dem jeweiligen Brechungsindex des Mediums, in dem sie sich befinden, multipliziert werden.

$$\Delta s_{op} = \frac{2n_2 d}{\cos \beta} - 2n_1 d \tan \beta \sin \alpha \quad 3.39$$

Nach Snellius gilt für die Brechungswinkel

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \Leftrightarrow n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta . \quad 3.40$$

Durch Substitution dieses Ausdrucks in Gleichung 3.39 und einfache trigonometrische Umformungen erhält man

$$\Delta s_{op} = 2n_2 d \cos \beta . \quad 3.41$$

Beachtet man, dass die Brechungsindizes  $n_1 = 1$  und  $n_2 > 1$  sind sowie

$$\cos^2 \beta = 1 - \sin^2 \beta , \quad 3.42$$

kann man den optischen Wegunterschied auch in Abhängigkeit von  $\alpha$  ausdrücken.

$$\Delta s_{op} = 2n_2 d \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \alpha} \quad 3.43$$

Als Phasendifferenz ergibt sich

$$\delta = 2\pi \frac{\Delta s_{op}}{\lambda}. \quad 3.44$$

Allerdings kommt es zu Phasensprüngen bei der Reflexion an optisch dichteren Medien, d.h. der erste einfallende Strahl, der nur einmal am optisch dichten Medium reflektiert wird, erleidet den Phasensprung  $\pi$ . Will man diese Phasendifferenz berücksichtigen, muss man Gleichung 3.24 mit  $e^{i\pi} = -1$  multiplizieren. Berücksichtigt man die Phasendifferenzen für die Gleichungen 3.25-3.28, muss die für jede Reflexion an der Rückseite resultierende Phasendifferenz  $\delta$  einbezogen werden. Das bedeutet, für jede dieser Reflexionen muss der Faktor  $e^{i\delta}$  berücksichtigt werden.

Durch die phasenrichtige Summation der Amplituden aller reflektierten  $p$  Teilwellen erhält man mit den Gleichungen 3.24-3.28 usw. letztendlich [67]

$$E_{0,R_{ges}} = \sum_{m=1}^p E_{0,Rm} e^{i(m-1)\delta} = -E_0 R^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - (1-R) e^{i\delta} \sum_{m=0}^{p-2} R^m e^{im\delta} \right]. \quad 3.45$$

Ist der Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$ , so erhält man unendlich viele reflektierte Teilwellen. Die geometrische Reihe 3.45 hat für  $p \rightarrow \infty$  den Grenzwert

$$E_{0,R_{ges}} = -E_0 R^{\frac{1}{2}} \frac{1 - e^{i\delta}}{1 - Re^{i\delta}}. \quad 3.46$$

Mit Gleichung 3.21 ergibt sich die Intensität der reflektierten Wellen.

$$I_R = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_{0,R_{ges}} E_{0,R_{ges}}^* = I_0 R \frac{1 - e^{i\delta} - e^{-i\delta} + e^0}{1 - Re^{i\delta} - Re^{-i\delta} + R^2 e^0} = I_0 \frac{2 - e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{1 + R^2 - Re^{i\delta} - Re^{-i\delta}} \quad 3.47$$

Wenn man nur den Realteil der Funktion betrachtet, resultiert

$$I_R = I_0 R \frac{2 - 2 \cos \delta}{1 + R^2 - 2R \cos \delta}. \quad 3.48$$

Unter Beachtung des Additionstheorems

$$\cos \delta = 1 - 2 \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad 3.49$$

erhält man

$$I_R = I_0 R \frac{4 \sin^2(\delta/2)}{(1 - R^2) + 4R \sin^2(\delta/2)}. \quad 3.50$$

Für die Gesamtamplitude des durchgelassenen Lichtes ergibt sich auf ähnliche Weise [67]

$$E_{0,T_{ges}} = \sum_{m=1}^p E_{0,Tm} e^{i(m-1)\delta} = (1-R) E_0 \sum_{m=0}^p R^m e^{im\delta}. \quad 3.51$$

Der Einfallswinkel soll immer noch  $0^\circ$  betragen und  $p$  geht gegen unendlich. Die geometrische Reihe hat dann den Grenzwert

$$E_{0,T_{ges}} = E_0 \frac{1-R}{1-Re^{i\delta}}. \quad 3.52$$

Für die Intensität der transmittierten Welle erhält man in diesem Fall

$$I_T = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_{0,T_{ges}} E_{0,T_{ges}}^* = I_0 \frac{(1-R)^2}{1-Re^{i\delta}-Re^{-i\delta}+R^2e^0} = I_0 \frac{(1-R)^2}{1+R^2-Re^{i\delta}-Re^{-i\delta}}. \quad 3.53$$

Man beschränkt sich wieder auf den Realteil.

$$I_T = I_0 \frac{(1-R)^2}{1-2R \cos \delta - R^2} \quad 3.54$$

Unter Verwendung von Additionstheorem 3.49 ergibt sich folgender Ausdruck für die Intensität des transmittierten Lichtes.

$$I_T = I_0 \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \quad 3.55$$

Addition von 3.50 und 3.55 führt zu der Relation

$$I_R + I_T = I_0. \quad 3.56$$

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da Absorptionen vernachlässigt wurden.

Führt man die Abkürzung

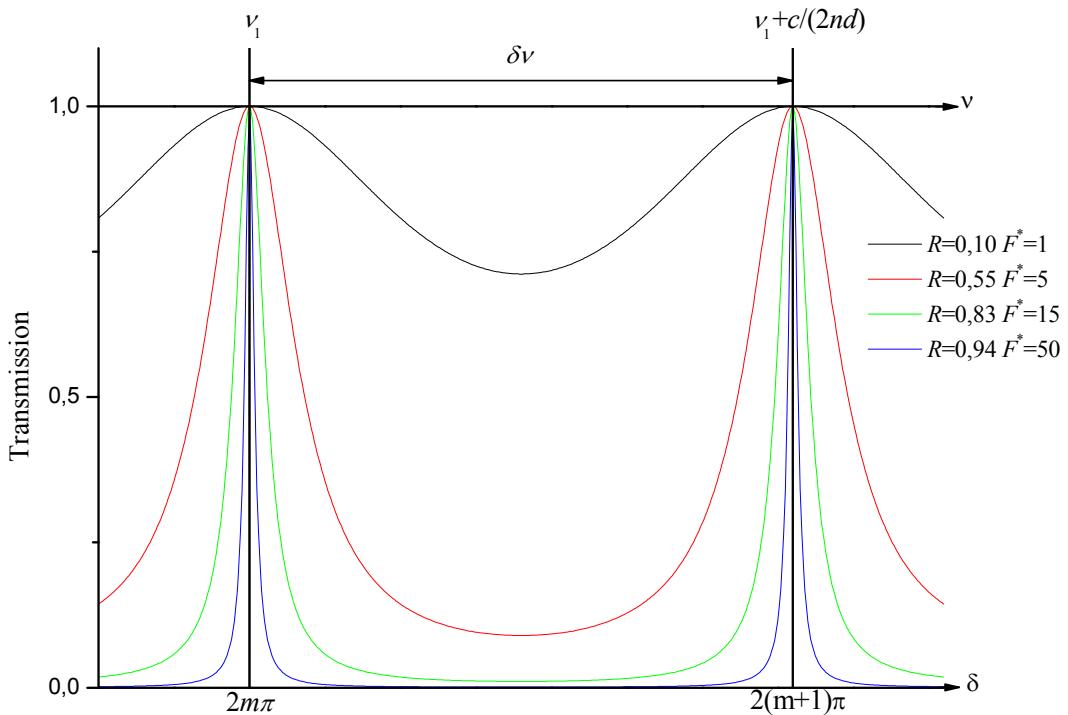
$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad 3.57$$

ein, erhält man die Airy-Formeln.

$$I_R = I_0 \frac{F \sin^2(\delta/2)}{1+F \sin^2(\delta/2)} \quad 3.58$$

$$I_T = I_0 \frac{1}{1+F \sin^2(\delta/2)} \quad 3.59$$

Abbildung 3-12 zeigt die Transmissionskurve eines Etalons bei unterschiedlichen Reflexivitäten.



**Abbildung 3-12:** Transmissionsskurven eines Fabry-Perot-Interferometers bei verschiedenen Reflexivitäten  $R$  bzw. Finessen  $F^*$  [67].

Der freie Spektralbereich dieser Kurve ergibt sich aus Gleichung 3.59. Zwischen zwei Maxima muss die Differenz der Phasendifferenzen  $2\pi$  betragen.

$$|\delta_1 - \delta_2| = 2\pi \quad 3.60$$

Einsetzen von 3.44 führt zu dem Ausdruck

$$\frac{2\pi\Delta s_{op}}{\lambda_1} - \frac{2\pi\Delta s_{op}}{\lambda_2} = 2\pi \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\Delta s_{op}}. \quad 3.61$$

Mit

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad 3.62$$

gewinnt man den Ausdruck für die Frequenzdifferenz.

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{c}{\lambda_1} - \frac{c}{\lambda_2} = \frac{c}{\Delta s_{op}} = \frac{c}{2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}} \quad 3.63$$

Bei senkrechtem Einfall, d.h.  $\alpha = 0^\circ$  gilt

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nd} . \quad 3.64$$

Die Halbwertsbreite der Transmissionspeaks berechnet sich aus Gleichung 3.55 und der Forderung

$$I_T(\delta_1) = I_T(\delta_1) = \frac{I_0}{2} \quad 3.65$$

zu

$$|\delta_1 - \delta_2| = 4 \arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right). \quad 3.66$$

Um diese Gleichung in Frequenzeinheiten darzustellen, muss man beachten, dass, wie oben gezeigt, der Frequenzunterschied für den freien Spektralbereich einer Differenz der Phasendifferenzen von  $2\pi$  entspricht.

$$\nu_1 - \nu_2 = |\delta_1 - \delta_2| \frac{\Delta\nu_{FWHM}}{2\pi} = \frac{2\Delta\nu_{FWHM}}{\pi} \arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right) \quad 3.67$$

Durch Kombination all dieser Filter im Resonatorkreis kann man die spektrale Linienbreite auf unter 30 MHz reduzieren (Abbildung 3-13).

Ein Teil des Laserlichts wird durch einen Auskoppelspiegel durch ein Referenzetalon auf eine Photodiode, ein anderer Teil direkt auf eine Photodiode geleitet. Die Änderung der Intensitätsdifferenz zwischen den gemessenen Intensitäten dieser Photodioden dient der

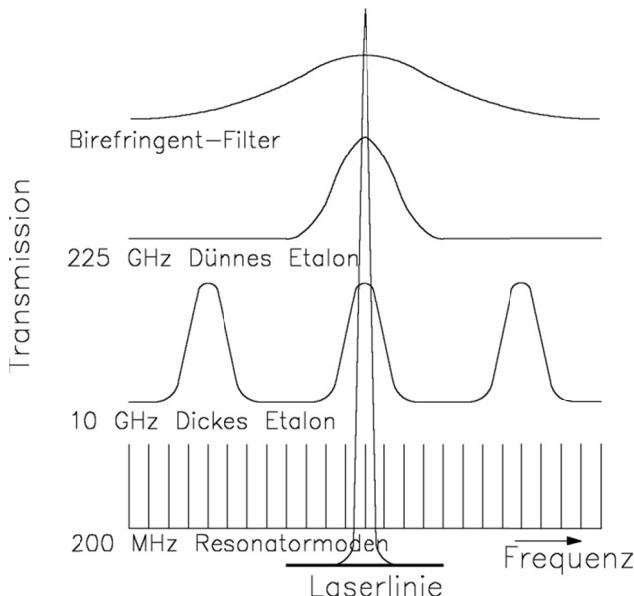


Abbildung 3-13: Filterelemente des Ringlasers [38]

Generierung eines Fehlersignals. Kurzzeitige Schwankungen der Wellenlänge (zum Beispiel durch Fluktuationen im Farbstoffstrahl oder Vibrationen) können mit Hilfe dieses Fehlersignals ausgeglichen werden. Entsprechend dem Fehlersignal wird die Resonatorlänge über ein Piezozylinder am Faltungsspiegel variiert. Um Langzeitdrifts (zum Beispiel durch Temperaturänderung) auszugleichen, wird ein Teil des Fehlersignals verwendet, um die Brewsterplatte im Resonator zu kippen. Damit erreicht man insgesamt eine Einengung der Linienbreite auf 0,5 MHz.

Im Referenzetalon ist eine Galvoplatte angebracht. Durch Drehung dieser Platte entsteht ein Fehlersignal, was wiederum eine Drehung der im Resonatorring angebrachten planparallelen Brewsterplatte bewirkt. Dadurch wird wieder die Resonatorlänge variiert, und man kann auf diesem Wege den Laser auf einer Mode über einen Spektralbereich von 30 GHz durchstimmen. Das dicke Etalon im Resonatorring wird während einer Messung über ein Piezozylinder nachgeregt, um für die aktuelle Wellenlänge immer eine maximale Transmission zu ermöglichen.

Der Großteil des ausgekoppelten Laserlichts wird in den Frequenzverdoppler und ein weiterer kleiner Teil in Apparaturen zur Frequenzbestimmung geleitet.

### 3.1.3 Die Frequenzbestimmung

Zu Begin einer Messung muss über den Birefringentfilter der Arbeitsbereich des Ring-Dyes ungefähr auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Ein geringer Teil des aus dem Ringresonator ausgekoppelten Laserlichts wird dazu in einen Monochromator geleitet. Damit lässt sich die Frequenz allerdings nur bis auf 10 Wellenzahlen genau bestimmen.

Für die genauere Bestimmung des Frequenzbereichs wird ein Teil des ausgekoppelten Laserlichtes durch eine evakuierte Iodzelle geleitet und das transmittierte Licht mit einer Photodiode detektiert. Dieses Spektrum kann zur Feineinstellung des zu scannenden Spektralbereichs auf einen Oszillographen angezeigt und mit einem Referenzspektrum aus dem Iodatlas verglichen werden. Während einer Messung wird die Iodspur mit aufgezeichnet. Das Programm KHiDaq ist in der Lage, die linearisierte Iodspur über eine Fourier-Transformations-Analyse mit einem Iodatlas zu korrelieren und so die absolute Frequenz des Spektrums zu ermitteln (siehe Kapitel 3.3.2.3).

Der durchzustimmende Spektralbereich wird nicht linear durchlaufen. Deshalb wird parallel zum Iodabsorptionsspektrum noch ein Transmissionsspektrum eines konfokalen, quasiplanaren Fabry-Perot-Resonators aufgezeichnet. Dieser Resonator ist nur für ganzzahlige Vielfache einer charakteristischen Wellenlänge durchlässig, so dass nur bei gewissen Wellenzahlen ein Transmissionspeak entsteht. Die Software KHiDaq ist in der Lage, mit Hilfe dieser Peaks das LIF-Spektrum absolut zu linearisieren (siehe Kapitel 3.3.2.2).

Das Prinzip eines planaren Fabry-Perot-Interferometers entspricht dem eines Etalons (siehe Kapitel 3.1.2). Der Fabry-Perot-Resonator besteht in diesem Fall allerdings aus zwei Platten mit je einer Reflexionsschicht, die sich planparallel gegenüber stehen. Die Modenstruktur wird ausschließlich durch seine longitudinalen Moden im Frequenzabstand  $\frac{\lambda}{2d}$  bestimmt (vergleiche mit Gleichung 3.64 bei  $n=1$ ). Die Fraunhofer-Beugung ist bedeutungslos. Ein planarer FPI ist jedoch schwer zu justieren. Nur bei einem nahezu

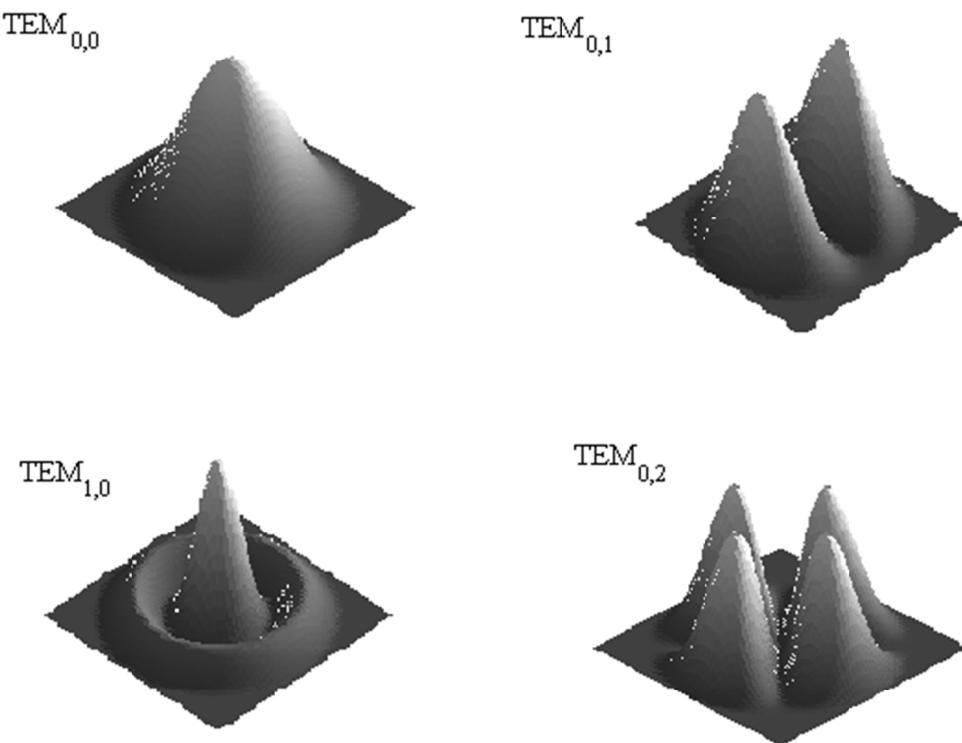


Abbildung 3-14: TEM-Moden eines konfokalen Resonators mit kreisförmigen Spiegeln [225]

perfekten senkrechten Einfall des Laserstrahls werden Transmissionspeaks beobachtet. Andernfalls verlässt der Laserstrahl nach nur wenigen Reflexionen wieder den Resonator. Ein konfokales FPI besteht aus zwei sphärischen Spiegeln mit gleichem Krümmungsradius  $r$ , die sich im Abstand  $d = r$  gegenüberstehen. Dadurch werden auch Strahlen, die einen Winkel zur Hauptachse des Resonators bilden, in den Resonator zurückreflektiert und die Beugungsverluste der transversalen Moden verringert. Die Transversalmodenstruktur gewinnt aber damit an Einfluss auf den freien Spektralbereich. Die verschiedenen Beugungsordnungen der hin- und herlaufenden Wellen überlagern sich merklich. Man findet Intensitätsverteilungen im Resonator, die vom Gaußprofil der eingekoppelten Welle abweichen. Boyd und Kogelnik [29] berechneten für den konfokalen Resonator die skalare Feldverteilung der Transversalmoden  $l$  und  $p$ , die von der longitudinalen Modenzahl  $q$  unabhängig ist. Die azimutale Modenzahl  $l$  gibt die Anzahl der Azimute mit minimaler Intensität, die radiale Modenzahl  $p$  die Anzahl der Ringe mit minimaler Intensität an. Abbildung 3-14 zeigt die Intensitätsverteilung einiger  $\text{TEM}_{pl}$ -Moden, die aus der

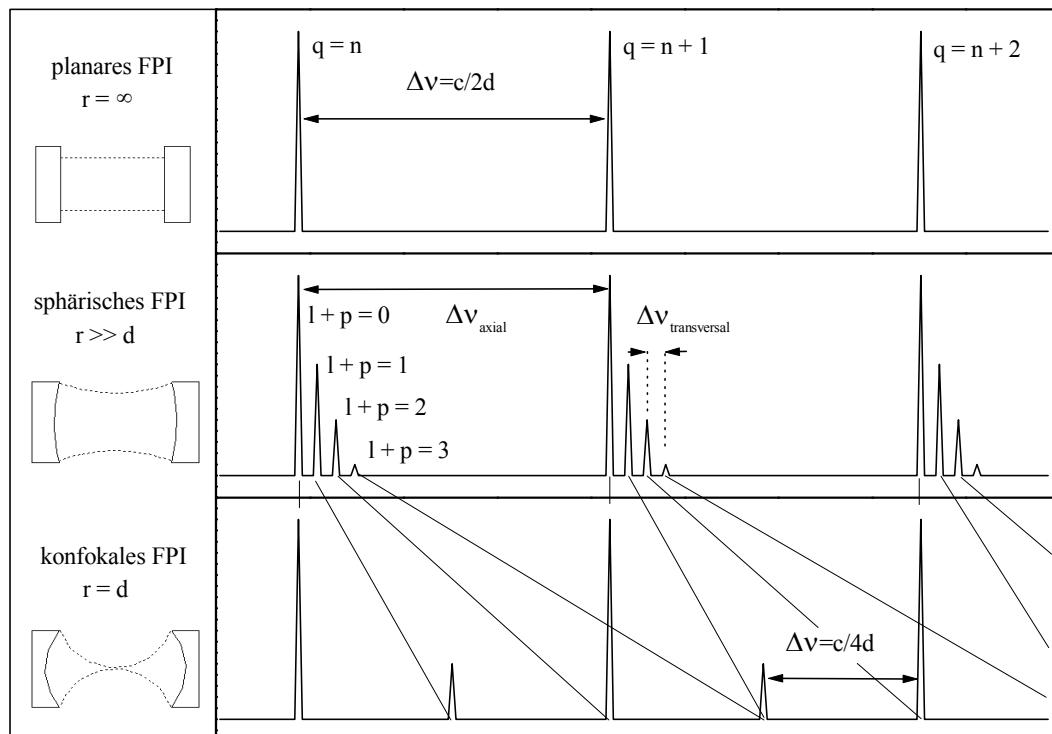


Abbildung 3-15: Frequenzspektrum eines planen, eines allgemeinen sphärischen und eines quasiplanaren konfokalen Fabry-Perot-Interferometers [225]

Feldverteilung berechnet wurden ( $I_{pl} \propto |E_{pl}|^2$ ).

Die Resonanzbedingung des konfokalen Resonators ist auch von den Transversalmodenzahlen  $l$  und  $p$  abhängig.

$$\frac{2L}{\lambda_{lpq}} = q + \frac{1}{2}(l + 2p + 1) \quad 3.68$$

Das bedeutet, zwei Moden haben die gleiche Resonanzfrequenz, wenn

$$l_1 + 2p_1 + 2q_1 = l_2 + 2p_2 + 2q_2 \quad 3.69$$

gilt.

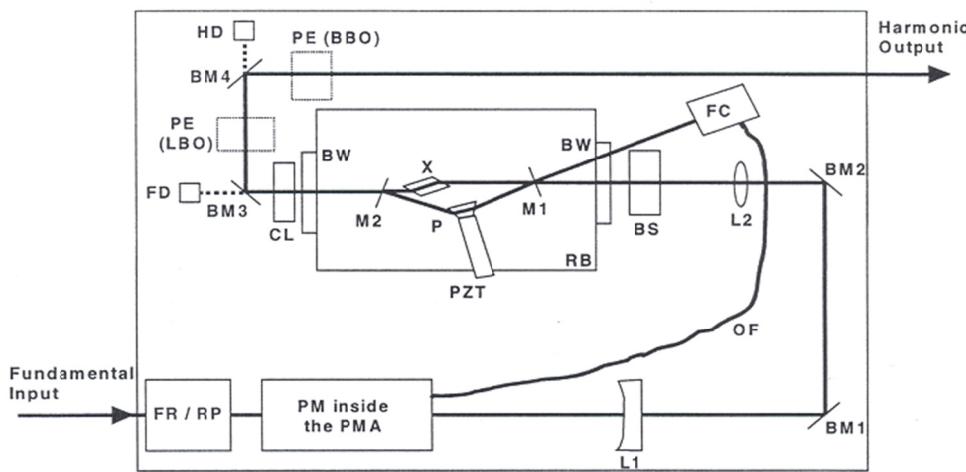
[Abbildung 3-15](#) zeigt den Einfluss der transversalen Moden auf das Frequenzspektrum eines sphärischen ( $r \gg d$ ) und eines konfokalen ( $r = d$ ) FPI.

Der Abstand benachbarter transversaler Moden beträgt für den konfokalen FPI

$$\Delta\nu_{kFPI} = \frac{c}{4d}. \quad 3.70$$

### 3.1.4 Der Frequenzverdoppler

Der Großteil des aus dem Farbstoffringlaser entkoppelten Laserlichtes wird in den Frequenzverdoppler geleitet. Hierbei handelt es sich um einen nach dem DeltaConcept™ der Firma Spectra Physics aufgebauten Ringresonator. [Abbildung 3-16](#) verdeutlicht das Konzept.



[Abbildung 3-16](#): Schematischer Aufbau des Frequenzverdopplers [282]

Zunächst muss der Laserstrahl aus dem Ring-Dye ein Element passieren, welches die Polarisationsrichtung in die Horizontale dreht (FR: Fresnel-Rhomb oder RP: retardation

plate), um dann einen Phasenmodulator PM zu durchlaufen. Das Laserlicht gelangt anschließend über die Spiegel BM1 und BM2 in den Ringresonator. Dabei werden die Linsen L1 und L2 passiert, in deren Fokus der Verdopplungskristall X steht.

Die Frequenzverdopplung in diesem Kristall ist ein Phänomen der nichtlinearen Optik. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein dielektrisches Medium, wird in den Atomen des Mediums durch Ladungsverschiebung ein elektrisches Dipolmoment induziert. Die dielektrische Polarisation, d.h. die Vektorsumme pro Volumeneinheit, ist für lineare Medien durch

$$P(E) = \epsilon_0 \chi E \quad 3.71$$

gegeben und wird durch die elektrische Feldstärke  $E$ , die Suszeptibilität  $\chi$  und der elektrischen Feldkonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  bestimmt. Während die Polarisation in der linearen Optik nur von dem Term erster Ordnung abhängt, wird sie bei großen Strahlungsintensitäten auch von höheren Ordnungen abhängig. Die dielektrische Polarisation wird in diesem Fall als Potenzreihe der elektrischen Feldstärke entwickelt, mit  $\chi^{(n)}$  als Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung.

$$P(E) = \epsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} E^n \quad 3.72$$

Der Term zweiter Ordnung ( $n = 2$ )

$$P^{(2)}(E) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad 3.73$$

beschreibt die quadratische Nichtlinearität.

Darstellung des elektrischen Feldes der anregenden Lichtwelle als

$$E = E_0 \cos \omega t \quad 3.74$$

und Substitution in 3.73 führt zu

$$P^{(2)}(E) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2 \omega t. \quad 3.75$$

Mit Hilfe des Additionstheorems

$$\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x) \quad 3.76$$

gewinnt man letztendlich aus 3.75 folgenden Ausdruck.

$$P^{(2)}(E) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2 2\omega t \quad 3.77$$

Die Polarisation zweiter Ordnung besteht aus zwei Beiträgen. Der konstante erste Term entspricht einem statischen elektrischen Feld. Der zweite Term schwingt mit der

zweifachen Frequenz  $2\omega$ . Diese oszillierende Polarisation erzeugt im nichtlinearen Medium eine Sekundärstrahlung bei der Frequenz  $2\omega$ . Dies entspricht einer Frequenzverdopplung<sup>8</sup> der Ursprungswelle. Damit die Sekundärstrahlung durch destruktive Interferenz nicht wieder eliminiert wird, müssen die Phasengeschwindigkeiten von Ober- und Unterwelle einander entsprechen.

$$v_\omega = v_{2\omega} \quad 3.78$$

Die Phasengeschwindigkeit ist allerdings von der Brechzahl abhängig

$$v = nc, \quad 3.79$$

woraus folgt, dass die Brechungsindizes für Ober- und Unterwelle gleich sein müssen.

$$n_\omega = n_{2\omega} \quad 3.80$$

In diesem Fall findet eine konstruktive Überlagerung der Grundwelle mit der ersten Oberwelle statt. Diese Anpassung der Brechzahlen nennt man auch Phasenanpassung. Da alle Medien Dispersion zeigen, ist die Phasenanpassungsbedingung im Allgemeinen mit optisch isotropen Materialien nicht erreichbar. Deshalb besteht der Verdopplungskristall aus optisch nichtlinearem Material, d. h. sein Aufbau ist nicht inversionssymmetrisch. Die verwendeten Medien sind durchweg doppelbrechend. Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten zur Phasenanpassung in nichtlinearen optischen Medien bekannt: Die kritische und die nichtkritische Phasenanpassung. Im Falle der nichtkritischen Phasenanpassung wird bei einigen Medien die Eigenschaft ausgenutzt, dass sich die Brechzahlen der Grundwelle und der ersten Harmonischen bei Temperaturvariation unterschiedlich ändern. Für die gewünschte Wellenlänge findet sich dann eine Temperatur, bei der die Phasenanpassungsbedingung erfüllt wird. Beispielsweise erreicht man die Strahlungskonversion von 1064 nm nach 532 nm mithilfe des LBO<sup>9</sup>-Kristalls bei einer Temperatur von etwa 140 °C. Bei der Verdopplung von 1030 nm → 515 nm gelingt die Phasenanpassung bei etwa 190 °C. Diese Phasenanpassung wird in der Verdopplungseinheit des diodengepumpten Disklasers verwendet (siehe Kapitel 3.1.1). Bei der kritischen Phasenanpassung in einem doppelbrechenden Material wird die Kristallachse bezüglich der optischen Achse so gewählt, dass die Brechzahlen des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls übereinstimmen. Der Wavetrain™ verwendet diese Art der Phasenanpassung.

<sup>8</sup> Im Englischen wird die Frequenzverdopplung als second harmonic generation SHG bezeichnet.

<sup>9</sup> LBO Lithiumtriborat  $\text{LiB}_3\text{O}_5$

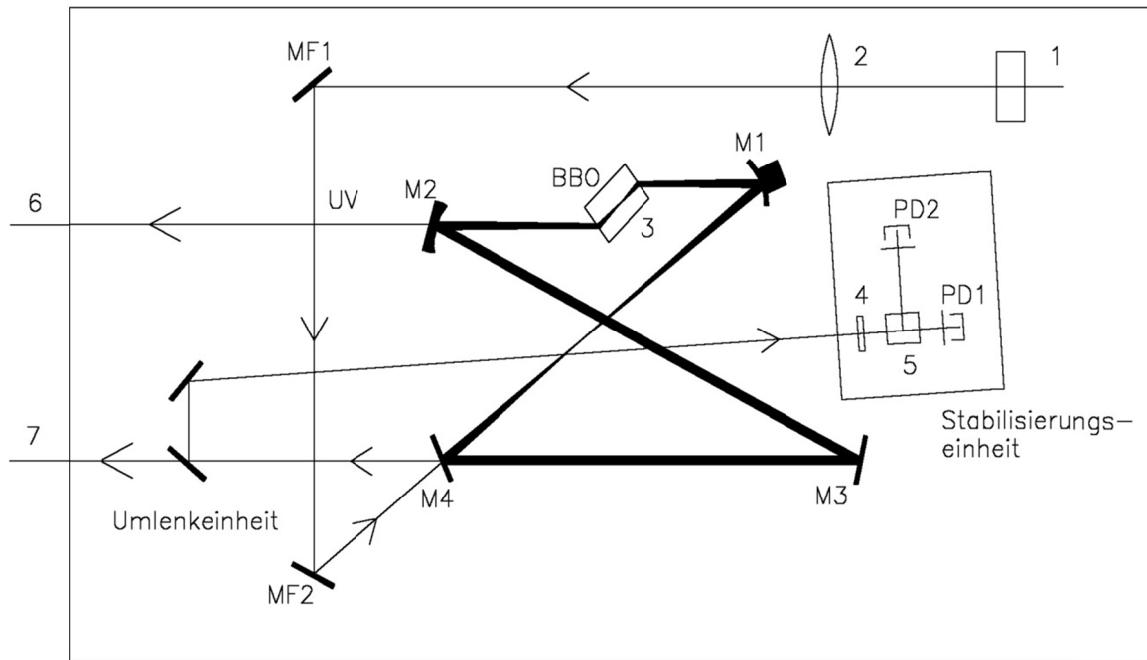


Abbildung 3-17: Frequenzverdoppler mit Doppel-Z-Anordnung [38]

Die Intensität der ersten Oberwelle ist proportional zum Quadrat der Intensität der Grundwelle.

$$I_{2\omega} \propto I_\omega^2 = \left(\frac{P}{A}\right)^2 \quad 3.81$$

Eine hohe Eingangsleistung  $P$  der Grundwelle und eine Fokussierung des Lasers auf eine möglichst kleine Fläche  $A$  steigert also die Ausgangsleistung des Frequenzverdopplers [286].

Im Gegensatz zu einem Doppel-Z-Resonator (Abbildung 3-17) benötigt ein DeltaConcept™-Resonator (Abbildung 3-18) nur zwei anstelle von vier Spiegeln. Die

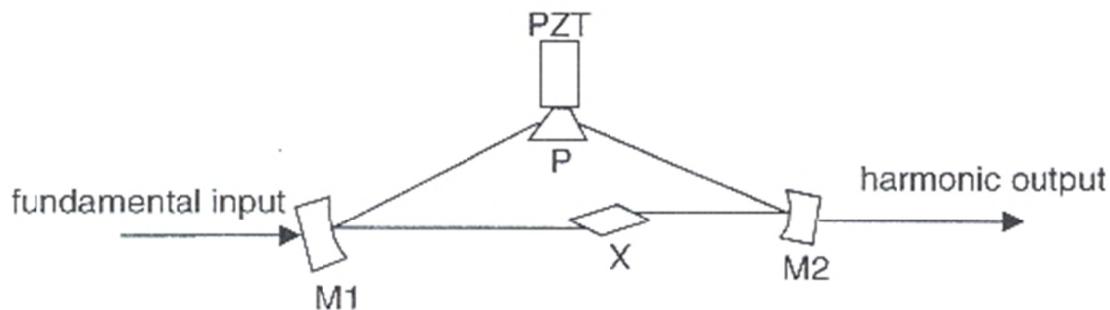


Abbildung 3-18: DeltaConcept™-Resonator [282]

Spiegel M3 und M4 in [Abbildung 3-17](#) werden sozusagen durch das piezogesteuerte Prisma (PZT, P) ersetzt. Das ist von Vorteil, weil die Resonatorverluste an Spiegeln wesentlich größer sind als die Verluste an der Brewsteroberfläche des Prismas. Das piezogelagerte Prisma P reguliert die Weglänge in dem Resonator auf ein Vielfaches der eingestellten Wellenlänge, damit das umlaufende Laserlicht konstruktiv interferiert.

Eine aktive Stabilisierung auf die eingekoppelte Mode ermöglicht es, den frequenzverdoppelten Laser zu scannen. Die Stabilisierung erfolgt nach der Pound-Drever-Hall-Methode. Der elektrooptische Phasenmodulator wird mit einer Radiofrequenz von 80 MHz moduliert. Dadurch werden dem fundamentalen Laserstrahl Seitenbanden im Abstand der Modulationsfrequenz beigemischt. Am Einkoppelspiegel M1 wird ein Teil dieses Laserlichtes inkl. der Seitenbanden reflektiert und mit der aus dem Resonator bei M1 austretenden Welle überlagert. Die aus dem Resonator austretende Welle besitzt keine Seitenbanden, da dieser wie ein Interferenzfilter wirkt, dessen Linienbreite viel schmäler als 160 MHz ist. Die Intensität aller Frequenzkomponenten wird von einer schnellen, phasensensitiven Photodiode detektiert, mit der Modulationsfrequenz gemischt und mit einem Tiefpassfilter in ein DC-Signal umgewandelt, welches als Regelsignal des piezogelagerten Prismas dient.

### **3.1.4.1 Die Strahlungsanpassungsoptik**

Die große horizontale und vertikale Divergenz des frequenzverdoppelten Laserstrahls nach Austritt aus dem Frequenzverdoppler wird mit einer Sammellinse ( $f = 2000$  mm) so ausgeglichen, dass der Fokus des frequenzverdoppelten Laserstrahls in der Molekularstrahlapparatur liegt.

## 3.2 Die Molekularstrahlapparatur

Vibrationen der Molekularstrahlpumpen können die eingestellten Resonatorlängen des Ring-Dyes oder des Frequenzverdopplers so empfindlich stören, dass die Regeltechnik überfordert wird. Der einwandfreie Betrieb der Laserapparaturen wird gefährdet, Unterbrechungen des Laserbetriebs oder Modensprünge können die Folge sein. Um derartige Beeinträchtigungen zu vermeiden, ist die Molekularstrahlapparatur in einem gesonderten Raum untergebracht. Die Apparatur kann in die Bereiche Quellkammer, Pufferkammer, Messkammer und Quadrupolkammer unterteilt werden. Abbildung 3-19 zeigt den schematischen Aufbau. Mit Ausnahme der Quadrupolkammer sind die Kammern durch Skimmer miteinander verbunden. Die Quadrupolkammer ist, sofern ein Schieber geöffnet wurde, durch eine Lochblende mit der Messkammer verbunden. Die Kammern werden differentiell gepumpt, so dass sich von Quellkammer zu Quadrupolkammer ein Druckgefälle ausbildet. Andernfalls bricht der Molekularstrahl, der von Kammer zu Kammer wandern soll, zusammen.

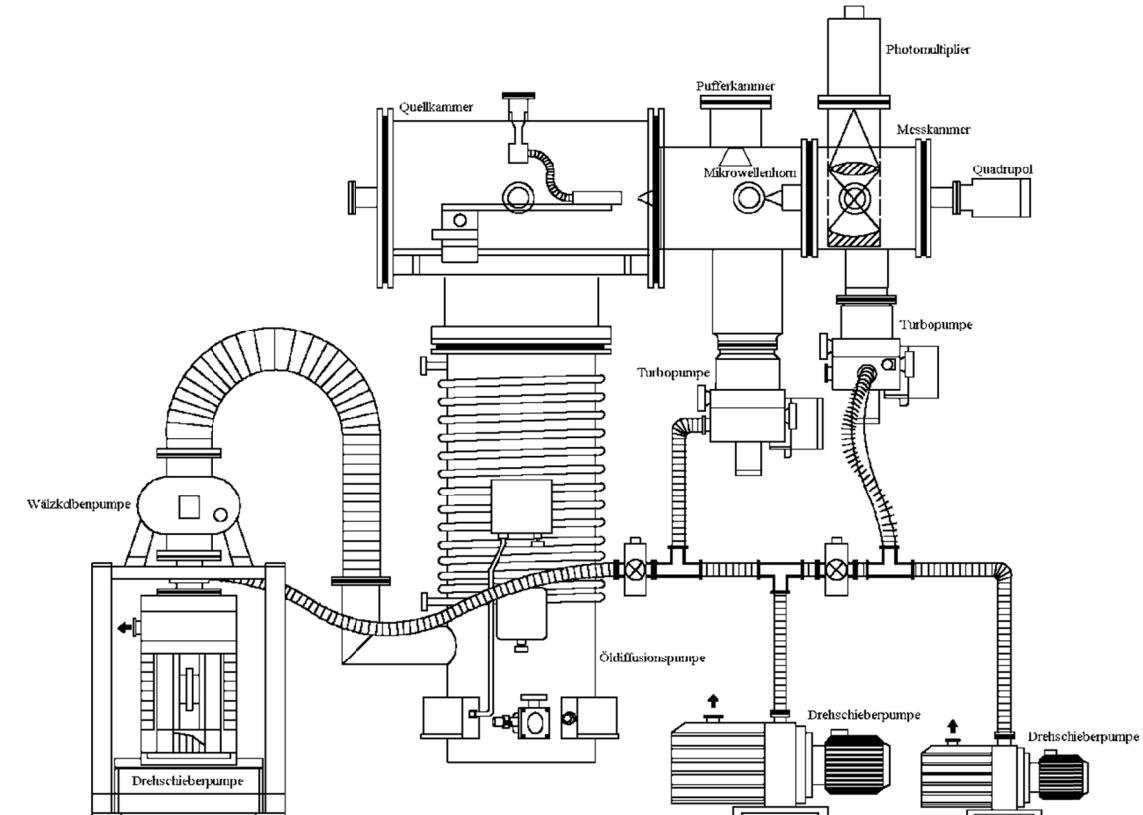


Abbildung 3-19: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur [286].

### 3.2.1 Der Molekularstrahl

Eine Expansion aus einer Düse in ein Vakuum wird als Düsenstrahl bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Überschalldüsenstrahlen (supersonic jet) und effusiven Strahlen (subsonic jet, effusive expansion). Der unkollimierte Überschalldüsenstrahl wird üblicher Weise als free jet, der kollimierte Überschalldüsenstrahl als Molekularstrahl (molecular beam) bezeichnet [6][240].

In der Spektroskopie ist der Molekularstrahl deswegen von großer Bedeutung, weil er die Untersuchung von Probemolekülen bei nahezu stoßfreien Bedingungen ermöglicht. Unerwünschte Wechselwirkungen mit anderen Umgebungsmolekülen, wie in der kondensierten Phase oder in einer Matrix, sind eliminiert. Durch die isentropische Expansion werden die Probenmoleküle zudem auf sehr niedrige Translations-, Rotations- und Schwingungstemperaturen abgekühlt. Die auf diese Weise auf wenige interne Zustände eingeengte Population erzeugt wesentlich einfachere und auswertbarere Spektren. Außerdem ermöglicht der Molekularstrahl die Untersuchung von Addukten mit geringer Bildungsenergie, wie zum Beispiel Clustern, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind.

Wenn ein Gas aus einem Bereich hohen Drucks durch eine kleine Öffnung ins Vakuum expandiert, lässt sich die Gesamtenergie des Gases vor und nach der Expansion als Summe der inneren Energie

$$U = U_{trans} + U_{vib} + U_{rot}, \quad 3.82$$

der Kompressionsenergie  $pV$  und der Strömungsenergie  $\frac{1}{2}mu^2$  berechnen [67].

$$U_{res} + p_{res}V_{res} + \frac{1}{2}mu_{res}^2 = U_{ex} + p_{ex}V_{ex} + \frac{1}{2}mu_{ex}^2. \quad 3.83$$

Da die abfließende Gasmenge klein gegenüber der Menge im Reservoir ist, kann die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{res}$  näherungsweise null gesetzt werden. Bei der Expansion des Gases ins Vakuum gilt gleiches für den Druck  $p_{ex}$ . Mit diesen Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 3.83 der Ausdruck [67]

$$U_{res} + p_{res}V_{res} = U_{ex} + \frac{1}{2}mu_{ex}^2. \quad 3.84$$

Wenn aus einem Reservoir durch ein kleines Loch Moleküle ins Vakkum treten und Stöße dabei vernachlässigbar sind, weil die mittlere freie Weglänge groß gegenüber der Öffnung ist, so spricht man von einen effusiven Strahl. Die Geschwindigkeitsverteilung bei einem

effusiven Strahl lässt sich durch eine eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung wiedergeben [67]

$$N(v_z) = \text{const} \cdot e^{\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)}. \quad 3.85$$

Ein Überschalldüsenstrahl bildet sich aus, wenn der Vordruck mindestens so hoch ist, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Öffnung sehr viel kleiner ist als der Durchmesser der Öffnung. Dadurch finden während der Expansion vermehrt Stöße statt und die schnelleren Moleküle geben Teile ihrer kinetischen Energie an die langsameren Moleküle ab. Dies führt zu einer starken Einengung der Geschwindigkeitsverteilung. Im Gegensatz zum effusiven Strahl ist die Geschwindigkeitsverteilung im Überschalldüsenstrahl stark eingeengt und zu größeren Geschwindigkeiten hin verschoben (siehe Abbildung 3-20).

$$N(v) = \text{const} \cdot e^{\left(-\frac{m(v_z-u)^2}{2kT}\right)} \quad 3.86$$

Die Geschwindigkeitsverschiebung ist also durch die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{ex}$  bestimmt. Für die Einengung der Geschwindigkeitsverteilung ist die höhere Temperatur im Überschalldüsenstrahl, verglichen mit der Temperatur im effusiven Strahl,

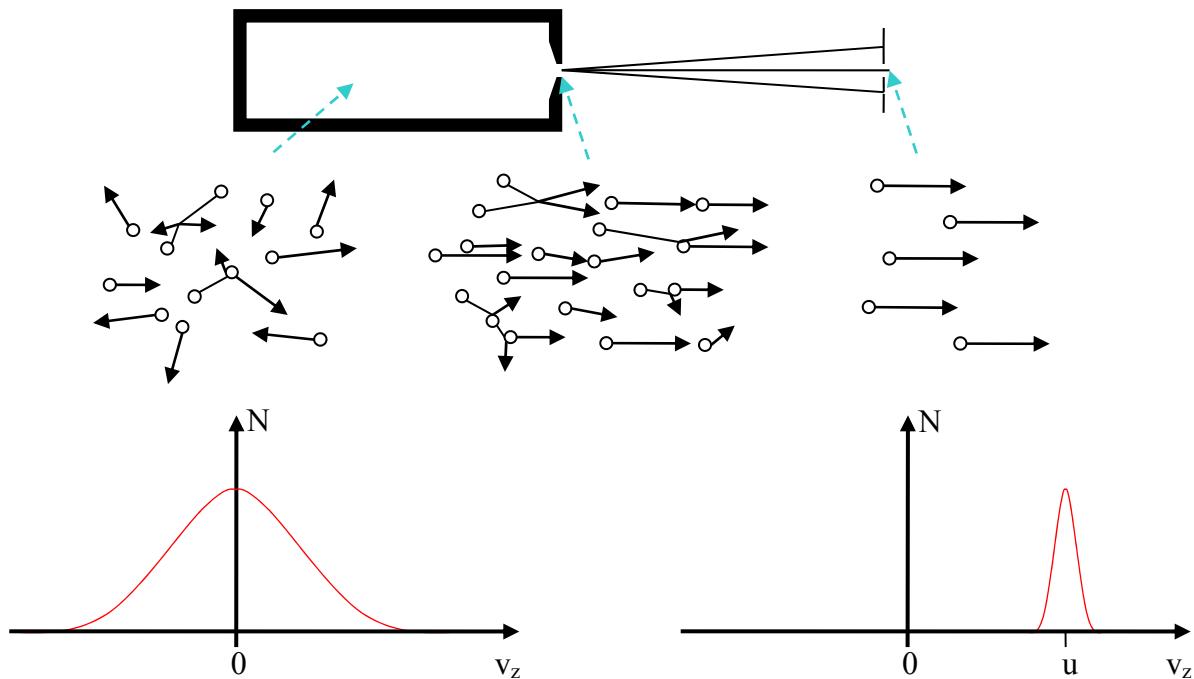


Abbildung 3-20: Atomares Modell der adiabatischen Abkühlung während der Expansion ins Vakuum und Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der Expansion [67].

verantwortlich. Das kann man damit begründen, dass bei einer isentropischen Expansion die innere Energie der Moleküle nur in kinetische Energie bezüglich einer Richtung ( $v_z$ ) umgewandelt wird.

### 3.2.2 Quellkammer

Die Quellkammer dient der Probenzufuhr und der Erzeugung des Molekularstrahls. Die Probe wird mit einem Trägergas über ein beheizbares Probengefäß durch eine Düse in die Apparatur expandiert. Aufgrund der hohen anfallenden Gasmengen beim Betrieb von kontinuierlichen Düsen wird die Kammer durch eine Öldiffusionspumpe mit einer Saugleistung von 8000 l/s evakuiert. Das für den Betrieb der Öldiffusionspumpe benötigte Vorpunktum gewährleistet eine Kombination aus Wälzkolbenpumpe (Saugleistung 83,3 l/s) und Drehschieberpumpe (18,1 l/s). Damit wird im Messbetrieb, trotz der hohen Gasbelastung, ein Druck von ca.  $10^{-5}$  mbar erreicht. Der Vordruck kann durch das Mess- und Kontrollsysteem (siehe Kapitel 3.3) mittels eines Thermovacs (TTR 211 S von Leybold) und der Druck in der Quellkammer mittels eines Penningvacs (PTR 225 von Leybold) überprüft werden. Die Expansion der Probemoleküle und des Trägergases in ein solches Vakuum führt aufgrund des Joule-Thomsen-Effektes zu einer Abkühlung auf wenige Kelvin (ca. 3 K). Die Größe der Düsenöffnung und der Druck im Probengefäß sind so gewählt, dass sich dabei ein Molekularstrahl ausbildet (siehe vorheriges Kapitel).

Bevor der Molekularstrahl dann die Pufferkammer erreicht, trifft er auf einen Molekularstrahlskimmer. Durch den Skimmer wird der zentrale Bereich des Molekularstrahls herausgeschnitten und die Querkomponente der Geschwindigkeit verringert. Je geringer die Querkomponente der Geschwindigkeit beziehungsweise die Geschwindigkeit parallel zu dem einfallenden Laserstrahl ist, desto geringer wird die Dopplerverbreiterung (siehe Kapitel 2.6.3) vermieden.

### 3.2.3 Pufferkammer

Die Pufferkammer wird durch eine 360 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert. Den benötigten Vordruck gewährleistet eine Drehschieberpumpe. Mithilfe eines Penningvacs kann das Mess- und Kontrollsysteem den Druck in der Pufferkammer und mithilfe eines Thermovacs den Vordruck überprüfen. Der Druck in der Kammer beträgt bei Gasbelastung üblicherweise ca.  $10^{-6}$  mbar. In der Pufferkammer befindet sich eine Mikrowellenantenne, die über den Molekularstrahlverlauf angebracht ist. Dieses Horn ist Teil einer Mikrowellenapparatur die UV-Mikrowellen-Doppelresonanzmessungen ermöglicht.

Nähere Beschreibungen finden sich in Kapitel 3.2.6. Beim Verlassen dieser Kammer wird die Geschwindigkeitsquerkomponente des Molekularstrahls ein weiteres Mal durch einen Skimmer verringert.

### 3.2.4 Messkammer

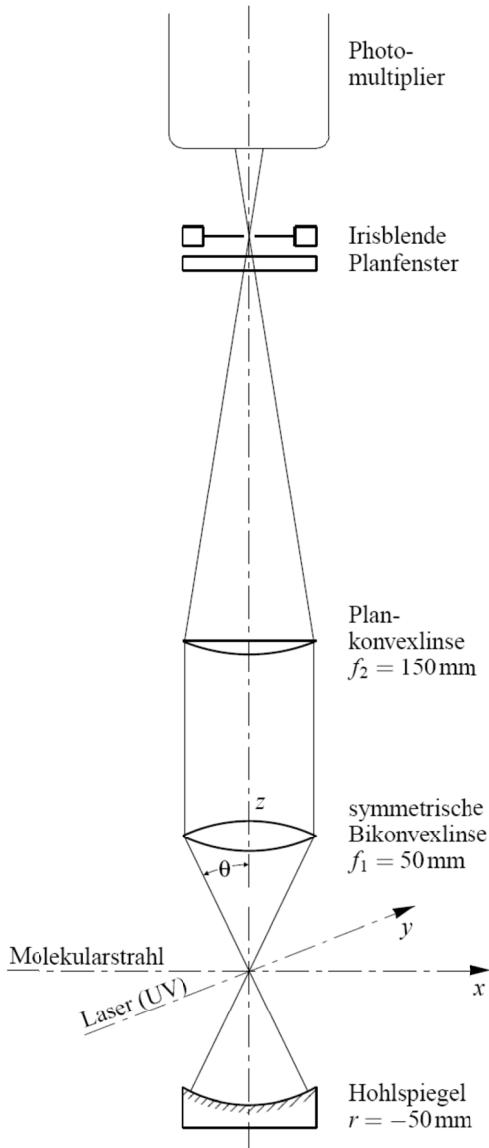


Abbildung 3-21: Abbildungsoptik [286]

Die Messkammer wird ebenfalls durch eine 360 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert und der benötigte Vordruck durch eine Drehschieberpumpe gesichert. Außerdem verfügt die Kammer über eine mit flüssigem Stickstoff beschickte Kugeltiefkühlalve. Insgesamt wird bei Gasbelastung ein Vakuum von ca.  $10^{-7}$  mbar erreicht. Ein Penningvac und ein Thermovac erlauben auch hier dem Mess- und Kontrollsysteem die Drücke zu überprüfen. Durch seitlich angebrachte Lichtbaffle mit Brewsterfenstern wird der UV-Laserstrahl so durch die Kammer geführt, dass dieser den Molekularstrahl senkrecht kreuzt. Der Fokus des Laserstrahls sollte sich möglichst in diesem Kreuzungspunkt befinden und den Molekularstrahl mit möglichst großem Querschnitt treffen. Senkrecht zur Ebene Laser/Molekularstrahl wird das Fluoreszenzlicht mit einem Photomultiplier (Thorn EMI 9863 QB) nachgewiesen. Um die Fluoreszenz möglichst effektiv zu sammeln, befindet sich unter dem Kreuzungspunkt ein sphärischer Spiegel. Der Kreuzpunkt befindet sich im Krümmungsmittelpunkt dieses Spiegels, so dass das nach unten abgestrahlte

Fluoreszenzlicht in sich reflektiert wird. Gegenüber von dem Spiegel befindet sich eine Sammellinse. Der Kreuzpunkt liegt ebenfalls im Fokus dieser Linse. Das dadurch

parallelisierte Fluoreszenzlicht wird mit einer weiteren Sammellinse auf eine Irisblende fokussiert, hinter der sich der Photomultiplier befindet. Durch Verkleinern dieser Blende lassen sich die Randbereiche der Fluoreszenz ausblenden, was zu einer weiteren Verringerung der Dopplerbreite führt. [Abbildung 3-21](#) zeigt den Aufbau der Abbildungsoptik. Über eine Photonenzählerkarte registriert das Programm KHiDaq die Aktivitäten am Photomultiplier. Eine Verstärkereinheit zwischen Multiplier und Karte gewährleistet eine einwandfreie Detektion der Photonen. Die Intensität des aus dem Bafflearm austretenden UV-Laserstrahls wird mit einer Photodiode detektiert und vom Mess- und Kontrollsysteem weiter verarbeitet.

### 3.2.5 Quadrupolkammer

Die Quadrupolkammer dient lediglich der Justage des Molekularstrahls. Wenn der Schieber zwischen Messkammer und Quadrupolkammer geöffnet ist, kann der Molekularstrahl durch eine Lochblende in ein Quadrupolmassenspektrometer gelangen. Alle Skimmerdurchgänge und die Lochblende der Apparatur sind mittels eines He-Ne-Lasers so justiert, dass sie auf einer Geraden liegen. Über Stellmotoren in der Quellkammer kann die Austrittsdüse so positioniert werden, dass das Quadrupolmassenspektrometer möglichst maximalen Druck anzeigt und damit der Molekularstrahl auf dieser Geraden verläuft. Die Quadrupolkammer wird, wie Mess- und Pufferkammer, durch ein System aus Turbo- und Drehschieberpumpe evakuiert. Das Mess- und Kontrollsysteem kann auch hier Druck und Vordruck mit einem Penningvac und einem Thermovac überprüfen. Während einer Messung ist der Schieber zwischen den Kammern gewöhnlich geschlossen.

### 3.2.6 Mikrowellenapparatur

Um UV-MW-Doppelresonanzmessungen zu ermöglichen, ist in die Pufferkammer ein Mikrowellenhorn der Firma Q-Par Angus eingelassen. Die Hornantenne kann gerichtete Mikrowellenstrahlung über einen Frequenzbereich von 1,5-18 GHz Richtung Molekularstrahl emittieren. Das Hochfrequenzsignal wird von einem cw-Mikrowellengenerator, Model 83711B der Firma Hewlett Packard erzeugt (Frequenzbereich 1-20 GHz) und über ein Sucoflexkabel auf das MW-Horn gegeben. Dazwischen befindet sich ein Pin-Diodenschalter (General Microwave Switch M862a) der eine Abschwächung des Signals um -90 dBm ermöglicht. Die Abschwächung des MW-Signals wird mit einem externen Frequenzgenerator moduliert. Als günstig haben

sich Modulationsfrequenzen von 100-1000 Hz erwiesen. Ein verstärktes analoges Signal aus dem Photomultiplier und die Modulationsfrequenz werden in ein Log-In-Amplifier geleitet, und der analoge Ausgang wird vom Mess- und Kontrollsysteem registriert. Ist die Übergangsfrequenz eines Übergangs von einem Rotationsniveau des elektronischen Grundzustandes in ein anderes Rotationsniveau des elektronischen Grundzustandes bekannt, kann per Hand oder über das Mess- und Kontrollsysteem die Emission des MW-Generators auf diese Frequenz eingestellt werden. Dadurch wird der Ausgangszustand depopuliert, der Endzustand populiert. Der Log-In-Amplifier registriert nun evtl. Intensitätsunterschiede in der Fluoreszenz bei ein- und ausgeschalteter (beziehungsweise eher stark geschwächter) Mikrowelleneinstrahlung. Ist einer der am Mikrowellenübergang beteiligten Niveaus an einem UV-Übergang beteiligt, werden mehr Moleküle bei Population -beziehungsweise weniger Moleküle bei Depopulation dieses Niveaus- den UV-Übergang vollziehen. Damit können einzelnen elektronischen Rotations-Schwingungsübergängen Quantenzahlen zugeordnet werden. Wenn genügend Übergänge identifiziert wurden, ist die Berechnung der Rotationsparameter nach dem  $\chi^2$ -Verfahren möglich (Kapitel 2.9.1).

### 3.3 Mess- und Kontrollsyste

Der Messrechner besteht aktuell aus einem AMD-Athlon-XP-2400-Prozessor, einem Elitegroup L7VTA-Mainboard, zwei 80-GB-Festplatten und 512-MB-DDR-RAM. Die PCI-Steckplätze sind mit einer Photonenzählerkarte P7882 von Fast ComTec, zwei Datenerfassungskarten PCI-DAS1602/16 von Measurement Computing, einer GPIB-300K-Karte der gleichen Firma und natürlich mit einer Grafikkarte bestückt.

Für die Messdatenerfassung unseres HRLIF-Experimentes benötigen wir ein System, welches die zeitkritischen Aufgaben der Datenerfassung und Steuerung der Messgeräte zuverlässig und schnell erledigt. Gleichzeitig soll es kostengünstig sein. Sowohl für Windows als auch für Linux existieren Echtzeitweiterungen, aber nur unter Linux sind diese kostenlos erhältlich. RT-Linux (Real-Time-Linux) und RTAI (Real-Time Application Interface), zwei gleichwertige Echtzeitsysteme mit ähnlicher Architektur, erfüllen alle Ansprüche, die für das Messsystem aufgestellt wurden. Aufgrund der besseren Dokumentation wird die RTAI-Erweiterung bevorzugt.

Aktuell läuft der Messrechner unter einem Fedora Core 5 Betriebssystem mit RTAI 3.4. Der 2.6.15-Vanilla-Kernel wurde mit einem ADEOS<sup>10</sup>-Nonokernel gepatched.

#### 3.3.1 RTAI

RTAI ist eine Linux-Echtzeit-Erweiterung, die am Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale der Politecnico di Milano (DIAPM Technische Universität Mailand) von einer Gruppe um Professor Paolo Montegazza entwickelt wurde. Seit 1998 steht es größtenteils unter LGPL-Lizenz als freie Software im Internet zur Verfügung. Dies hatte zur Folge, dass RTAI auch außerhalb des Entwicklungsteams am DIAPM von einer breiten Anzahl von Entwicklern weltweit eingesetzt und weiterentwickelt wurde und bis heute wird [41].

Konventionelle Betriebssysteme sind darauf ausgerichtet, im Durchschnitt eine möglichst hohe Performance zu bieten. Einzelne Ereignisse der Hardware, ausgelöst durch Interrupts oder periodisch laufende Prozesse, haben nicht die Möglichkeit, das System zu ihren Gunsten zu blockieren. Letzteres ist nicht weiter überraschend, wenn man bedenkt, dass die konventionellen Betriebssysteme keine Perioden orientierten Scheduler<sup>11</sup> besitzen.

---

<sup>10</sup> ADEOS - Adaptive Domain Environment for Operating Systems

<sup>11</sup> Der Scheduler ist für die Vergabe von Prozessorzeiten an die gerade laufenden Prozesse verantwortlich.

Für Echtzeitsysteme ist es jedoch wichtig, dass sie schnell sind und ein definiertes Antwortverhalten aufweisen. Schnell ist hier nicht im Zusammenhang mit Rechnerleistung gemeint, sondern bedeutet, dass die Reaktionszeit auf Ereignisse, wie interne zeitgesteuerte Unterbrechungssignale (Timer-Interrupts) oder externe Interrupts, ausgelöst von Peripheriekomponenten, möglichst gering ist. Diese Latenzzeit darf trotz gewisser statistischer Schwankungen, die als Jitter bezeichnet werden, die vorgegebene maximale Reaktionszeit nicht überschreiten.

Bei RTAI handelt es sich im Grunde nicht um ein Echtzeitbetriebssystem. Vielmehr wird die Echtzeitfunktionalität dem Betriebssystem Linux nachträglich hinzugefügt. Um dies zu erreichen, wird der Linuxkernel mit einem Nanokernel erweitert. Der ursprünglich unter RTAI verwendete RTHAL<sup>12</sup>-Nonokernel wurde inzwischen aufgrund patentrechtlicher Schwierigkeiten durch den ADEOS Nanokernel ersetzt. Beide Nanokernel übernehmen die Kontrolle über Teile der Hardware und betrachten Linux nur noch als ein Leerlauf-Prozess. Die Umsetzung ist allerdings ein wenig unterschiedlich. Der ADEOS-Nanokernel beschreibt einen breiter gefächerten Ansatz als die RTHAL-Lösung, die eine spezifische Echtzeitlösung für RTAI darstellt. ADEOS basiert auf einem allgemeinen Konzept zum parallelen Betrieb mehrerer Betriebssysteme. Deshalb wird der ADEOS-Nanokernel zum Beispiel auch zum Debuggen des Linux-Kernels und für das Clustern von Mehrprozessorsystemen verwendet. Jedes registrierte Betriebssystem erhält einen Platz (Domäne genannt) in der Interrupt Pipeline. Ein ankommendes Interruptsignal wird zunächst an die Domäne an der vordersten Position übergeben. Nachdem eine Domäne die Bearbeitung eines Interrupts beendet hat, wird dieser (soweit von der Domäne gewollt) an die nächste Domäne in der Pipeline weitergereicht. Die Bearbeitung endet, nachdem die letzte Domäne durchlaufen wurde beziehungsweise wenn eine Domäne den Interrupt nicht weiterleitet. Die letzte Domäne wird als Leerlauf-Domäne bezeichnet, da sie nur dann bedient wird, wenn alle weiter vorne platzierten Domänen im Leerlauf sind.

Bezogen auf unser Echtzeitsystem entzieht der ADEOS-Patch dem Linux-Kernel die direkte Kontrolle über die Interrupts und registriert Linux hinter RTAI in der Interruptpipeline. Linux läuft also als reiner Verbraucher in der Leerlaufdomäne. Abbildung 3-22 veranschaulicht die Interruptpipeline für das RTAI-Linux-Echtzeitsystem. Der Linux-Kernel hat weiterhin den direkten Zugriff auf den gesamten Adressraum der

---

<sup>12</sup> Real-Time Hardware Abstraction Layer

Hardware und kann auch direkt mit dem Prozessor kommunizieren; alle Interruptvektoren zeigen nun allerdings auf die Interrupt Pipeline des ADEOS Nanokernels.

Periodische Tasks oder Tasks, die von RTAI nach einer bestimmten Zeit ausgeführt werden sollen, werden vom RTAI-Scheduler aufgerufen. Der wiederum wird durch Interruptsignale programmierbarer Zeitgeber, wie vom Typ 8254 oder des Local Advanced Programmable Interrupt Controllers (Local APIC) angesteuert.

Zur einfachen Kommunikation zwischen RTAI und normalen LINUX-Prozessen gibt es Mechanismen wie Shared Memory oder FIFOs. Damit erlaubt das RTAI-Konzept die Koexistenz echtzeitkritischer RTAI-Applikationen mit allen nicht echtzeitfähigen LINUX-Applikationen.

Die Performance von RTAI liegt in dem Bereich, den andere PC-Echtzeitsysteme bieten. Für unser System betragen die Reaktionszeiten auf einen Interrupt weniger als 20 µs. Das ist für unsere Echtzeitbedürfnisse mehr als ausreichend.



[Abbildung 3-22:](#) Adeos-Interruptpipeline für das RTAI-Linux Echtzeitsystem

### 3.3.2 Das Projekt KHiDaq

Das ursprünglich von Jochen Küpper ins Leben gerufene Projekt KHiDaq dient der Messdatenerfassung des HRLIF-Experimentes. Da es neuen und gestiegenen Anforderungen einer Ultraviolett-Mikrowellen-Doppelresonanzmessung und neuer Hardware nicht genügte und sich vielfach als unkomfortabel erwiesen hat, wurde es komplett neu konzipiert und geschrieben. Im Verlaufe dieser Promotionsarbeit wurden immer neuere Anforderungen an das Messprogramm gestellt und implementiert.

Das Programm verfügt mittlerweile über verschiedenste Werkzeuge, wie einer Linearisierungsmethode, einer FFT-Korrelationsroutine zur absoluten Frequenzbestimmung oder einem Notizbuch, in dem das Messprogramm dem Benutzer wichtige Informationen zukommen lässt.

Es gibt einen Anzeigemodus, in dem das gemessene Spektrum wie ein Papierspektrum durch den Bildschirm läuft. Dieser Modus wurde inzwischen um eine Laufleiste erweitert, damit der gesamte Bereich der akquirierten Daten eingesehen werden kann.

Ein anderer Anzeigemodus erlaubt die Ansicht des Gesamtspektrums auf dem Monitor. Bei Bedarf lassen sich einzelne Bereiche immer weiter vergrößern. Eine Laufleiste ermöglicht auch hier, andere Bereiche des vergrößerten Spektrums einzusehen. Nach beendeter Messung können in diesem Modus die von einer Routine berechneten exakten Markerpositionen kontrolliert und eventuell versetzt oder herausgenommen werden.

Die Farben und Positionen der einzelnen Datenspuren sind jetzt nach Bedarf zu variieren und ein/ausschaltbar.

In Eingabemasken werden alle für die Messung relevanten Daten und Parameter abgefragt und mit dem Spektrum gespeichert.

Alle Anzeigemodi erlauben den Ausdruck des aktuellen Bildschirmausschnitts. Die Messdaten werden dem Ausdruck beigefügt.

### 3.3.2.1 Datenerfassung und Steuerung

Im Grunde besteht das Projekt KHiDaq aus zwei getrennt voneinander laufenden Prozessen. Der erste Prozess RTHiDaq ist für die Messdatenerfassung zuständig und läuft unter RTAI als Echtzeitprozess. Der zweite Prozess KHiDaq liefert die graphische Schnittstelle zum Benutzer und läuft als Linux-Applikation. Die Prozesse kommunizieren über zwei FIFO<sup>13</sup>-Leitungen miteinander. Die erste Leitung überträgt von KHiDaq nach RTHiDaq die Akquisitionsparameter, sobald eine neue Messung gestartet wird. Der Befehl für eine vorzeitige Beendigung der Messung wird ebenfalls über diese Leitung gesendet. Über die zweite Datenleitung sendet RTHiDaq seine akquirierten Daten an KHiDaq. KHiDaq stellt diese Daten dann grafisch dar.

Der Programmablauf der Datenakquisition von HRLIF-Spektren kann wie folgt dargestellt werden. RTHiDaq befindet sich als geladenes, inaktives Modul in der RTAI-Domäne, lediglich die erste FIFO-Leitung wird von einem Control-Handler überwacht. Nach Drücken des Startknopfs auf der KHiDaq-Benutzeroberfläche wird zunächst die Photonenzählerkarte initialisiert. Die Länge eines Messintervalls ergibt sich für den Photonenzähler direkt aus dem Kehrwert der Akquisitionsrate. Nach Initialisierung wartet die Karte lediglich auf ein Eingangssignal, welches die Messung startet.

Im Falle einer UV-MW-Doppelresonanzmessung initialisiert KHiDaq zusätzlich über die GPIB-Karte den Mikrowellengenerator. Das Messprogramm ist in der Lage, die Mikrowellenfrequenz und die Strahlungsintensität des Mikrowellengenerators einzustellen.

---

<sup>13</sup> First in first out

Dann sendet das Programm über die angesprochene FIFO-Leitung die Akquisitionsparameter an RTHiDaq. RTHiDaq liest die Parameter aus und initialisiert eine Interruptroutine, die den Parallelport überwacht. Abschließend wird über eine DIO<sup>14</sup>-Leitung der Datenerfassungskarte das Startsignal an die Photonenzählerkarte gesendet.

Die Photonenzählerkarte registriert jetzt in den vorgegebenen Messintervallen das Fluoreszenzsignal des Photomultipliers und speichert die Messwerte auf dem karteninternen Speicher.

Beginn und Ende eines Messintervalls kann nur von der internen Uhr des Photonenzählers getriggert werden. Um die gleichzeitige Erfassung anderer Daten zu koordinieren, wird zu Beginn eines Messintervalls ein Signal High ausgegeben. Dieses Signal wird vom Parallelport registriert. Die zeitnahe Verarbeitung des ausgelösten Hardware-Interrupts garantiert das RTAI-System. Innerhalb der Interruptroutine wird von einer der zwei Datenerfassungskarten die eingehenden Spannungen aus den Photodioden des Fabry-Perot-Interferometer, der Iodzelle, der UV-Photodiode und dem Log-In-Amplifier (im Falle einer UV-MW-Doppelresonanzmessung) konvertiert. Diese Werte werden über die zweite FIFO-Leitung an KHiDaq gesendet.

KHiDaq liest diese Werte und die dazugehörigen Werte aus dem Photonenzähler aus und stellt sie grafisch dar.

Die andere Datenerfassungskarte ist für die Erfassung der analogen Signale der Penningvacs und Thermovacs verantwortlich. Gleichzeitig ermöglicht sie das Ein- und Ausschalten dieser Geräte. Es handelt sich nicht um zeitkritische Aufgaben, KHiDaq arbeitet diese Anfragen innerhalb der Linux-Domäne ab. Die Drücke können bei Bedarf grafisch und numerisch dargestellt werden.

### 3.3.2.2 Linearisierungsmethoden

Der Frequenzvorschub des Farbstofflasers ist nur ungefähr linear, so dass sich das Problem ergibt, der gemessenen Fluoreszenz eine Laserfrequenz zuzuordnen. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, wird während der Messung ein Fabry-Perot-Interferenzsignal aufgezeichnet, welches der relativen Frequenzbestimmung dient. Die Länge des verwendeten Fabry-Perot-Interferometers bedingt alle 149,9434(5151) MHz eine positive Interferenz des eingestrahlten Laserlichts [286]. Das Profil der resultierenden Transmissionslinie wird

---

<sup>14</sup> DIO – Digital Input and Output

in der Regel durch nur wenige Datenpunkte dargestellt. Um aus diesen wenigen Punkten die Lage des Maximums des Transmissionspeaks zu bestimmen, die ja am wahrscheinlichsten zwischen den Datenpunkten liegt, benutzt das Programm KHiDaq eine erweiterte Halbwertsbreitenmethode und eine Schwerpunktsmethode zu Verifizierung dieser Positionen. Der Ablauf des verwendeten Algorithmus lässt sich folgendermaßen darstellen.

Zunächst werden das absolute Maximum und das absolute Minimum der FPI-Spur des gesamten Spektrums bestimmt. Aus diesen Werten wird ein Schwellenwert berechnet, der dem absoluten Minimum plus 10 % der Bandbreite von absolutem Maximum zu absolutem Minimum entspricht.

$$T_{10\%} = T_{\min} + 0,1(T_{\max} - T_{\min}) \quad 3.87$$

Dann wird der gesamte Datensatz durchlaufen und die Durchgänge des FPI-Signals durch den Schwellenwert nach oben und nach unten registriert. Die Anzahl der jeweiligen Durchgänge wird dabei mitgezählt und der ungefähre, durchschnittliche Datenpunktabstand zwischen zwei Markern bestimmt. Die ungefähre, durchschnittliche Profilweite der Marker an der 10 %-Schwelle wird ebenfalls berechnet.

Ist der Abstand zwischen zwei Markerprofilen kleiner oder gleich einem Drittel des durchschnittlichen Abstands, ist ein möglicher Modensprung detektiert.

Ist der Abstand gar geringer als die Profilbreite, bezogen auf die 10 %-Schwelle, geht die Routine davon aus, dass es sich nur um ein Markerprofil handelt.

Die Transmissionsprofile werden anschließend soweit an beiden Seiten unterhalb der 10 %-Schwelle ausgedehnt, bis die Transmission nicht mehr monoton abfällt.

Jedes einzelne Profil wird von der Routine durchlaufen und der höchste gemessene Transmissionswert registriert. Werden mehrere Maxima gezählt wird der Marker im späteren Verlauf als schlecht gekennzeichnet. Die genaue Markeposition wird allerdings nur bei FPI-Profilen bestimmt, deren Maximum über dem zweifachen der 10 %-Schwelle liegt. Für die Positionsbestimmung werden zwei Verfahren benutzt.

Das erste Verfahren berechnet die Schwerpunktslage des Markerprofils. Entsprechend dem Schwerpunktssatz muss

$$\sum_x (x - x_0) T(x) = 0 \Leftrightarrow x_0 = \frac{\sum_x x T(x)}{\sum_x T(x)} \quad 3.88$$

gelten.

Das zweite Verfahren bestimmt die Signalschwerpunkte in Höhen von 10 %, 20 %,..., 100 %, bezogen auf den Absolutwert des jeweiligen Maximums. Die Indexwerte bei den verschiedenen Höhen werden von zwei normalen Datenpunkten umgeben. Durch diese Datenpunkte wird eine Gerade gelegt und der genaue Indexwert (der in diesem Fall keine natürliche Zahl ist, es sei denn, er ist mit einem der Punkte identisch) bei der jeweiligen Höhe berechnet. Dies geschieht auf beiden Flanken des Profils. Der Signalschwerpunkt ergibt sich aus der Summe dieser zwei Werte, dividiert durch zwei. Der Durchschnittswert aller Lösungen (bei 10 %, ...100 %) liefert den Signalschwerpunkt für weitere Berechnungen. Die Markerposition wird mit diesem Wert belegt. Die Schwerpunktslage dient lediglich der Verifizierung dieses Wertes. Unterscheiden sich beide Werte um mehr als 0,5 Datenpunkte, wird der Marker als schlecht gekennzeichnet. Sowohl die guten als auch die schlechten Marker und mögliche Modensprünge können bei Bedarf im Spektrum angezeigt werden. Über mögliche Modensprünge und schlechte Marker erfolgt ein Eintrag in eine Log-Datei. Sie kann über die Notizbuchfunktion eingesehen werden. Der Nutzer hat die Möglichkeit, Marker herauszunehmen oder den Status (schlecht/gut) zu ändern.

Mit den so ermittelten Markerpositionen lässt sich das Spektrum linearisieren. Wichtige Eingabeparameter sind dabei der Freie Spektralbereich zwischen den Markerpositionen und die gewünschte Punktdichte in MHz. Die Daten vor dem ersten Marker werden verworfen. Der erste Marker bekommt die absolute Frequenz von 0 MHz zugeordnet. Für jeden folgenden Marker wird jeweils eine Frequenz in Höhe des FSR addiert. Die Frequenzen zu den zwischen den Stützstellen gelegenen Indizes werden alternativ durch lineare oder kubische Spline-Interpolation bestimmt (vergleiche mit [Abbildung 3-23](#)).

Im Falle einer linearen Interpolation wird ein linearer Zusammenhang zwischen den Datenindizes und den dazugehörigen Frequenzwerten zwischen zwei Markern angenommen. Haben zwei benachbarte Markerpositionen den berechneten Indexwert  $x_j$  und  $x_{j+1}$  sowie die dazugehörigen Frequenzen  $\nu_j$  und  $\nu_{j+1}$ , so berechnet sich die Frequenz für dazwischen liegende Datenindizes  $x$  zu

$$\nu = \nu_j + \frac{x - x_j}{x_{j+1} - x_j} (\nu_{j+1} - \nu_j), \quad 3.89$$

wobei  $\nu_{j+1} - \nu_j$  nichts anderes als den freien Spektralbereich darstellt.

Eine alternative Darstellung lautet

$$\nu = A\nu_j + B\nu_{j+1} \quad 3.90$$

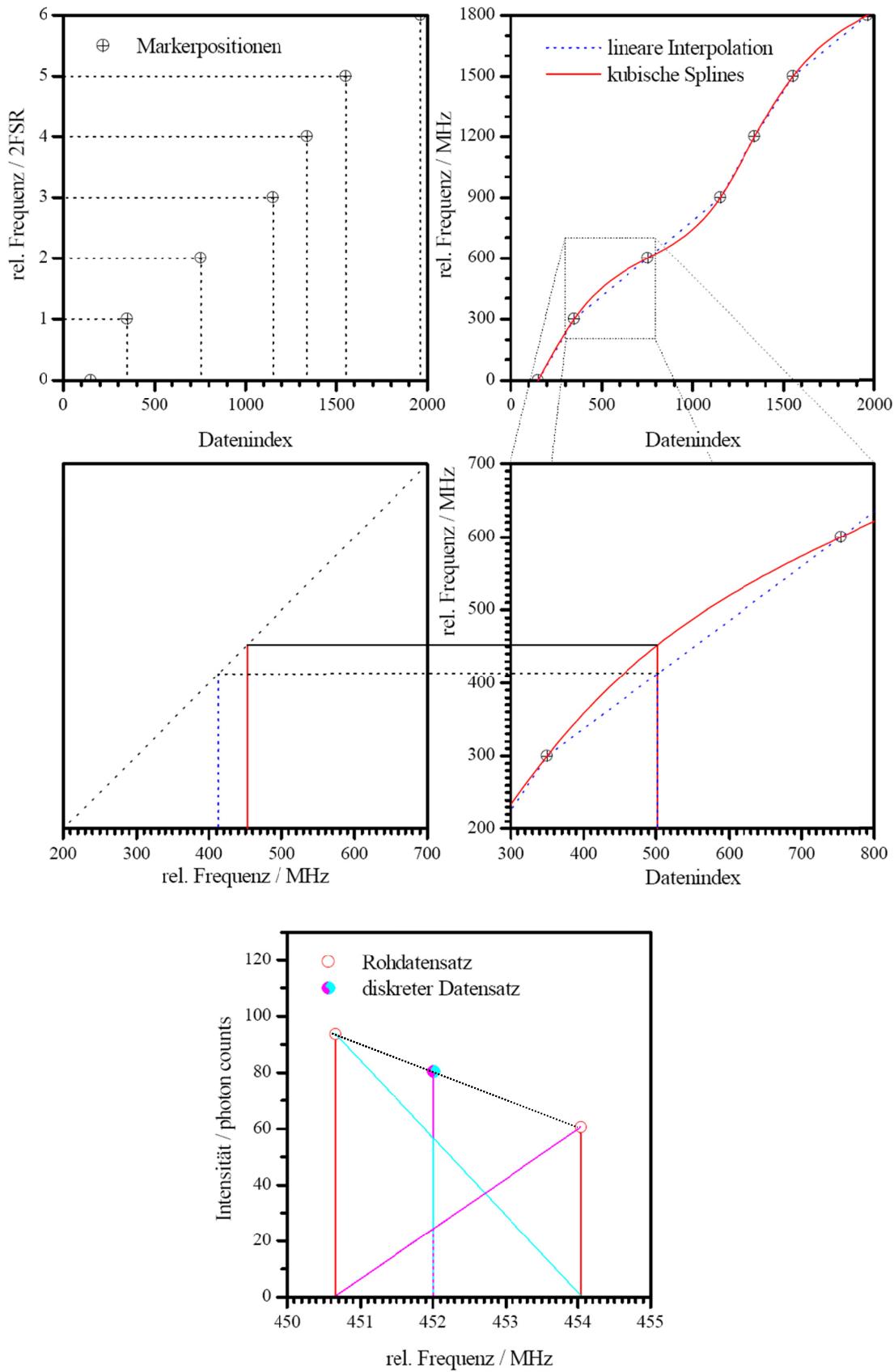


Abbildung 3-23: Lineare und Kubische Splineinterpolation und Berechnung eines äquidistanten Datenfeldes [286]

mit

$$A = \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j} \quad 3.91$$

und

$$B = 1 - A = \frac{x - x_j}{x_{j+1} - x_j}, \quad 3.92$$

wie man durch Äquivalenzumformungen beweisen kann.

Da sich in der Regel die Funktionen zwischen verschiedenen Markern unterscheiden, besitzt die Gesamtfunktion an den Markerpositionen dann auch keine stetige erste Ableitung, und die zweite Ableitung ist dann gar nicht erst definiert. [Abbildung 3-23](#) verdeutlicht den Zusammenhang.

Ein Spline  $n$ -ten Grades ist eine Funktion, die stückweise aus Polynomen mit maximalem Grad  $n$  zusammengesetzt ist. Dabei müssen an den Stellen, an denen zwei Polynomstücke zusammenstoßen, der Spline  $(n-1)$ -mal stetig differenzierbar sein. Für einen kubischen Spline ist  $n = 3$  [209]. Angenommen neben den tabellierten Werten  $v_j$  und  $v_{j+1}$  sind auch die der zweiten Ableitung bekannt. Dann muss zum linearen Spline in Gleichung 3.91 ein kubisches Polynom addiert werden, dessen zweite Ableitung ebenfalls einen linearen Verlauf von  $v_j$  nach  $v_{j+1}$  haben soll. Damit wird die gewünschte stetige zweite Ableitung realisiert. Gleichzeitig muss das kubische Polynom für  $v_j$  und  $v_{j+1}$  null werden. Die Lösung all dieser Bedingungen führt zu dem kubischen Polynom [209]

$$v = Av_j + Bv_{j+1} + Cv_j'' + Dv_{j+1}'' \quad 3.93$$

mit

$$C = \frac{1}{6}(A^3 - A)(x_{j+1} - x_j)^2 \quad 3.94$$

und

$$D = \frac{1}{6}(B^3 - B)(x_{j+1} - x_j)^2. \quad 3.95$$

Wie man nachweisen kann, genügt die zweite Ableitung

$$\frac{d^2v}{dx^2} = Av_j'' + Bv_{j+1}'' \quad 3.96$$

tatsächlich der Anfangsbedingung, da für  $x_j$   $A = 1$  und  $B = 0$  und für  $x_{j+1}$   $A = 0$  und  $B = 1$  ist. Nun steht man noch vor dem Problem, die zweiten Ableitungen zu bestimmen. Bis auf zwei bestimmen diese sich aber alle gegenseitig. Also müssen für zwei beliebige

zweite Ableitungen Parameter festgelegt werden. Die zweite Ableitung bei  $y_0$  " und  $y_{N-1}$ " werden null gesetzt. Ein derart definiertes kubisches Spline bezeichnet man als natürlich. Beide Verfahren ermöglichen, je nach Bedarf, die unzuverlässigen schlechten Markerpositionen für die Interpolation zu berücksichtigen oder zu übergehen. Jedem Messdatenpunkt ist jetzt eine Frequenz zugeordnet.

Abschließend wird ein äquidistantes Datenfeld (entsprechend der gewünschten Punktdichte) angelegt. Die möglichen Abstände betragen 1 MHz oder ein Vielfaches davon. Jeder Punkt dieses neuen Datenfeldes wird von zwei Messdatenpunkten eingeschlossen, deren Frequenzen wie oben beschrieben über kubische oder lineare Interpolation berechnet wurden. Die Intensitäten der Fluoreszenz, des Iodsignals, des UV-Lasers und evtl. des Log-In-Amplifier-Signals werden für jeden Datenpunkt des neuen Datenfeldes mithilfe der gewichteten Intensitäten der einschließenden Messdatenpunkte berechnet.

$$I(\nu) = \frac{\nu_{j+1} - \nu}{\nu_{j+1} - \nu_j} I(\nu_j) + \frac{\nu - \nu_j}{\nu_{j+1} - \nu_j} I(\nu_{j+1}) \quad 3.97$$

Im Prinzip wird durch die beiden Messdatenpunkte eine Gerade gelegt. Die Intensitätswerte an den benötigten Frequenzstellen sind Teil dieser Geraden (siehe Abbildung 3-23).

### 3.3.2.3 FFT-Korrelation des Iodspektrums

Ein Maß für die Ähnlichkeit zweier Funktionen oder Signale  $f$  und  $g$  ist deren Korrelation. Die Funktionen werden um den Betrag  $x$  einander verschoben, punktweise multipliziert und über die Ergebnisse summiert beziehungsweise integriert. Die Verschiebung  $x$ , bei der die Korrelationsfunktion maximal wird, gibt die Position wieder, bei der die beiden Funktionen am besten übereinstimmen.

$$\text{Corr}(f, g)[x] = (f \star g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x+t) g(t) dt \quad 3.98$$

Für zwei äquidistante Datensätze der Länge  $N$  berechnet man die  $(2N-1)$ -Punkte breite Korrelation mit Hilfe der entsprechenden Produktsummen [286].

$$(f \star g)_i = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N-i} f_{k+i} g_k; & i = 0, 1, \dots, N-1 \\ \sum_{k=1-i}^N f_{k+i} g_k; & i = -1, -2, \dots, -N+1 \end{cases} \quad 3.99$$

Die Implementation einer gewöhnlichen Korrelation in ein Computerprogramm ist mit dem Nachteil eines hohen Rechen- und Speicheraufwandes verbunden und beträgt für einen Datenvektor der Länge  $N$   $O(N^2)$ . Dieser Aufwand lässt sich durch eine FFT-Transformation auf  $O(N \log N)$  reduzieren.

Die Fourier-Transformation ist eine Integraltransformation, die Funktionen aus dem Frequenzraum in den Zeitraum abbildet und umgekehrt. Sie ist definiert als [286][209][88]

$$\mathcal{F}[h(t)] = H(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad 3.100$$

und

$$\mathcal{F}[H(\nu)] = h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu. \quad 3.101$$

Hat man zwei Datensätze der Länge  $N$  und keine Funktionen vorliegen, gestaltet sich die Berechnung der Fouriertransformierten etwas anders. Die Datensätze besitzen eine diskrete Darstellung  $h(n\Delta t)$  ( $n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ ) in Form vieler einzelner Werte im Abstand  $\Delta t$ . Eine kontinuierliche Funktion  $h(t)$  lässt sich genau dann aus diesen Werten rekonstruieren, wenn die Abtastrate den Bedingungen des Nyquist-Shannonschen Abtasttheorems genügt. Das Abtasttheorem besagt, dass ein kontinuierliches, bandbegrenztes Signal, mit einer Minimalfrequenz von 0 Hz und einer Maximalfrequenz  $\nu_{\max}$ , mit einer Frequenz größer als  $2\nu_{\max}$  abgetastet werden muss, damit man aus dem so erhaltenen zeitdiskreten Signal das Ursprungssignal ohne Informationsverlust exakt rekonstruieren beziehungsweise mit endlichem Aufwand beliebig genau approximieren kann. Die Maximalfrequenz wird auch als Nyquistfrequenz  $\nu_c$  bezeichnet. Nach dem Abtasttheorem ist die Funktion  $h(t)$  dann gegeben durch [209]

$$h(t) = \Delta t \sum_{n=-\infty}^{+\infty} h(n\Delta t) \frac{\sin(2\pi\nu_c(t-n\Delta t))}{\pi(t-n\Delta t)}. \quad 3.102$$

Zu der Funktion  $h$  kann man die diskrete Fourier-Transformation an den Stellen  $\nu_m = m/(n\Delta t)$  mit  $m = -N/2, -N/2+1, \dots, N/2$  für eine gerade Anzahl  $N$  unabhängiger Datenpunkte berechnen [286][209].

$$H_m = \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{-\frac{2\pi i k m}{N}} \quad 3.103$$

Die Formel für die diskrete inverse Transformation lautet

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} H_m e^{\frac{2\pi i km}{N}}. \quad 3.104$$

Die diskrete Fourier-Transformation (DFT) ist aber wieder mit einem Aufwand  $O(N^2)$  verbunden und führt zu keinen Geschwindigkeitsvorteilen. Abhilfe schafft hier die FFT-Transformation, welche die DFT effizienter berechnet. Der Aufwand beträgt dann nur noch  $O(N \log N)$ . Im Prinzip beruht der FFT-Algorithmus auf einer geschickten Zusammenfassung von Summanden, um gewisse Symmetrieeigenschaften auszunutzen. Nähere Darstellungen dieser Methode finden sich in [209].

Das Korrelationstheorem besagt, dass die Fouriertransformierte der Korrelation dem Produkt der Fouriertransformierten von  $f$  und der komplex-konjugierten Fouriertransformierten von  $g$  entspricht [209][88].

$$\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f) \cdot [\mathcal{F}(g)]^* \quad 3.105$$

Im Falle zweier Datensätze mit der Länge  $N$  müssen die FFT-Transformierten von  $f$  und  $g$  nur einmal punktweise miteinander multipliziert werden. Die anschließende Rücktransformation liefert die Korrelationsfunktion. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bleiben die FFT-Transformationen, der Aufwand ist unverändert  $O(N \log N)$ .

Die Faltung ist mit der Korrelation eng verwandt.

$$(f * g)[x] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x-t) g(t) dt \quad 3.106$$

Das Faltungstheorem besagt, dass die Fouriertransformierte der aus  $f$  und  $g$  gefalteten Funktion gleich dem Produkt der Fouriertransformierten von  $g$  und der Fouriertransformierten von  $f$  ist [88][209].

$$\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f) \cdot \mathcal{F}(g) \quad 3.107$$

Im Falle zweier Datensätze der Länge  $N$  müssen die FFT-Transformierten von  $f$  und  $g$  nur einmal punktweise miteinander multipliziert werden. Die anschließende Rücktransformation liefert das gefaltete Spektrum. Auch hier wird der Rechenaufwand durch die FFT-Transformation bestimmt und beträgt  $O(N \log N)$ .

Das Programm KHiDaq verfügt über eine Korrelationsroutine, die der absoluten Bestimmung der Frequenzen dient (vergleiche mit Kapitel 3.1.3). Die Routine lädt ein gewünschtes, linearisiertes Spektrum in den Speicher. Der äquidistante Punktabstand wird

dabei mindestens auf 10 MHz verringert. Dem Nutzer ist es aber auch möglich, den Punktabstand weiter zu vergrößern. Dies vermindert den Rechen- und Speicheraufwand erheblich und führt aufgrund der großen Halbwertsbreiten der Iodübergänge zu keiner echten Beeinträchtigung des späteren Ergebnisses. Anschließend wird vom Nutzer der ungefähre Wellenlängenbereich des Übergangs vorgegeben. Je kleiner dieser gehalten wird, desto geringer sind wieder Rechen- und Speicheraufwand. Ein Bereich von ungefähr  $20\text{ cm}^{-1}$  hat sich als sehr praktikabel erwiesen. Aus einem Iodatlas wird das Strichspektrum dieses Bereichs extrahiert. Es erfolgt eine Faltung dieses Strichspektrums mit einer Gaußkurve. Die Parameter dieser Kurve sind einstellbar. Die Faltung erfolgt aufgrund des geringeren Rechen- und Speicheraufwandes über den Umweg einer FFT-Transformation. Das so gefaltete Iodspektrum wird mit dem gemessenen Iodspektrum ebenfalls mittels FFT-Transformation korreliert. Die resultierende Funktion wird grafisch dargestellt. Der Nutzer kann per Hand einzelne Maxima der Korrelationsfunktion anklicken. Die Iodspektren werden entsprechend aneinander verschoben und das Korrelationsergebnis kann visuell kontrolliert werden. Aufgrund der wenigen Iodübergänge, die sich in einem 30-GHz-Spektrum befinden, ist eine visuelle Überprüfung zwingend erforderlich, da sich durchaus mehrere ähnlich hohe Korrelationsmaxima zeigen. Das Programm zeigt die Übergangsfrequenz wahlweise bezogen auf die Iod- oder UV-Frequenz an.

## 4 Veröffentlichungen



Abbildung 4-1: Une femme occupée à cacheter une lettre (Die Briefsieglerin)  
Jean-Baptiste Siméon Chardin (1732)

## **4.1 Structural Selection by Microsolvation: Conformational Locking of Tryptamine**

Michael Schmitt, Marcel Böhm, Christian Ratzer, and Chau Vu

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Ivo Kalkman, and W. Leo Meerts

Molecular- and Biophysics Group, Institute for Molecules and Materials,

Radboud University Nijmegen,

P.O. Box 9010, NL-6500 GL Nijmegen, The Netherlands

Phone: +33 24 365 3023. Fax: +33 24 356 3311

E-mail: [Leo.Meerts@sci.kun.nl](mailto:Leo.Meerts@sci.kun.nl)

Published on Web 2nd Februar 2005

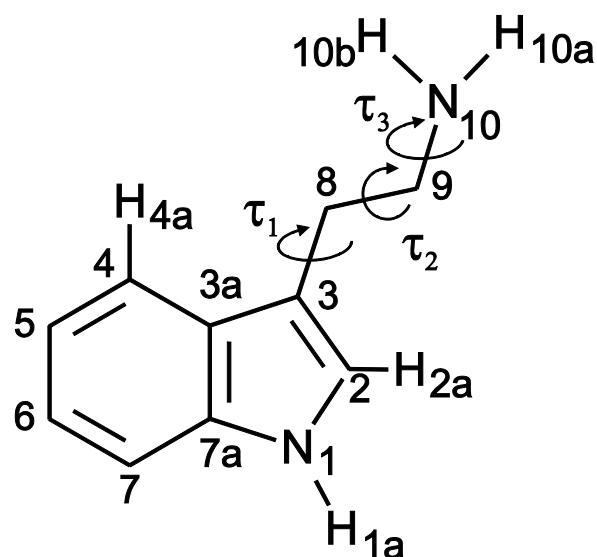
Published in J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 10356-10364

### **4.1.1 Abstract**

The conformational space of tryptamine has been thoroughly investigated using rotationally resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. Six conformers could be identified on the basis of the inertial parameters of several deuterated isotopomers. Upon attaching a single water molecule, the conformational space collapses into a single conformer. For the hydrogen-bonded water cluster, this conformer is identified unambiguously as tryptamine A. In the complex, the water molecule acts as proton donor with respect to the amino group. An additional interaction with one of the aromatic C-H bonds selectively stabilizes the observed conformer more than all other conformers. *Ab initio* calculations confirm much larger energy differences between the conformers of the water complex than between those of the monomers.

### 4.1.2 Introduction

Conformation of molecules plays an important role in reactions of organic and biochemically relevant molecules. Still, little is known about the effect of solvents on conformations, in particular, in small systems. The conformational landscape even of small aromatic molecules with an ethylamine side chain like tryptamine comprises many structurally different, but nearly equally stable conformations. Tryptamine possesses 27 conformers from three 3-fold rotations in and of the alkylamino side chain (cf. [Figure 4-1](#)): two around the C-C single bonds, and one around the C-N bond. In 9 of these 27 conformers, the CRH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> tail of the alkylamino group is oriented perpendicular to the aromatic plane. These nine conformers have been calculated to have energies considerably lower than those of the remaining ones [\[41\]](#). Surprisingly, the multitude of conformers reduces to a single one upon complex formation with just one water molecule [\[244\]](#). In the present work, we study the reason for this locking of the conformational variety to a single structure. This is an interesting subproblem in the more general context of the induced fit principle [\[150\]](#), which describes the predisposition of a flexible ligand toward a coordination partner or of the lock and key principle [\[87\]](#), which describes the static behavior of a preorganized ligand toward one or more coordination partners. A more flexible model for describing these kinds of conformational complementarities has been proposed by Kumar et al. [\[155\]](#). All three models have far reaching implications for



**Figure 4-1.** Atomic numbering and definitions of the geometry parameters used in the fit.  $\tau_1$  is the dihedral angle defined by the atoms C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>,  $\tau_2$  for C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, N<sub>10</sub>, and  $\tau_3$  for the dihedral angle C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, N<sub>10</sub>, H<sub>10b</sub>, where H<sub>10b</sub> designates the hydrogen atom that is closest to the indole ring.

molecular recognition processes.

Pioneering experimental work on the different conformers of tryptamine was performed in a molecular beam using rotationally resolved LIF spectroscopy by Philips and Levy at a spectral resolution of  $0.07\text{ cm}^{-1}$  [202]. The triply deuterated conformers were investigated by Wu and Levy [293] of the same group. The conformers were analyzed using the rotational constants<sup>15</sup> of undeuterated and deuterated tryptamines. Seven different conformers were identified on the basis of rotational contours and were named A, B, C(1), C(2), D, E, and F [194]. A conformational analysis of tryptamine was reported from rotational coherence spectra taken by Connell et al. [51]. Caminati published the microwave structure of the A and B conformer of tryptamine and made an assignment based on *ab initio* calculations [36]. A more thorough investigation of all seven conformers was given by Carney and Zwier based on resonant ion dip infrared (RIDIR) spectra in the region of the CH alkyl stretch vibrations and by UV-UV hole-burning spectroscopy.

Carney and Zwier [41] proposed a schematic nomenclature of the nine tryptamine conformers with the  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-NH}_2$  tail out of plane, based on the amino group positions relative to the indole ring and the orientations of the amino group lone pair. We use their nomenclature throughout this publication. The two conformations with the amino lone pair pointing downward to the aromatic ring were found to be much less stable than the other seven conformers. Recently, Dian et al. measured directly the energy thresholds between the different conformers of tryptamine using stimulated emission pumping-hole filling and stimulated emission pumping-induced population transfer spectroscopy [68].

Microsolvated clusters of tryptamine have been less investigated than have the monomers. Park et al. found that the multitude of conformations of tryptamine collapses into one conformer upon complexation with methanol [194]. The binary water, methanol, and ethanol clusters were investigated by Sipior and Sulkes by LIF spectroscopy, and all were shown to collapse into one prominent conformer peak [244]. Peteanu and Levy investigated the water, methanol, chloroform, and dioxane complexes of tryptamine by two-color two-photon ionization spectroscopy [201]. They observed very different behavior of the dioxane cluster compared to the water and methanol clusters. Rotational constants for the cluster with one water molecule were reported by Felker [72] and Connell et al. [50] using rotational coherence spectroscopy on two isotopomers of the cluster. They

---

<sup>15</sup> The rotational constants determine the structure of the molecule in a given electronic state since the rotational constant along the  $g$ -inertia axis of the molecule ( $g = a, b, c$ ) is defined as  $A_g = h / 8\pi^2 I_g$  with  $I_g$  the moment of inertia along the  $g$ -axis.

deduced a bridged cluster for the cluster with one water molecule. The clusters with two and three water molecules were studied by Carney et al. using RIDIR spectroscopy [40]. They proposed that the preference for a certain conformer is due to a water bridge between the amino and the pyrrolic NH sites of the molecule for clusters with more than one water molecule. We report here a high-resolution laser-induced fluorescence study of the complex of tryptamine with a single water molecule and the origin of the conformational locking in this cluster.

### 4.1.3 Techniques

#### 4.1.3.1 Experimental Procedures

The experimental setup for the rotationally resolved LIF is described elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with rhodamine 110, pumped with 6 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup> ion laser. Its output is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation (SHG). The molecular beam is formed by co-expanding tryptamine, heated to 160 °C and argon (250-500 mbar, see below) through a 100 μm nozzle into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle, and the resulting fluorescence is collected perpendicular to the plane defined by laser and molecular beam by an imaging optics. The Doppler width in this setup is 25 MHz (fwhm). A photomultiplier tube detects the integrated molecular fluorescence, and its output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. Relative frequencies are determined with a quasi confocal Fabry-Perot interferometer with a free spectral range (FSR) of 149.9434(56) MHz. The absolute frequency was obtained from a recording of the iodine absorption spectrum and comparing it to the tabulated lines [99].

Tryptamine was purchased from Merck Schuchard (p.A.) and used without further purification. The mixed isotopomers were produced by refluxing tryptamine with a 3-fold excess of DCl (38%) for 1 h. The solution was then neutralized using a solution of NaOD in D<sub>2</sub>O, and washing the precipitation twice with D<sub>2</sub>O. The precipitation was then dried over silica gel and stored under nitrogen. This resulted in a more or less equal amount of the different deuteration grades. The triply deuterated isotopomer could be produced nearly

exclusively by coexpanding the tryptamine with D<sub>2</sub>O, kept at 0 °C. Higher water temperatures led to strong signal reduction due to the formation of the water cluster, and lower temperatures resulted in mixed isotopomers. Another explication for the signal decrease at higher temperatures of the D<sub>2</sub>O sample might be deuterium exchange also in positions of the benzene ring, as has been shown to take place under comparable conditions for 4-hydroxyindole [135]. Nevertheless, the aromatic CH-deuterated isotopomers have generally a quite large shift and are well outside the observed spectral range.

#### 4.1.4 Computational Methods

##### 4.1.4.1 *Ab Initio* Calculations

The structures of the conformers of tryptamine in the electronic ground state have been optimized at the MP2/6-311G(d,p) level with the Gaussian 98 program package (revision 11) [93]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below  $10^{-8}$  Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr and  $\delta E/\delta\phi < 1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/ degree, respectively. Two conformers with the amino lone pair pointing down to the ring have been shown by Carney et al. [41] to be much higher in energy and have not been further investigated here. Vibrational corrections have been made using the ZPE from B3LYP/6-311G(d,p) calculations. The water cluster is optimized at the MP2/6-311G(d,p) level of theory. The starting geometries for the structure optimizations have been obtained by attaching a water to all seven conformers at four different positions: to the pyrrolic NH group, acting as proton donor, to both amino hydrogen atoms, acting as proton donors, and to the N atom of the amino group, acting as proton acceptor. Thus, 28 different starting geometries have been used. Their relative energies were investigated at the HF/6-311G(d,p) level. The amino group acceptor structures of each conformer have then been further refined at the MP2/6-311G(d,p) level of theory. Basis set superposition errors were corrected using the counterpoise method of Boys and Bernardi [30], and zero-point energy corrections have been performed with the vibrational frequencies of a B3LYP/6-311G(d,p) normal-mode analysis using analytical gradients.

#### 4.1.4.2 Genetic Algorithms

A fit using genetic algorithms (GA) mimics the concepts of natural reproduction and selection processes. For a detailed description of the GA, the reader is referred to the original literature on evolutionary or genetic algorithms [103][129][214].

The molecular parameters are encoded binary, each parameter to be optimized representing a gene. A vector of all genes, which contains all molecular parameters, is called a chromosome. In an initial step, the values of all parameters are set to random values between lower and upper limits, which are chosen by the user. The quality of the solutions then is evaluated by a fitness function. A proper choice of this fitness function is of vital importance for the success of the GA convergence. In refs [111] and [182], the fitness function  $F_{fg}$  has been defined as:

$$F_{fg} = \left( \frac{(\mathbf{f}, \mathbf{g})}{\|\mathbf{f}\| \|\mathbf{g}\|} \right) \quad 4.1$$

Here,  $\mathbf{f}$  and  $\mathbf{g}$  are the vector representations of the experimental and calculated spectrum, respectively. The inner product  $(\mathbf{f}, \mathbf{g})$  is defined with the metric  $\mathbf{W}$ , which has the matrix elements  $W_{ij} = w(|j-i|) = w(r)$  as:

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \mathbf{f}^T \mathbf{W} \mathbf{g} \quad 4.2$$

and the norm of  $\mathbf{f}$  as  $\|\mathbf{f}\| = \sqrt{(\mathbf{f}, \mathbf{f})}$ ; similar for  $\mathbf{g}$ . For  $w(r)$ , we used a triangle function [111] with a width of the base of  $\Delta w$ :

$$w(r) = \begin{cases} 1 - \frac{|r|}{(\frac{1}{2} \Delta w)} & \text{for } |r| \leq \frac{1}{2} \Delta w \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad 4.3$$

One optimization cycle, including evaluation of the fitness of all solutions, is called a generation. Pairs of chromosomes are selected for reproduction, and their information is combined via a crossover process. Since crossover combines information from the parent generations, it basically explores the error landscape. The value of a small number of bits is changed randomly by a mutation operator. For the simulation of the rovibronic spectra, a rigid asymmetric rotor Hamiltonian was employed [5].

## 4.1.5 Results

### 4.1.5.1 The Tryptamine Monomer

Figure 4-1 shows the atomic numbering used for designation of the isotopomers and the clusters used in this publication. The rotationally resolved electronic origin of the A conformer of tryptamine at  $34915.64\text{ cm}^{-1}$  is shown in Figure 4-2 along with a fit based on the genetic algorithms (GA). The technique has been shown before to work reliably even for strongly overlapping bands, where a standard assigned fit would be impossible [111][182]. The origin band is a hybrid with mainly a-type character.

Table 4-1 reports the molecular parameters obtained from the fit and the comparison to previously reported constants of the A conformer, either from microwave spectroscopy for the electronic ground state [36] or from LIF spectroscopy for ground and excited states [202].  $A''$ ,  $B''$ , and  $C''$  designate the rotational constants in the electronic ground state,  $A'$ ,  $B'$ , and  $C'$  are those of the excited state.  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ , and  $\Delta C$  are the changes of the rotational constants upon electronic excitation.<sup>15</sup>  $\theta$  and  $\phi$  are the spherical coordinate

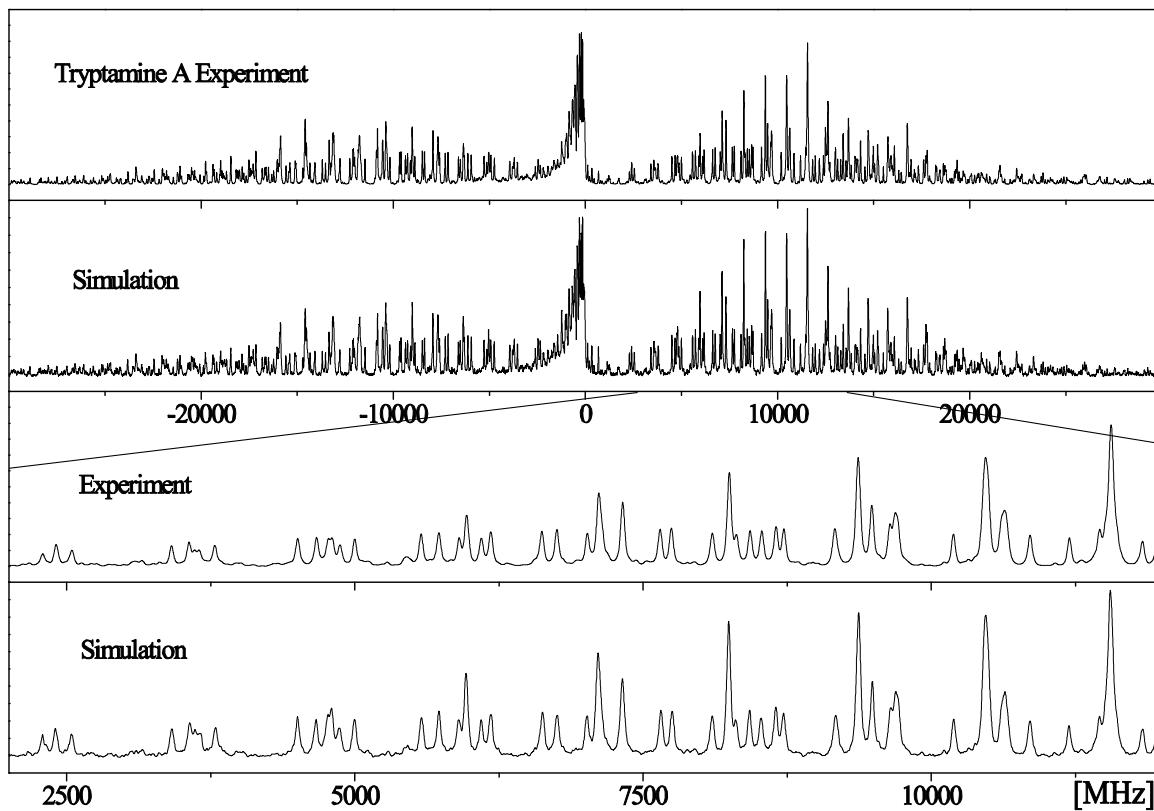


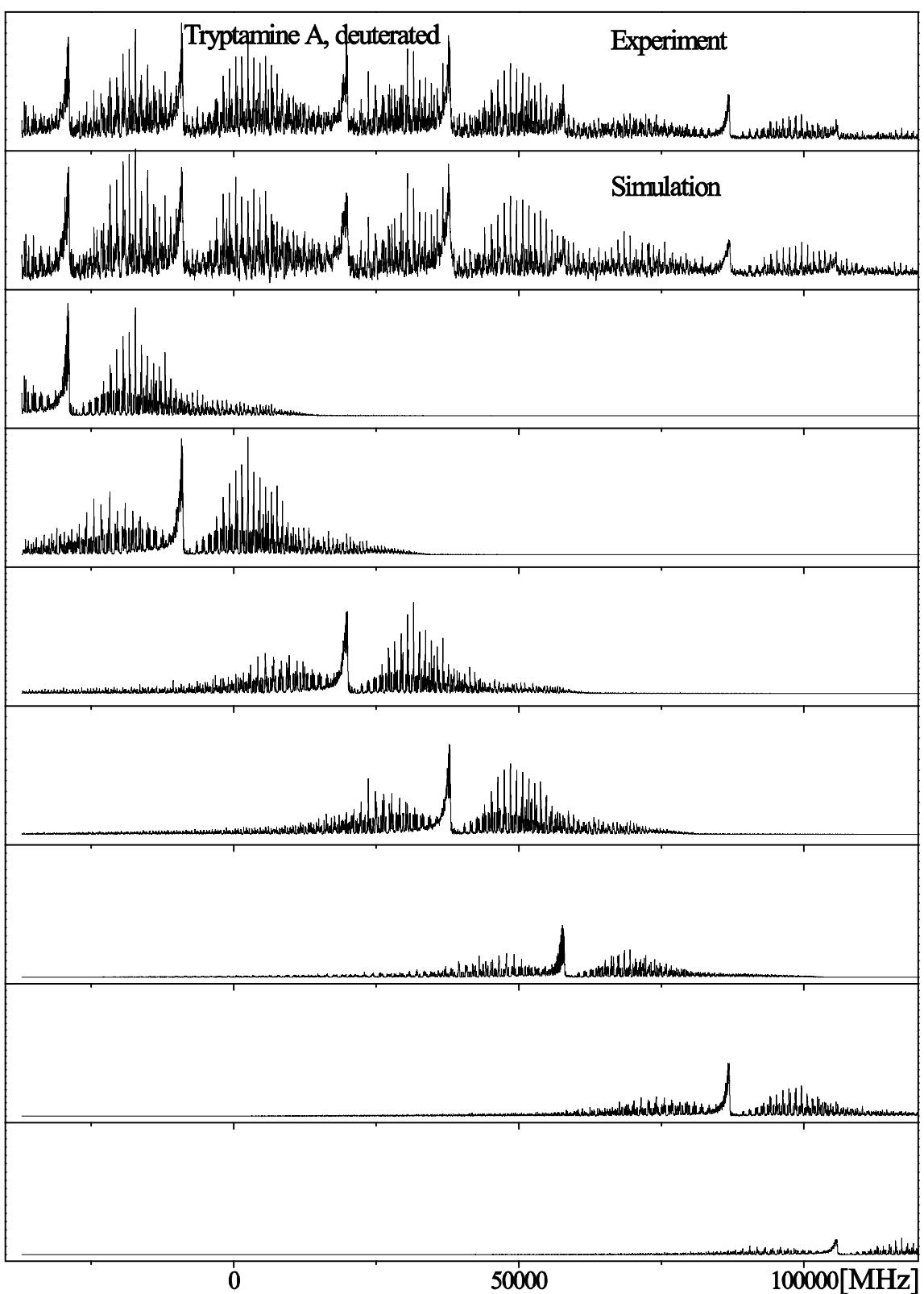
Figure 4-2. Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine A at  $34915.64\text{ cm}^{-1}$ . The upper trace shows the experimental spectrum, the following shows the simulation with the best molecular parameters from the GA fit. The following traces present an enlarged portion of the spectrum.

angles of the transition moment vector in the molecular fixed frame ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). The  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , and  $\mu_c$  designate the components of the transition dipole moment to the inertial axis of the cluster [40]. They are given for comparison to the respective parameters in ref [202].  $\tau$  (ns) is the excited-state lifetime, calculated from the Lorentzian width. The ground-state rotational constants of the A and B conformers agree within their uncertainties with the microwave values from Caminati [36]. Deviations are due to the implicitly higher accuracy of the microwave data and the utilization of a different Hamiltonian, including centrifugal distortion in ref [36]. The deviations to the ground-state rotational constants from Philips and Levy range between 50 MHz for the  $A$  rotational constant of the A conformer to 170 MHz for the  $A$  rotational constant of the E conformer [202]. Given the small differences between the rotational constants of the conformers, an unambiguous assignment to the respective structures requires the accuracy of nearly fully resolved rovibronic spectra. On the other hand, the differences of the rotational constants upon electronic excitation agree very well with the previously reported values of Philips and Levy [202]. The quite large deviations in the ground-state rotational constants are mainly due to the lower resolution (75 MHz) in the experiments of ref [202]. Convolution of our spectra with an additional contribution of about 70 MHz made the assignment quite hard, even for the automated GA technique described above.

Since three rotational constants are not sufficient to give an unambiguous assignment to which conformation band A belongs, we recorded the spectra of several deuterated isotopomers. Deuteration with DCl as described in the experimental procedures section in Techniques resulted in a mixture of up to eight different isotopomers. Under these conditions, the highest deuteration grade which can be achieved is the triply deuterated  $d_3$ . If all deuteration grades are formed, the spectrum of each conformer consists of the undeuterated, three different singly deuterated, three different doubly deuterated, and one triply deuterated isotopomer. With the atomic numbering given in Figure 4-1, these eight isotopomers are tryptamine, [1b-D]-tryptamine- $d_1$ , [10a-D]tryptamine- $d_1$ , [10b-D]tryptamine- $d_1$ , [1b-D][10a-D]tryptamine- $d_2$ , [1b-D][10b-D]tryptamine- $d_2$ , [10a-D]-[10b-D]tryptamine- $d_2$ , and [1b-D][10a-D][10b-D]tryptamine- $d_3$ . For the A conformer, we were only able to observe seven out of the eight possible isotopomers. Using the mixed deuteration grades, a serious problem arises for the assignment of single rovibronic lines, due to strong overlap of the different isotopomeric origins. Using the GA, it is possible to automatically fit several bands simultaneously, as we have shown for the

	A band			B band			C band	D band		E band		F band	
	this work	[36]	[202]	this work	[36]	[202]	this work	this work	[202]	this work	[202]	this work	[202]
$A''$ (MHz)	1731.02	1730.197	1783.8	1710.25	1709.438	1777.8	1594.16	1767.74	1933.6	1761.40	1930.7	1605.11	1636.9
$B''$ (MHz)	682.04	681.86	674.5	682.22	681.87	665.5	755.84	617.78	611.6	614.75	608.6	737.84	722.5
$C''$ (MHz)	551.56	551.48	551.6	551.10	550.84	548.6	561.39	477.00	473.6	475.58	473.6	561.51	584.6
$\theta$ (°)	71.92			72.25			76.85	75.03		77.43		80.71	
$\phi$ (°)	14.24			22.28			18.17	5.54		10.90		13.92	
$\mu_A$	0.9234		0.88	0.8812		0.88	0.9317	0.9246	0.85	0.9185	0.85	0.9176	0.77
$\mu_B$	0.2271		0.37	0.3611		0.37	0.2634	0.0087	0.32	0.0341	0.32	0.0564	0.42
$\mu_C$	0.3093		-0.29	0.3050		-0.29	0.2502	0.0667	-0.42	0.0474	-0.42	0.0261	-0.47
$\Delta_{Lor.}$ (MHz)	25.3			29.9			24.3	32.08		25.5		25.2	
$\tau$ (ns)	6.2			5.3			6.5	5.0		6.2		6.3	
$A'$ (MHz)	1724.02		1777.8	1703.62		1783.8	1587.38	1754.07	1918.7	1748.47	1915.7	1592.77	1624.9
$B'$ (MHz)	672.68		665.5	672.92		674.5	743.08	612.34	605.6	609.26	602.6	728.49	716.5
$C'$ (MHz)	544.58		545.6	544.54		554.6	554.20	473.44	470.7	472.16	470.7	555.25	572.6
$\Delta A$ (MHz)	-7.00		-6.0	-6.63		-6.0	-6.78	-13.67	-14.9	-12.9	-15.0	-12.34	-12.0
$\Delta B$ (MHz)	-9.36		-9.0	-9.30		-9.0	-12.76	-5.44	-6.0	-5.5	-6.0	-9.35	-6.0
$\Delta C$ (MHz)	-6.98		-6.0	-6.56		-6.0	-7.19	-3.56	-3.0	-3.4	-3.0	-6.26	-12.0

Table 4-1. Molecular Parameters for the Conformers A-F of Tryptamine Determined from GA Fits, as Described in the Text



[Figure 4-3](#). Rovibronic spectra of the electronic origins of seven isotopomers of the A conformer of tryptamine.

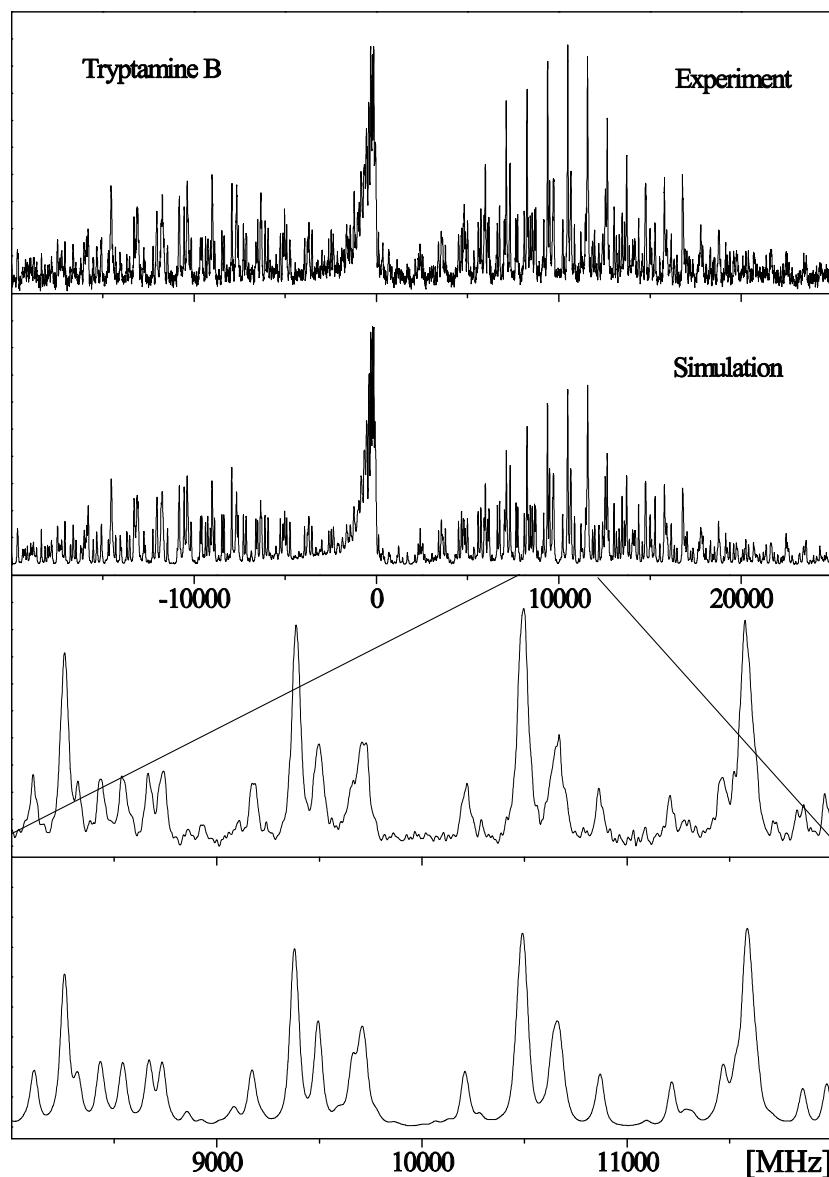
overlapping origins of phenol-nitrogen clusters [235] and differently deuterated azaindoles [234]. Figure 4-3 shows the experimental spectrum of the seven isotopomers of the A conformer together with the fit of all bands and the individual results for each origin band. To verify the correctness of the rotational constants derived from the spectrum of Figure 4-3, we selectively produced the triply deuterated tryptamine as described in the experimental procedures section of Techniques. The fit to this single spectrum reproduced

conformer	isotopomer	$A''$	$B''$	$C''$	$A'$	$B'$	$C'$	$\nu_0$
A	$h_3$	1731.02	682.04	551.56	1724.02	672.68	544.58	34915.64
	[1a-D]	1683.25	682.41	546.52	1675.83	672.75	539.66	34917.20
	[10a-D]	1709.03	667.03	543.53	1702.37	658.08	536.82	34916.30
	[10b-D]	1712.32	675.26	548.85	1706.28	665.69	541.82	34917.27
	[1a-D][10a-D]	1685.30	671.65	542.79	1681.36	662.71	535.49	34918.84
	[1a-D][10b-D]*	1676.44	671.58	538.31	1673.41	662.32	527.94	34917.87
	$d_3$	1646.11	659.05	534.89	1640.28	649.8	528.27	34919.47
B	$h_3$	1710.25	682.22	551.10	1703.62	672.92	544.54	34895.91
	[1a-D]	1661.92	681.38	545.19	1655.52	671.68	538.85	34897.66
	[10a-D]	1701.67	667.02	541.27	1695.50	657.87	534.75	34894.89
	[10b-D]	1694.79	674.03	547.37	1688.44	664.74	540.73	34896.85
	[1a-D][10a-D]*	1657.24	673.39	541.89	1651.83	664.06	535.37	34898.49
	[1a-D][10b-D]*	1640.31	678.05	559.93	1631.19	675.62	556.19	34897.55
	[10a-D][10b-D]	1689.51	661.71	537.75	1683.13	652.48	531.26	34896.74
C	$h_3$	1594.16	755.84	561.39	1587.38	743.08	554.20	34879.22
	$d_3$	1509.11	737.12	545.22	1503.43	724.67	538.28	34885.80
D	$h_3$	1767.74	617.78	477.00	1754.07	612.34	473.44	34884.26
	$d_3$	1648.46	584.20	454.74	1635.78	579.25	451.61	34886.32
E	$h_3$	1761.40	614.75	475.58	1748.47	609.26	472.16	34868.34
	$d_3$	1650.34	557.33	429.34	1630.52	542.65	418.75	34869.98
F	$h_3$	1605.11	737.84	561.51	1592.77	728.49	555.25	34831.95
	$d_3$	1522.25	725.63	546.97	1511.10	716.32	540.71	34838.31

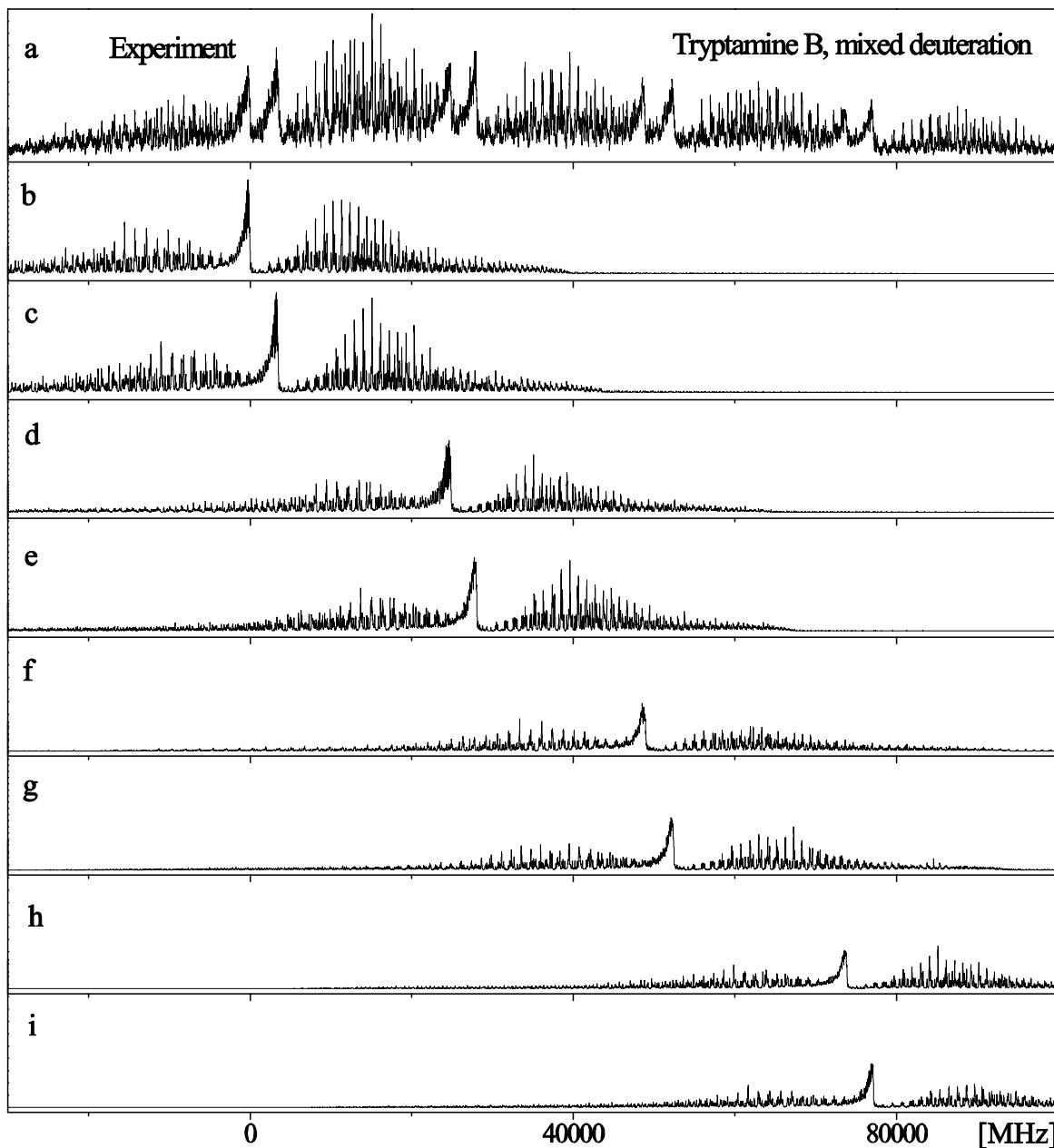
**Table 4-2.** Rotational Constants for the Isotopomers of the Tryptamine Conformers A-F. Conformers with an Asterisk Had Larger Uncertainties in the Inertial Parameters and were Excluded from the Structural Fits (Rotational Constants Are Given in MHz, and the Origin Frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ )

the values obtained from the overall fit of all isotopomers. The resulting inertial parameters of all isotopomers are given in [Table 4-2](#) and will be used in this section for the determination of the exact conformation of each conformer. Since seven different isotopomers contribute a total of [30] rotational constants, sufficient information for an unambiguous assignment is present.

A very good agreement between simulation and experiment is also observed for the electronic origin of the B conformer at  $34895.91\text{ cm}^{-1}$  given in [Figure 4-4](#). The resulting rotational constants are compiled in [Table 4-1](#).



[Figure 4-4](#). Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine B at  $34895.91\text{ cm}^{-1}$ . The upper trace shows the experimental spectrum, the following shows the simulation with the best molecular parameters from the GA fit. The following traces present an enlarged portion of the spectrum.



**Figure 4-5.** Rovibronic spectra of the electronic origins of the fully protonated and seven deuterated isotopomers of the B conformer of tryptamine. Trace a shows the experimental spectrum, and the other traces show the simulations of the individual isotopomers. The electronic origin of the undeuterated tryptamine B, shown in trace c, is at  $34895.91\text{ cm}^{-1}$ . Trace b represents the isotopomer [10b-D]tryptamine-d<sub>1</sub>, trace d [1b-D][10a-D]-tryptamine-d<sub>2</sub>, trace e [1b-D]tryptamine-d<sub>1</sub>, trace f [1b-D][10b-D]tryptamine-d<sub>2</sub>, trace g [10a-D]tryptamine-d<sub>1</sub>, trace h [1b-D][10a-D][10b-D]tryptamine-d<sub>3</sub>, and trace i the [10a-D][10b-D]tryptamine-d<sub>2</sub> isotopomer.

For the B conformer, all eight possible isotopomers (vide infra) could be observed. As in the case of the A conformer, the origins overlap strongly due to similar zero-point energies in the ground and excited states of the isotopomers. The spectra are shown in Figure 4-5; the resulting rotational constants of all isotopomers are given in Table 4-2. Again, like for

conformer A, the results for the rotational constants were cross-checked against the triply deuterated B conformer, produced selectively by the method described above.

The spectra of the undeuterated and triply deuterated C, D, E, and F conformers are shown in the Supporting Information. Here, we will report only the molecular constants that were obtained from the GA assigned spectra. The electronic origins of the C ( $34879.22\text{ cm}^{-1}$ ) and D conformers ( $34884.26\text{ cm}^{-1}$ ) are spectrally very close, so that the mixed deuterated isotopomers would overlap even between the two different conformers. For this reason, we took only the undeuterated and triply deuterated spectra. The electronic origins of the spectra of the  $d_3$ -C ( $34885.80\text{ cm}^{-1}$ ) and  $d_3$ -D conformers ( $34886.32\text{ cm}^{-1}$ ) are even closer and overlap considerably. Also, here, the GA made it possible to fit both subspectra independently. Philips and Levy [202] and Carney et al. [41] reported the existence of two different origins of the C conformer, namely, C(1) and C(2). The two C conformers were identified by Philips and Levy through their different Q-branches in the rotationally resolved LIF spectrum, approximately  $0.6\text{ cm}^{-1}$  apart. This finding was confirmed by Carney et al. [41] via different resonant ion dip infrared (RIDIR) spectra taken through two vibronic bands that were shown to belong to the C spectrum by UV-UV holeburning. We carefully scanned the respective region of the C conformer, but we were able to identify only one band, absorbing in this range in contrast to the findings of Philips and Levy [202] and Carney et al. [41]. The signal-to-noise ratio in our experiment would have allowed for the detection of a band at least by a factor of 50 smaller than the origin of the C conformer at  $34879.22\text{ cm}^{-1}$ . We changed the expansion conditions over a large range in order to rule out the possibility that different cooling conditions in the molecular beam were responsible for the “disappearance” of the second C band. Under no experimental conditions, we could find any trace of an additional band with a Q-branch around  $34879.2 \pm 0.6\text{ cm}^{-1}$ .

The electronic origins of the E ( $34868.34\text{ cm}^{-1}$ ) and F ( $34831.95\text{ cm}^{-1}$ ) conformers are much weaker than the A and B origins. Therefore, we were only able to record the undeuterated and the triply deuterated conformers. Nevertheless, the six rotational constants for each conformer are sufficient for an unambiguous assignment of the structure, which needs, in principle, only three rotational constants for the three dihedral angles. The parameters from the best fits are given in Table 4-1. The spectra of the E and F conformers were taken at considerably lower backing pressures than the other conformers. The optimum expansion conditions for observation of conformers A to D were 500 mbar

	Gpy(out)	Gpy(up)	anti(py)	Gph(out)	anti(ph)	anti(up)	Gph(up)
$E_{rel.}$ (kJ/mol)	0.4083	0.5445	6.8644	0	6.8143	5.6123	1.3709
$A''$ (MHz)	1729.9	1711.5	1767.0	1578.9	1756.2	1753.2	1588.7
$B''$ (MHz)	687.4	686.8	614.7	772.0	619.1	616.0	753.5
$C''$ (MHz)	556.6	555.9	476.7	564.8	478.3	476.9	566.9
experiment	A	B	D	C		E	F
$A''$ (MHz)	1731.02	1710.25	1767.74	1594.16		1761.40	1605.11
$B''$ (MHz)	682.04	682.22	617.78	755.84		614.75	737.84
$C''$ (MHz)	551.56	551.10	477.00	561.39		475.58	561.51

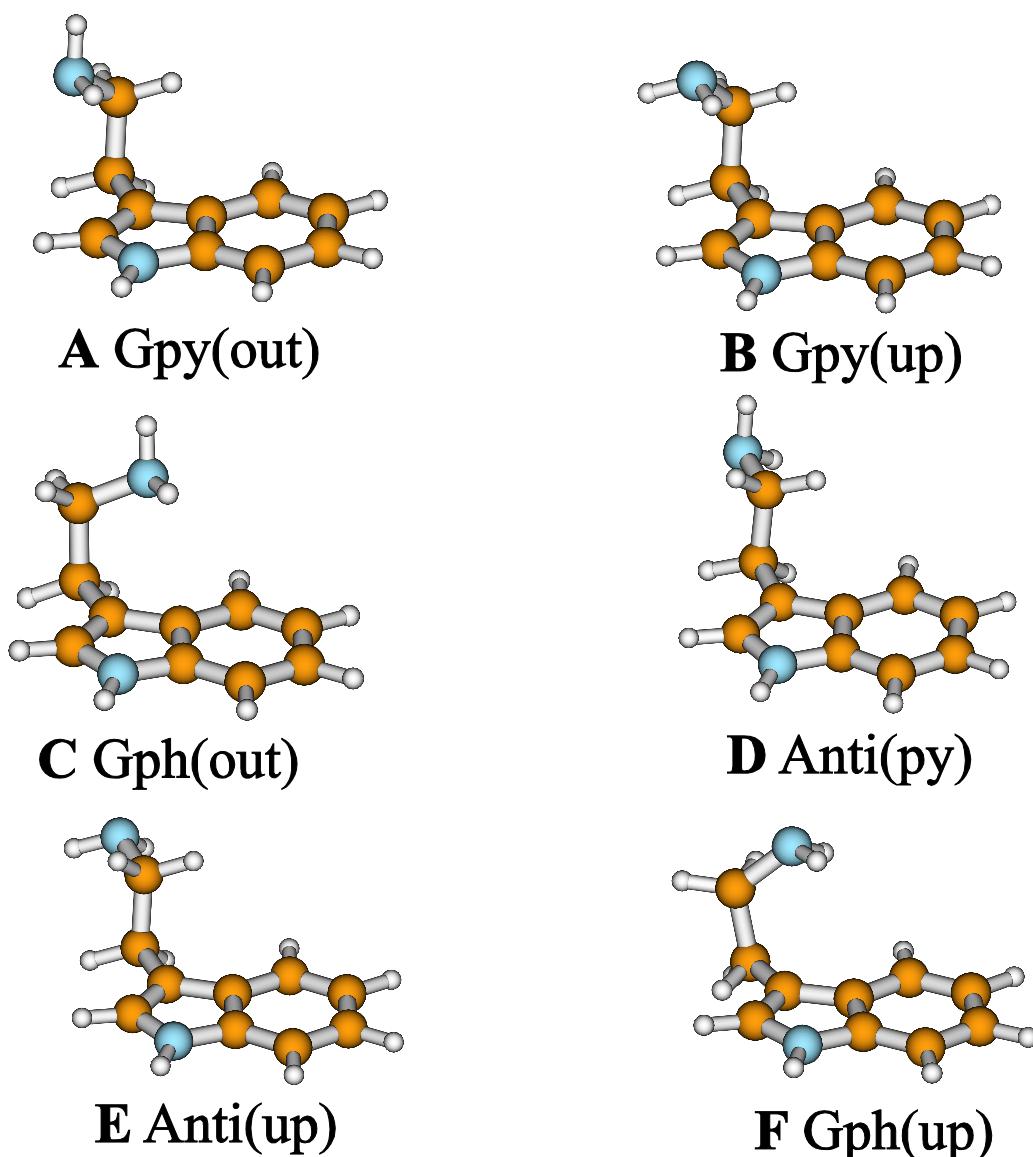
**Table 4-3.** Comparison of Rotational Constants of the MP2/6-311G(d,p) Optimized Structures of Seven Conformers of Tryptamine with the Experimentally Determined Rotational Constants

of Ar and a temperature of the tryptamine sample container of 160 °C. Optimum conditions for the E and F conformers were at a backing pressure of 200-250 mbar.

Comparison of the rotational constants of the undeuterated tryptamine conformers with the results of *ab initio* calculations gives a first clue to the assignment to a specific structure.

**Table 4-3** compares the rotational constants of the optimized MP2/6-311G(d,p) structures with the experimentally obtained rotational constants. The best agreement is found by relating band A to the Gpy(out) conformer, band B to Gpy(up), band D to anti(py), band C to Gph(out), band E to anti(up), and band F to Gph(up). This assignment agrees with the findings of Carney et al. but is still not able to remove their ambiguity in the distinction of the anti(ph) and anti(py) structures. Therefore, the information has to be combined with the rotational constants of the deuterated isotopomers. This will be performed in the following section. **Figure 4-6** shows the six observed conformers.

A comparison of the relative energies of the seven conformers, calculated in this study at MP2/6-311G(d,p), with the B3LYP/aug-ccVTZ results of Carney and Zwier shows important differences. The energies of all anti conformers are quite similar, while the energies of the gauche conformers differ considerably between both methods. For the correlated MP2 method, the Gph(out) conformer becomes the most stable one, while this conformer is only the third most stable one at density functional level. Of course, one would expect the largest differences for the conformers with a potential interaction between the amino group and the aromatic ring. This is the case for all gauche conformers, but not the anti conformers. The relative intensities of the individual tryptamine bands in the lowresolution spectra of refs [202] and [41] seem to favor energetically the Gpy(out)



**Figure 4-6.** Structure of the six tryptamine conformers identified in the rovibronic analysis of the present publication. Gpy represents conformers in which the amino group position is gauche to the pyrrole side of the indole ring. Anti is for a position anti to the indole ring, and Gph for a position gauche to the phenyl side. The orientations of the amino lone pair are designated by “out” and “py”, depending on the direction of the lone pair of the amino group with respect to the rings ( $\pm 60^\circ$ ), or “up” ( $180^\circ$ ). This nomenclature follows the suggestion of Carney and Zwier [41].

(A) and the Gpy(up) (B) conformers over the Gph(out) (C) conformer. Nevertheless, this comparison of relative intensities relies on the assumption of equal or nearly equal oscillator strengths for all conformers. It is well-known that the orientation of the transition dipole moment depends strongly on the conformational orientation of a flexible group, attached to a benzene chromophore [152][216]. This interaction takes place both by “through bond” and “through space” interactions.

#### 4.1.5.2 Determination of the Monomer Structure Parameters

The program pKrFit [212] was used to determine the structure of the tryptamine isotopomers and the water cluster in the electronic ground state. We performed a structural fit for the different conformers, in which the different vibrational contributions from the different isotopomers are completely neglected and which is based on the following assumption:

$$I_0^g = I_{rigid}^g(r_0) \quad 4.4$$

In this equation, the three  $I_0^g$  are the (experimentally determined) zero-point averaged moments of inertia with respect to the inertial axes  $g$ . The function  $I_{rigid}^g(r_0)$  is calculated from the structural parameters  $r_0$  using rigid-molecule formulas. The resulting structure is called the  $r_0$ -structure.

The first step was a simulation of the rotational constants for the different isotopomers, based on the results of the *ab initio* calculations described above. The assignment of the different isotopomers of the A conformer is very straightforward since the differences between calculated and experimental rotational constants are small. Starting with the known isotopomers,  $h_3$  and  $d_3$ , it was possible to assign all other isotopomers. The assignment of the bands in the order of their appearance in the spectrum is given in Table 4-2. In all cases, the agreement between the rotational constants of the isotopomers predicted from the *ab initio* structures is stunning. The next step is the determination of the structural Z-matrix parameters to be fit to the rotational constants. The first choice is, of course, the dihedral angles, which determine the position and orientation of the amino group. Therefore, the three dihedral angles,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , and  $\tau_3$  (cf. Figure 4-1 for definition), have been varied to fit the rotational constants. Table 4-4 presents the results for the best ground-state structure.

	A	B	D	D	C	E	F
	Gpy(out)	Gpy(up)	anti(py)	anti(ph)	Gph(out)	anti(up)	Gph(up)
$\tau_1$	101.9	103.7	104.7	104.6	93.1	107.6	85.5
$\tau_2$	-63.9	-65.3	179.5	182.3	63.5	-11.2	62.8
$\tau_3$	75.1	-59.1	118.8	-147.1	166.6	-102.0	-40.6
$\chi^2$	4	4	6	4	4	10	3

Table 4-4. Results of the Structural Fits of the Tryptamine Conformers for the Electronic Ground State (Dihedral Angles  $\tau_1$  -  $\tau_3$  Are Defined in Figure 4-1)

#### 4.1.5.3 The Tryptamine-Water Cluster

Low-resolution spectra showed that despite the richness of the potential energy landscape of the tryptamine monomer, only a single band at  $34\,957\,\text{cm}^{-1}$  appears upon addition of water [244], which can be attributed to the binary water cluster. The water molecule might attach to each of the seven conformers that have similar energies in the *ab initio* calculations. Four attaching positions of the water molecules have been considered for the starting geometries: the pyrrolic NH group, which acts as proton donor with respect to the water molecule, the amino group, which might act with each of its H-atoms as proton donor, and the amino group, which might act as a proton acceptor. Without considering any van der Waals bound structures, there are 28 different geometries possible. Nevertheless, only one shows up in the high-resolution UV spectrum. Figure 4-7 shows the rotationally resolved spectrum of the electronic origin of tryptamine-water at  $34\,957.11\,\text{cm}^{-1}$ . The molecular parameters obtained from the GA fit of this spectrum are given in Table 4-5 and are compared to the values obtained by Felker [72] and Connell and Felker [51] using rotational coherence spectroscopy. The angle  $\theta$  of  $23^\circ$ , given in ref [72] for the angle of the TDM with the *a*-axis, has been converted into components of the TDM along the inertial axes in Table 4-5 for better comparison.

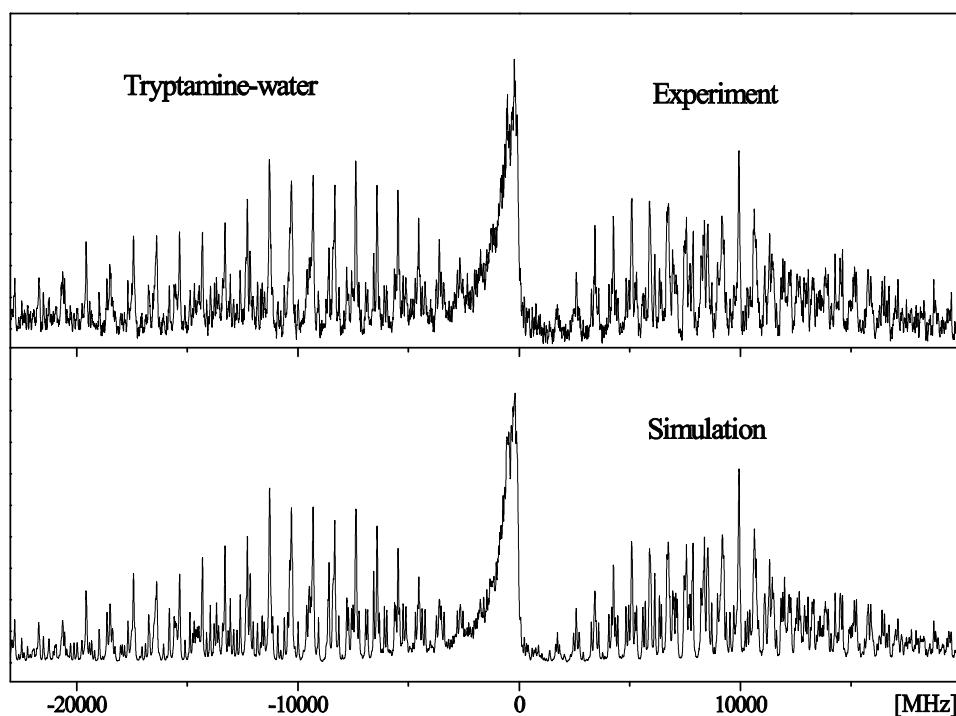


Figure 4-7. Rovibronic spectrum of the electronic origin of tryptamine-water at  $34\,957.11\,\text{cm}^{-1}$  along with the simulation using the best parameters given in Table 4-5.

Comparison of the experimental rotational constants with rotational constants of Hartree-Fock optimized structures (Table 4-6) reveals that only the Gpy(out) conformer with the water binding as proton donor to the amino group (Figure 4-6) can be responsible for the observed band. All other calculated rotational constants are too far off to be considered. In the Hartree-Fock calculations, not all 28 starting geometries converged into an equivalent structure. Clusters in which the H-atom of the amino group that is pointing in direction of the aromatic ring acts as proton donor with respect to the water do not converge at all. Clusters in which the H-atom of the amino group is pointing away from the aromatic ring converge for all Gph and Gpy conformers into the respective structure, while for all anti conformers, they converge into the structure with the amino group being proton acceptor. It is intriguing that the calculated energy differences between the conformers complexed with a single water molecule are much larger than those for the respective monomers.

To investigate the physical origin of the structural selection by microsolvation of tryptamine with one water molecule we reoptimized the most stable Hartree-Fock structure for each conformer with Møller-Plesset perturbation theory. The results of the *ab initio* calculations are summarized in Table 4-6. The energy differences between the different conformer clusters are much larger than those for the respective monomers using the same

tryptamine-water	this work	Ref. [72]
$A''$ (MHz)	1465.78	1465
$B''$ (MHz)	483.43	479
$C''$ (MHz)	397.99	379
$\mu_a$	0.8063	0.847
$\mu_b$	0.0221	0.153
$\mu_c$	0.1715	0
$\tau$ (ns)	4.8	
$\Delta A$ (MHz)	-6.82	
$\Delta B$ (MHz)	-4.71	
$\Delta C$ (MHz)	-3.72	

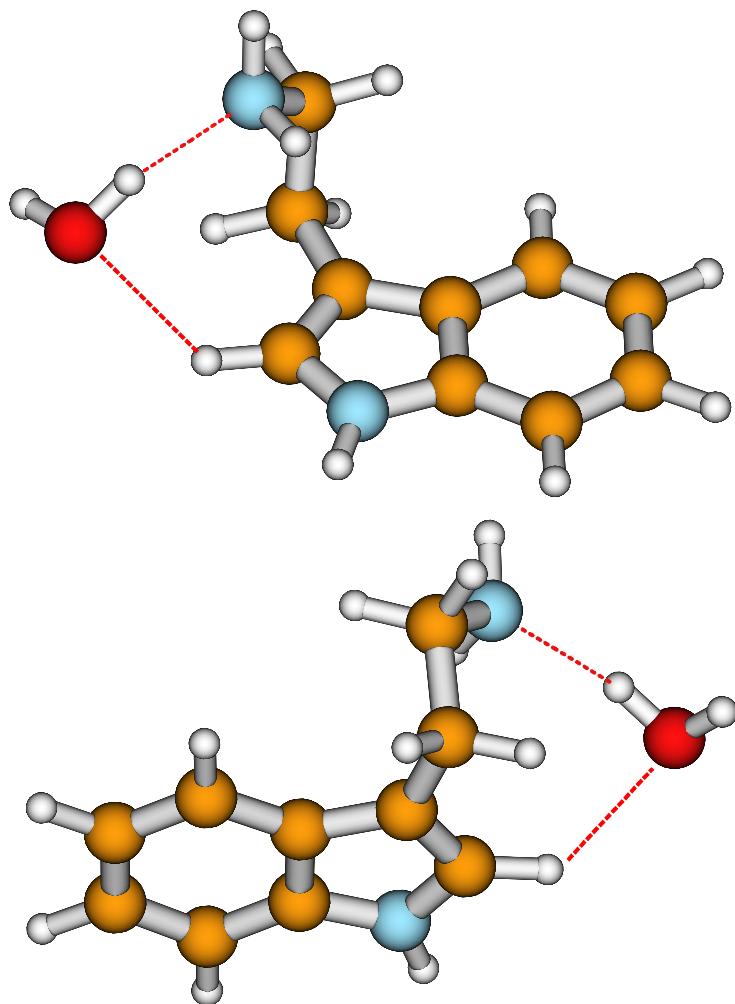
**Table 4-5.** Molecular Parameters for the Tryptamine-Water Cluster Determined from GA Fits, as Described in the Text.  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are the Rotational Constants of the Molecule in the Ground State.  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ , and  $\Delta C$  are the Changes of the Rotational Constants upon Electronic Excitation<sup>15</sup> ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , and  $\mu_c$  Designate the Components of the Transition Dipole Moment to the Inertial Axis of the Cluster, and  $\tau$  (ns) Is the Excited State Life Time)

method and basis set. If one expresses the energy differences in temperature units, the observed monomer energies differ by less than  $kT$  at room temperature, while for the complexes, the energy differences grow much larger than  $kT$  at room temperature. What is the reason for the pronounced stabilization of the A conformer with respect to all other conformers upon water complexation?

[Figure 4-8](#) shows the structure of the most stable water cluster. The distance between the O-atom of the water moiety and H<sub>2a</sub> at the pyrrole moiety of the indole ring (cf. [Figure 4-1](#) for atomic numbering of the monomer) is only 238.1 pm. This is already a distance that allows for a weak hydrogen bond, thus selectively stabilizing this conformer. What about

	Gpy(out)			Gpy(up)		
	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)
$E_{rel.}$ (kJ/mol)	12.535	0(0)	17.140	14.291	11.313(8.088)	24.325
A" (MHz)	917.0	1469.4(1483.0)	1160.8	804.1	1163.9(1079.8)	1399.7
B" (MHz)	548.7	470.8(488.2)	566.2	591.0	412.9(490.3)	445.7
C" (MHz)	373.0	387.0(402.7)	524.4	370.3	356.4(397.9)	365.4
	anti(py)			Gph(out)		
	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)
$E_{rel.}$ (kJ/mol)	15.294	10.58(13.228)		14.526	5.457(4.354)	16.832
A" (MHz)	1035.8	1629.3(1584.0)		1003.0	1058.7(1095.1)	1047.1
B" (MHz)	466.1	377.0(402.2)		538.6	602.4(617.9)	643.9
C" (MHz)	332.7	316.8(330.9)		375.8	420.4(437.2)	523.1
	anti(ph)			anti(up)		
	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)
$E_{rel.}$ (kJ/mol)	15.345	8.149(12.425)		15.472	12.784(13.183)	
A" (MHz)	1038.6	1169.1(1185.7)		1031.7	1342.2(1231.8)	
B" (MHz)	466.4	509.7(522.1)		466.4	341.6(386.9)	
C" (MHz)	333.2	373.1(381.1)		332.9	304.6(346.9)	
	Gph(up)			experiment		
	NH(py)	NH <sub>2</sub> (a)	NH <sub>2</sub> (d)			
$E_{rel.}$ (kJ/mol)	16.035	12.694(7.099)	23.826			
A" (MHz)	968.2	1231.5(1247.8)	1065.1	1465.81		
B" (MHz)	542.8	405.5(430.6)	621.8	483.37		
C" (MHz)	378.1	351.1(371.0)	520.3	398.02		

[Table 4-6.](#) HF/6-31G(d,p) Optimized Structures of Different Tryptamine-Water Clusters. The Numbers in Parentheses Give the MP2/6-311G(d,p) Values Where Applicable. The Relative MP2 Energies Contain Corrections of the Basis Set Superposition Error Using the Counterpoise Method of Boys and Bernardi [30] and Zero-Point Energy Corrections



**Figure 4-8.** Structure of the tryptamine-water complex in the electronic ground state obtained from the fit of the water distance and the water orientation to the experimentally determined rotational constants. The lower half gives a back-view of the complex. The fitting procedure is described in detail in the Supporting Information.

the other conformers? Clusters of water with conformers in which the amino lone pair is pointing up do not have the possibility to form an additional hydrogen bond. The same holds for all anti structures in which the ethyl amino side chain points away from the indole ring system.

Thus, the only two structures which might be additionally stabilized are Gpy(out) (the A conformer) and Gph(out) (the C conformer). In case of the C conformer cluster, the additional stabilizing interaction takes place between the water O-atom and H<sub>4a</sub> at the benzene moiety of the indole ring. The hydrogen bond distance is larger (248.4 pm), explaining the lower stability of this cluster relative to the A conformer cluster. The stronger bonding interaction in the A conformer cluster reflects the increased acidity of the C<sub>2</sub>-H bond compared to that of the C<sub>4</sub>-H bond.

#### 4.1.5.4 Determination of the Cluster Structure Parameters

Since the *ab initio* calculations guided us in deciding which conformer is present in the water cluster, we determined the structural parameters only for the Gpy(out) geometry with the water molecule attached to the amino group, which acts as acceptor in this cluster. The three rotational constants have been used for a fit of the O<sub>water</sub>N distance, the O<sub>water</sub>NC<sub>α</sub> angle, and the O<sub>water</sub>NC<sub>α</sub>C<sub>β</sub> dihedral angle. The structures of the tryptamine and water moieties have been kept fixed at the respective monomer geometries. A hydrogen bond length of 301.3 pm and a nearly linear hydrogen bond was obtained from the fit. This value is similar to the O<sub>water</sub>N hydrogen bond lengths of the ammonia-water complex (298.3 pm) [124] and the aniline-water complex (303 pm) [252]. The structure shown in Figure 4-8 is very similar to the structure that was derived by Felker [72] and Connell and Felker [51] based on the rotational constants of the normal isotopomer and the d<sub>3</sub>-tryptamine-D<sub>2</sub>O cluster, which were obtained by rotational coherence spectroscopy.

#### 4.1.6 Conclusions

It is surprising that the microsolvation of tryptamine with a single water molecule freezes out one specific conformer of the possible 27 in tryptamine. While the barriers separating the individual conformers that can be observed in the experiment amount to several times the thermal energy  $kT$  at room temperature, the energy difference between these isotopomers is smaller than or of the order of the magnitude of  $kT$ . Thus, if one compares the stabilities of isolated conformational species, nearly all minima on the potential energy surface are accessible thermally, and the respective conformations should all be considered. On the other hand, complexation with a single water molecule already increases the energy differences between the conformers to several times the thermal energy at room temperature. We have traced back the origin of the selective stabilization of one conformer to an additional bonding in the water complex, which can only occur in the A conformer.

#### Acknowledgment

The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM 1043/9-4) is gratefully acknowledged. M.S. thanks the Nordrheinwestfälische Akademie der Wissenschaften for a grant which made this work possible. This work is part of the doctoral thesis of M.B. The authors thank the National Computer Facilities of The

Netherlands Organization of Scientific Research (NWO) for a grant on the Dutch supercomputing facility SARA. We wish to thank Wim van der Zande and Karl Kleinermanns for stimulating discussions.

**Supporting Information Available:**

Spectra of the normal isotopomer and the triply deuterated C, D, E, and F conformers of tryptamine, along with a simulation using the best parameters from the GA fits. Cartesian coordinates of the MP2/6-311G-(d,p) optimized structures of the seven tryptamine conformers described in the text. Complete ref [93]. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## 4.2 A genetic algorithm based determination of the ground and excited ( $^1L_b$ ) state structure and the orientation of the transition dipole moment of benzimidazole<sup>16</sup>

Michael Schmitt<sup>17</sup>, Daniel Krügler<sup>18</sup>, Marcel Böhm, and Christian Ratzer,  
Heinrich-Heine-Universität  
Institut für Physikalische Chemie  
Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany  
Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195  
E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Violetta Bednarska<sup>19</sup>, Ivo Kalkman, and W. Leo Meerts  
Molecular- and Biophysics Group, Institute for Molecules and Materials,  
Radboud University Nijmegen,  
P.O. Box 9010, NL-6500 GL Nijmegen, The Netherlands  
Phone: +33 24 365 3023. Fax: +33 24 356 3311  
E-mail: [Leo.Meerts@sci.kun.nl](mailto:Leo.Meerts@sci.kun.nl)

First published as an Advance Article on the web 8th November 2005  
Published in Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 8, 228-235

### 4.2.1 Abstract

The structure of benzimidazole has been determined in the electronic ground and excited states using rotationally resolved electronic spectroscopy. The rovibronic spectra of four isotopomers and subsequently the structure of benzimidazole have been automatically assigned and fitted using a genetic algorithm based fitting strategy. The lifetimes of the

---

<sup>16</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Electronic origins of the mixed isotopomers 1D2H-benzimidazole and 1H2Dbenzimidazole, together with the best fit using the parameters from Table 4-7 (Fig. S1 and S2). See DOI: [10.1039/b512686j](https://doi.org/10.1039/b512686j)

<sup>17</sup> corresponding author

<sup>18</sup> present address: Bruker Daltonik GmbH, D-28359 Bremen, Germany

<sup>19</sup> present address: Politechnica Opolska, Technical University of Opole, Faculty of Electrical Engineering and automatic control, Ul. St. Mikolajczyka, 45-271 Opole, Poland

deuterated isotopomers have been shown to depend on the position of deuteration. The angle of the transition dipole moment with the inertial *a*-axis could be determined to be -30°. Structures and transition dipole moment orientation have been calculated at various levels of theory and were compared to the experimental results.

#### 4.2.2 Introduction

The thorough knowledge of excited state properties like structures, excitation energies, lifetimes and transition dipole moments of indole and indole analogues is an important prerequisite for the interpretation of chromophore fluorescence in proteins. Many of the excited state properties of these molecules have been predicted at all levels of theory ranging from configuration interaction with single excitation over time-dependent density functional theory to complete active space self-consistent field methods with second order perturbation corrections. The high level of approximations in some of the theoretical methods sometimes leads to contradictory results between the applied methods. Therefore, it is desirable to compare them to experimental results. Rotationally resolved fluorescence spectroscopy in combination with a genetic algorithm (GA) based fitting procedure is an ideal tool for determination of all excited state properties, mentioned above.

The automated assignment of very complex rotationally resolved electronic spectra using GA based fitting procedures has been shown to be very successful if the cost function can be evaluated sufficiently fast [111][182][234]. The obtained molecular parameters can be used in the interpretation and evaluation of excited state molecular properties like the orientation of the transition dipole moment, the excited state lifetimes and the geometry in both electronic states connected by the transition. The problem of determining molecular structures from an insufficient number of inertial parameters is well known. If not enough information from singly substituted isotopomers is available to perform a complete Kraitchman analysis, a fit to a pseudo-Kraitchman structure can be used within a model geometry with reduced number of parameters to be fit [219]. Because of the nonlinear relation between internal coordinates and rotational constants, it is necessary to perform a nonlinear fit, which means that starting values for the geometry parameters are needed and an iterative procedure has to be applied. If there is an insufficient number of inertial parameters several assumptions on the geometry have to be made, regarding relations between the parameters. The more of these artificial constraints have to be imposed on the real geometry, the more unreliable the fit gets, regarding its ability to find the global

minimum. Therefore the application of GA based strategies, which do not depend on the initial conditions, is also advantageous for the nonlinear fit of the geometry.

Benzimidazole easily forms several deuterated isotopomers upon coexpansion with D<sub>2</sub>O which are spectrally well separated. Recording isotopically substituted species always allows the determination of the orientation of the transition dipole moment (TDM), while rotationally resolved electronic spectra of a single isotopic species generally yield only the absolute value of the TDM angle [234]. Knowledge of the direction of the TDM contains information about the electronic nature of the excited state, which can be compared to theoretical predictions. The use of the GA for automated fitting of the rotationally resolved spectra allows for a very accurate determination of the TDM angle, because all lines in the spectrum are considered in the calculation of the cost function.

The low resolution R2PI spectra of the four isotopomers investigated in the present study have been presented by Jacoby et al. [140]. Furthermore, they performed *ab initio* calculations on the different tautomers of benzimidazole. The first vibronically resolved spectrum of benzimidazole in a molecular beam was published by Javiste and Treshchalov [142]. Velino et al. reported the microwave spectrum of benzimidazole and the ND deuterated isotopomer [273]. They proved planarity in the electronic ground state on the basis of the rotational constants of both isotopomers. The inertial parameters in the first electronically excited state were determined from a band contour analysis of benzimidazole in the vapour phase by Cané et al. [39]. Later Berden et al. performed rotationally resolved LIF spectroscopy and proved as well the planarity of the molecule also in the first electronically excited state [17]. Serrano-Andrés and Borin presented a theoretical study of the absorption and emission spectra of benzimidazole [77][121]. They determined the transition dipole moment orientation from a CASSCF calculation to be +29° for the <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-state of benzimidazole. This value is in contradiction to an experimentally determined one from polarization measurements in a stretched polymer of -16° [175]. A similar disagreement between the experimentally determined TDM and the CASSCF calculated value has been found for 7-azaindole [234].

In the present study the structural parameters of benzimidazole in its ground and electronically excited states are determined via a genetic algorithm based fitting procedure both of the experimental spectrum as well as the geometry. Furthermore the absolute orientation of the TDM of the lowest excited state of benzimidazole will be determined and compared to the results of *ab initio* calculations.

### 4.2.3 Experimental

The experimental setup for the rotationally resolved LIF is described elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with Rhodamine 110, pumped with 6 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser. The light is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation (SHG). The molecular beam is formed by expanding benzimidazole, seeded in 600 mbar of argon, through a 70 μm hole into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle. The resulting fluorescence is collected perpendicular to the plane defined by laser and molecular beam by an imaging optics setup consisting of a concave mirror and two plano-convex lenses. The resulting Doppler width in this setup is 25 MHz (FWHM). The integrated molecular fluorescence is detected by a photo-multiplier tube whose output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency is determined with a quasi confocal Fabry-Perot interferometer with a free spectral range (FSR) of 149.9434(56) MHz. The FSR has been calibrated using the combination differences of 111 transitions of indole for which the microwave transitions are known [37][260]. The absolute frequency was determined by recording the iodine absorption spectrum and comparing the transitions to the tabulated lines [99].

### 4.2.4 Theoretical methods

#### 4.2.4.1 *Ab initio* calculations

The structure of benzimidazole in the electronic ground state has been optimized at the HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) and MP2/6-31G(d,p) levels and at the CIS/6-31G(d,p) level for the electronically excited S<sub>1</sub>-state with the Gaussian 98 program package (Revision a11) [93]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below 10<sup>-8</sup> Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1.5 \times 10^{-5} E_h \text{ a}_0^{-1}$  and  $\delta E/\delta \varphi < 1.5 \times 10^{-5} E_h \text{ deg}^{-1}$ , respectively. Additionally, a CASSCF optimization of the ground and excited state structures has been performed with an active space of ten electrons in nine orbitals. The CAS orbitals are shown in Figure 4-9, both occupied and

unoccupied ones sorted by increasing energy. The CASSCF calculations have been performed using the MOLCAS-5.4 program package [7]. Additionally, the geometry of the electronically excited state has been optimized using time-dependent density functional theory [10][11] with the B3-LYP functional [14][164] using the TZVP basis and Dunning's basis set of triple  $\zeta$  quality (ccpVTZ) [75]. These calculations were performed with the program system TURBOMOLE [2][4] and yield also the TDM direction of the electronically excited states.

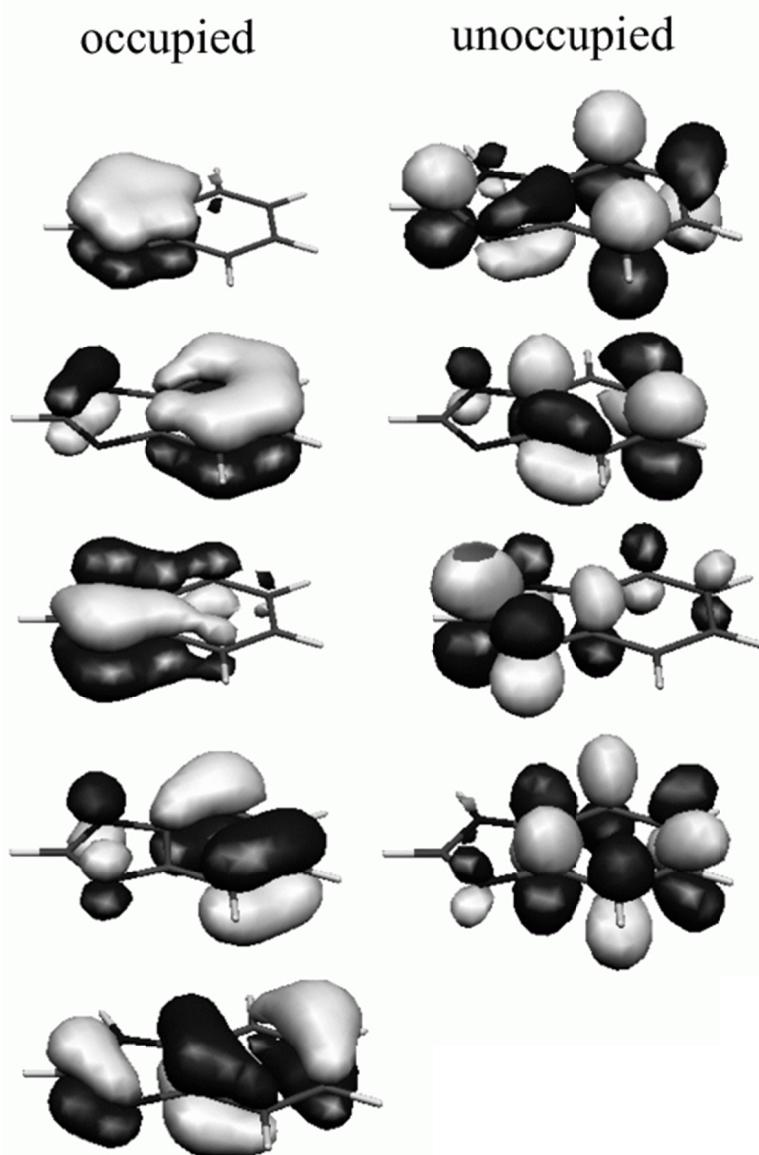


Figure 4-9. Occupied and unoccupied CASSCF orbitals sorted by increasing energy.

#### 4.2.4.2 The genetic algorithms

The genetic algorithm is basically a global optimizer, which uses concepts copied from reproduction and selection in nature. For a detailed description of the GA the reader is referred to the original literature [103][129][214]. The GA library PGAPack version 1.0, which can run on parallel processors, has been used [167]. We shortly introduce the elements of the GA, which will be used in the analysis of the spectra and the structures.

- Representation of the parameters: The molecular parameters are encoded binary, each parameter representing a gene. A vector of all genes, which contains all molecular parameters is called a chromosome. In an initial step the values for all parameters are set to random values between lower and upper limits which have to be chosen by the user.
- The solutions are evaluated by a fitness function, which is a measure for the agreement between simulation and experiment.
- One optimization cycle, including evaluation of the cost of all chromosomes, is called a generation.
- Pairs of chromosomes are selected for reproduction and their information is combined via a crossover process. Crossover combines information from the parent generations.
- The value of a small number of bits is changed randomly. This process is called mutation.

#### 4.2.4.3 Fitting of the spectra

The cost function for evaluation of the quality of a given solution has been discussed in detail in refs. [111] and [182]. It is expressed as:

$$C_{fg} = 100(1 - F_{fg}) = 100 \left( 1 - \frac{(\mathbf{f}, \mathbf{g})}{\|\mathbf{f}\| \|\mathbf{g}\|} \right), \quad 4.5$$

where  $\mathbf{f}$  and  $\mathbf{g}$  represent the experimental and calculated spectra, respectively. The inner product  $(\mathbf{f}, \mathbf{g})$  is defined with the metric  $\mathbf{W}$

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \mathbf{f}^T \mathbf{W} \mathbf{g} \quad 4.6$$

and the norm of  $\mathbf{f}$  defined as  $\|\mathbf{f}\| = \sqrt{(\mathbf{f}, \mathbf{f})}$  (a similar definition holds for  $\mathbf{g}$ ).  $\mathbf{W}$  has the matrix elements  $W_{ij} = w(|j - i|) = w(r)$ . For  $w(r)$  we used a triangle function1 with a user controlled width of the base  $\Delta w$

$$w(r) = \begin{cases} 1 - |r| / (\frac{1}{2} \Delta w) & \text{for } |r| \leq \frac{1}{2} \Delta w \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad 4.7$$

Since the GA performs a lineshape fit of the complete spectrum, much more information on the linewidth is gathered than from a lineshape fit to a few individual lines. In order to obtain the relevant parameters that determine the intensities in the spectrum, we performed a second GA fit with a reduced search range for the inertial parameters and the weight function width  $\Delta w = 0$ . This resulted in improved values for the angle  $\theta$  which is connected to the components of the transition dipole moment by:

$$\lambda_a^2 = (\mu_a / \mu)^2 = \cos^2 \theta \quad 4.8$$

$$\lambda_b^2 = (\mu_b / \mu)^2 = \sin^2 \theta \quad 4.9$$

The determination of the Lorentzian component of the linewidth can be improved using the fit of all available intensities. The Gaussian width is fixed to the experimentally determined value of 25 MHz. The temperature dependence of the intensity is described by a two temperature model [293]:

$$n(T_1, T_2, w) = e^{-\frac{E}{kT_1}} + w e^{-\frac{E}{kT_2}} \quad 4.10$$

where  $E$  is the energy of the lower state,  $k$  is the Boltzmann constant,  $w$  is a weighting factor,  $T_1$  and  $T_2$  are the two temperatures.

#### 4.2.4.4 Fitting of the structure

The program pKrFit [212] is used to determine the structure of benzimidazole in the  $S_0$  and  $S_1$  states. There are several new features of the program which are described in the following.

One of the most limiting problems in the process of the structure determination of larger molecules is the lack of independent data (rotational constants) compared to the number of model parameters. These parameters are the internal coordinates used to describe the geometry and a small number of parameters used to describe the vibrational contributions to the structure. Sometimes the number of model parameters to be determined can be reduced by using more symmetric models, where several parameters are interdependent by means of constraints (planarity, mirror planes, etc.). However, often those symmetric models don't exist or they prove to be bad approximations to the real structure. Another well-known method to increase the number of independent data is to combine data of

different sources. This method has been shown to work successfully in combined fits of the intensities of vibronic spectra (Franck–Condon fit) and the changes of rotational constants upon electronic excitation (inertial parameter fit) in order to determine geometry changes upon excitation [251]. Another advantage of this method is that it minimizes the correlations among data of given measurement series. This has been demonstrated by Lees who investigated the positive effect of mixing data of different sources (infrared and microwave data), although these had very different accuracies [165].

To increase the number of data points in our structural determination fits we extended the functional capability of pKrFit to take both the moments of inertia as well as the angles (or the corresponding direction cosines) of the TDM of the respective isotopomer with the main inertial axes into account. Both experimental data sets are independent of each other and can be extracted from the spectra fits described in section 4.2.4.3 In the following, we show how these two data sets can be used in a combined fit to determine the best parameter set of internal coordinates (i.e. distances, angles and dihedral angles) describing a given molecular structure.

Using the nomenclature introduced in ref. [212] the cost function to minimize in a pure rotational constants fit is given by the weighted sum of squared residuals [31][115]:

$$\chi^2 = \chi_{rot}^2 = \Delta y^T \mathbf{W}_{rot} \Delta y . \quad 4.11$$

In this equation  $y^T = (B_{a,1}^0, B_{b,1}^0, B_{c,1}^0, \dots, B_{a,k}^0, B_{b,k}^0, B_{c,k}^0)$  is the vector of  $n=3k$  measured and calculated rotational constants  $y_{exp}$  and  $y_{calc}$  of  $k$  isotopomers, respectively,  $\Delta y = y_{exp} - y_{calc}$  is their corresponding residual vector and  $\mathbf{W}_{rot}$  denotes an  $n$ -by- $n$  positive-definite weight matrix obtained from the covariance matrix of the  $n$  experimental rotational constants. Via the inverse relation to the moments of inertia, the rotational constants directly depend on the cartesian coordinates of the isotopomers, thus the mathematical relation between those  $n$  inertial values and the internal coordinates  $b_j$ ,  $j = 1..m$ , of a hypothetical equilibrium structure is straightforward.

There exists no direct relation between the geometric TDM parameters, i.e. either polar angles ( $\theta, \phi$ ) or squared direction cosines ( $\lambda_a^2, \lambda_b^2$ ) and the internal coordinates  $b_j$  of the molecule similar to that of the inertial parameters. However we can deduce an indirect relation by recognizing that the rotation of the inertial frame of a given reference isotopomer into any other isotopomer also implies a corresponding change of the TDM vector. In other words, we extend our former model of a molecule described by a set of internal coordinates by a molecular geometry and an additional TDM vector of unit length

of an arbitrary reference isotopomer. It should be emphasized that although this ansatz adds two further fit parameters to the model, these are usually outweighed by the increased number of additionally available experimental TDM data. Mathematically, the TDM vector  $\boldsymbol{\mu}_{ref} = (\mu_{ref,a}, \mu_{ref,b}, \mu_{ref,c})^T$  of the reference isotopomer is transformed into the TDM vector  $\boldsymbol{\mu}_{other}$  of another isotopomer via

$$\boldsymbol{\mu}_{other} = \mathbf{R}_{other}^T \mathbf{R}_{ref} \boldsymbol{\mu}_{ref} \quad 4.12$$

In this equation  $\mathbf{R}_i$  denotes the  $3 \times 3$  orthogonal rotation matrix which transforms the initial geometry of the  $i^{th}$  isotopomer into its own inertial system. Our fit program accepts either reduced polar angles or squared direction cosines as input parameters. The polar angles are reduced, because the corresponding octant cannot be determined by the experiment and thus both angles are confined to the limited range  $0 - 90^\circ$  instead of their full range. The direction cosines are similarly constrained, because only their absolute value can be determined. Using the extended model the cost function is given by

$$\chi^2 = \chi_{rot}^2 + \chi_{TM}^2 = \Delta y^T \mathbf{W}_{rot} \Delta y + \Delta z^T \mathbf{W}_{TDM} \Delta z \quad 4.13$$

where  $z^T = (\theta_1, \phi_1, \dots, \theta_r, \phi_r)$  or  $z^T = (\lambda_{a,1}^2, \lambda_{b,1}^2, \dots, \lambda_{a,r}^2, \lambda_{b,r}^2)$  in the general  $abc$  case depending on the available  $r$  transition dipole moment data. In the special case of  $ab$  hybrid spectra, the vector  $z$  simplifies to  $z^T = (\theta_1, \dots, \theta_r)$  or  $z^T = (\lambda_{a,1}^2, \dots, \lambda_{a,r}^2)$ , respectively. Similarly to the weight matrix  $\mathbf{W}_{rot}$  of the rotational constants,  $\mathbf{W}_{TDM}$  is the weight matrix obtained by the covariance matrix of the TDM data. Therefore the standard deviations of the TDM data were determined from the standard deviations of three independent runs of the GA using different (random) starting parameters. Additionally it was assumed that no correlations exist among the different polar angles or direction cosines, respectively.

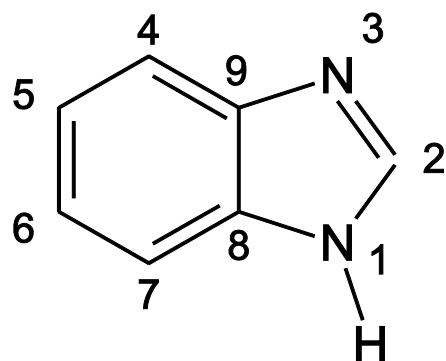
The original optimization strategy of pKrFit used a gradient-based  $\chi^2$  minimizer. While the speed of this approach is appealing, the main disadvantage is the possibility of becoming trapped in local minima different from the absolute one. We decided to extend the program's capabilities by incorporating the same PGAPack global optimizer as used in the spectra fit. The GA library was used in minimization mode and thus directly used the correspondingly defined  $\chi^2$  value as cost function.

Furthermore our global minimizer has been extended to allow intermediate local minimization steps rather than simple cost function evaluations. This technique was originally introduced by Li and Scheraga as part of a simulated annealing (SA) exploration of the potential hypersurface of proteins [169]. Also known as basin-hopping [275] by

Doye and Wales, it was successfully combined with GA and SA to determine minimum-energy structures of fullerene and atomic clusters [63][64][109][191].

#### 4.2.5 Results

The atomic numbering for the designation of the isotopomers and the geometry parameters for the structure fit used throughout this publication is shown in [Figure 4-10](#).



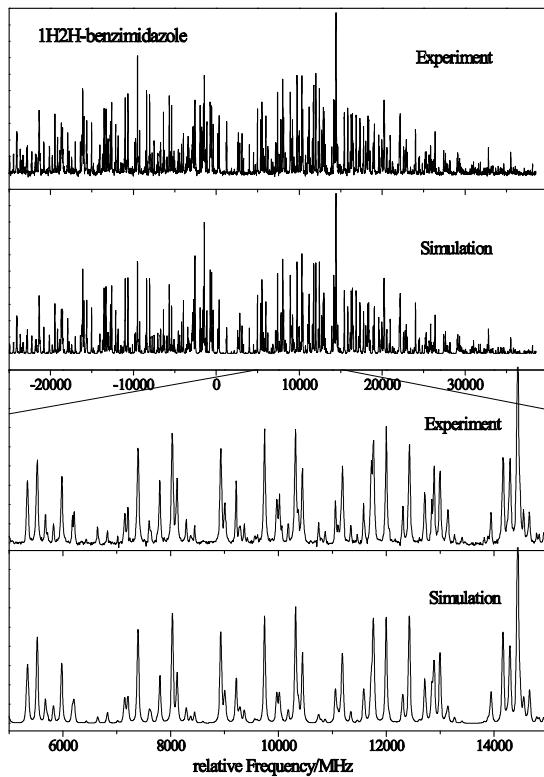
[Figure 4-10](#). Atomic numbering used for definition of the isotopomers.

[Figure 4-11](#) shows the rotationally resolved spectrum of the electronic origin  $\nu_0$  of  $1\text{H}2\text{H}$ -benzimidazole at  $36\ 21.38\ \text{cm}^{-1}$  along with the simulation using the best parameters given in [Table 4-7](#), that are obtained by a GA fit as described in section [4.2.4.3](#). It is an *ab* hybrid type spectrum with an angle  $\theta$  between the inertial *a*-axis and the transition dipole moment of  $31.9(5)^\circ$  ( $72.1\%$  *a*,  $27.9\%$  *b*-type). The excited state lifetime of this isotopomer is determined to be  $5.2(2)\ \text{ns}$  from a  $30.8(10)\ \text{MHz}$  Lorentzian contribution to the Voigt profile.

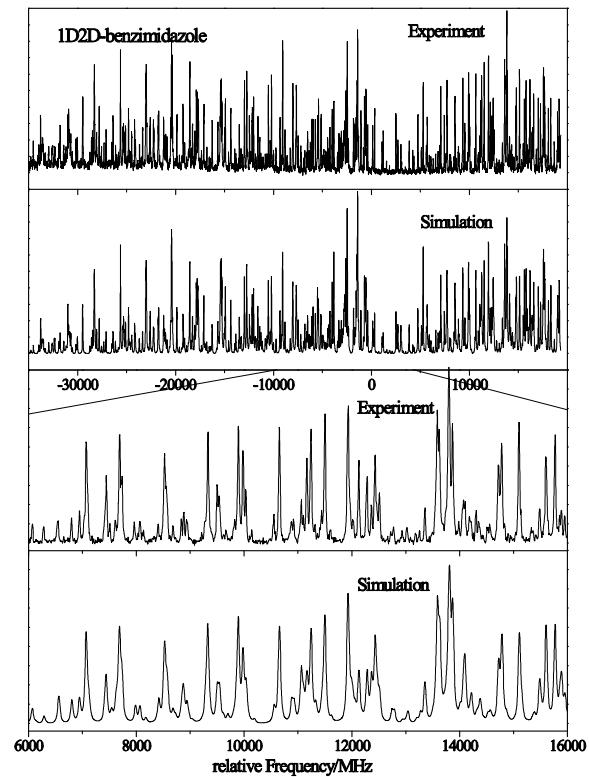
[Figure 4-9](#) shows the rovibronic spectrum of the electronic origin of  $1\text{D}2\text{D}$ -benzimidazole. The electronic origins of the mixed isotopomers  $1\text{D}2\text{H}$ -benzimidazole and  $1\text{H}2\text{D}$ -benzimidazole are shown in the supplementary material.<sup>20</sup> The results of the GA fits of all four spectra are summarized in [Table 4-7](#). All bands are *ab* hybrids with similar angles  $\theta$  between TDM and the inertial *a*-axis as the undeuterated isotopomer. Nevertheless, the small differences of the TDM angles of the different isotopomers are

<sup>20</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Electronic origins of the mixed isotopomers  $1\text{D}2\text{H}$ -benzimidazole and  $1\text{H}2\text{D}$ -benzimidazole, together with the best fit using the parameters from [Table 4-7](#) (Fig. S1 and S2). See DOI: [10.1039/b512686j](https://doi.org/10.1039/b512686j)

crucial in the determination of the absolute transition dipole moment orientation, as has been shown in ref. [234].



**Figure 4-11.** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin  $\nu_0$  of 1H2H-benzimidazole at  $36\ 021.38\ \text{cm}^{-1}$  along with the simulation using the best parameters given in Table 4-7.



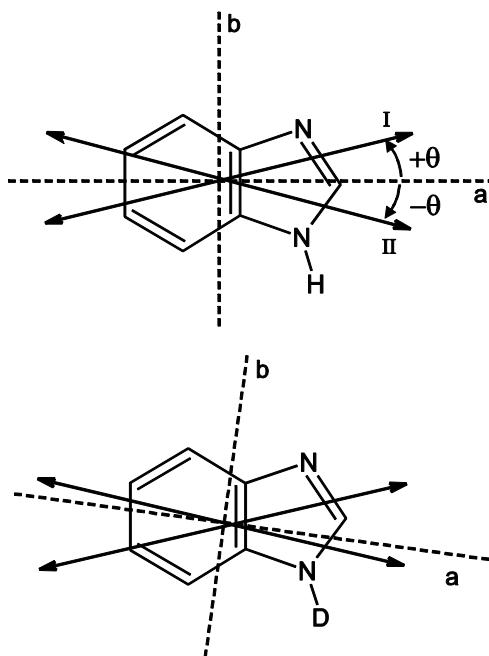
**Figure 4-12.** Rotationally resolved electronic spectrum of the origin  $\nu_0$  of 1D2D-benzimidazole at  $36\ 052.64\ \text{cm}^{-1}$  along with the simulation using the best parameters given in Table 4-7.

## 4.2.6 Discussion

### 4.2.6.1 Orientation of the transition dipole moment and excited state lifetimes

Off-axis isotopic substitution results in a rotation of the respective inertial axis, but the orientation of the TDM remains the same. This procedure has successfully been applied to the determination of the absolute direction of the transition dipole moment in 7-azaindole [234].

If the sign of the angle of the TDM with the inertial *a*-axis is positive (orientation I in Figure 4-13), the angle should increase for 1D2H-benzimidazole, if the sign is negative (orientation II in Figure 4-13), the angle will decrease



**Figure 4-13.** Angle  $\theta$  between TDM and inertial  $a$ -axis for 1H2H-benzimidazole and 1D2H-benzimidazole. The rotation of the inertial axis system upon deuteration is not drawn to scale for reasons of clarity.

If the sign of the angle of the TDM with the inertial  $a$ -axis is positive (orientation I in [Figure 4-13](#)), the angle should increase for 1D2H-benzimidazole, if the sign is negative (orientation II in [Figure 4-13](#)), the angle will decrease.

	1H2H-B <sup>a</sup>	1D2H-B <sup>a</sup>	1H2D-B	1D2D-B
$A''/\text{MHz}$	3929.720(7)	3811.29(19)	3930.61(69)	3810.69(57)
$B''/\text{MHz}$	1679.259(3)	1658.846(2)	1618.58(29)	1599.70(25)
$C''/\text{MHz}$	1176.747(1)	1156.052(3)	1146.71(28)	1126.94(24)
$\Delta\nu_0/\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>	0.00	7.08(1)	24.18(1)	31.26(1)
$\theta/\text{°}$	-31.9(5)	-30.4(5)	-31.3(5)	-30.2(5)
$\Delta_{\text{Lorentz}}/\text{MHz}$	30.8(10)	22.8(10)	30.8(10)	26.5(10)
$t_{1/2}/\text{ns}$	5.2(2)	7.0(3)	5.2(2)	6.0(3)
$\Delta A/\text{MHz}$	-155.72(22)	-149.98(11)	-156.27(14)	-150.26(13)
$\Delta B/\text{MHz}$	-15.28(15)	-13.77(13)	-14.67(14)	-13.53(14)
$\Delta C/\text{MHz}$	-21.40(11)	-20.47(11)	-20.65(13)	-19.85(13)

<sup>a</sup> Fixed to the microwave values from ref. [273]. <sup>b</sup> Relative to the electronic origin of 1H2H-benzimidazole at 36 021.38(1) cm<sup>-1</sup>.

**Table 4-7.** Molecular parameters of the electronic origin band of benzimidazole (B) isotopomers as obtained from the genetic algorithm fit. The numbering of the substitution position refers to [Figure 4-10](#).

	Exp. <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	CIS <sup>c</sup>	CIS <sup>d</sup>	CAS <sup>c</sup>	CAS <sup>d</sup>	TDDFT <sup>c</sup>	TDDFT <sup>d</sup>
S <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> L <sub>b</sub> )	-32	-16	-15	-14	+36	+36	+39	+14
S <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> L <sub>a</sub> )	—	-80	-71	-79	-52	-53	— <sup>e</sup>	-34

<sup>a</sup> This work. <sup>b</sup> From polarized absorption in a stretched polymer.<sup>12</sup> <sup>c</sup> In the optimized geometry of the excited state. <sup>d</sup> In the optimized geometry of the ground state. <sup>e</sup> Due to state flipping the optimization did not converge for the S<sub>2</sub> state.

**Table 4-8.** Experimental and calculated TDM orientations of the two lowest excited states of benzimidazole. CASSCF calculations have been performed with the (10,9) space described in the text using the 6-31G(d,p) basis set. The TDDFT calculations have been performed using the B3-LYP functional and the TZVP basis set

As both 1D2H-benzimidazole and 1D2D-benzimidazole have a smaller angle  $\theta$  than the respective 1H2H-benzimidazole and 1H2D-benzimidazole the sign of the angle  $\theta$  is negative. **Table 4-8** compares the angles of the TDM vector for the two lowest electronic states, <sup>1</sup>L<sub>b</sub> and <sup>1</sup>L<sub>a</sub>, from various experiments with the results of electronic structure calculations at different levels of theory. The CIS/6-31(d,p) calculations give an angle  $\theta$  of -15° in fair agreement with the experimental result of -32°. The determination of the TDM angle from the CASSCF(10,9) calculations yields a value of +36° for the lowest state in contrast to the experimental findings. A similar result was found for 7-azaindole, where the experimentally determined orientation of the TDM has the opposite sign as obtained from CASSCF calculations. Further calculations on the transition dipole moment were performed with time-dependent B3-LYP calculations, using the TZVP basis set. Calculating the TDM in the geometry of the TDB3-LYP optimized S<sub>1</sub> geometry, a positive angle of +36°, close to the results of the CASSCF calculations resulted. Keeping the geometry fixed at the B3-LYP geometry obtained for the S<sub>0</sub> state, the TDM angle changes to 14°. While for time-dependent density functional theory a large difference between the TDM calculated in the ground state geometry and the one calculated in the excited state geometry is found, both CAS and CIS calculations show nearly no differences with respect to the reference geometry (S<sub>0</sub> or S<sub>1</sub>). The large difference found at TDDFT level between the TDM calculated in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> geometry, respectively, can of course not be attributed merely to a rotation of the inertial axis system upon electronic excitation. The geometry changes are too small, which is immediately obvious from the Franck–Condon pattern of the vibronic spectrum, which shows the vibrationless origin as the by far most intense band.

The lifetime of the four isotopomers has been determined from the Lorentzian contribution to the Voigt profile. The lineshape fit using the GA, results in very accurate values for the

Lorentzian contribution, because in contrast to a conventional lineshape fit, all transitions which contribute to the band are taken into account, even if they are overlapping partially. Although the differences of the lifetimes, determined from the Lorentz width are small, they are well outside the uncertainties. The two isotopomers that are deuterated at the N-H group (1D2H-benzimidazole and 1D2D-benzimidazole) have generally longer lifetimes (6.0 and 7.0 ns) than the ones undeuterated in this position (5.2 ns). A similar situation was found for phenol where deuteration at the hydroxy group leads to a substantial increase of the lifetime [171][212][261]. As Sobolewski and Domcke pointed out for the similar indole system, an increasing lifetime upon deuteration at the NH group indicates a control of the lifetime by a tunnelling process along the NH coordinate [248]. This tunnelling takes place between the the excited  $\pi-\pi^*$  and the  $\pi-\sigma^*$  surfaces. The  $\pi-\sigma^*$  surface has a conical intersection with the ground state surface which allows a very fast evolution of the excited state population to the ground state.

#### 4.2.6.2 Determination of the structure

##### 4.2.6.2.1 Comparison to the *ab initio* calculations.

The experimentally determined rotational constants of benzimidazole are compared to *ab initio* calculated rotational constants in Table 4-9. The MP2/6-31G(d,p) rotational constants agree within 1% with the experimental ones. Although the HF (for the ground

	Exp.	MP2	HF	CIS	CIS-HF	CAS(10/9)	B3-LYP/ TDB3-LYP
A"	3929.7	3918	4016	—	—	3971 <sup>a</sup>	3953
B"	1679.3	1681	1700	—	—	1684 <sup>a</sup>	1682
C"	1176.7	1176	1194	—	—	1183 <sup>a</sup>	1180
A'	3774.0	—	—	3876	—	3807 <sup>b</sup>	3773 <sup>b</sup>
B'	1664.0	—	—	1690	—	1657 <sup>b</sup>	1672 <sup>b</sup>
C'	1155.3	—	—	1177	—	1154 <sup>b</sup>	1160 <sup>b</sup>
$\Delta A$	-155.7	—	—	—	-140	-164	-180
$\Delta B$	-15.3	—	—	—	-10	-27	-10
$\Delta C$	-21.4	—	—	—	-17	-29	-20

<sup>a</sup> Geometry optimized to the S<sub>0</sub> state. <sup>b</sup> Geometry optimized to the S<sub>1</sub> state.

Table 4-9. Experimental and *ab initio* inertial constants of benzimidazole. All calculations have been performed using the 6-31G(d,p) basis set. All values are given in MHz. The DFT and TDDFT calculations have been performed using the B3-LYP functional and the TZVP basis set

state) and CIS calculations (for the excited state) with the same basis set show quite substantial deviations for the absolute values, the difference between both sets gives a very good approximation of the change of the rotational constants upon electronic excitation (cf. [Table 4-9](#)). The CASSCF(10/9) optimized structure shows both acceptable absolute values, slightly worse than at MP2 level for the ground state and also very accurate changes upon electronic excitation. Even better absolute rotational constants are obtained from density functional theory for the electronic ground state and time-dependent density functional theory for the electronically excited state. Both DFT and TDDFT have been performed using the B3-LYP functional with the TZVP basis set.

#### 4.2.6.2.2 Fit of the structure

The  $r_0$ -structure of benzimidazole has been determined using the program pKrFit whose new features are described in section [4.2.4.4](#). The bond lengths obtained from the fit to the rotational constants and to the changes of the TDM angle  $\theta$  of four isotopomers are given in [Table 4-10](#). The TDM of the undeuterated benzimidazole has been taken as reference and the change of the orientation of all four isotopomers was used in the fit as an additional parameter (note that the method is generally invariant under the choice of the actual reference regardless of the quality of the initial TDM parameter value). Within the Born–

	$S_0$	$S_1$	$\Delta$
$d(N_1C_8)$	137.0(7)	133.8(18)	-3.2
$d(C_8C_9)$	140.7(0)	137.3(10)	-3.4
$d(C_9N_3)$	137.6(6)	132.5(17)	-5.1
$d(N_3C_2)$	129.6(10)	129.8(12)	+0.2
$d(C_2N_1)$	144.4 <sup>a</sup>	143.3 <sup>a</sup>	-1.1
$d(C_9C_4)$	141.3(11)	144.5(20)	+3.2
$d(C_4C_5)$	142.3(3)	139.9(8)	-2.3
$d(C_5C_6)$	144.6(1)	148.0(5)	+3.4
$d(C_6C_7)$	140.7(11)	146.0(22)	+5.3
$d(C_7C_8)$	139.0 <sup>a</sup>	146.8 <sup>a</sup>	+7.8

<sup>a</sup> This parameter is not needed in the Z-matrix definition of the structure, since as last bond in a cyclic system, it is defined by the preceding bond lengths. It is therefore not included in the fit, but calculated from the resulting structure and given here only for completeness.

[Table 4-10](#). Comparison of experimentally determined geometry parameters of benzimidazole in the  $S_0$  and  $S_1$ -state. All distances are given in pm.

Oppenheimer approximation being valid for this molecule, the different TDM orientations are only due to the geometry change induced rotations of the inertial axis system. The application of genetic algorithms for the variation of the geometry parameters minimized the risk to be trapped in a local minimum, which we found could easily happen if gradient based downhill optimizers were used. Furthermore, the possibility of defining physically meaningful parameter limits excludes the output of molecular structures which bear no relationship to reality.

Comparison with the results of the B3-LYP/TDB3-LYP optimized geometries shows good agreement with the trends of the experimentally determined geometry changes. While a general expansion in the benzene ring is found upon excitation, the situation in the imidazole ring is different. We deduce a general decrease of bond lengths from the experiment. The difference of the B3-LYP bond lengths (for the ground state) and the time-dependent B3-LYP (for the excited state) in the imidazole ring shows alternating bond length changes.

Since the deuteration takes place only in the imidazole moiety of the molecule, the geometry changes in the benzene moiety are quite inaccurate and correlated and depend considerably on the chosen model. Therefore, the values of [Table 4-7](#) present only a possible set of geometry changes. More isotopic substitutions are necessary for a more complete description of the geometry changes upon electronic excitation.

#### 4.2.7 Conclusions

The geometry of benzimidazole has been determined experimentally in the  $S_0$  and in the first electronically excited  $S_1$  state. The structure in both states was fit to the rotational constants of four different isotopomers and the change of the TDM orientation between the isotopomers due to inertial axis rotation. As optimizer both a gradient based Levenberg–Marquardt variant and a genetic algorithm have been used. The former allows very fast optimizations (in less than a second, on a fast desktop personal computer) while the latter has the advantage of being implicitly independent of the starting geometry. Convergence with the GA can be reached within 200 generations in about 2 min. The geometry changes upon electronic excitation can be divided into two major contributions: a general increase of the bond lengths in the benzene ring moiety and an overall decrease of bond lengths in the imidazole moiety. The main contributions to the  $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$  transition in the one-electron approximation of the CIS calculations are HOMO  $\leftarrow$  LUMO (0.6),

HOMO - 1 → LUMO + 1 (0.3) and HOMO-1 → LUMO (0.1), cf. [Figure 4-9](#). The main ( $\pi$ ) bonding contributions of HOMO and HOMO - 1 are localized in the benzene ring, while the imidazole ring has non-bonding or anti-bonding characteristics. The LUMO and LUMO + 1 are comprised of mainly anti-bonding interactions in the benzene ring and non-bonding and anti-bonding interactions in the imidazole ring. This fact might give a illustrative explanation of the origin for the observed geometry changes. Of course one has to keep in mind that other references than single excitations also contribute considerably to the excitation.

While the geometric structure of the electronically excited state can be calculated with sufficient accuracy even at timedependent density functional theory level, the determination of the transition dipole moment orientation poses serious problems to theory. First of all, although the rotational constants of the excited state from the CIS, TDDFT and CASSCF calculations match closely the experimental values, even the quadrant of the TDM vector differs between the various calculations. Only the CIS calculated TDM orientation points to the negative quadrant (cf. [Figure 4-13](#)) as has been found experimentally. CASSCF calculations with the complete active  $\pi$  space result in a positive value. Obviously for an exact calculation of the TDM orientation the excitations in the  $\sigma$  space give important contributions. Although the CIS calculations include only single excitations, the inclusion of  $\sigma$  excitations gives a better description of the TDM than a complete CI in a limited space (neglecting  $\sigma$  configurations) like in CASSCF. Nevertheless, the good agreement between experiment and CIS calculations has to be viewed as merely fortuitous, regarding the level of theory. Time-dependent DFT also considers only single excitations. Although the geometry change upon electronic excitation is small, the transition dipole moment orientation depends strongly on the reference geometry ( $S_0$  or  $S_1$ ). To compare with the vertical excitation scheme of our experiment we have to consider the value calculated in the optimized ground state geometry. This value is still positive, but much smaller than the respective CASSCF value. Future calculations, which include multiple excitations in a larger space (multi reference CI) together with timedependent DFT should result in more accurate predictions for the transition dipole moment orientation.

### Acknowledgements

Financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM 1043/9-4) is gratefully

acknowledged. This work is part of the PhD Thesis of Marcel Böhm. We thank Robert Brause for help with the *ab initio* calculations. The authors would like to thank the National Computer Facilities of the Netherlands Organisation of Scientific Research (NWO) for a grant on the Dutch supercomputing facility SARA.

### **4.3 Probing the Acidity of p-Substituted Phenols in the Excited State: Electronic Spectroscopy of the p-Cyanophenol-Water Cluster**

Dr. Christoph Jacoby<sup>21</sup>, Marcel Böhm, Chau Vu,

Dr. Christian Ratzer, and Dr. Michael Schmitt<sup>22</sup>

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Published in ChemPhysChem, January 13, 2006, 7, 448-454

#### **4.3.1 Abstract**

The hydrogen bond structure of the p-cyanophenol–water cluster has been determined in the ground and first excited electronic state by rotationally resolved UV spectroscopy. The water molecule is trans-linearly bound to the hydroxy group of the p-cyanophenol moiety, with hydrogen bond distances considerably shorter in both electronic states than in the similar phenol–water cluster. The structure of the cluster has been elucidated by *ab initio* calculations at various levels of theory and compared to the experimental findings. The barriers to internal rotation of the water moiety were determined experimentally to be 275 and 183 cm<sup>-1</sup> for the ground and excited state, respectively. Hydrogen bond distances and the energy barrier to water torsion correlate with the *pK<sub>a</sub>* values of different substituted phenols for both electronic states.

#### **4.3.2 Introduction**

Hydrogen-bonded clusters of phenol and substituted phenols have found considerable interest as model systems for solvation processes, electronic ground and excited state acidities, and dynamical processes connecting the primary excited state with the electronic

---

<sup>21</sup>present address: Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Herz- und Kreislaufphysiologie, 40225 Düsseldorf, Germany

<sup>22</sup>corresponding author

ground state. While the phenol-water system has been studied in great detail experimentally and theoretically for both the electronic ground and excited state, little is known about the different substituted phenol-water clusters. Substitution in the para position with respect to the hydroxy group allows the study of electronic effects on hydrogen bonding with minimized sterical perturbations. A very interesting system is the p-cyanophenol–water cluster, because the cyano group exerts a strong mesomeric effect, which drastically alters properties, like acidities, lifetimes, and excited state structures of both the monomer and the water cluster. Both functional groups in p-cyanophenol (p-CP), the hydroxy group as well as the cyano group, may bind a water molecule in the binary p-CP–water cluster. The geometry of the p-CP monomer can be derived from the structures of phenol and benzonitrile. Its water cluster might therefore be trans-linearly hydrogen bound via the hydroxy group as in the case of phenol-water [16][184][237], or doubly hydrogen bound via the cyano group and the ortho hydrogen atom of the aromatic ring [122][183].

The complete substitution structure of the phenol in the electronic ground state was determined by Larsen and coworkers [163][196] with microwave spectroscopy. The electronically excited state was examined by Martinez et al. [177] and Berden et al. [16] with laser-induced fluorescence spectroscopy (LIF) and by Helm et al. [121] with resonant two photon ionization (R2PI) spectroscopy. From rotationally resolved spectroscopic studies of isotopomers Ratzer et al. [212] have proposed a partial substitution structure for the electronic excited state of phenol.

The ground state of benzonitrile has also been studied by microwave spectroscopy [62]. The electronic excited state was investigated using high-resolution laser spectroscopy by Helm et al. [123]. From the long fluorescence lifetime of benzonitrile they excluded that the charge transfer (CT) state, in which the CN group is nonlinear, is located below the locally excited  $S_1$  state. Borst et al. [28] determined the dipole moment of benzonitrile in both electronic states by Stark effect studies of the electronic spectra and found the additivity rule of incremental dipole moments to be valid for the planar  $S_1$  state.

Roth et al. determined the vibrational frequencies of p-CP in the electronic ground state through laser induced dispersed fluorescence spectra and compared them to *ab initio* normal mode vibrational frequencies[217]. A rotationally resolved spectrum of the  $S_1 \leftarrow S_0$  vibronic origin transition of p-CP was reported by Küpper et al. [158]. From the changes of the rotational constants upon electronic excitation they postulated a quinoidal

distortion of the aromatic ring.

The  $pK_a$  value of p-CP was determined to be 7.74 in the  $S_0$  state and 3.33 in the  $S_1$  state [236], thus p-CP is a stronger acid than phenol in both electronic states. Furthermore, the increase in acidity upon electronic excitation of p-CP is larger than that of phenol.

The binary p-CP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> cluster was studied by using fluorescence excitation, resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI), hole-burning, and fluorescence detected IR spectroscopy by Biswas et al. [23]. They performed *ab initio* calculations on different isomers of the clusters and found the stabilization energy of the ring-like cyano bound structure to be about 18 kJmol<sup>-1</sup> smaller than that of the trans-linearly hydroxy bound structure. It was proved by hole-burning spectroscopy , that only one isomer is contributing to the electronic spectrum up to 800 cm<sup>-1</sup> above the electronic origin. Leutwyler et al. [166] reported the structures of the p-CP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> cluster and postulated a cyclic structure with both water moieties bound to the hydroxy group.

Herein, we investigate the influence of the altered acidity in both electronic states on the molecular properties of the p-CP binary water cluster.

## Experimental Section

The experimental setup for the rotationally resolved LIF is described in detail elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with Rhodamine 110, pumped with 6 W from an Ar<sup>+</sup>-ion laser (514 nm). The light was coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation (SHG). p-CP was purchased from Fluka (>97%). The molecular beam was formed by coexpanding p-CP (at 190°C and 5 mbar H<sub>2</sub>O seeded in 600 mbar of argon) through a 100 μm nozzle into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 mm and 3 mm) in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle. The resulting fluorescence is collected perpendicular to the plane defined by the laser and the molecular beam by an imaging optics setup consisting of a concave mirror and two plano-convex lenses. The resulting Doppler width in this setup is 25 MHz (FWHM). The integrated molecular fluorescence is detected by a photomultiplier tube, whose output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing.

The *ab initio* calculations have been performed using Gaussian 98 [93]. The SCF

(self-consistent-field) convergence criterion used for our calculations was an energy change below  $10^{-8}$  Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr and  $\delta E/\delta \phi < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/degrees. A normal mode analysis was performed utilizing the analytical second derivatives of the potential energy surface. The basis set superposition error (BSSE), of the binding energy of the cluster, was corrected for using the counterpoise method from Boys and Bernardi [30]. The electronically excited state has been optimized with complete active space, (CAS), SCF using an active space of 12 electrons in 11 orbitals. Additionally, the geometry of the electronically excited state has been optimized using time-dependent density functional theory (TDDFT)[10][11] employing the B3-LYP functional [14][164]. These calculations were performed with the program system TURBOMOLE [3][4].

### 4.3.3 Results and Discussion

Figure 4-14 presents the rotationally resolved electronic spectrum of the origin of the binary p-CP–water cluster at  $35304.46\text{ cm}^{-1}$ . This origin band is red shifted by  $243\text{ cm}^{-1}$  relative to the origin of the p-CP monomer. The spectrum of the electronic origin is split into two subbands due to the internal rotation of the water moiety. The molecular symmetry group, which takes this motion into account, is  $G_4$ , isomorphic with the point group  $C_{2v}$ . The lowest torsional state (with  $\sigma=0$ ) is of A symmetry, the following energetical state (with  $\sigma=1$ ) is of B symmetry. Both subbands can be fitted using rigid asymmetric rotor selection rules with two sets of rotational constants and with the difference of the vibronic origins as an additional parameter. The theory of coupling of the two-fold internal rotation of the water moiety to the overall rotation of the cluster has been elaborated in detail in refs. [16] and [141] and will not be repeated here. The upper trace of Figure 4-14 shows the experimental spectrum, the following trace the complete simulation using the parameters from Table 4-11. The next two traces give the individual simulations for the two torsional subbands caused by the internal rotation of the water moiety. A zoomed in portion of the spectrum is shown in Figure 4-15.

The spectrum was automatically assigned using the genetic algorithm (GA) based fitting procedure described in refs. [111] and [182]. Since the GA performs a fit of the shape of the complete spectrum, more accurate results on the lineshape parameters are obtained than from a lineshape fitted to a few selected individual lines. The following parameters were used in the GA fit:

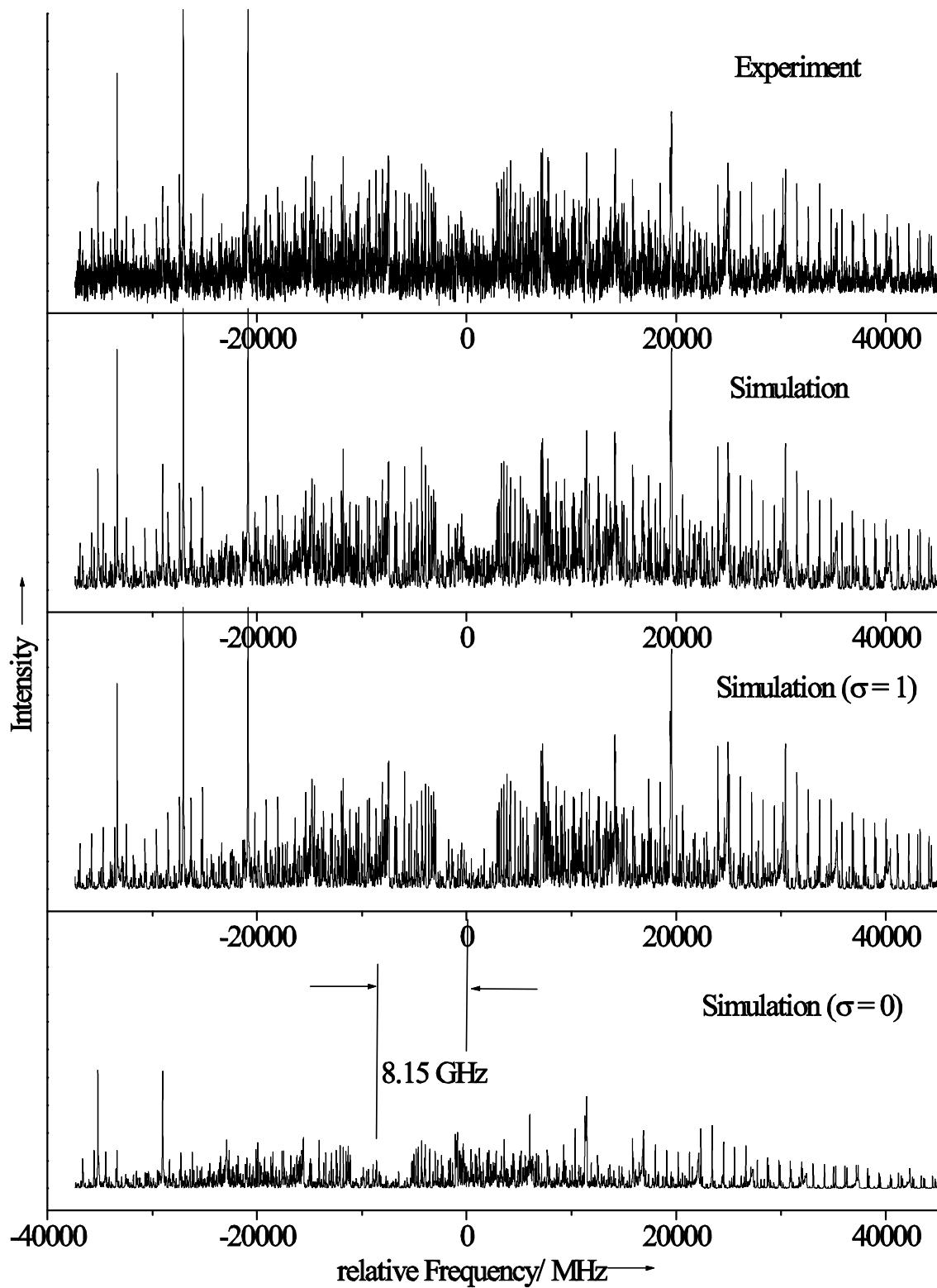
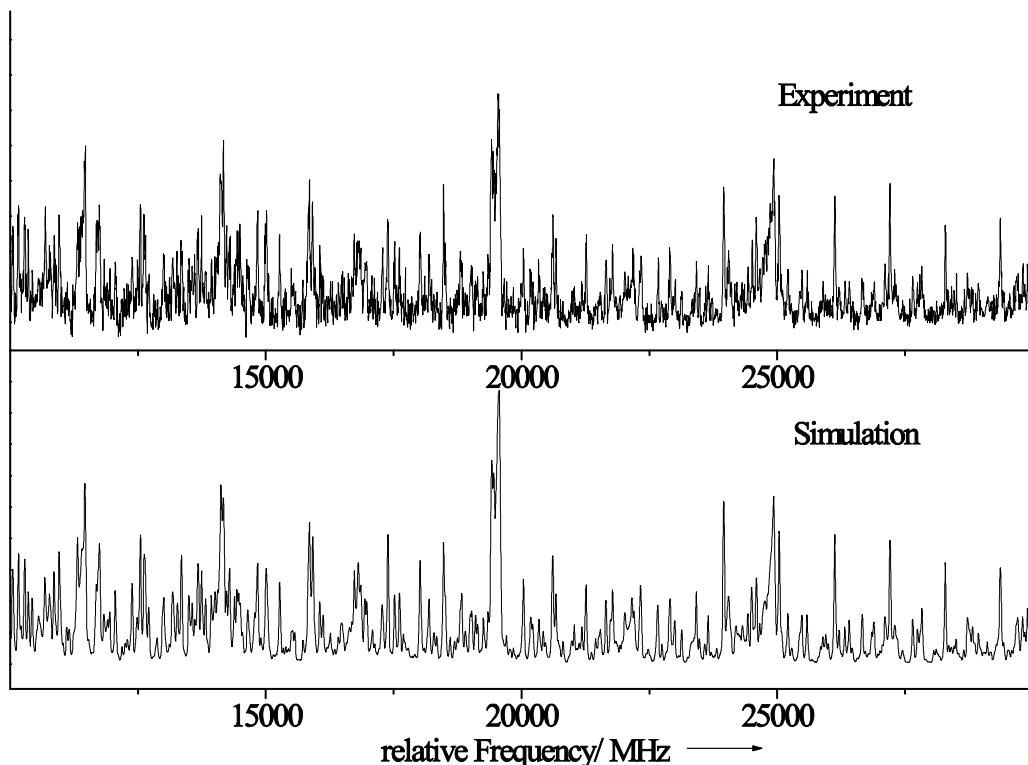


Figure 4-14. Rotationally resolved electronic spectrum of the origin of the p-cyanophenol-water cluster. From top to bottom: experimental spectrum, simulated spectrum using the parameters from Table 4-11, separate simulations of the torsional subbands.

p-CP(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	$\sigma = 0$	$\sigma = 1$
$A''$ [MHz]	3462.16(50)	3459.95(6)
$B''$ [MHz]	587.87(8)	588.00(4)
$C''$ [MHz]	503.62(6)	503.75(2)
$\Delta A$ [MHz]	-48.69(24)	-50.39(5)
$\Delta B$ [MHz]	-0.11(1)	-0.13(1)
$\Delta C$ [MHz]	-1.08(1)	-1.06(1)
$\theta$ [°]	69.5(13)	74.48(45)
$\Delta\nu(\text{Lorentz})$ [MHz]		15.7(10)
$\tau$ [ns]		10.1(5)
$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	35304.46(2)	35304.70(2)
$\nu_0(A) - \nu_0(B)$ [MHz]		-8149.42(106)

**Table 4-11.** Molecular parameters of p-cyanophenol–water from the GA fit. The doubly primed parameters refer to the electronic ground state.  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ , and  $\Delta C$  are defined as  $A' - A''$ , etc. with the singly primed rotational constants describing the electronically excited state. The numbers in parentheses give the standard deviations of the parameters to the number of quoted digits.



**Figure 4-15.** Magnified 20 GHz portion in the R-branch of the origin of p-cyanophenol–water. Upper trace: experimental spectrum, lower trace: simulated spectrum.

- (i) the rotational constants  $A$ ,  $B$ , and  $C$  of both torsional components for the electronic ground and excited state
- (ii) the center frequency  $\nu_0$  of the first torsional band
- (iii) the difference of the center frequencies of the torsional subbands
- (iv) the angle  $\theta$  of the transition dipole moment with the inertial  $a$ -axis
- (v) the Lorentzian contribution  $\Delta\nu(\text{Lorentz})$  to the Voigt profile with a fixed Doppler width of 25 MHz. Even for Lorentz contributions well below the Doppler width quite accurate values are obtained because all the lines in the experimental spectrum are included in the lineshape fit.
- (vi) two temperatures and a weight factor given by Equation 4.14:

$$n(T_1, T_2, w) = e^{-E/kT_1} + we^{-E/kT_2} \quad 4.14$$

where  $E$  is the energy of the lower state,  $k$  is the Boltzmann constant,  $w$  is a weighting factor, and  $T_1$  and  $T_2$  are the temperatures [293]. The resulting temperatures and weights obtained from the individual spectra are not presented in Table 4-11 as they are strongly correlated and are merely used to facilitate the intensity fit for low and high  $J$  states simultaneously.

The resulting molecular parameters are given in Table 4-11. The spectrum is an *ab*-hybrid band with 93% *b*-type and 7% *a*-type character and is split into two subbands by the internal rotation of the water moiety, with the low frequency component having 1/3 of the intensity of the high-frequency component. The splitting between the origins of the two subbands amounts to 8149 MHz ( $0.27\text{ cm}^{-1}$ ). The total spectrum contains about 7500 rovibronic lines with a Lorentzian linewidth of 15.7(10) MHz, leading to an excited state lifetime of 10.1(5) ns. (The numbers in parentheses give the standard deviations of the parameters to the number of quoted digits.) This lifetime is within the same accuracy as that of the p-CP monomer (10.6 ns).

#### 4.3.3.1 Determination of the intermolecular structure

The program pKrFit [212] was used to determine the intermolecular structure of p-CP–water in the  $S_0$  and  $S_1$  states from the rotational constants given in Table 4-11. Due to the very limited number of inertial parameters, we performed a fit limited to the partial  $r_0$  structure, which neglects all vibrational contributions.

The change of the p-CP monomer geometry upon electronic excitation has been taken from ref. [158]. The mean aromatic C-C bond length in the ground state was determined to be

139.4 pm, increasing to 143.9 upon excitation. Keeping the geometries from ref. [158] fixed together with a fixed water geometry ( $R_{OH} = 0.957 \text{ \AA}$ , H-O-H=104.52° from ref. [15]) we fitted the O<sub>7</sub>O<sub>15</sub> distance, the O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>15</sub> angle, and the H<sub>8</sub>O<sub>15</sub>H<sub>17</sub> angle (cf. Figure 4-16 for the atomic numbering).

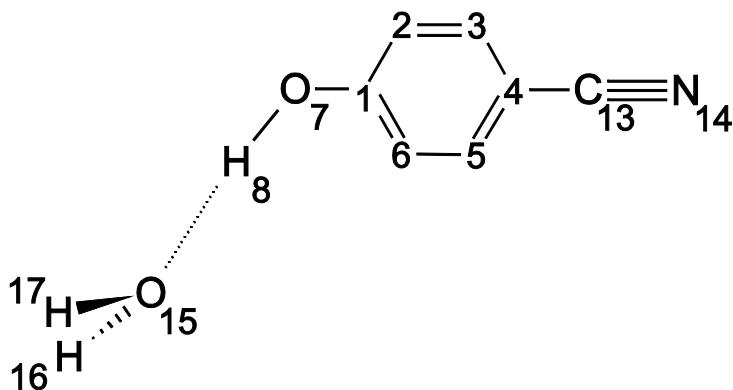


Figure 4-16. Atomic numbering used in the geometry fit of p-CP-water

The other three intermolecular parameters are kept fixed to the values of a planar trans-linear cluster: dihedral(C<sub>1</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>15</sub>)=180° and dihedral(O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>15</sub>H<sub>16</sub>)=-dihedral(O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>15</sub>H<sub>17</sub>)=60°. The last two parameters are restricted under the assumption that one of the water lone pairs points towards the hydroxy group. They have opposing signs due to symmetry restrictions. Using this model, we obtained a hydrogen bond length of 282.8(1) pm in the S<sub>0</sub> state and of 269.0(1) pm in the S<sub>1</sub> state. Both values are considerably shorter than the corresponding distances in the phenolwater (293 and

	Exp. (S <sub>0</sub> )	Exp. (S <sub>1</sub> )	MP2 (S <sub>0</sub> )	HF (S <sub>0</sub> )	CIS (S <sub>1</sub> )	DFT (S <sub>0</sub> )	TDDFT (S <sub>1</sub> )
$R(\text{O}_7\text{O}_{15})$	282.8	269.0	280.49	287.19	284.90	276.79	270.26
$A(\text{O}_7\text{H}_8\text{O}_{15})$	177.2	178.9	178.734	177.883	178.870	179.628	176.265
$A(\text{H}_8\text{O}_{15}\text{H}_{17})$	115.0	111.4	113.362	118.841	120.033	113.976	113.204
$D(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8\text{O}_{15})$	180 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	179.622	179.992	179.858	178.770	179.887
$D(\text{O}_7\text{H}_8\text{O}_{15}\text{H}_{16})$	-60 <sup>a</sup>	-60 <sup>a</sup>	-59.474	-66.533	-68.106	-61.013	-59.044
$D(\text{O}_7\text{H}_8\text{O}_{15}\text{H}_{17})$	60 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>	60.230	66.551	68.374	58.681	58.879

<sup>a</sup> Kept fixed at this value.

Table 4-12. Intermolecular geometry parameters of the p-CP–water cluster. The distance ( $R$ ) is given in pm, angles ( $A$ ) and dihedral angles ( $D$ ) in degrees.

289 pm, respectively). The  $O_7H_8O_{15}$  angle was determined to be  $177.2(3)^\circ$  in the  $S_0$  state and  $179.0(4)^\circ$  in the  $S_1$  state, and the  $H_8O_{15}H_{17}$  angle was determined to be  $115(2)^\circ(S_0)$  and  $111(4)^\circ(S_1)$ . The geometry parameters are summarized in [Table 4-12](#) and compared to the results of *ab initio* calculations. The change of the hydrogen bond length upon electronic excitation is larger than in the structurally similar phenol-water cluster. These changes reflect both the higher ground state acidity of p-CP ( $pK_a = 7.74$ ) compared to phenol ( $pK_a = 9.86$ ), and the larger increase of acidity in p-CP upon electronic excitation [ $pK_a(\text{phenol}, S_1) = 6$  vs  $pK_a(\text{p-CP}, S_1) = 3.33$ ].

#### 4.3.3.2 Barriers to internal rotation of the water moiety

The barriers to rotation of the water moiety have been estimated using the program HTorFit. The underlying theory for treating the twofold internal rotation in the frame of the principal axis method (PAM) [\[104\]](#) is given in ref. [\[141\]](#).

Three pieces of information, which can be used for the determination of the torsional barriers, can be extracted from the rovibronic spectrum:

- (i) the subtorsional splitting arising from transitions belonging to the different torsional components of  $\sigma$  with the selection rule  $\Delta\sigma = 0$ ,
- (ii) the difference in the rotational constants of the two different components of  $\sigma$  in the ground state, and
- (iii) this difference in the electronically excited state.

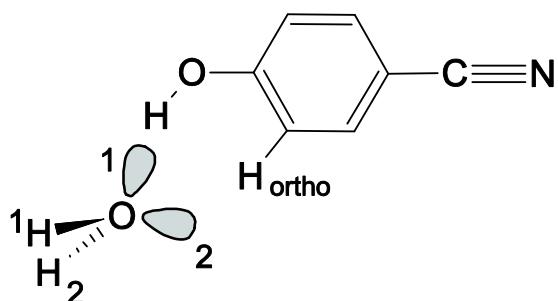
The subtorsional splitting between the transitions  $(\sigma = 0)' \leftarrow (\sigma = 0)''$  and  $(\sigma = 1)' \leftarrow (\sigma = 1)''$  was determined to be  $8149.42(106)$  MHz. This splitting, together with the differences in the rotational constants of the  $(\sigma = 0)$  and  $(\sigma = 1)$  levels in the electronic ground and excited state, which contain the second-order perturbation coefficients, have been used to fit the barrier to the water torsional motion. Unfortunately, for p-CP–water no additional torsional data are available as for the similar phenol-water cluster [\[141\]](#)[\[231\]](#). Thus, we were not able to independently fit the barriers and the torsional constants for both electronic states.

The barriers, which are obtained from this analysis, are effective barriers because the actual motion is more complex than a simple one-dimensional torsion [\[237\]](#). The potential energy in this one-dimensional model is given in [Equation 4.15](#). It depends only on the torsional coordinate, which is defined by rotation about the symmetry axis of the water molecule:

$$V(\tau) = \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\alpha) \quad 4.15$$

[Figure 4-17](#) shows why the path, which connects the identical minima that arise from permutation of H1 and H2, cannot be the simple torsion about the water symmetry axis. This motion would break the hydrogen bond between the localized molecular orbital (MO) (1) of the water moiety and the phenolic hydroxy group. The new hydrogen bond would then be formed using the MO (2). The (1,2) permutation of the hydrogen atom can also be achieved in a “smoother” pathway. Rotation about the hydrogen bond would convert the cluster into the cis conformer. To bring it back to the most stable trans configuration, an inversion [184] or wagging motion [237] would then change the MO involved in the hydrogen bonding. The effective barrier arises from a concerted (coupled) motion along both coordinates, constituting the minimum energy path.

With the one-dimensional model we fit the effective barriers using the value for the torsional constant  $F$  of  $14.813 \text{ cm}^{-1}$  for the electronic ground state and of  $13.415 \text{ cm}^{-1}$  for the electronically excited state. These torsional constants have been determined from the analysis of several torsional bands in different isotopomers in the phenol-water cluster [141]. Values of  $V''_2 = 275(4) \text{ cm}^{-1}$  and  $V'_2 = 183(1) \text{ cm}^{-1}$  for the ground and excited state of the p-CP–water cluster, respectively, have been obtained. These barriers are considerably larger than the corresponding values in phenol ( $V''_2 = 175.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V'_2 = 109.1 \text{ cm}^{-1}$ ). The reason for the strong increase of the barrier height in the electronic ground state is the formation of an additional hydrogen bond between the ortho-CH group in p-CP and phenol and the O atom of the water moiety. Feller calculated an  $\text{OH}\cdots\text{O}$  distance of 185.8 pm [84] for the hydrogen bond in the trans-linear phenolwater cluster calculated at



[Figure 4-17](#). Schematic representation of the localized molecular orbitals of the water moiety involved in the hydrogen bonding of the cluster. The indices 1 and 2 are used for numbering the atoms to describe the permutation (1,2). For numbering of lone pairs see text.

the MP2/6-31G(d,p) level. The CH···O distance of the ortho-CH group in phenol was calculated to be 270.2 pm. The OH···O distance in p-CP is decreased to 182.8 pm, and the CH···O distance to 263.6 pm. Both distances are smaller in p-CP compared to phenol due to the higher acidity of p-CP. The hydrogen bonds are oriented in the direction of the equivalent oxygen lone pairs of the water moiety and hinder the torsional motion. This effect is larger in p-CP explaining the higher barrier in the ground state. The increase of acidity upon electronic excitation is larger in p-CP than in phenol. Thus, also the increase in the barrier height is expected to be larger in p-CP as has been found experimentally.

#### 4.3.3.3 Comparison to *ab initio* calculations

The electronic ground state of the p-CP–water cluster has been optimized on the MP2/6-31G(d,p) level of theory. The rotational constants of the optimized structure are given in Table 4-13 and are compared to the results of the experiment. The deviations are less than 2% for each of the rotational constants. The MP2 stabilization energy of the cluster, including zero-point energy and BSSE corrections, amounts to 27.43 kJmol<sup>-1</sup> (2293.04 cm<sup>-1</sup>), considerably stronger than the calculated binding energy of 22.93 kJmol<sup>-1</sup> for phenol-water using the same method and basis set. Without any symmetry constraints in the calculations, the O<sub>7</sub>O<sub>15</sub> hydrogen bond distance (cf. Figure 4-16 for atomic numbering) was found to be 280.49 pm on MP2 level. The water oxygen atom is

	Exp.	MP2	HF	CIS	CIS-HF	DFT/TDDFT	CAS(12/11)
A"	3461.06	3413	3481	-	-	3422 <sup>a</sup>	3439 <sup>a</sup>
B"	587.93	586	591	-	-	601 <sup>a</sup>	582 <sup>a</sup>
C"	503.70	501	506	-	-	512 <sup>a</sup>	499 <sup>a</sup>
A'	3411.56	-	-	3410	-	3390 <sup>b</sup>	3332 <sup>b</sup>
B'	587.81	-	-	591	-	599 <sup>b</sup>	576 <sup>b</sup>
C'	502.63	-	-	505	-	510 <sup>b</sup>	492 <sup>b</sup>
ΔA	-49.50	-	-	-	-71	-32	-107
ΔB	-0.12	-	-	-	0	-2	-6
ΔC	-1.07	-	-	-	1	-2	7

<sup>a</sup> Geometry optimized to the S<sub>0</sub> state <sup>b</sup> Geometry optimized to the S<sub>1</sub> state

Table 4-13. Experimental and *ab initio* inertial constants of the p-CP–water cluster. TDDFT and DFT calculations were performed with the B3-LYP functional implemented in the TURBOMOLE program system. All calculations have been performed using the 6-31G(d,p) basis set. The rotational constants are given in MHz.

positioned in the aromatic plane [dihedral angle ( $C_1O_7H_8O_{15}$ ) =  $179.6228^\circ$ ]. The hydrogen bond is linear [angle ( $O_7H_8O_{15}$ ) =  $178.7348^\circ$ ] and the water molecule is oriented symmetrically about the aromatic plane [dihedral angle ( $O_7H_8O_{15}H_{16}$ ) = - dihedral angle ( $O_7H_8O_{15}H_{17}$ )], and in an anti position with respect to the aromatic ring [angle ( $H_8O_{15}H_{17}$ ) =  $113.3628^\circ$ ].

The electronically excited state has been optimized using configuration interaction with single excitations [CIS/6-31G-(d,p)]. Due to a favorable cancellation of errors, even the absolute values of the rotational constants nearly match the experimental ones for the CIS calculations. The focus of these calculations is only on the difference of the rotational constants between the CIS and HF values to compute the geometry changes upon electronic excitation. These differences match very closely to the experimental changes of the rotational constants, which is due to the fact of equal approximations in both methods. These differences should merely be viewed as a guidance in the preliminary determination of the parameter limits for the GA fit of the spectrum. More reliable structures for both electronic states and for the geometry changes can be obtained using density functional theory (DFT) for the ground state and TDDFT for the excited state. [Table 4-13](#) shows, that using the B3-LYP functional even the absolute values match the experimentally determined rotational constants closely.

Furthermore, the electronic ground and excited states have been optimized with the complete active space SCF method [CASSCF/6-31G(d,p)] with 12 electrons in 11 orbitals. The active space employed in these calculations consists of three orbitals of  $\pi$  symmetry, centered in the aromatic ring: one occupied  $\pi$  orbital is located at the cyano group, one at the hydroxy group, and one at the oxygen atom of the water moiety. The unoccupied orbitals comprise of three benzene-like  $\pi^*$  orbitals, one antibonding orbital at the cyano group, and one at the water moiety. Under these conditions, only poor agreement with the experimentally determined rotational constants is found.

Inspection of the *ab initio* geometry parameters in [Table 4-13](#) shows that the close agreements of the absolute values for the rotational constants of Hartree-Fock (HF) and CIS for ground and excited state with the experimentally determined ones are due to an accidental cancellation of errors. Both HF and CIS  $O_7O_{15}$  hydrogen bond lengths are largely overestimated, while the aromatic C-C bonds are underestimated. Also, the decrease of the O-O bond length in the  $S_1$  state is largely underestimated. The comparison of the TDDFT(B3-LYP) calculations with the results of the experiment reveal a very close

agreement not only for the rotational constants given in [Table 4-13](#) but also for the geometry parameters summarized in [Table 4-12](#).

#### 4.3.4 Conclusions

The rotational constants obtained from the rotationally resolved LIF spectrum of the binary p-CP–water cluster allowed us to determine the intermolecular geometry parameters. Comparison with the results of *ab initio* calculations at various levels of theory showed a close agreement for the electronic ground state with the correlated MP2 results. The electronically excited state geometry can be well described using TDDFT with the B3-LYP functional and a moderate size basis set. In contrast, with CASSCF the intermolecular geometry cannot be described appropriately due to a lack of electron correlation and the limited active space employed. Anyhow, an active space of 12 electrons in 11 orbitals [CAS(12/11)] is close to the limit that can be currently calculated. Jansen and Gerhards [\[143\]](#), have shown a satisfying description of the excited phenol-water geometry which requires the addition of six electrons in six  $\sigma$ -type orbitals to account for the  $\sigma\pi$  and the  $\sigma\sigma$  correlations. In the case of p-CP–water this would mean a mixed  $\sigma\pi$  active space of CAS(18/17), obviously too large for a geometry optimization. Thus, we conclude, that a proper description of excited-state geometries should rely on the TDDFT calculations to describe all the relevant interactions and not on the CASSCF calculations with a too small active space.

Within the uncertainty, the excited state lifetime of the p-CP–water cluster is the same as the monomer lifetime. This is very different from the phenol/phenol-water case, where the lifetime increases from 2 to 15 ns upon cluster formation. Sobolewski and Domcke explained the short lifetime of phenol by tunnelling through a barrier which separates the  $^1\pi\sigma^*$  from the  $^1\pi\pi^*$  surface and a subsequent internal conversion to the ground state through a conical intersection with the ground state [\[159\]](#). Two reasons might be possible for the longer lifetime of p-CP: The conical intersection with the ground state might be removed (like in the phenol-water cluster) or the barrier separating the excited states is considerably higher than in phenol. Further calculations are needed to distinguish between the two models.

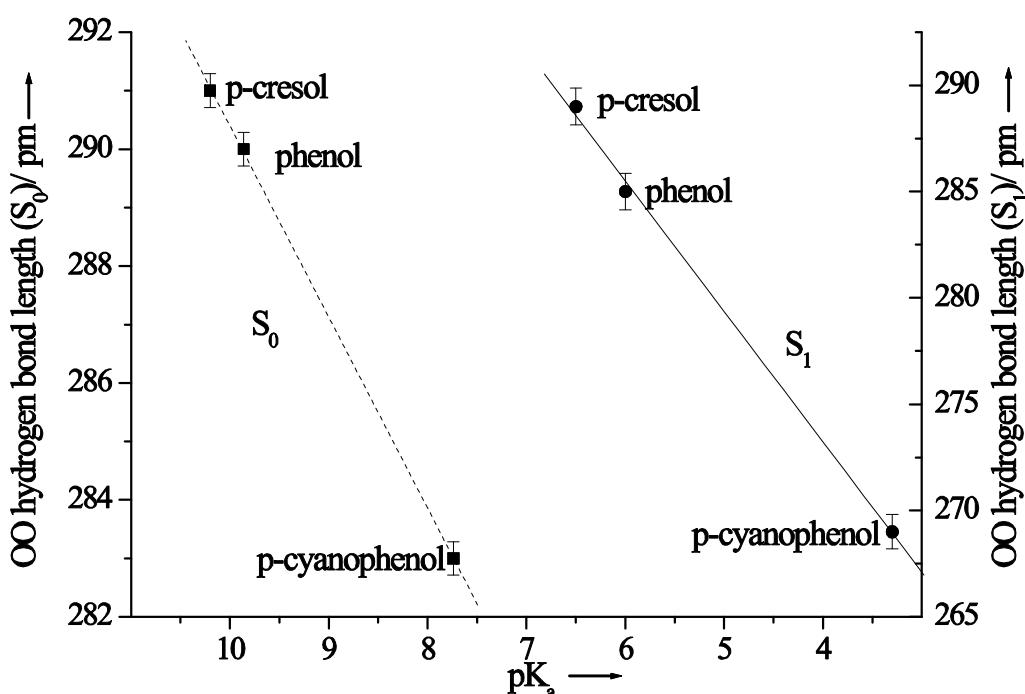
Furthermore, the barriers to internal rotation of the water moiety about its symmetry axis in both electronic states were estimated. Both barrier heights and hydrogen bond lengths correlate well with the increased acidity of p-CP compared to phenol in both electronic

	$pK_a(S_0)$	$O_7O_{15}(S_0)$	$V_2(S_0)$	$C_6H \cdots O^a$	$pK_a(S_1)$	$O_7O_{15}(S_1)$	$V_2(S_1)$
p-methylphenol	10.2	291	149	272	6.5 <sup>b</sup>	289	94
phenol	9.86	290	175	270	6	285	109
p-cyanophenol	7.74	283	275	264	3.33	269	183

<sup>a</sup> Calculated MP2 value  
<sup>b</sup> Based on the assumption that the similar red shift of the phenol-water and the cresol-water cluster imply similar changes of acidity upon excitation [23].

**Table 4-14.**  $pK_a$  values, hydrogen bond lengths  $O_7O_{15}$  (in pm), hydrogen bond lengths  $C_6H \cdots O$  (in pm), and  $V_2$  barriers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) to water internal rotation of phenol [16], p-methylphenol [187], and p-cyanophenol for both electronic states. The twofold barrier  $V_2$  is defined in Equation 4.15.

states. While in the similar p-methylphenol-water cluster the hydrogen bond length is close to the values in phenol-water (290 pm in the  $S_0$  state and 285 pm in the  $S_1$  state of p-methylphenol-water vs. 293 and 289 pm, respectively, for phenol-water), considerably smaller values of 283 and 269 pm are found in the ground and excited state of p-CP–water. Out of the three phenols compared in Table 4-14, p-methylphenol is the weakest acid in the electronic ground state and has the largest hydrogen bond distance. The  $O_7O_{15}$  hydrogen bond distances of the three p-substituted phenols scale nearly linearly with the  $pK_a$ -values in both electronic states as shown in Table 4-14 and in Figure 4-18.



**Figure 4-18.** Correlation of the  $pK_a$  values of the monomers with the hydrogen bond length  $O_7O_{15}$  of the clusters in the electronic ground  $S_0$ , (left hand side) and excited  $S_1$ , (right hand side) states.

The internal rotation of the water moiety is hindered by two intermolecular interactions: the OH···O hydrogen bond and the (weaker) CH···O hydrogen bond. The lone pairs of the oxygen atom of the water moiety point along both hydrogen bonds. Therefore, the barrier height is a function of the acidity of the hydroxy group as well as of the ortho-CH group, and the correlation between the  $pK_a$  values and the barrier heights is not so pronounced as in the case of the hydrogen bond length. Nevertheless, it can be inferred from [Table 4-14](#), that the barrier increases with decreasing  $pK_a$  values and with decreasing(calculated) CH···O distances.

**Acknowledgment** This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft SCHM1043/9-4.

**Keywords:** acidity ·cluster compounds· excited state ·high-resolution UV spectroscopy ·structure elucidation

## **4.4 Electronic excitation in the benzonitrile dimer: The intermolecular structure in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> state determined by rotationally resolved electronic spectroscopy**

Michael Schmitt<sup>23</sup>, Marcel Böhm Christian Ratzer, and Swen Siegert

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Marloes van Beek, and W. Leo Meerts<sup>23</sup>

Molecular- and Biophysics Group, Institute for Molecules and Materials,

Radboud University Nijmegen,

P.O. Box 9010, NL-6500 GL Nijmegen, The Netherlands

Phone: +33 24 365 3023. Fax: +33 24 356 3311

E-mail: [Leo.Meerts@sci.kun.nl](mailto:Leo.Meerts@sci.kun.nl)

Published in J. Mol. Struct., March 30, 2006, 795, 234-241

### **4.4.1 Abstract**

The rotationally resolved UV spectrum of the electronic origin of the benzonitrile dimer has been measured and analyzed using a genetic algorithm based fitting strategy. For the electronic ground state, a C<sub>2h</sub> symmetric structure is found in which the permanent dipole moments of the benzonitrile monomers are aligned anti-parallel. The orientation of the transition dipole moment could be shown to be parallel to the orientation in the monomer moiety. The distance between the two monomer moieties decreases slightly upon electronic excitation and the symmetry of the benzonitrile dimer changes from C<sub>2h</sub> in the electronic ground state to C<sub>s</sub> in the electronically excited state. This break of symmetry is probably caused by the local excitation of only one benzonitrile moiety in the cluster due

---

<sup>23</sup> corresponding authors

to the weak electronic coupling between the cluster moieties.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** High-resolution UV spectroscopy; Structure determination; Excited state; *Ab initio*; Genetic algorithms

#### 4.4.2 Introduction

Symmetrically bound homo-dimers raise the question if the electronic excitation is localized in one of the monomer moieties or if it is completely delocalized over both monomers. Closely related is the question, whether the complex conserves the inversion symmetry also in its excited state, leading to an exciton splitting, or if the symmetry is lost, leading to localized excitation in one monomer. Prototypes of these symmetrical homo-dimers are the benzoic acid dimer [207][215], the salicylic acid dimer [22][294], the 7-azaindole dimer [221], the 2-pyridone dimer [119][120] [185], the o-cyanophenol dimer [160] and the benzonitrile dimer, investigated in this study. While for the 7-azaindole dimer and the 2-pyridone dimer delocalized excitation with an exciton splitting is found, the benzoic acid dimer, the fluorobenzoic acid dimer and the o-cyanophenol dimer show a local excitation in only one of the moieties. The strength of electronic coupling between two or more chromophores is crucial in exciton formation for energy harvesting or energy funneling devices in nature.

The benzonitrile dimer has been studied using laser induced fluorescence spectroscopy by Kobayashi et al. [149] On the basis of a rotational contour, they concluded that the structure of the benzonitrile dimer is planar. Takayanagi et al. investigated the relaxation of vibronically excited benzonitrile and the benzonitrile dimer by fluorescence dip spectroscopy [263]. While the monomer shows slow decay, no LIF signal for vibronically excited dimer bands could be detected, probably caused by a fast relaxation.

Determination of the cluster structure requires at first the knowledge of the monomer structures in both electronic states. The structure of the benzonitrile monomer has been investigated in great detail. The  $r_s$ -structure, in the electronic ground state has been determined using microwave spectroscopy of 10 different isotopomers by Casado et al. [42]. The rotational constants of benzonitrile in the  $S_1$  state have been reported by Borst et al. [28] and by Helm et al. [123] Imhof et al. [136] performed a Franck–Condon analysis to determine structural changes upon electronic excitation.

Several van der Waals clusters of benzonitrile with Krypton [149], Argon [123] and Neon

[182] have been investigated. In all of these cases, the noble gas atom is located above the aromatic plane, with a typical van der Waals distance of about 3.5 Å. The binary water cluster of benzonitrile has been studied in the electronic ground state using microwave spectroscopy by Melandri et al. [183] and in S<sub>1</sub> state using rotationally resolved electronic spectroscopy by Helm et al. [122] and Schäfer et al. [224]. They determined a cyclic structure of the water cluster with one water H-atom bound to the nitrogen of the nitrile group and the water oxygen atom bound to the ortho H-atom of the aromatic ring.

In the current paper, we will elucidate the intermolecular structure of the benzonitrile dimer in the ground state and the electronically excited state from a rotationally resolved electronic spectrum of the electronic origin.

#### 4.4.3 Methods

##### 4.4.3.1 Experimental

The experimental set-up for the rotationally resolved laser induced fluorescence (LIF) is described in detail elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with Rhodamine 110, pumped with 7 W of the 515 nm line of a diode pumped cw Yb:YAG laser (ELSMonoDisk-515). The light is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation (SHG). The molecular beam is formed by expanding benzonitrile heated to 80 °C and seeded in 500 mbar of argon through a 100 µm hole into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers, which are linearly connected by two skimmers (1 and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle. The resulting fluorescence is collected perpendicularly to the plane defined by laser and molecular beam by an imaging optics set-up consisting of a concave mirror and two planoconvex lenses. The resulting Doppler width in this set-up is 15 MHz (FWHM). The integrated molecular fluorescence is detected by a photo-multiplier tube whose output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency is determined with a quasi confocal Fabry–Perot interferometer with a free spectral range (FSR) of 149.9434(56) MHz. The absolute frequency was determined by recording the iodine absorption spectrum and comparing the transitions to the tabulated lines [100].

#### 4.4.3.2 The genetic algorithms

We used an automated fitting procedure for the rovibronic spectra, based on a genetic algorithm fit, which is described in detail in Refs. [182] and [111]. The GA library PGAPack version 1.0 is used, which can run on parallel processors [167]. For the simulation of the rovibronic spectra a rigid asymmetric rotor Hamiltonian was employed [5]

$$H = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2. \quad 4.16$$

Here, the  $P_g$  ( $g = a, b, c$ ) are the components of the body fixed angular momentum operator, and  $A$ ,  $B$  and  $C$  are the three rotational constants. The temperature dependence of the intensity is described by a two temperature model [293]

$$n(E, T_1, T_2, w) = e^{-\frac{E}{kT_1}} + we^{-\frac{E}{kT_2}} \quad 4.17$$

where  $E$  is the energy of the lower state,  $k$  is the Boltzmann constant,  $w$  is a weighting factor,  $T_1$  and  $T_2$  are the two temperatures. The calculations were performed on 64 processors (Intel Itanium 2, 1.3 GHz) of an SGI Altix 3700 system and on 64 processors (Intel Xeon processors, 3.4 GHz) of a Linux cluster.

The cost function used to describe the quality of the fit is defined as  $C_{fg} = 100(1 - F_{fg})$  with the fitness function  $F_{fg}$

$$F_{fg} = \left( \frac{(\mathbf{f}, \mathbf{g})}{\|\mathbf{f}\| \|\mathbf{g}\|} \right). \quad 4.18$$

$\mathbf{f}$  and  $\mathbf{g}$  represent the experimental and calculated spectra, respectively and the inner product  $(\mathbf{f}, \mathbf{g})$  is defined with the metric  $\mathbf{W}$  as

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \mathbf{f}^T \mathbf{W} \mathbf{g}, \quad 4.19$$

and the norm of  $\mathbf{f}$  as  $\|\mathbf{f}\| = \sqrt{(\mathbf{f}, \mathbf{f})}$  and similar for  $\mathbf{g}$ .  $\mathbf{W}$  has the matrix elements  $W_{ij} = w(|j - i|) = w(r)$ . For  $w(r)$  we used a triangle function [111] with a user controlled width of the base  $\Delta w$

$$w(r) = \begin{cases} 1 - \frac{|r|}{(\frac{1}{2} \Delta w)} & \text{for } |r| \leq \frac{1}{2} \Delta w \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad 4.20$$

In the first iterations, the value of  $\Delta w$  is chosen as about five times the linewidth in the spectrum. The final fit with a strongly narrowed search space for each parameter is

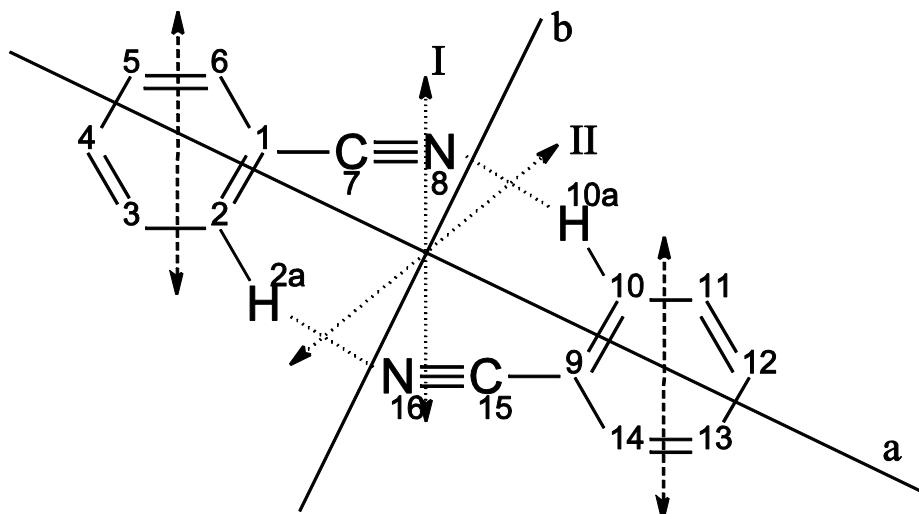
performed using a base width of zero.

#### 4.4.3.3 *Ab initio* calculations

The structure of the benzonitrile dimer in its electronic ground state has been optimized at the HF/6-31G(d,p) and MP2/6-31G(d,p) levels of theory and at the CIS/6-31G(d,p) level for the electronically excited S<sub>1</sub>-state with the Gaussian 98 program package (Revision11) [93]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below  $10^{-8}$  Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr and  $\delta E/\delta \phi < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/degrees, respectively. The harmonic vibrational frequencies were calculated, using the analytical second derivatives of the potential energy.

#### 4.4.4 Results and discussion

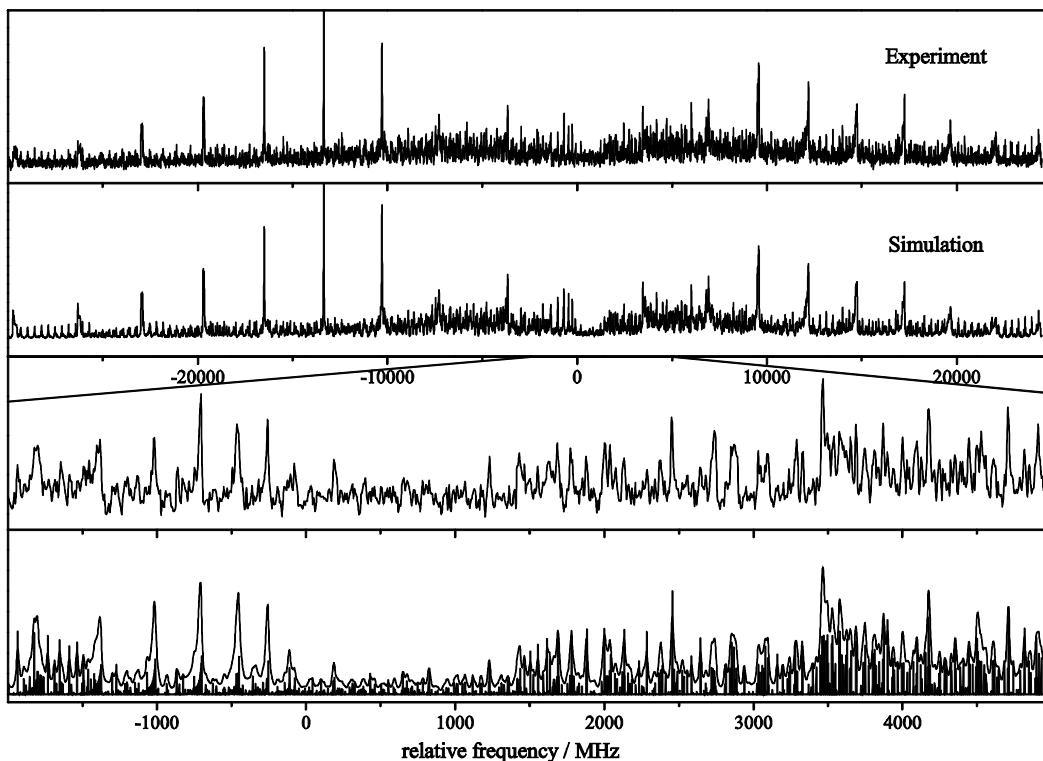
Figure 4-19 shows the atomic numbering and the orientation of the inertial axes of the benzonitrile dimer. Furthermore, the orientation of the transition dipole moment of the monomer moieties is shown. In the monomer inertial frame, they point along the *b*-axis. I and II designate two possible orientations of the transition dipole moment of the dimer. They will be discussed in detail below. The ground state of the benzonitrile dimer has C<sub>2h</sub> symmetry, the first one-photon allowed transition can be classified in this point group as S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>B<sub>u</sub>) $\leftarrow$ S<sub>0</sub>(<sup>1</sup>A<sub>g</sub>).



**Figure 4-19.** Atomic numbering of the benzonitrile dimer and orientation of the inertial axes of the cluster. The dashed double arrows indicate the transition dipole moment orientation in each monomer moiety. The dotted double arrows (I and II) show the two possible orientations of the TDM in the cluster.

#### 4.4.4.1 Assignment of the spectrum

Figure 4-20 shows the rovibronic spectrum of the electronic origin of the benzonitrile dimer together with the best GA fit using the molecular parameters from Table 4-15. The lowest trace shows a zoomed part of the convoluted simulation along with the calculated stick spectrum. The electronic origin of the benzonitrile dimer is found at  $36,420.10(1) \text{ cm}^{-1}$ , which is  $92.64 \text{ cm}^{-1}$  red-shifted relative to the electronic origin of the monomer [28]. Thus, the stabilization energy of the cluster is higher in the electronically excited state.



**Figure 4-20.** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the benzonitrile dimer at  $36,420.10 \text{ cm}^{-1}$ . The traces show the experimental spectrum, the simulated spectrum using the rotational constants from Table 4-15, a zoomed portion of the experimental spectrum and the zoomed simulation together with the stick spectrum.

The spectrum is fit using a rigid rotor Hamiltonian with a two temperature model. It is of mixed *abc*-type and consists of about 18,000 lines in a range of 55 GHz. At a rotational temperature of about 2.8 K more than 95 *J* states are populated with an intensity of at least 0.5% of the strongest transition in the spectrum. The rotational constants for both electronic states, the origin frequencies, the polar angles  $\theta$  and  $\phi$ , defining the orientation

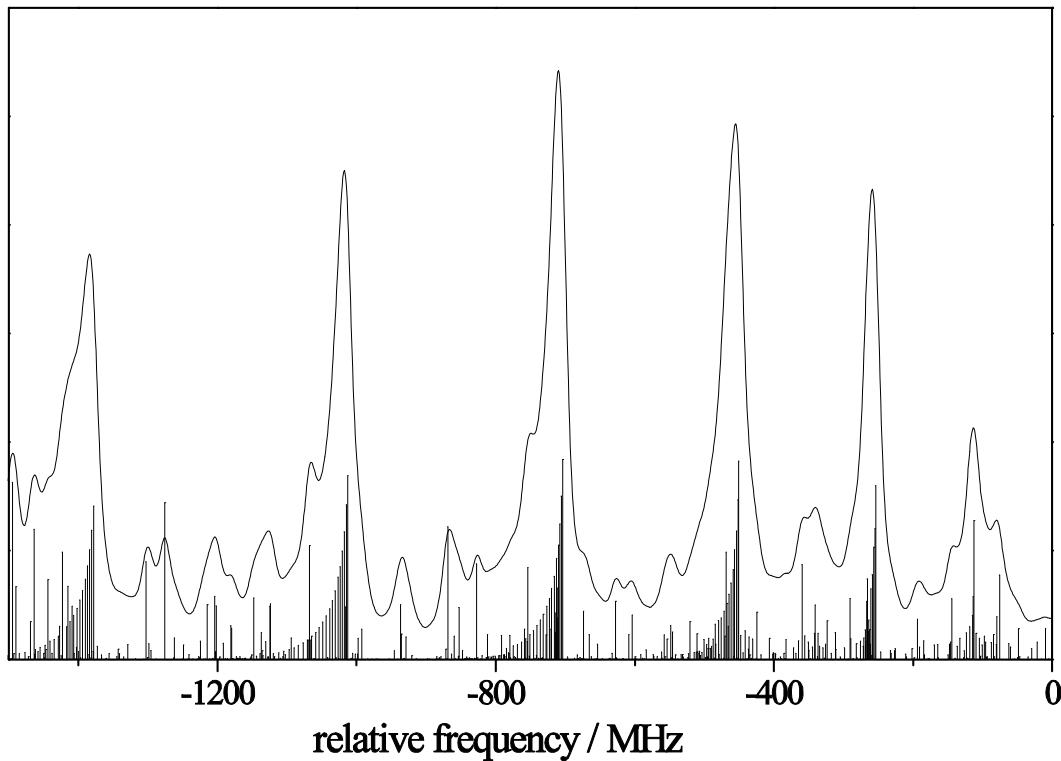
	Experiment	MP2	HF	CIS
$A''/\text{MHz}$	1610.99(17)	1654	1559	-
$B''/\text{MHz}$	187.48(7)	185	183	-
$C''/\text{MHz}$	168.12(7)	167	164	-
$\Delta I''/\mu\text{\AA}^2$	-3.2727	0	0	0
$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	36420.10(1)	-	-	-
$\phi/^\circ$	79.6(10)	-	-	90.0
$\theta/^\circ$	58.0(10)	-	-	57.9
$\Delta\nu(\text{Lorentz})/\text{MHz}$	10(2)	-	-	-
$\Delta A/\text{MHz}$	-28.08(10)	-	-	-20 <sup>a</sup>
$\Delta B/\text{MHz}$	-0.01(10)	-	-	0 <sup>a</sup>
$\Delta C/\text{MHz}$	-0.31(10)	-	-	0 <sup>a</sup>
$A'/\text{MHz}$	1582.90(20)	-	-	1539
$B'/\text{MHz}$	187.47(12)	-	-	183
$C'/\text{MHz}$	168.12(12)	-	-	164
$\Delta I'/\mu\text{\AA}^2$	-3.4394	0	0	0
All <i>ab initio</i> calculations have been performed using the 6-31G(d,p) basis set. Standard deviations are given in parentheses.				
<sup>a</sup> Rotational constants(HF)-rotational constants(CIS).				

**Table 4-15.** Molecular parameters of the electronic origin band of the benzonitrile dimer as obtained from the genetic algorithm fit

of the transition dipole moment in the inertial frame, and the Lorentzian contribution to a Voigt profile with 15 MHz Gaussian contribution are given in [Table 4-15](#).

Comparison of the stick spectrum with its convolution using the experimental line widths immediately reveals, why a ‘classical’ fit with line position assignments is impossible for a molecular system of that size. Each ‘line’ in the experimental spectrum is composed of up to 40 single rovibronic transitions, in many cases of very similar intensities. [Figure 4-21](#) shows an expanded view of the simulated stick spectrum along with the convoluted spectrum using a Gaussian width of 15 MHz and a Lorentzian contribution of 10 MHz in the range -1500 to 0 MHz. The Lorentzian contribution of 10(2) MHz as obtained from the GA fit corresponds to an excited state lifetime of 16(3) ns. The relative large uncertainty for the lifetime is also a consequence of the large number of overlapping lines.

The polar angles  $\theta$  and  $\phi$  in [Table 4-15](#) are related to the components of the transition dipole moments (TDM) along the main inertia axes by:



**Figure 4-21.** Expanded view of the simulated stick spectrum along with the convolution using a Gaussian width of 15 MHz and a Lorentzian contribution of 10 MHz in the range -1500 to 0 MHz.

$$\mu_a = \mu \sin \phi \cos \theta \quad \mu_b = \mu \sin \phi \sin \theta \quad \mu_c = \mu \cos \phi \quad 4.21$$

Since the squares of the TDM components are proportional to the observed intensities, the spectrum is of mainly *b*-type character (70%), with a smaller fraction of *a*-type (27%) and very little *c*-type contribution (3%).

Both the quite small negative inertial defect ( $-3.2727 \text{ } \mu\text{\AA}^2$  for the  $S_0$  and  $-3.4394 \text{ } \mu\text{\AA}^2$  for the  $S_1$  state) and the very small *c*-type (out-of-plane) contribution to the TDM points to a planar structure in both electronic states. A really non-planar cluster structure with two heavy moieties would have a much larger inertial defect. The deviation of the inertial defect from zero can be attributed to out-of-plane zero-point vibrational contributions from large amplitude vibrations of the floppy cluster. The inertial defect of the planar benzonitrile monomer, which has no large amplitude motions amounts to  $0.085 \text{ } \mu\text{\AA}^2$ .

For comparison the rotational constants computed for the optimized structure at the MP2/6-31G(d,p) level for the ground state are also shown. Deviations are smaller than 3% for all rotational constants. For the electronically excited state we estimated the changes of the rotational constants from the difference of a CIS/6-31G(d,p) and a HF/6-31G(d,p)

calculation. Given the same level of approximation for both levels, the changes of the calculated constants reproduce the observed changes of the rotational constants very well, while of course the absolute values for ground and excited states are far off. The orientation of the TDM calculated at the CIS level of theory agrees well with the experimental value.

We also calculated the harmonic vibrational frequencies of the cluster in the electronic ground state at the MP2/6-31G(d,p) level and in the electronically excited state at CIS/6-31G(d,p) level of theory. The lowest vibration at  $10.3\text{ cm}^{-1}$  (8.6 in the  $S_1$ ) is the out-of-plane butterfly motion of the two aromatic rings. Three out-of-plane intermolecular motions are found below  $41\text{ cm}^{-1}$  in the electronic ground state and below  $31.8\text{ cm}^{-1}$  in the electronically excited state, accounting for the non-zero inertial defect of the cluster. Since, all vibrational frequencies of the out-of-plane vibrations in the excited state are smaller than in the ground state the vibrationally induced inertial defect is larger in the  $S_1$  state, cf. [Table 4-16](#). All six intermolecular modes and their description are summarized in [Table 4-16](#).

Description		Frequency/cm <sup>-1</sup>	
		$S_0$	$S_1$
Butterfly	oop	10.3	8.6
Twist	oop	32.0	29.6
Gearing	ip	37.8	36.4
Wagging	oop	41.0	31.8
Gearing	ip	59.3	46.8
Stretch	ip	71.7	58.3

[Table 4-16](#). Approximate descriptions of the intermolecular vibrations and vibrational frequencies of the benzonitrile dimer in the  $S_0$  and  $S_1$  state

#### 4.4.4.2 Determination of the structure, transition dipole moment orientation and comparison to the results of *ab initio* calculations

A first approach to the change of the cluster structure upon electronic excitation can be made using the center of mass (CM) distance of the monomer moieties in the cluster as has been shown for the phenol dimer by Connell et al. [52]. The CM distance  $R$  of the two monomer moieties is given by

$$R = \sqrt{\frac{\sum_g I_g^{Dimer} - \sum_g I_g^{Donor} - \sum_g I_g^{Acceptor}}{2\mu}} \quad 4.22$$

where  $\mu$  is the reduced mass of donor and acceptor, and the  $I_g$  are the respective moments of inertia, described by their superscripts, which are calculated from the experimental rotational constants.

The first column in [Table 4-17](#) gives the CM distances of the two monomer moieties, calculated for the electronic ground and excited states from Eq. 4.22, using the rotational constants from Ref. [42] for the ground state and from Ref. [28] for the electronically excited state. A slight reduction of the CM distance of 2.81 pm upon electronic excitation is found, which will be discussed below.

The program pKrFit [212] was used to determine the intermolecular structure of the benzonitrile dimer in the  $S_0$  and  $S_1$ -state from the rotational constants, given in [Table 4-15](#). pKrFit uses a gradient-based  $\chi^2$  minimizer as well as a GA based global optimizer [232]. While the gradient method is much faster, its main disadvantage is the possibility of being trapped in a local minimum, depending on the starting geometry for the fit. The genetic algorithm based fit varies the geometry parameters between given limits and leads generally to the global minimum. The GA library [167] was used in minimization mode and directly used the least square ( $\chi^2$ ) value as cost function.

Prior to the fit of the intermolecular dimer structure, the structural parameters for the monomer moieties have to be determined. For the ground state, we took the  $r_s$ -geometry from Casado et al. [42] for both monomer moieties (first column in [Table 4-18](#)). This monomer structure (in the following called model I) results from a classical Kraitchman analysis [151]. Subsequently, we fitted the benzonitrile monomer pseudo- $r_s$ -structure [212] to the rotational constants of the ten isotopomers given in Ref. [42] (second column in

	CM distance <sup>a</sup>	Fit1 <sup>b</sup>	Fit2 <sup>c</sup>	Fit3 <sup>d</sup>	Fit4 <sup>e</sup>
$S_0$	649.81	649.45	649.61		
$S_1$	647.00			648.59	647.08

<sup>a</sup> calculated from equation 7.  
<sup>b</sup> calculated from the  $S_0$ -structure in column 1 of [Table 4](#).  
<sup>c</sup> calculated from the  $S_0$ -structure in column 2 of [Table 4](#).  
<sup>d</sup> calculated from the  $S_1$ -structure in column 3 of [Table 4](#).  
<sup>e</sup> calculated from the  $S_1$ -structure in column 4 of [Table 4](#).

[Table 4-17](#). Center of mass distance (pm) of the benzonitrile moieties in the ground and electronically excited state of the cluster

**Table 4-18** in the following called model II).

For the electronically excited state much less information is available. Since for the excited state only one isotopomer of benzonitrile has been measured with high-resolution electronic spectroscopy, we had to use a model with many constraints. All CC bond lengths in the aromatic ring are treated equally and are fit, furthermore the C<sub>1</sub> distance is fit, the C<sub>7</sub>N<sub>8</sub> distance is kept fixed at the ground state value, and all CH bond lengths are kept fixed at a value of 107.1 pm which is a typical value for excited state aromatic CH

	S <sub>0</sub> <sup>a</sup>	S <sub>0</sub> <sup>b</sup>	S <sub>1</sub> <sup>c</sup>	S <sub>1</sub> <sup>d</sup>
d(N <sub>8</sub> H <sub>10a</sub> )	236.46(5)	235.80(13)	231.1(3)	235.5(2)
a(N <sub>8</sub> H <sub>10a</sub> C <sub>10</sub> )	162.20(17)	162.30(56)	162.45(18)	160.20(19)
a(C <sub>7</sub> N <sub>8</sub> H <sub>10a</sub> )	138.76(14)	138.36(19)	138.89(48)	138.84(15)
d(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	138.76(5)	137.67(23)	138.76(5)	142.8(1)
d(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	139.56(4)	139.20(21)	139.56(4)	142.8(1)
d(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> )	139.74(4)	140.24(4)	139.74(4)	142.8(1)
d(C <sub>2</sub> H <sub>2a</sub> )	108.03(6)	108.24(13)	108.03(6)	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>3</sub> H <sub>3a</sub> )	108.22(3)	108.17(16)	108.22(3)	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>4</sub> H <sub>4a</sub> )	107.96(4)	108.03(15)	107.96(4)	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )	145.09(6)	145.18(4)	145.09(6)	142.7(1)
d(C <sub>7</sub> N <sub>8</sub> )	115.81(2)	115.81(10)	115.81(2)	115.81e
d(C <sub>9</sub> C <sub>10</sub> )	138.76(5)	137.67(23)	142.8(1)	142.8(1)
d(C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	139.56(4)	139.20(21)	142.8(1)	142.8(1)
d(C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> )	139.74(4)	140.24(4)	142.8(1)	142.8(1)
d(C <sub>9</sub> H <sub>9a</sub> )	108.03(6)	108.24(13)	107.1 <sup>e</sup>	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>10</sub> H <sub>10a</sub> )	108.22(3)	108.17(16)	107.1 <sup>e</sup>	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>11</sub> H <sub>11a</sub> )	107.96(4)	108.03(15)	107.1 <sup>e</sup>	107.1 <sup>e</sup>
d(C <sub>9</sub> C <sub>15</sub> )	145.09(6)	145.18(4)	142.7(1)	142.7(1)
d(C <sub>15</sub> N <sub>16</sub> )	115.81(2)	115.81(10)	115.81 <sup>e</sup>	115.81 <sup>e</sup>

The first three lines show the fitted intermolecular parameters. The other distances and angles are obtained from a fit to the monomer rotational constants of Casado et al. [42] for the ground state and of Borst et al. [28] for the excited state, cf. text.

<sup>a</sup> r<sub>s</sub>-monomer geometry from Ref. [42].

<sup>b</sup> pseudo- r<sub>s</sub>-monomer geometry fitted to the rotational constants from Ref. [42].

<sup>c</sup> One monomer moiety excited.

<sup>d</sup> Both monomer moieties excited.

<sup>e</sup> Kept fixed

**Table 4-18.** Structural parameters of the benzonitrile dimer

bonds. The average CC bond length in the aromatic ring determined in this way is 142.8 pm, the C<sub>1</sub>C<sub>7</sub> distance was determined to 142.7 pm. Comparing the structures of ground and excited state, one thus finds an overall expansion of the aromatic ring, and a reduction in the distance of the cyano group from the aromatic ring. Using the so obtained structures, the distances of the nitrogen atom from the CM can be calculated for both electronic states. The distance  $d(\text{CM}-\text{N}_8)$  is found to be larger in the excited state (316 pm), than in the ground state (314 pm).

Both monomer geometries were then kept fixed in the fit of the intermolecular geometry of the dimer. The CH-N bond lengths in the dimer using model I and II for the monomer moieties differ slightly. For monomer model I we obtain a value of 236.46(5) pm, for model II of 235.80(13) pm. This gives a rough estimate of systematic errors introduced by using different models for the monomer moieties. The other fitted parameters are given in [Table 4-18](#). The CM distance is then calculated for both fitted dimer geometries (model I and model II) and compared to the CM distance, obtained from application of Eq. 4.22 (cf. [Table 4-17](#)). Within the uncertainty, the CM distances are equal, demonstrating the applicability of the chosen models for the ground state.

While for the electronic ground state only the question arises about the applicability of the assumption of unchanged monomer geometries in the cluster, the excited state possesses a much more difficult problem. In homo-dimers like the benzonitrile dimer, the excitation might be localized in one of the monomer moieties or it might be delocalized over both. We performed two different fits that are presented in columns 3 and 4 of [Table 4-18](#). The first fit assumes local excitation, which was modeled by using the ground state structure parameters for one moiety and the excited state structure for the other moiety. The second fit was performed with the S<sub>1</sub> state structure for both monomers. The results of the fit are given in [Table 4-18](#). Of course, the intermolecular geometry depends strongly on the chosen model for the excited state. In case of local excitation, the distance between N<sub>8</sub> and H<sub>10a</sub> is smaller (231.1 pm) than in the case of delocalized excitation (235.5 pm). Nevertheless, both models show nearly the same CM distance (cf. [Table 4-17](#)), so that no discrimination between the two models can be made on the basis of the CM distances.

The experimentally determined structural parameters are compared to the *ab initio* structure in [Table 4-19](#). For both the monomer geometries in the dimer and the intermolecular geometry a very close agreement between the MP2 calculation and the experimental values is found. This fact again shows, that the assumption of unchanged

monomer geometries in the cluster is appropriate. The MP2 calculations yield a dipole moment of exactly 0 Debye, what can be expected for the perfectly anti-parallel aligned dipole moments of the monomer moieties.

The geometry changes upon electronic excitation are compared to the differences of the respective coordinates of the HF and the CIS calculations. The N<sub>8</sub>H<sub>10a</sub> distance calculated on CIS level is 3.2 pm shorter than calculated at the HF level, while the two intermolecular angles  $\alpha(N_8H_{10a}C_{10})$  and  $\alpha(C_7N_8H_{10a})$  nearly stay the same (cf. Table 4-19). For the excited state a dipole moment of 0.25 Debye is found on CIS level, showing the inequality of the two monomers. The good coincidence between the experimental values for the intramolecular structure parameters and the calculated ones has to be traced back to a

	S <sub>0</sub>	MP2	S <sub>1</sub>	$\Delta(S_0-S_1)$	HF-CIS
$d(N_8H_{10a})$	236.46(5)	238.71	231.1(3)	5.36	3.2
$a(N_8H_{10a}C_{10})$	162.20(17)	158.51	162.45(18)	-0.25	0.2
$a(C_7N_8H_{10a})$	138.76(14)	141.14	138.89(48)	-0.13	1.1
$d(C_1C_2)$	138.76(5)	140.55	142.8(1)	+4.0	+5.0
$d(C_2C_3)$	139.56(4)	139.18	142.8(1)	+3.2	-1.4
$d(C_3C_4)$	139.74(4)	139.72	142.8(1)	+3.1	+4.0
$d(C_2H_{2a})$	108.03(6)	108.48	107.1 <sup>a</sup>	-0.9	-0.2
$d(C_3H_{3a})$	108.22(3)	108.55	107.1 <sup>a</sup>	-1.1	-0.2
$d(C_4H_{4a})$	107.96(4)	108.60	107.1 <sup>a</sup>	-0.9	-0.2
$d(C_1C_7)$	145.09(6)	143.47	142.7(1)	-2.4	-5.1
$d(C_7N_8)$	115.81(2)	116.32	115.81 <sup>a</sup>	0	+1.1
$d(C_9C_{10})$	138.76(5)	140.55	138.76(5)	0	0
$d(C_{10}C_{11})$	139.56(4)	139.18	139.56(4)	0	0
$d(C_{11}C_{12})$	139.74(4)	139.72	139.74(4)	0	0
$d(C_9H_{9a})$	108.03(6)	108.48	108.03(6)	0	0
$d(C_{10}H_{10a})$	108.22(3)	108.55	108.22(3)	0	0
$d(C_{11}H_{11a})$	107.96(4)	108.60	107.96(4)	0	0
$d(C_9C_{15})$	145.09(6)	143.47	145.09(6)	0	0
$d(C_{15}N_{16})$	115.81(2)	116.32	115.81(2)	0	0
<sup>a</sup> Kept fixed					

Table 4-19. Comparison of the experimentally determined structural parameters of the benzonitrile dimer with *ab initio* calculated values

fortuitous cancellation of errors, due to the same level of approximation between the CIS and the HF calculations. Also the intramolecular structure changes upon electronic excitation have been reported in [Table 4-19](#). They point to a completely localized excitation in one of the benzonitrile rings.

The angle of the transition dipole moment with the inertial *a*-axis upon electronic excitation of the benzonitrile dimer is  $58.0^\circ$  (cf. [Table 4-15](#)). Since, we only know the projection on the axis, the transition dipole might be oriented in two ways, as shown in [Figure 4-19](#). Orientation I is nearly parallel to the orientation of the transition dipole in the benzonitrile monomer moieties. Under the assumption of unchanged TDM orientation upon cluster formation we favor orientation I over orientation II. The results of the *ab initio* CIS/6-31G(d,p) calculations for the planar TDM orientation angle  $\theta$  of  $57.9^\circ$  agree perfectly with the experimental value  $\alpha$  of  $58^\circ$ . Since the out-of-plane contribution to the TDM orientation is due to zero-point motions, the angle  $\phi$  is calculated at *ab initio* level to be  $90^\circ$ , while experimentally we find an angle of  $79.6^\circ$ . The very good numerical agreement between the calculations and the experimental value is due to a favourable cancellation of errors. A more reliable method for TDM calulations like multi reference CI would require a much larger basis set.

#### 4.4.5 Conclusions

We determined geometry parameters of the benzonitrile dimer in the ground and electronically excited state from rotational constants, that were obtained by rotationally resolved electronic spectroscopy. In the ground state, a  $C_{2h}$  symmetric cluster is found in agreement with the predictions from *ab initio* MP2/6-31G(d,p) calculations. The main reason for the cluster stabilization is the dipole–dipole interaction, which leads to completely anti-parallel orientations in the ground state. Since the experimentally determined orientation of the transition dipole moment is reproduced at the CIS level, it can be expected that the excited state dipole moment is also calculated correctly. We found an excited state dipole moment of 0.25 Debye and therefore propose a local excitation for the electronically excited state in one of the benzonitrile monomer moieties, leading to a non-symmetric structure. The larger dipole moment in the excited state of benzonitrile leads to a slightly stronger interaction that is reflected in the shorter CM distance in the excited state. Nevertheless, since no vibronic bands of the benzonitrile dimer are observed, a delocalized excitation cannot be completely excluded. In this case, the observed

electronic transition would be only one component of an exciton split origin transition ( $S_1(^1B_u) \leftarrow S_0(^1A_g)$ ). The other (one-photon forbidden) component would be  $S_2(^1A_g) \leftarrow S_0(^1A_g)$ . The indexing of the excited state does not imply an energetic ordering in this case. A straightforward distinction between these two possibilities can only be made on the basis of assigned vibronic bands in the excitation spectrum of the dimer. Nevertheless, on the basis of the experimentally observed shortening of the hydrogen bond, which is reproduced by the CIS calculations (cf. [Table 4-19](#)) we prefer the mechanism of local excitation with a change of symmetry from  $C_{2h}$  in the electronic ground state to  $C_s$  in the electronically excited state. What causes the excitation in some doubly hydrogen bonded homo-dimers to be delocalized as in the cases of the 7-azaindole dimer and the pyridone dimer, and in other cases, like the o-cyanophenol dimer, the benzoic acid dimer and the benzonitrile dimer to be localized in one of the cluster moieties? Obviously, the strength of electronic coupling between the cluster constituents has to be very different. In both 7-azaindole and pyridone a second tautomer exists, which can be mutually formed in the respective dimer upon electronic excitation. The electronic interaction between the chromophors is partially mediated via a partial through-bond mechanism. No second tautomer with a comparable energy exists for o-cyanophenol, benzoic acid or benzonitrile. Therefore, the purely through-space electronic interaction is much weaker in these cases leading to localized excitation in one of the monomers.

### Acknowledgements

This work was made possible by the support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 663 project A2). The authors like to thank the National Computer Facilities of the Netherlands Organization of Scientific Research (NWO) for a grant on the Dutch supercomputing facility SARA. This work was also supported by the Netherlands Organization for Scientific Research and the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of the NWO-DFG bilateral programme.

## 4.5 The structure of p-chlorophenol and barrier to internal -OH rotation in the S<sub>1</sub>-state

Marcel Böhm, Christian Ratzer, and Michael Schmitt<sup>24</sup>

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Published in J. Mol. Struct., May 6, 2006, 800, 55–61

### 4.5.1 Abstract

The structure and barrier to internal rotation of 4-chlorophenol in the ground state and the electronically excited S<sub>1</sub>-state has been examined by rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy of 4-<sup>35</sup>Cl-phenol, 4-<sup>37</sup>Cl-phenol, 4-<sup>35</sup>Cl-phenol-d1, and 4-<sup>37</sup>Cl-phenol-d1. The overlapping spectra have been assigned simultaneously using a genetic algorithm approach. The rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 4-chlorophenol is comprised of two subbands, which are split by 60 MHz due to the internal rotation of the hydroxy group. The torsional barrier in the electronically excited state could be estimated to be 1400 cm<sup>-1</sup>, only about 250 cm<sup>-1</sup> higher than in the ground state. The C-Cl-bond lengths decreases by approximately 6 pm upon electronic excitation and the aromatic ring is distorted quinoidally.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** High resolution UV spectroscopy; Structure determination; Excited state; *ab initio*; Torsional barrier

### 4.5.2 Introduction

As has been pointed out by Zierkiewicz et al., the knowledge of torsional barriers in the electronic ground state “reveals important information about the nature of bonding and the

---

<sup>24</sup> corresponding authors

extent of conjugation in aromatic systems'' [296]. This statement is especially true for electronically excited states, in which the electronic structures are largely altered compared to the ground state. In two preceding studies we investigated the excited state torsional barrier of the hydroxy group in p-fluorophenol [213] and p-cyanophenol [158]. Substituents in para position to the hydroxy group have the advantage of being electronically coupled to the hydroxy group, but do not exert a sterical effect on the torsional barrier. In the present publication we extend our investigations to p-chlorophenol. Compared to fluorophenol, in which only an inductive effect of the substituent is observed, chlorine also exerts a mesomeric effect. The torsional barrier of p-chlorophenol is estimated in the electronically excited state and the structural changes upon electronic excitation are determined.

The torsional barrier of 4-chlorophenol (4-fluorophenol) in the electronic ground state has been determined by Larsen to be 1148 (1006) cm<sup>-1</sup> using microwave spectroscopy [162]. Fateley et al. [81] measured the torsional frequencies of various para-substituted phenols in the far-infrared and could show that the torsional frequencies are directly related to the electron-donating or -withdrawing power of the substituent group. Cvitaš et al. examined structural changes of several mono- and disubstituted benzenes upon electronic excitation from their rotational band contours in the electronic spectra [57][58][59][60][61]. Christoffersen et al. [46] fitted the rotational constants of p-fluoroaniline and p-fluorophenol to the band contour in the electronic spectrum and reported the rotational constants of ground and excited electronic states.

A Franck–Condon analysis of the emission spectra of 4-chlorophenol has been performed by Imhof et al. [136]. They found an overall increase in the C-C bond lengths of the aromatic ring, and a decrease of the C-Cl and the CAO bond lengths upon electronic excitation. These results were compared to structural changes calculated at CASSCF level. The torsional barriers of various p-halogenophenols in the electronic ground state have been investigated theoretically by Zierkiewicz et al. [296]. Based on a natural bond orbital analysis they postulated that the barrier height in p-halogenophenols is caused by the decrease of electron density in the sigma antibonding orbital,  $\sigma^*$  of the C-O bond

### 4.5.3 Experimental setup

The experimental setup for the rotationally resolved laser induced fluorescence is described in detail elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent

899-21) operated with Rhodamine 110, pumped with 6 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser. The light is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation. The molecular beam is formed by expanding p-chlorophenol heated to 140 °C and seeded in 700 mbar of argon through a 100 μm hole into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by two skimmers (1 and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 500 mm downstream of the nozzle. The resulting fluorescence is collected perpendicular to the plane defined by laser and molecular beam by an imaging optics setup consisting of a concave mirror and two plano-convex lenses. The resulting Doppler width in this setup is 15 MHz (FWHM). The integrated molecular fluorescence is detected by a photo-multiplier tube whose output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency is determined with a quasi confocal Fabry–Perot interferometer. The absolute frequency was determined by recording the iodine absorption spectrum and comparing the transitions to the tabulated lines [100]. 4-Chlorophenol was purchased from Fluka and was used without further purification. 4-Chlorophenol-d1 was prepared from 4-chlorophenol by refluxing with an excess of D<sub>2</sub>O for three times and subsequent removal of the solvent. This procedure resulted in an isotopic purity of >95%.

#### 4.5.4 Theoretical methods

The structure of p-chlorophenol in the electronic ground state has been optimized at the HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), and MP2/6-31G(d,p) levels for the electronic ground state and at the CIS/6-31G(d,p) and CASSCF/6-31G(d,p) levels for the electronically excited S<sub>1</sub>-state with the Gaussian 98 program package (Revision11) [93]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below 10<sup>-8</sup> Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr and  $\delta E/\delta \phi < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/degrees, respectively. The CASSCF optimization has been performed with ten electrons in ten orbitals. The active space is comprised of the three aromatic π, π\* orbitals located at the benzene ring, one p<sub>z</sub> orbital at the phenolic oxygen atom, and one p<sub>z</sub> orbital at the chlorine atom.

### 4.5.5 The genetic algorithms

We used an automated fitting procedure for the rovibronic spectra, based on a genetic algorithm fit, which is described in detail in Refs. [111][182]. The GA library PGAPack version 1.0 is used, which can run on parallel processors [167]. For the simulation of the rovibronic spectra a rigid asymmetric rotor Hamiltonian was employed [5]. The genetic algorithm copies concepts from evolutionary processes like sexual reproduction, selection, and mutation. For a detailed description of the GA as fitting algorithms the reader is referred to the original literature on evolutionary or genetic algorithms [103][129] [214].

### 4.5.6 Results and discussion

Figure 4-22 shows part of the rotationally resolved LIF spectrum of the electronic origin  $\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  of 4-chlorophenol at  $34809.8\text{ cm}^{-1}$ . The spectrum is comprised of two band systems due to the isotopomeric  $^{35}\text{Cl}$ -phenol and  $^{37}\text{Cl}$ -phenol species in their natural abundance of 3:1. Furthermore the spectrum consists of two subbands, which are separated

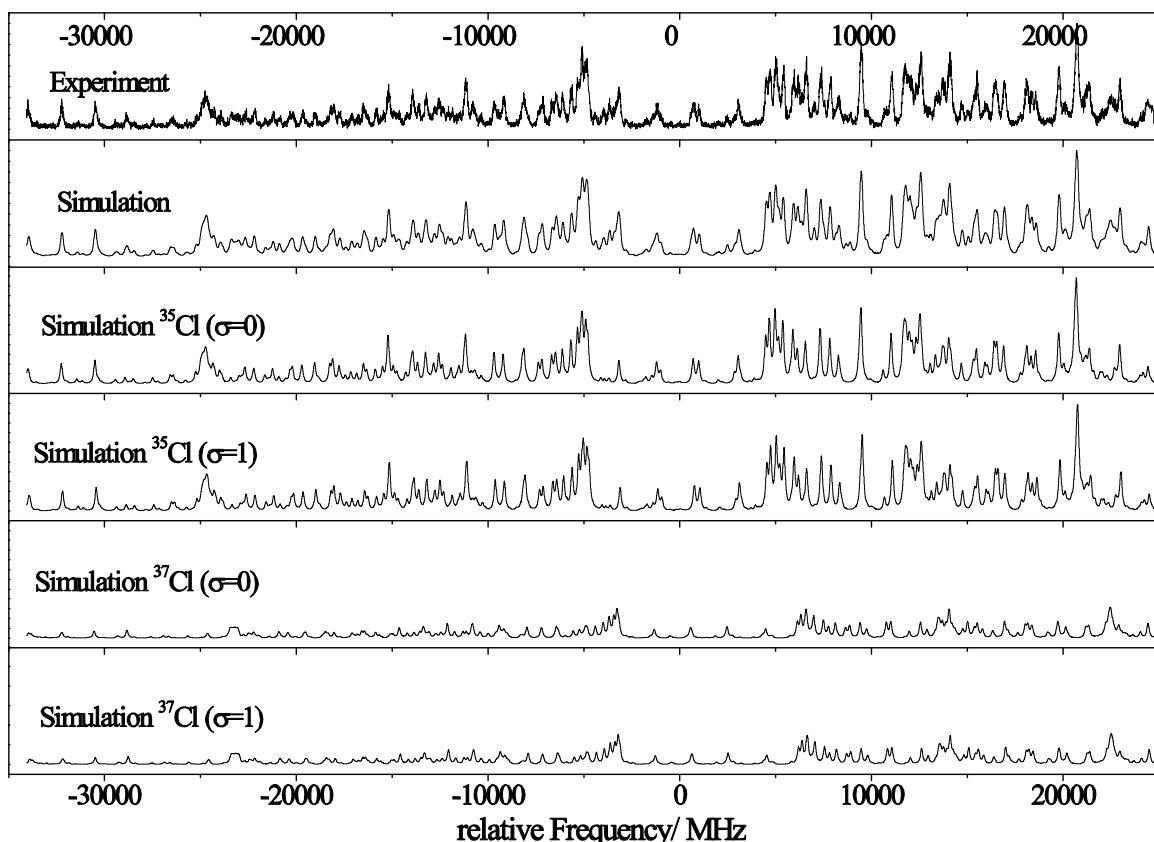


Figure 4-22. Rotationally resolved spectra of the electronic origin of  $4\text{-}^{35}\text{chlorophenol}$  and  $4\text{-}^{37}\text{chlorophenol}$  together with the simulation of the two torsional subbands of each isotopomer using the molecular constants given in Table 4-20. The subbands are labeled with  $0^+$  for the  $\sigma = 0$  component of the vibronic ground state and with  $0^-$  for the  $\sigma = 1$  component.

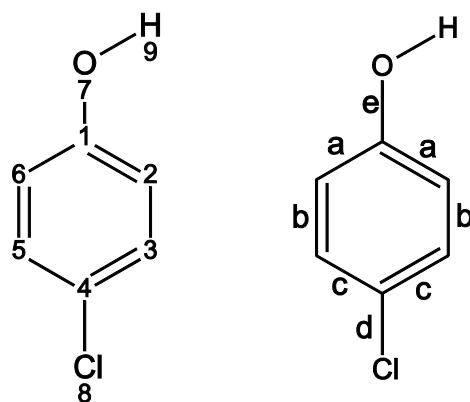


Figure 4-23. Atomic numbering of p-chlorophenol and model used in the structural fits.

by approximately 60 MHz. This splitting can be traced back to the hindered internal motion of the hydroxy group about the C<sub>1</sub>O<sub>7</sub> bond, which will be discussed in detail in Section 4.5.6.1. The atomic numbering used in this publication is shown in the left part of Figure 4-23.

The four subspectra have been fit simultaneously, using the GA procedure, which is described in detail in Refs. [111][182]. 4-Chlorophenol is a near prolate asymmetric rotor in both electronic states as can be seen from its  $\kappa$ -value of -0.9400 for <sup>35</sup>Cl-phenol and

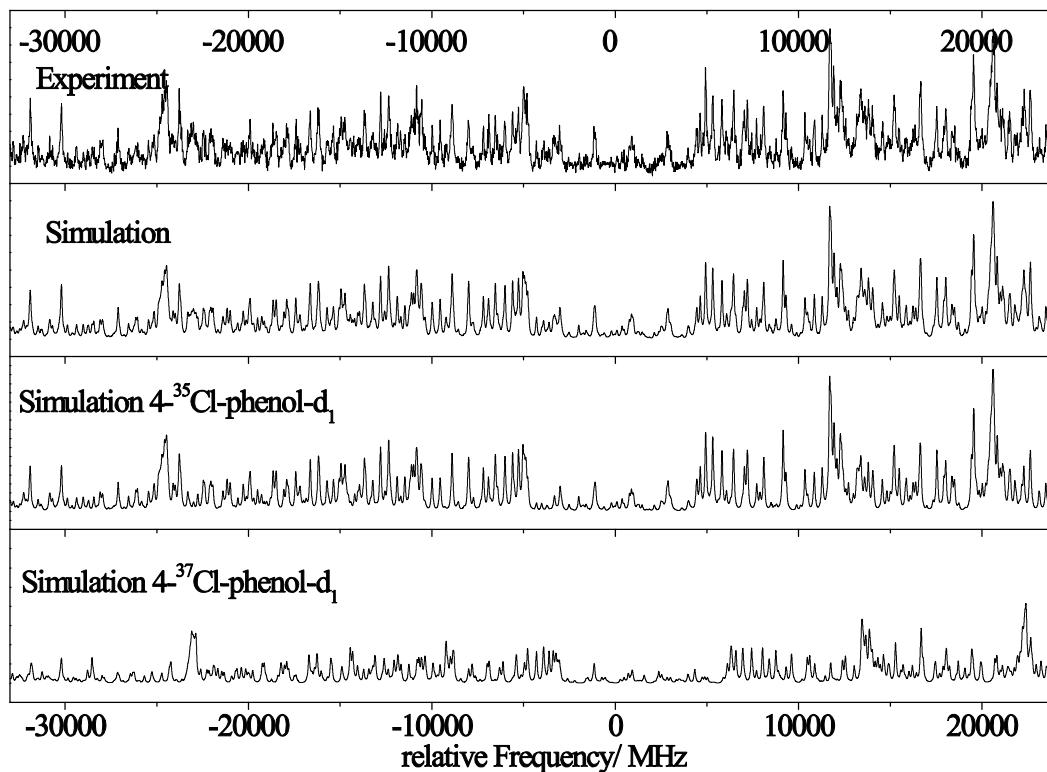
	<sup>35</sup> Chlorophenol	<sup>37</sup> Chlorophenol	<sup>35</sup> Chlorophenol-d1	<sup>37</sup> Chlorophenol-d1
A" /MHz	5632.777	5632.766	5591.009	5591.7(16)
B" /MHz	975.5696	950.4789	951.8543	928.01(41)
C" /MHz	831.6534	813.3499	813.5048	796.17(55)
$\Delta I''/\mu\text{\AA}^2$	-0.0761	-0.0762	-0.0963	-0.2007
$\kappa''$	-0.9400	-0.9431	-0.9421	-0.9450
A' /MHz	5289.01(18)	5288.08(48)	5250.11(43)	5248.5(25)
B' /MHz	990.27(6)	963.73(37)	966.29(3)	942.35(11)
C' /MHz	834.40(2)	817.32(15)	816.54(4)	799.33(10)
$\Delta I'/\mu\text{\AA}^2$	-0.2207	-1.6271	-0.3452	-0.3323
$\kappa'$	-0.9300	-0.9345	-0.9324	-0.9357
$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	34809.81(2)	34809.86(2)	34804.02(2)	34804.07(2)
$\Delta\nu_{\text{sub}}/\text{MHz}$	60(5)	67(2)	—	—
$\Delta\nu_{\text{Lorentz}}/\text{MHz}$	147(4)	147(4)	98(3)	98(3)

The ground state rotational constants of the first three isotopomers have been taken from Ref. [162].

Table 4-20. Molecular constants of 4-<sup>35</sup>chlorophenol, 4-<sup>37</sup>chlorophenol, 4-<sup>35</sup>chloro-[7-D]phenol and 4-<sup>37</sup>chloro-[7-D]phenol obtained from the GA fit to the experimental spectra

of  $-0.9431$  for  $^{37}\text{Cl}$ -phenol in the  $S_0$ -state and of  $-0.9300(-0.9345)$  in the  $S_1$ -state, cf. [Table 4-20](#). The rotational temperature, taking nuclear spin statistics into account, is determined to be  $0.75\text{ K}$ . The G<sub>4</sub>-symmetric 4-chlorophenol exhibits a 10:6 spin statistic for  $K_a(\text{even}):K_a(\text{odd})$  for transitions of the torsional ground state  $\sigma=0$ , and 6:10 for the torsionally excited state  $\sigma=1$ . The Lorentzian contribution to the total line width with a Gaussian contribution of  $15\text{ MHz}$  is determined to be  $147\pm20\text{ MHz}$ , yielding an excited state life time of  $1.0\pm0.3\text{ ns}$ .

[Figure 4-24](#) shows the rotationally resolved LIF spectrum of the electronic origin of  $4\text{-}^{35}\text{chlorophenol-d}_1$  and  $4\text{-}^{37}\text{chlorophenol-d}_1$  at  $34804.0\text{ cm}^{-1}$ . The origin band of the deuterated isotopomer is red-shifted by  $5.8\text{ cm}^{-1}$ , a value larger than in phenol ( $1.8\text{ cm}^{-1}$ ), and of similar size as in p-fluorophenol ( $7.4\text{ cm}^{-1}$ ). Since the torsional splitting in the electronic ground state, determined by microwave spectroscopy, amounts only to  $0.376\text{ MHz}$  [162], we were not able to resolve the torsional splitting, with a Gaussian contribution to the linewidth of  $15\text{ MHz}$  and a Lorentzian width of  $98\pm10\text{ MHz}$ . This linewidth accounts for an excited state life time of  $1.6\pm0.2\text{ ns}$ , slightly larger than for the undeuterated species.



[Figure 4-24](#). Rotationally resolved spectra of the electronic origin of  $4\text{-}^{35}\text{chlorophenol-d}_1$  and  $4\text{-}^{37}\text{chlorophenol-d}_1$  together with the simulation using the molecular constants given in [Table 4-20](#).

#### 4.5.6.1 Barrier to hydroxy group torsion

The torsional splitting ( $0^+/-0^-$ ) of 4-chlorophenol in the electronic ground state has been determined by microwave spectroscopy to be 79.5 MHz [162]. The line splitting observed in the LIF spectrum amounts to  $60 \pm 10$  MHz, cf. Table 4-20. Together with the selection rule  $\Delta\sigma = \pm 1$ , the torsional level splitting in the electronically excited state can be determined to be  $20.0 \pm 10$  MHz. The torsional transition  $1 \leftarrow 0^\pm$  has been reported by Fateley et al. to be  $303 \text{ cm}^{-1}$  [81]. Using these values and a torsional constant  $F$  of 690 GHz (as in the electronic ground state), the torsional S<sub>1</sub>-barrier is calculated to be  $1400 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ . In Table 4-21 the barriers to internal rotation of the hydroxy group in 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, phenol, 4-cyanophenol, and 4-methylphenol are summarized for both electronic states.

State	4-Chlorophenol	4-Fluorophenol	Phenol	4-Cyanophenol	4-Methylphenol
S <sub>0</sub>	1148 <sup>a</sup>	1006 <sup>a</sup>	1213 <sup>b</sup>	1420 <sup>c</sup>	1130 <sup>d</sup>
S <sub>1</sub>	1400 <sup>e</sup>	1820 <sup>f</sup>	4710 <sup>g</sup>	$\geq 5000^c$	4395 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> From microwave spectra of Ref. [162].  
<sup>b</sup> From microwave spectra of Ref. [161].  
<sup>c</sup> From rotationally resolved electronic spectroscopy of Ref. [158].  
<sup>d</sup> From rotationally resolved electronic spectroscopy of Ref. [186].  
<sup>e</sup> This work.  
<sup>f</sup> From rotationally resolved electronic spectroscopy of Ref. [213].  
<sup>g</sup> From rotationally resolved electronic spectroscopy of Ref. [16].

Table 4-21. Barriers to internal rotation of 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, phenol, 4-cyanophenol, and 4-methylphenol

#### 4.5.6.2 Determination of the structure

The program pKrFit [212] was used to determine the intermolecular structure of the phenol dimer in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub>-state from the rotational constants, given in Table 4-20. pKrFit uses a gradient-based  $\chi^2$  minimizer as well as a GA-based global optimizer [232]. The GA library [167] was used in minimization mode and thus directly used the correspondingly defined  $\chi^2$  value as cost function. Due to the limited number of inertial parameters, several constraints to the geometry were necessary. Two different models have been used. Model I is depicted in the right part of Figure 4-23. ‘‘Ortho’’ (a), ‘‘meta’’(b), and ‘‘para’’(c) bonds of the aromatic rings are set equal and are fit. Furthermore, the C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> (d), the C<sub>1</sub>O<sub>7</sub> (e) bond lengths, the C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>O<sub>7</sub>, and C<sub>1</sub>O<sub>7</sub>H<sub>7a</sub> angles are fit. In model II all CC ring bonds are treated as being equal and a mean aromatic CC bond length is fit. Furthermore,

the C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> (d), the C<sub>1</sub>O<sub>7</sub> (e) bond lengths are fit. [Table 4-22](#) compares the results for the two models. For the electronic ground state a mean CC<sub>ar</sub> bond length of 139.8 pm is found for both models. The C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> bond length is determined to be 172.8 pm in quite good agreement with the value given by Larsen of 172.04 pm. The C<sub>1</sub>O<sub>7</sub> bond length differs slightly between the two models (136.5 pm using model I and 135.9 pm using model II).

	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>	
	Model I	Model II	Model I	Model II
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	140.0(9)	139.8(1)	146.5(9)	144.9(1)
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	139.8(1)	139.8(1)	141.7(20)	144.9(1)
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	139.5(9)	139.8(1)	143.3(9)	144.9(1)
C <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub>	172.8(3)	172.8(2)	165.3(26)	164.4(10)
C <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	136.5(2)	135.9(3)	130.0(30)	124.3(16)
O <sub>7</sub> H <sub>7a</sub>	96.0	96.0	98.0	98.0
C <sub>ar</sub> H	108.1	108.1	107.2	107.2
CCC <sub>ar</sub>	120	120	120	120
CCH	120	120	120	120
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub>	120	120	120	120
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	124(2)	122	122	122
C <sub>1</sub> O <sub>7</sub> H <sub>7a</sub>	106(2)	110	110	110

[Table 4-22](#). Experimental r<sub>0</sub>-geometry parameters (distances in pm and angles in degrees) of 4-chlorophenol, obtained from a fit of the geometry to the experimental inertial parameters

The mean CC<sub>ar</sub> bond length increases to 143.8 pm using model I and to 144.9 pm using model II upon electronic excitation. Model I shows a distinct quinoidal structure, with longer C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>O<sub>7</sub>, and C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> bonds and a shorter C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> bond. In both models the O<sub>7</sub>H<sub>7a</sub> and the C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> bonds are considerably shortened upon electronic excitation.

In addition, we determined the position of the hydroxylic H-atom and of the chlorine atom via a Kraitchman analysis. The moments of inertia of the planar 4-chlorophenol, which are used in the Kraitchman equations [54][151], are calculated from the *A* and *B* rotational constants, given in [Table 4-20](#). [Table 4-23](#) summarizes the substitution coordinates for 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, and phenol.

Using the pseudo-*r*<sub>s</sub> structure of phenol from Ref. [212] for the ground state and replacing the H-atom in para position with a chlorine atom, we fitted the C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> distance, until the

Compound	Atom	$S_0$		$S_1$	
		a	b	a	b
4-Chlorophenol	Cl	263.7(2)	0.3(2)	259.9(6)	0.9(6)
4-Chlorophenol	H	359.2(3)	83.1(2)	355.8(7)	85.5(6)
4-Fluorophenol	H	312.8(1)	79.4(1)	308.5(1)	79.6(1)
Phenol	H	258.6(1)	85.3(2)	259.1(2)	86.4(3)

**Table 4-23.** Substitution coordinates (in pm) in 4-chlorophenol, 4-fluorophenol, and phenol in both electronic states

substitution coordinate of chlorine in p-chlorophenol was matched. In this way a C-Cl distance of 172.9 pm was obtained. This value differs from the bond length of 172.04, which was calculated by Larsen on the basis of the full Kraitchman substitution structure for the phenol moiety [162]. We took the less accurate values from the pseudo- $r_s$  analysis from Ref. [212], since in a subsequent step the C-Cl bond length in the electronically excited state was determined, for which the pseudo- $r_s$  structure of the excited state of phenol was needed. For the excited state a C-Cl distance of 166.9 pm was calculated, which is a reduction of 6.0 pm upon electronic excitation. Both ground and excited state C-Cl bond lengths agree well with the values obtained from the fit of the structure to the rotational constants.

#### 4.5.6.3 Comparison to the results of *ab initio* calculations

**Table 4-24** shows a comparison of the experimentally determined inertial and geometrical parameters of the  $^{35}\text{Cl}$  isotopomer of chlorophenol with the corresponding *ab initio* values. For the ground state a very close agreement between the MP2/6-31G(d,p) calculated rotational constants and the experimental ones is found. Also the experimental structural parameters, that are taken from model I in Section 4.5.6.2, are in good agreement with the calculated ones.

The change of rotational constants upon electronic excitation can be nicely predicted by taking the difference of the CIS and HF calculations using the same basis sets. Due to the deficiencies of both methods, mainly the lack of electron correlation, the absolute values of the rotational constants differ considerably from the experimental ones and are not quoted here. Nevertheless, a nearly perfect error compensation brings the calculated changes of the rotational constants close to the experimental values. Anyhow, no geometric parameters are extracted from these calculations, which should merely be used to obtain

	S <sub>0</sub>			S <sub>1</sub>		
	Exp.	MP2	CASSCF	Exp.	CIS-HF	CASSCF
A''	5632.8	5637.6	5626.2	—	—	—
B''	975.6	971.0	968.1	—	—	—
C''	831.6	828.3	826.0	—	—	—
A'	—	—	—	5289.0	—	5295.2
B'	—	—	—	990.3	—	960.5
C'	—	—	—	834.4	—	813.0
ΔA	—	—	—	-343.8	-317.5	-331.2
ΔB	—	—	—	14.7	13.9	-7.6
ΔC	—	—	—	2.7	3.2	-13.0
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	140.0(9)	139.7	139.1	146.5(9)	—	143.3
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	139.8(1)	139.5	139.5	141.7(20)	—	143.0
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	139.5(9)	139.3	138.9	143.3(9)	—	143.1
C <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub>	172.8(3)	174.1	174.6	165.3(26)	—	173.0
C <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	136.5(2)	137.2	135.4	130.0(30)	—	134.8
O <sub>7</sub> H <sub>7a</sub>	96.0	97.0	94.2	98.0	—	94.3
C <sub>ar</sub> H	108.1	108.4	107.4	107.2	—	107.2
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	124(2)	123.1	122.4	122	—	121.7
C <sub>1</sub> O <sub>7</sub> H <sub>7a</sub>	106(2)	108.6	111.1	110	—	111.2

All calculations have been performed with the 6-31G(d,p) basis set. The active space (10,10) used for the CASSCF calculations is described in Section 4.5.4.

**Table 4-24.** Comparison of experimental rotational constants and geometry parameters of 4-chlorophenol with the results of *ab initio* calculations

good starting values for the GA fit. The CASSCF (10,10) calculations yield a mean ring CC bond length of 143.0 pm in the electronically excited state, compared to 143.8 pm from the fit of the geometry to the rotational constants. The pronounced quinoidal structure with C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> shorter than C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, which is predicted from the experimental rotational constants is not reproduced in the CASSCF calculations. Instead, these calculations yield a quite uniform increase of the aromatic ring bond lengths. The C<sub>1</sub>O<sub>7</sub> bond length decreases upon electronic excitation both in the calculations and in the experiment, although the experimentally determined decrease is substantially larger. The same is found for the C<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> bond, which decreases by 7 pm according to the  $r_0$  fit (6 pm according to the Kraitchman analysis), while the CASSCF calculations yield a shortening of only 1.6 pm.

#### 4.5.7 Conclusions

We assigned the rotationally resolved electronic spectra of four different isotopomers of p-chlorophenol using an automated fitting strategy based on genetic algorithms. A quinoidal distortion of the aromatic ring upon electronic excitation was found, accompanied by a shortening of the (para) C-O and C-Cl bonds. Especially the experimentally determined decrease of the C-Cl bond length (-6 pm) is considerably larger than predicted from the CASSCF calculations (-1.6 pm). The same trend is found in the Franck–Condon analysis of Ref. [136], with a decrease of 2.4 pm. Since both Kraitchman analysis and fit of the structure to the rotational constants yield the same (large) reduction of the C-Cl bond length the larger value found in our analysis seems reliable. The barrier to the internal rotation of the hydroxy group in the electronically excited state is determined to be  $1400\text{ cm}^{-1}$ . This is only about  $250\text{ cm}^{-1}$  higher than the corresponding value in the ground state. If one compares the ordering of torsional barriers in various para-substituted phenols, there is a substantial difference between the ground state and the excited state ordering. For the ground state the torsional barriers increase in the order F < CH<sub>3</sub> < Cl < H < CN, while for the excited state the ordering is Cl < F < CH<sub>3</sub> < H < CN. While in the electronic ground state, the torsional barrier of p-chlorophenol is higher than that of p-fluorophenol and p-methylphenol, the barrier of p-chlorophenol in the excited state is the lowest one. The reason for the ordering of the barriers of the halogenophenols in the ground state is the increase of the electron-withdrawing –I-effect, which is larger for fluorine compared to chlorine. This electron-withdrawing (inductive) effect stabilizes quasi-quinoidal structures with partial double bond character in the CO bond, thus increasing the torsional barrier. Additionally, the inductive effects are counterbalanced by a +M-effect, which increases in the same direction and leads to a decrease of the torsional barrier, since it destabilizes the quasi-quinoidal structures. This sensitive equilibrium of inductive and mesomeric effects of the substituents changes upon electronic excitation. While in the electronic ground state the overlap of the fluorine 2p<sub>z</sub> with the respective aromatic 2p<sub>z</sub> orbital is larger than for the 3p<sub>z</sub> of chlorine, in the excited state the π\* orbitals can overlap more favorably with the p<sub>z</sub> orbitals of the chlorine substituent. Therefore the +M-effect of chlorine in p-fluorophenol increases in the excited state, thus decreasing the torsional barrier.

**Acknowledgement**

This work was made possible by the support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM1043/9-4). This work is part of the dissertation of M. Böhm.

## 4.6 Determining the Intermolecular Structure in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> States of the Phenol Dimer by Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy

Michael Schmitt<sup>25</sup>, Marcel Böhm ,Christian Ratzer,

Daniel Krügler<sup>26</sup>, and Karl Kleinermanns

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Ivo Kalkman, Giel Berden<sup>27</sup>, and W. Leo Meerts

Molecular- and Biophysics Group, Institute for Molecules and Materials,

Radboud University Nijmegen,

P.O. Box 9010, NL-6500 GL Nijmegen, The Netherlands

Phone: +33 24 365 3023. Fax: +33 24 356 3311

E-mail: [Leo.Meerts@sci.kun.nl](mailto:Leo.Meerts@sci.kun.nl)

Published in ChemPhysChem, May 8, 2006, 7, 1241-1249

### 4.6.1 Abstract

The rotationally resolved UV spectra of the electronic origins of five isotopomers of the phenol dimer have been measured. The complex spectra are analyzed using a fitting strategy based on a genetic algorithm. The intermolecular geometry parameters have been determined from the inertial parameters for both electronic states and compared to the results of *ab initio* calculations. In the electronic ground state, a larger hydrogen-bond length than in the *ab initio* calculations is found together with a smaller tilt angle of the aromatic rings, which shows a more pronounced dispersion interaction. In the electronically excited state, the hydrogen- bond length decreases, as has been found for

---

<sup>25</sup>email: mschmitt@uni-duesseldorf.de

<sup>26</sup>present address: Bruker Daltonik GmbH, D-28359 Bremen, Germany

<sup>27</sup>present address: FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Edisonbaan 14, 3439 MN Nieuwegein, The Netherlands

other hydrogen- bonded clusters of phenol, and the two aromatic rings are tilted less toward each other.

#### 4.6.2 Introduction

The phenol dimer is an ideal model system to study the very sensitive equilibrium between hydrogen bonding and dispersion interaction. The spectroscopy of complexes of phenol with different solvent molecules has been the subject of a plethora of publications in the last few decades. In most of these complexes phenol acts as a proton donor with respect to the solvent molecule, due to its acidic character. Phenol in its electronically excited state is a much stronger acid than in the ground state [ $pK_s(S_1) = 6$ ;  $pK_s(S_0) = 9.8$ ] [105]. The phenol dimer takes a special position, since one of the cluster constituents acts as proton donor and the other as proton acceptor. Dispersive interactions between the aromatic rings are most likely to play an important role in the structure, while for most of the other phenol-X clusters (X=H<sub>2</sub>O [1][72][77][98][121][261][264][276] CH<sub>3</sub>OH [55][233][287], N<sub>2</sub> [44][89][94][249], NH<sub>3</sub>[107][108][262], CO [44][113]) the hydrogen bond is the main structure-determining parameter. Exceptions here are, of course, clusters of phenol with noble gases [182][269] or with CH<sub>4</sub> [43], which are stabilized by pure van der Waals interactions.

The first multiphoton ionization spectrum of the phenol dimer in a molecular beam was presented by Fuke and Kaya [95]. Later, the same authors showed that the electronic origin of the donor moiety is red-shifted by 303 cm<sup>-1</sup> relative to the origin of bare phenol, while the acceptor origin is blueshifted by 353 cm<sup>-1</sup> [96]. Only the donor moiety of the dimer fluoresces, while the acceptor moiety could only be detected via ionization [71] or hole-burning schemes [229]. The electronic ground state has been investigated using dispersed fluorescence spectroscopy after excitation of the donor moiety. The intermolecular stretching vibration in the electronic ground state (109 cm<sup>-1</sup>) and in the excited state of the donor (120 cm<sup>-1</sup>) and the acceptor (106 cm<sup>-1</sup>) have been found to be very similar. Hartland et al. performed ionization-loss stimulated Raman spectroscopy, and discussed the observed vibrational frequency shifts for both donor and acceptor phenol in terms of the strength of the hydrogen bond [116]. The fluorescence lifetime of the donor moiety was determined to be 16 ns by Sur and Johnson using pump-probe photoionization [261]. Felker [72] and Connell et al. [284] determined the rotational constants of the phenol dimer using rotational coherence spectroscopy (RCS). As a consequence of the low

temporal resolution of their experiment, the rotational constants reported by them are averaged over ground and electronically excited constants and no information on the geometry change upon electronic excitation was obtained. Later, Weichert et al. [284] performed an RCS experiment on the dimer with higher resolution and were able to extract the rotational constants of ground and excited states separately. Hobza et al. [128] performed *ab initio* calculations at the RI-MP2/TZVPP level of theory and found good agreement with the experimental inertial parameters from ref. [284]. IR–UV double-resonance spectroscopy and stimulated Raman–UV double-resonance spectra of the phenol dimer were published by Ebata et al. [79] For the dimer, they found that the IR intensity of the OH stretching vibration of the donor moiety is four times larger than that of the acceptor moiety. Ebata et al. investigated the intramolecular vibrational relaxation (IVR) from OH stretching vibrations of the phenol dimer using picosecond IR–UV pump–probe spectroscopy [78]. They found a strong site dependence of the IVR rate. IVR of the donor site was found to occur much faster (5 ps) than that of the acceptor site (14 ps).

Prior to the determination of the cluster structure, the geometries of the constituents have to be known precisely. Phenol in the electronic ground state has been thoroughly investigated by microwave spectroscopy and a complete Kraitchman structure has been deduced by Larsen [163]. Christoffersen et al. calculated a shortening of the CO bond of 4.4 pm and an increase in the C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> angle of 3.7° upon electronic excitation, by using the rotational constants obtained from a band contour analysis [47]. Ratzer et al. determined the structure of phenol in the S<sub>1</sub> state by a fit to the rotational constants of 12 isotopomers, which were obtained from rotationally resolved UV spectroscopy [212].

Herein, the intermolecular geometry of the phenol dimer will be elucidated in both the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states on the basis of the rotational constants of five isotopomers. We measured the rotationally resolved electronic spectrum of the phenol dimer as early as 1995, but were not able at that time to extract the molecular constants from the spectra with the classical fitting procedure, which needs assignments of single rovibronic lines. In the meantime, we made progress in the automated fitting of complex spectra using a genetic algorithm (GA) approach. An additional motivation, to show the possibilities of this method in combination with rotationally resolved electronic spectroscopy, is stipulated in the following statement from a recent publication on the phenol dimer [128]: “The RCS technique is complementary to frequency-resolved spectroscopic techniques since it can be successfully applied to large systems, where the latter techniques are not applicable due to

overlapping resonances. The phenol dimer is such an example, since until now the frequency spectra could not be assigned.” In the following discussion we show how the development of the GA-based fitting strategy challenges this statement.

## Experimental Section

The experimental setup for the rotationally resolved laser-induced fluorescence system is described in detail elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with rhodamine 110, and pumped with 6 W of the 514-nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser. The light is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation. The molecular beam is formed by expanding phenol (or the respective isotopomers) by heating to 160 °C and seeding in 700 mbar of argon through a 100-μm hole into the vacuum. The atomic numbering for phenol used herein is given in Figure 4-25.

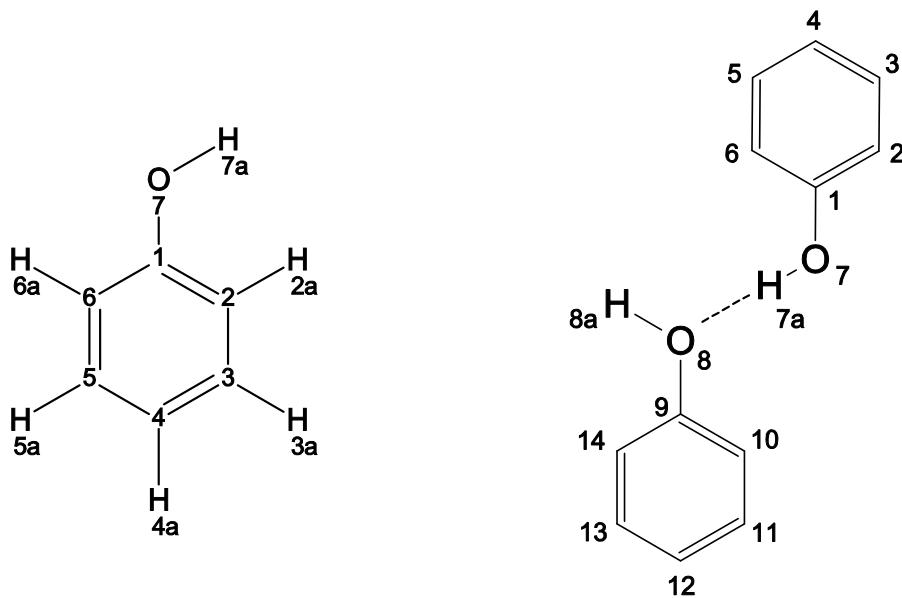


Figure 4-25. Atomic numbering of phenol and the phenol dimer. Both are drawn planar for reasons of clarity only and do not relate to the true structure.

[H<sub>6</sub>]Phenol (99.5%) was purchased from Riedel de Haen and used without further purification. [7-D]phenol ( $d_1$ ) was prepared by refluxing dried [H<sub>6</sub>]phenol with an excess of D<sub>2</sub>O (Merck, isotopic purity >98.8%) three times followed by the removal of water. The isotopic purity of the sample was higher than 95 %. The samples of [D<sub>6</sub>]phenol (isotopic purity 99%) and [1-<sup>13</sup>C]phenol (isotopic purity >99%) were purchased from Chemotrade and used without further purification.

The molecular beam machine consisted of three differentially pumped vacuum chambers

that were linearly connected by two skimmers (1 and 3 mm, respectively) to reduce the Doppler width. The molecular beam was crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle. The resulting fluorescence was collected perpendicular to the plane defined by the laser and molecular beams by an imaging optics setup consisting of a concave mirror and two plano-convex lenses. The resulting Doppler width in this setup is 25 MHz (FWHM). The integrated molecular fluorescence is detected by a photomultiplier tube, the output of which is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency is determined with a quasi-confocal Fabry–Perot interferometer. The absolute frequency was determined by recording the iodine absorption spectrum and comparing the transitions with the tabulated lines [100].

#### 4.6.3 The Genetic Algorithms

We used an automated fitting procedure for the rovibronic spectra, based on a genetic algorithm fit, which is described in detail in refs. [182] and [111]. The GA library PGAPack version 1.0 was used, which can run on parallel processors [167]. For the simulation of the rovibronic spectra, a rigid asymmetric rotor Hamiltonian is employed [Eq. 4.23] [5]:

$$H = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 \quad 4.23$$

where  $P_g$  ( $g = a, b, c$ ) represents the components of the bodyfixed angular momentum operator, and  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are the three rotational constants. The temperature dependence of the intensity is described by a two-temperature model [Eq. 4.24] [293]:

$$n(E, T_1, T_2, w) = e^{-\frac{E}{kT_1}} + we^{-\frac{E}{kT_2}} \quad 4.24$$

where  $E$  is the energy of the lower state,  $k$  is the Boltzmann constant,  $w$  is a weighting factor, and  $T_1$  and  $T_2$  are the temperatures. The calculations were performed on maximum 64 processors (Intel Itanium 2, 1.3 GHz) of an SGI Altix 3700 system and on 64 processors (Intel Xeon, 3.4 GHz) of a Linux cluster. A typical fit with 64 processors takes less than 10 min. The genetic algorithm copies concepts from evolutionary processes such as sexual reproduction, selection, and mutation. For a detailed description of the GA as fitting algorithms, the reader is referred to the original literature on evolutionary or genetic algorithms [103][129][214]. The cost function used to describe the quality of the fit is defined in ref.[111].

#### 4.6.4 Results and Discussion

Figure 4-26 shows the rovibronic spectrum of the electronic origin of the phenol dimer together with the best GA fit using the molecular parameters from Table 4-25.

The lowest trace shows a zoomed part of the convoluted simulation along with the stick spectrum. What appear to be single lines in the spectrum are essentially clusters of up to 15 lines, which contribute with similar intensities. In this example the usefulness or even the indispensability of the GA-based fitting strategy in the automated assignment of such a congested spectrum is obvious. Given the large density of rovibronic lines, a classical assignment procedure seems to be hopeless or at least tedious.

The spectrum is fitted using a rigid rotor Hamiltonian with a two-temperature model. It is of mixed *abc* type and consists of about 13 000 lines in a range of 50 GHz. At a rotational temperature of about 5 K, more than 100 *J* states are populated with an intensity of at least 0.5 % of the strongest transition in the spectrum. The rotational constants for both electronic states, the origin frequencies, the polar angles defining the orientation of the transition dipole moment in the inertial frame, and the Lorentzian contribution to a Voigt

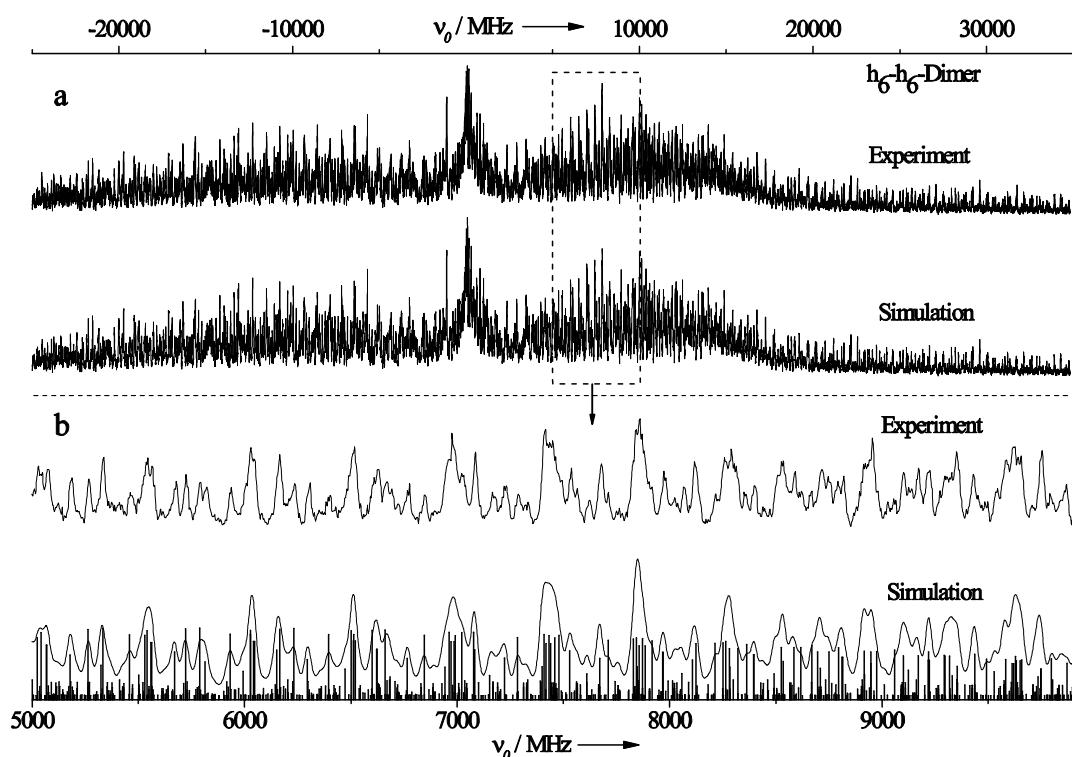


Figure 4-26. Experimental and fitted rovibronic spectra of the electronic origin of the  $\text{h}_6\text{-}\text{h}_6$  isotopomer of the phenol dimer at  $36044.70 \text{ cm}^{-1}$ . a) Full spectrum b) 5 GHz zoomed in, together with the stick spectrum. (The rotational constants from Table 4-25 are used).

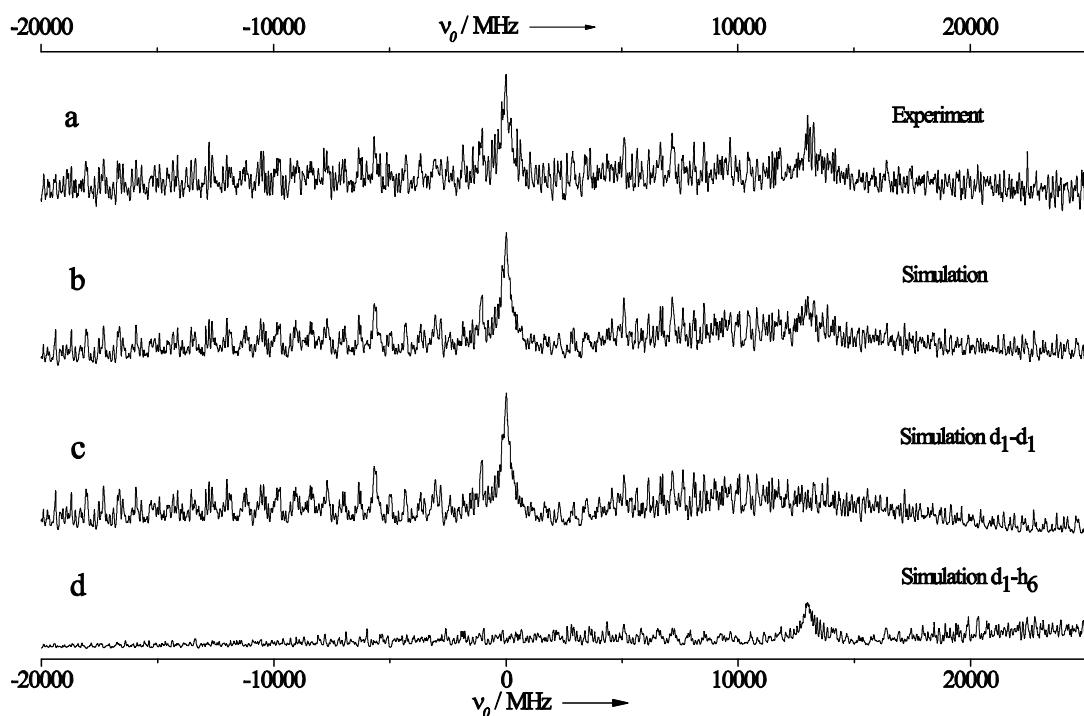
	$h_6-h_6$	$h_6-h_6$ [284]	$d_1-d_1$	$d_1-h_6$	$d_6-d_6$	$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
$A''$	1416.99(39)	1414.4(3)	1376.23(10)	1399.78(124)	1239.33(12)	1413.22(15)
$B''$	313.51(1)	313.7(4)	312.84(3)	312.72(6)	287.25(1)	311.84(2)
$C''$	288.11(1)	287.5(4)	286.44(2)	287.16(6)	264.63(1)	286.70(2)
$\nu_0$	36044.70(1)	36044	36047.56(1)	36047.98(1)	36217.50(1)	36045.46(1)
$\phi$	58.2(30)	66.9[b]	55.2 (100)	66.6(23)	58.3(20)	57.4(30)
$\theta$	29.5(30)	37.4[a]	35.7(100)	37.6(16)	40.0(35)	35.9(60)
$\Delta_{Lorentz}$	10(3)	-	10(3)	10(3)	10(3)	10(3)
$\Delta_A$	10.71(1)	11.3(12)	4.55(1)	7.81(10)	4.28(2)	10.60(1)
$\Delta_B$	-5.31(1)	1.6(40)	-3.95(1)	-5.63(1)	-3.93(1)	-5.25(1)
$\Delta_C$	-5.82(1)	-12.2(35)	-4.76(1)	-5.99(1)	-4.90(1)	-5.76(1)

**Table 4-25.** Molecular parameters of the electronic origin band of the phenol dimer as obtained from the genetic algorithm fit. The molecular constants from an RCS study [284] are given for comparison; their uncertainties are recalculated as  $1\sigma$  values to be comparable with our results. Rotational constants, their differences, vibronic origins, and Lorentzian full linewidth contributions are given in MHz, angles are given in degrees.

profile with 25 MHz Gaussian are given in [Table 4-25](#).

[Figure 4-27](#) shows the rovibronic spectrum of the doubly deuterated dimer ( $d_1-d_1$ ). The deuteration positions are 7a and 8a (see [Figure 4-25](#)). Due to incomplete deuteration, an additional weak band shows up, which can be assigned to a singly deuterated isotopomer in either the 7a (donor) or 8a (acceptor) position. In principle, there should also be the differently monodeuterated counterpart, but despite intense scanning we could not spot an additional band. The observed singly deuterated isotopomer can be assigned to the donor deuterated species on the basis of the structural fits described in [Section 4.6.4.1](#). The finding that only the donor deuterated isotopomer is observed experimentally is in agreement with microwave investigations of the ethylene oxide–water cluster by Caminati et al. [38]. They showed that deuteration in the hydrogen bond (the donor position in the case of the phenol dimer) results in a lower zeropoint vibrational energy, which favors this isotopomer. The second trace of [Figure 4-27](#) shows the overall result of the GA fit; the lower two traces show the individual fits of the two isotopomers. The molecular parameters of the fit are summarized in [Table 4-25](#).

Since the deuterations in the mono- and bideuterated isotopomer take place close to the  $b$  and  $c$  inertial axes, their effect on the  $B$  and  $C$  rotational constants is small. Another isotopomer which has a much more pronounced effect on all rotational constants is the

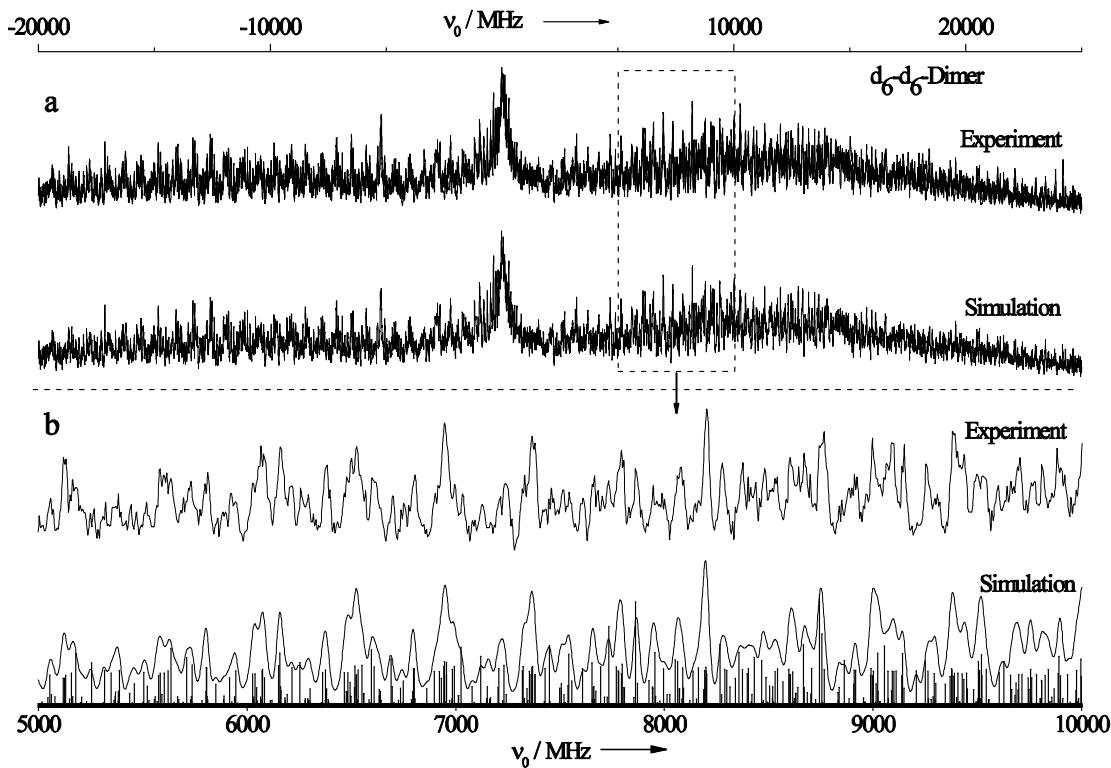


**Figure 4-27.** Rovibronic spectra of the electronic origins of the  $d_1-d_1$  and  $d_1-h_6$  isotopomers of the phenol dimer at  $36047.56$  and  $36047.98\text{ cm}^{-1}$ . a) Experimental spectrum b) full simulated spectrum using the rotational constants from [Table 4-25](#) c) simulated spectrum of the  $d_1-d_1$  isotopomer; d) simulated spectrum of the  $d_1-h_6$  isotopomer.

fully deuterated  $d_6-d_6$  isotopomer. The rovibronic spectrum of the electronic origin at  $36217.50\text{ cm}^{-1}$  is shown in [Figure 4-28](#), along with the best fit. The lowest trace also includes the stick spectrum which, even more than in the case of the  $h_6-h_6$  isotopomer, shows the indispensability of the GA for assignment of such a complex spectrum. The resulting molecular parameters are compiled in [Table 4-25](#). Since it is impossible to find single rovibronic lines in the experimental spectrum, which are needed for an assigned line fit to assess the standard deviation of the parameters, we employed a different scheme for the estimation of the standard deviation. The variances and covariances of the fitted parameters are determined from the results of several independent runs of the GA using different initial seeds.

The spectrum of the phenol dimer in which the  $C_1$  and  $C_9$  carbon atoms (see [Figure 4-25](#)) are replaced by  $^{13}\text{C}$  is shown in the Supporting Information. Since the amount of substance was very small (200 mg [ $1-^{13}\text{C}$ ]phenol) and evaporated fast through the nozzle, the spectral range covered is smaller than that for the other isotopomers. The results are given in [Table 4-25](#).

The rotational constants in [Table 4-25](#) have larger standard deviations than expected for a



**Figure 4-28.** Experimental and fitted rovibronic spectra of the electronic origin of the d<sub>6</sub>-d<sub>6</sub> isotopomer of the phenol dimer cluster at 36217.50 cm<sup>-1</sup>. a) Full spectrum b) 5 GHz zoomed in, together with the stick spectrum. (The rotational constants from Table 4-25 are used).

molecule with a well-defined Hamiltonian and a spectrum with good signal-to-noise ratio. Part of this standard deviation results from the large number of overlapping lines, which makes it difficult even for the GA to find a unique solution. Another important contribution is the non-consideration of centrifugal distortion effects in the fit. We could not improve the fit by introducing the five centrifugal distortion constants from Watson's A-reduced Hamiltonian. An upper limit of 30 kHz on the largest constant is approximated, which leads only to small corrections of the rotational constants.

A comparison of the molecular parameters for the h<sub>6</sub>-h<sub>6</sub> isotopomer to the values from the RCS study by Weichert et al. [284] shows good agreement for the rotational constants of the electronic ground state, but quite large deviations for the electronically excited state. Nevertheless, given the large uncertainties for the excited-state rotational constants in ref. [284], which were attributed to the fact that no excited-state C'-type transients have been allocated in the RCS spectrum, the excited-state constants also agree within these limits. The only systematic difference seems to be in the ground-state *A* rotational constants of the RCS experiment and the present study, which are significantly different outside the

quoted uncertainties. The excited-state lifetime of the h<sub>6</sub>-h<sub>6</sub> isotopomer is determined to be 16±4 ns from a Lorentzian contribution of 10±3 MHz to the total linewidth. Although this value agrees with the value of Sur and Johnson of 16 ns [261], which was obtained by pump–probe photoionization, it has a much higher uncertainty, which is unusual for the GA-based line fit, as this fit includes all lines even if they are overlapping. A closer look at the stick spectra in Figure 4-26 and Figure 4-28 reveals the probable reason for this problem. Since many rovibronic transitions contribute to one line in the experimental spectrum, the slightest deviations of the rotational constants from the true values lead to an apparent broadening or narrowing of the observed lines. In cases where too many transitions overlap to form the observed lines, the determination of the lifetime from a deconvolution of the Voigt profile results in less reliable values for the Lorentzian contribution, thus not allowing for an exact determination of the lifetime.

#### 4.6.4.1 Determination of the Structure

A first approach to the change of the cluster structure upon electronic excitation can be made using the center of mass (COM) distance of the monomer moieties in the cluster, as has been shown by Connell et al. [52] and later by Weichert et al. [284]. The COM distance of the two monomer moieties is given by Equation 4.25:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_g I_g^{Dimer} - \sum_g I_g^{Donor} - \sum_g I_g^{Acceptor}}{2\mu}} \quad 4.25$$

where  $\mu$  is the reduced mass of donor and acceptor, and the  $I_g$  are the respective moments of inertia, described by their superscripts, which are calculated from experimentally determined rotational constants. The COM distance for the h<sub>6</sub>-h<sub>6</sub> and the d<sub>1</sub>-d<sub>1</sub> clusters in the ground state are calculated using the same monomer rotational constants for the acceptor and donor moieties. They are obtained from the fit of microwave transitions given in ref. [196] to the Hamiltonian used in the study by Ratzer et al. [212] in order to be based on the same model as the dimer rotational constants. The ground-state COM distance of the d<sub>6</sub>-d<sub>6</sub> cluster is calculated using the rotational constants from ref. [212] based on the microwave spectra of Forest and Dailey [90]. For the mixed d<sub>1</sub>-h<sub>6</sub> cluster the microwave spectra from ref. [196], and for the <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C dimer from ref. [163], are used to evaluate the inertial data. The standard deviations for the COM distances were calculated using the full covariance matrices obtained from the fits of the monomer

moieties to the microwave transitions and from the fit of the dimer, described above. They represent pure statistical errors. Systematic deviations, for example, from the assumption of unaltered monomer geometries upon complexation, are not taken into account and might be larger than the quoted standard deviations.

Assuming local excitation in the donor moiety, the COM distance in the electronically excited state can also be calculated. Therefore, we use the rotational constants of the electronically excited state from the high-resolution UV spectroscopy of phenol [212] for one of the monomer moieties and the groundstate rotational constants for the other one. The S<sub>1</sub>-state rotational constants of the <sup>13</sup>C isotopomer have so far not been published [154]. Table 4-26 summarizes the results for the observed isotopomers. The differences between the COM distances of the different isotopomers can be attributed to the shift of the COM in each monomer moiety due to isotopic substitution. In all cases an increase of the COM distance of the monomer moieties upon electronic excitation is found.

The program pKrFit [212] was used to determine the intermolecular structure of the phenol dimer in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states from the rotational constants given in Table 4-25. pKrFit uses a gradient-based  $\chi^2$  minimizer as well as a GA-based global optimizer [232]. While the speed of the gradient method is appealing, the main disadvantage is the possibility of being trapped in a local minimum. The GA library [167] was applied in minimization mode, and thus directly used the correspondingly defined  $\chi^2$  value as cost function.

We performed two different fits of the structural parameters to the rotational constants [281]. The first fit neglects the vibrational contributions from the different isotopomers completely and is based on the assumption [Eq. 4.26]:

	$h_6-h_6$	$d_1-d_1$	$d_1-h_6[a]$	$d_6-d_6$	<sup>3</sup> C- <sup>13</sup> C
S <sub>0</sub>	525.126(1)	521.730(19)	523.645(54)	527.0091(77)	523.848(22)
S <sub>1</sub>	530.187(5)	525.591(15)	529.000(42)	531.4022(36)	528.871(22)
Δ	5.061(3)	3.861(2)	5.455(10)	4.3931(7)	5.022(4)
S <sub>0</sub> [b]	524.99	521.80	523.44	526.91	524.02
S <sub>1</sub> [c]	531.85	528.61	530.88	534.31	530.77
S <sub>1</sub> [d]	531.64	527.72	529.90	533.27	530.57

Table 4-26. COM distance [pm] of the five observed isotopomers of the phenol dimer in the ground and electronic excited states. Standard deviations of the distance differences are typically smaller than those of the individual ones due to high correlations between S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> state values. The lower three rows give the COM distances calculated from the fitted pseudo- $r_s$  structures in Table 4-27.

$$I_g^0 = I_g^e(r_0) \quad 4.26$$

where  $I_g^0$  are the experimentally determined zero-point averaged moments of inertia with respect to the inertial axes  $g$ . The functions  $I_g^e(r_0)$  are calculated from the structural parameters  $r_0$  using rigid-molecule formulas.

The second method uses a “Kraitchmans Ansatz” for individual coordinates to obtain the  $r_s$  structure of the molecule [54][151]. The approximation assumes equal vibrational contributions for all isotopomers [Eq. 4.27]:

$$I_g^0 = I_g^e(r_s) + \frac{1}{2} \varepsilon_{0g} \quad 4.27$$

where the three  $\varepsilon_{0g}$  contain the average vibrational contributions with respect to the inertial axes  $g$ . The original Kraitchman method is only applicable to singly or symmetrically substituted isotopomers. In our case the structure is fitted to the moments of inertia, given by Equation 4.27. The resulting structure is called a pseudo- $r_s$  structure. As the three  $\varepsilon_{0g}$  have to be fitted, three inertial parameters are lost for the structure determination.

Additional information from the spectra, which is used in the fit of the intermolecular dimer structure, is contained in the transition dipole moment (TDM) orientations of the different conformers. Since the orientation of the TDM does not change upon isotopic substitution, it is only subject to changes upon rotation of the inertial system. These rotations depend on the structure of the cluster and can be used to improve the fit of the geometry. Although the differences of the orientation angles are small, the structure fit is more stable and the correlations between the parameters are reduced if the TDM directions of the isotopomers are included in the fit, as has been shown in a recent publication [232].

The relative orientation of the two phenol moieties can be described by six intermolecular coordinates: one distance of two selected atoms (one from each monomer), two angles, and three dihedral angles, which describe the relative orientation of the monomer moieties. Thus, the 15 rotational constants from five isotopomers are sufficient for the determination of the intermolecular geometry under the assumption of known monomer geometries.

For the determination of the intermolecular cluster structure in the ground state, the experimentally determined  $S_0$  monomer structure of Larsen [163] was used for both donor and acceptor phenol. Table 4-27 reports the structural parameters from the fit. The assumption of unchanged monomer geometries has to be made due to a lack of sufficient data that can be used to fit the monomer geometries. Nevertheless, in many cases the

	Model 1			Model 2		
	$S_0(r_0)$	$S_0(r_s)$	$S_1(r_0)$	$S_1(r_s)$	$S_1(r_0)$	$S_1(r_s)$
$r(\text{H}_7\text{aO}_8)$	235.4(49)	236.9(54)	229.3(86)	229.0(87)	174.7(16)	174.4(16)
$a(\text{O}_7\text{H}_7\text{aO}_8)$	150.6(18)	150.5(20)	179.9(10)	179.9(1)	179.9(1)	179.9(1)
$a(\text{C}_9\text{O}_8\text{H}_7\text{a})$	138.6(15)	139.8(14)	104.0(19)	104.1(20)	135.5(8)	135.7(9)
$d(\text{O}_8\text{H}_7\text{aO}_7\text{C}_1)$	19.6(45)	9.4(47)	46.8(21)	46.9(21)	63.9(9)	63.4(9)
$d(\text{C}_9\text{O}_8\text{H}_7\text{aO}_7)$	63.5(46)	62.8(46)	-131.4(21)	-131.2(20)	-115.1(9)	-114.8(9)
$d(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_8\text{H}_7\text{a})$	-181.0(19)	-178.2(22)	-104.0(19)	-104.1(29)	-101.6(14)	-101.5(14)
$\varepsilon_{0a}$	-	0.0(10) <sup>[a]</sup>	-	0.0 <sup>[b]</sup>	-	0.0 <sup>[b]</sup>
$\varepsilon_{0b}$	-	3.11(13)	-	3.11 <sup>[b]</sup>	-	3.11 <sup>[b]</sup>
$\varepsilon_{0c}$	-	1.9(2)	-	1.9 <sup>[b]</sup>	-	1.9 <sup>[b]</sup>

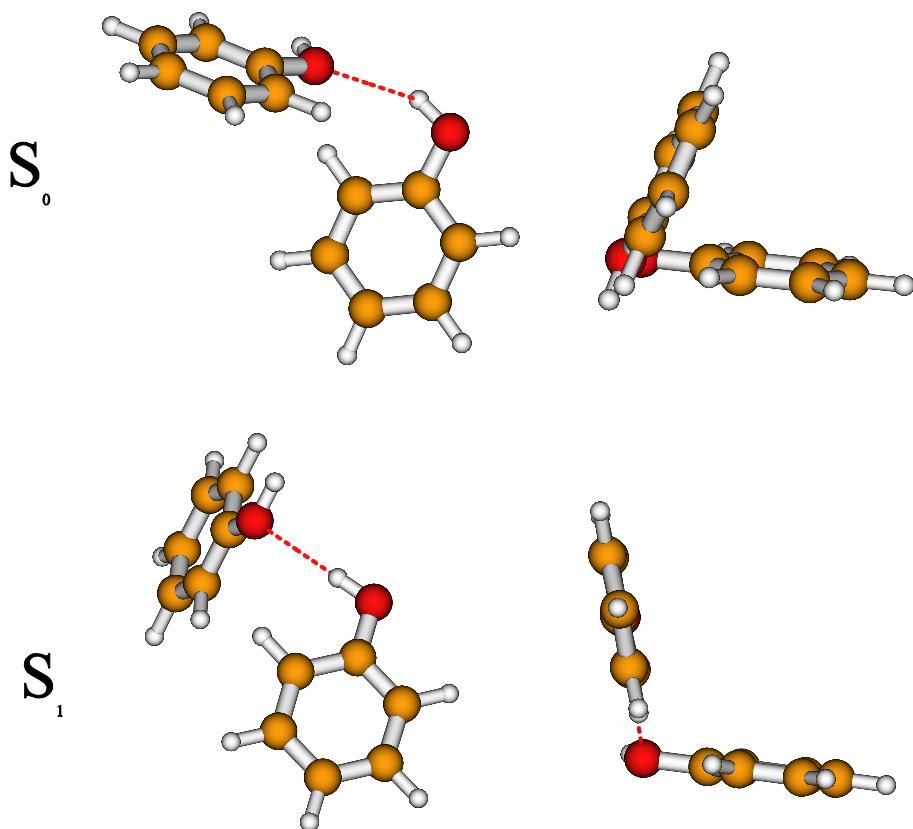
<sup>[a]</sup> Estimated uncertainty, since fit converged to lower parameter boundary.

<sup>[b]</sup> Fixed to the ground-state value.

**Table 4-27.** Comparison of experimentally determined  $r_0$  and  $r_s$  geometry parameters of the phenol dimer in the  $S_0$  and  $S_1$  states. All distances are given in pm, angles and dihedral angles in degrees, and pseudo- $r_s$  parameters  $\varepsilon_{0a,b,c}$  in  $\mu\text{\AA}$ . For the fit of the intermolecular structure of the dimer in the  $S_1$  state, we used the monomer geometries from a CIS/6-311G(d,p) calculation of the dimer in model 1 and a locally excited donor moiety in model 2.

approximation of unaltered monomer geometries in the cluster has been proven to be reasonably good. The results of the fit of an  $r_0$  and pseudo- $r_s$  structure to the rotational constants is given in Table 4-27. Both structures are very similar, which arises from the fact that the vibrational corrections  $\varepsilon_{0g}$  are small. Two different views of the resulting pseudo- $r_s$  structure are also shown in the upper part of Figure 4-29. An additional measure for the quality of the applied model is the comparison of the COM distances, which are obtained directly from the moments of inertia of the monomer moieties and the cluster [Eq. 4.25] and the COM distance calculated for the fitted structures. The respective values are given in Table 4-26. For the electronic ground state the difference is about 0.1 pm, which shows the reliability of the assumptions made in the course of the fit.

The determination of the  $S_1$ -state structure is much more difficult, since the geometry changes in the monomer moieties are not known. We first performed a local fit with the intermolecular geometry of the ground state as starting parameters. The geometry of the monomer moieties in the  $S_1$  state is derived from a CIS/6-311G(d,p) optimized geometry of the cluster. In this fit (model 1 in Table 4-27), the structural parameters of the monomer moieties obtained from the *ab initio* calculations of the cluster are retained, while the six intermolecular geometry parameters are fitted. The COM distances of the different



**Figure 4-29.** Top: two different views of the  $S_0$  ( $r_s$ ) geometry of the phenol dimer from [Table 4-27](#). Bottom: same viewing angles for the excited-state structure. The depicted geometry is the pseudo- $r_s$  structure of model 1 in [Table 4-27](#).

isotopomers of the monomer moieties have been calculated from the fitted  $S_1$  structure, as for the ground state. The deviation from the directly calculated COM distances is larger (typically 2–3 pm, compared to 0.1 pm for the ground state).

We also tried to fit the structure of the dimer in the excited state using the excited-state structure of the phenol monomer determined by Ratzer et al. [212] for the donor moiety, and the unaltered  $S_0$  structure of Larsen [163] for the acceptor moiety. Two approximations are made at this level: the monomer moieties in the cluster are unaltered and the excitation takes place locally in the donor moiety. The first approximation has already been discussed for the ground-state geometry. The second one seems to be more arguable. A purely local excitation in one of the aromatic rings is quite unlikely, since a considerable dispersive interaction has to be considered for the ground state, which will dramatically change upon electronic excitation of one of the phenol moieties. A local fit of the intermolecular parameters using the model of localized excitation in the donor moiety (model 2 in [Table 4-27](#)) leads to a strongly shortened O···O hydrogen bond in comparison to the fit using

model 1 (see [Table 4-27](#)).

In the next step we tried the global fit of the intermolecular parameters, as for the ground state. For the excited state we found geometry minima, which depend strongly on the chosen geometry of the monomer moieties, thus leading to no stable fits. Furthermore, all geometries obtained with the global fitter show large changes compared to the ground state. In nearly all cases even the hydrogen bond is broken in favor of a “T-shaped” structure.

#### 4.6.5 Conclusions

The intermolecular structure of the phenol dimer in the electronic ground state can be described as hydrogen bonded, with one phenol moiety acting as proton donor and the other as proton acceptor. The rings are more tilted than expected from a pure translinear arrangement, as found, for example, for the phenol–water cluster. This deviation is a consequence of the additional dispersive interactions between the two aromatic rings, as has already been pointed out by Hobza et al. [\[128\]](#) Nevertheless, there are important differences between the structure we determined on the basis of five different isotopomers and the results of the MP2/6-31G(d) counterpoise-corrected calculations from ref. [\[128\]](#). To properly compare the two structures, we determined the intermolecular distances and angles, which were defined in ref. [\[128\]](#), in our experimentally determined geometry. The results are presented in [Table 4-28](#).

First of all, the  $O_7 \cdots O_8$  distance obtained from our structure is larger than that from the *ab initio* calculations. Given the fact that the A rotational constant of the *ab initio* calculations

	$r_s$	MP2/6-31G(d,p) <a href="#">[128]</a>
$r(O_7O_8)$	321	295
$a(C_1O_7O_8)$	112.7	90.0
$a(O_7O_8C_9)$	117.1	134.2
$a(O_7O_8H_{8a})$	116.0	132.1
$d(C_2C_1O_7O_8)$	5.7	-2.4
$d(C_1O_7O_8C_9)$	63.0	-56.1
$d(O_7O_8C_9C_{10})$	12.2	-19.8

**Table 4-28.** Comparison of experimentally determined  $r_s$  geometry parameters of the phenol dimer in the  $S_0$  state with the values of the MP2/6-31G(d) calculation from ref. [\[47\]](#). All distances are given in pm, angles and dihedral angles in degrees.

is too large by about 40 MHz, and the O···O hydrogen bond is oriented more or less along the inertial *a*-axis, this difference is easily understandable. All other angles and dihedral angles are quite similar, but point to a slightly more bent structure than that predicted by the *ab initio* calculations. The apparently large difference in the dihedral angle  $d(C_1O_7O_8C_9)$  only describes two different orientations of the acceptor ring relative to the donor ring. In one of the structures, the acceptor is below, and in the other it is above, the donor plane. These orientations are equivalent with respect to the intermolecular interactions and describe the same molecule. Thus, to conclude the results for the electronic ground state, we find a weaker hydrogen-bonding interaction than predicted by the *ab initio* calculations, but a stronger dispersive interaction between the aromatic rings. The applicability of the model employed in this study (same geometry for both acceptor and donor) can be checked using the COM distances calculated from Equation 4.25. If this assumption is correct, the COM distances calculated from Equation 4.25 and from the best structure fit using pKrFit should coincide within their uncertainties. For all isotopomers, we found close coincidence between the COM distances calculated in these two manners. Since the assumption of local excitation in just one monomer moiety seems to be incorrect, the results for the determination of the structure of the electronically excited state are more doubtful. We tried several different models to describe the excitation in the dimer, but all of these models did not converge to a physically meaningful structure. The most logical assumption for the excited-state structures of the monomer moieties seems to be a local excitation in the donor moiety, with the geometry of the donor equal to the excited-state structure of the phenol monomer and that of the acceptor moiety equal to the ground-state structure. All models based on this assumption led to dimer structures in which the hydrogen bond is broken and that could be better described as “Tshaped”. Nevertheless, from low-resolution laser-induced fluorescence and hole-burning experiments on the dimer, it is known that the intermolecular stretching vibration has similar frequencies in the  $S_0$  and  $S_1$  states [229]. A break of the hydrogen bond upon electronic excitation therefore seems to be unrealistic.

Based on the monomer geometries of a CIS/6-311G(d,p) calculation, we fitted the intermolecular geometry parameters to the rotational constants of the excited state (model 1, Table 4-27). While the intermolecular geometry of the cluster is by no means expected to be correct using a method that completely neglects the dispersion interaction of the aromatic rings, the monomer geometries in such a cluster are generally well-described. A

shorter hydrogen-bond length (229.3 pm) than in the electronic ground state (235.4 pm) is found. The tilt of the aromatic rings toward each other is smaller, that is, the dispersive interaction seems to be smaller in the excited state. This opening of the dimer upon electronic excitation is further supported by the comparison of COM distances of the monomer moieties in the  $S_0$  and  $S_1$  states. While the hydrogen-bond distance decreases upon excitation, the COM distance increases for all isotopomers. This is only possible if the tilt angle of both rings increases (see Figure 4-29). A fit assuming local excitation in one of the phenol moieties (model 2, Table 4-27) leads to a very short hydrogen bond (174.7 pm), which seems not to be realistic. The same procedure as for the electronic ground state has been used to check for reliability of the applied models. For the excited state, the COM distances calculated from the moments of inertia and from the fitted structures differ more than those for the excited state, thus showing that the fit still contains model errors. Both model 1 and model 2 show nearly the same deviations, which makes it impossible to favor one of them.

The results for the excited-state structure depend strongly on the chosen model, and need further refinement using information from isotopomers other than the ones used in this study, to estimate the changes in the monomer moieties upon electronic excitation. Nevertheless, decreases in hydrogenbond length and in the tilt angle of the aromatic ring are found as common characteristics of all  $S_1$ -state structures. Until now no reliable theoretical method has been available for correctly describing the sensitive equilibrium between hydrogen bonding and dispersion interaction in the electronically excited state.

### Acknowledgements

This work was made possible by the support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 663 projects A2 and A4). The authors would like to thank the National Computer Facilities of the Netherlands Organization of Scientific Research (NWO) for a grant on the Dutch supercomputing facility SARA. This work was also supported by the Netherlands Organization for Scientific Research and the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of the NWO-DFG bilateral program.

**Keywords:** dimerization · electronic structure · genetic algorithm · hydrogen bonds · rotational spectroscopy

## 4.7 Low frequency backbone vibrations of individual conformational isomers: Tryptamine

Michael Schmitt, Ke Feng, Marcel Böhm, and Karl Kleinermanns

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

[kleinermanns@uni-duesseldorf.de](mailto:kleinermanns@uni-duesseldorf.de)

Published online 9 October 2006

J. Chem. Phys. 125, 144303 (2006)

### 4.7.1 Abstract

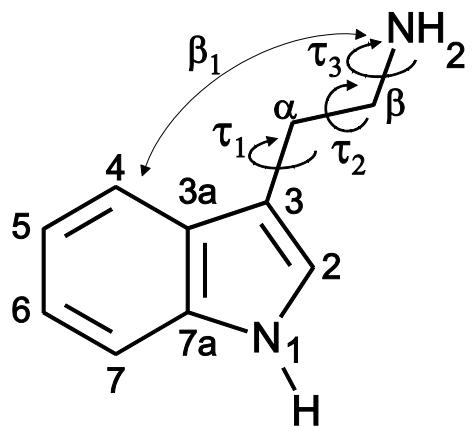
The low frequency vibrations of the ethylamino backbone of six conformers of tryptamine have been studied in the ground and excited states using dispersed fluorescence spectroscopy, rotationally resolved laser induced fluorescence, and *ab initio* calculations. Four low frequency vibrational modes of the backbone, which involve torsional and librational motions of the ethylamino group, have been identified. The three *anti* conformers show a substantially different vibrational pattern than the four conformers in which the amino group is in *gauche* position with respect to the pyrrole and the phenyl ring, respectively.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: [10.1063/1.2357593](https://doi.org/10.1063/1.2357593)]

### 4.7.2 Introduction

The three aromatic amino acid residues that are primarily responsible for the inherent fluorescence of proteins are tryptophan, tyrosine, and phenylalanine. In solution, tryptophan shows the highest fluorescence yield of the three chromophores. Tryptamine (see Figure 4-30), which is the decarboxylation product of the amino acid tryptophan, has a very rich potential energy landscape, which is governed by torsional motions of the ethylamino backbone. Since these low frequency backbone vibrations are a probe of the

molecular surrounding of the chromophore, we attempt to systemize these vibrations by means of laser induced fluorescence and dispersed emission spectroscopy.



**Figure 4-30.** Atomic numbering of tryptamine and definitions of the four low frequency vibrations of the backbone.  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , and  $\tau_3$  are three torsional vibrations around the  $C_1-C_\alpha$ ,  $C_\alpha-C_\beta$ , and  $C_\beta-N$  single bonds, respectively.  $\beta_1$  is the bending vibration between the backbone and the indole ring.

For the nomenclature of the different tryptamine conformers, we use the scheme proposed by Carney and Zwier [41]. Out of the 27 possible conformers of tryptamine ( $3 \times 3 \times 3$  from rotation about  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  in Figure 4-30) the 18 which have the ethylamino group in the aromatic plane have much higher ground state energies. The remaining nine conformers in which the ethylamino group is in *gauche* position to the phenyl (pyrrole) ring are called Gph (Gpy). Conformers in which the ethylamino group is pointing away from the indole chromophore are called anti. The orientation of the amino lone pair is given by the descriptors “up,” “ph,” “py,” “out,” and “in,” depending if the lone pair points upwards, to the phenyl side, to the pyrrole side, away from the indole ring, or down to the indole ring. The two in conformers have so far not been observed experimentally and will not be treated in the present study.

Philips and Levy performed laser induced fluorescence (LIF) spectroscopy with a spectral resolution of  $0.07\text{ cm}^{-1}$  and obtained the first rotationally resolved electronic spectra of seven different conformers [202]. Later this work was extended to the triply deuterated conformers in the same group [293]. In the groups of Nguyen *et al.* [188] and Schmitt *et al.* [226] rotationally resolved spectra of tryptamine were taken at a resolution of about  $0.01\text{ cm}^{-1}$ , mainly limited by the experimental Doppler width and the Lorentzian width of the rovibronic transitions. Nguyen *et al.* [188] found all seven conformers that were described by Philips and Levy, while Schmitt *et al.* [226] could only determine six different conformers, although the missing one [ $C(2)$  in the paper of Philips and Levy] has nearly

the same intensity as the directly neighbored C(1) conformer. In the meantime we were able to spot the reason for this discrepancy. By using successively larger nozzle diameters, the C(2) intensity could be increased considerably. This finding shows that the relative amount of each conformer in the molecular beam is governed not only by the relative energies of the conformers but also by kinetic effects in the early phase of the expansion [26]. Using rotational coherence spectroscopy Connell *et al.* investigated five conformers of tryptamine and found two different recurrence times for the C conformer, one being similar to D and the other to F [51]. The permanent dipole moments of four tryptamine conformers were determined in a recent study by Nguyen and Pratt [189], using the Stark effect on rotationally resolved electronic spectra. The ground states of the A and B conformers of tryptamine have also been studied using microwave spectroscopy [36].

Dispersed fluorescence (DF) spectroscopy is a very useful method to observe vibrational energy levels over a wide energy range. Especially the investigation of the very low frequency region (terahertz region) is straightforward, while other spectroscopic (absorption) techniques are technologically demanding, mainly because bright stable terahertz sources are still not available commercially.

Since the  $\pi^* \leftarrow \pi$  transition of tryptamine is mainly localized in the indole ring, only little Franck-Condon (FC) activity is expected from the ethylamino backbone vibrations. The low frequency vibrations of tryptamine are interesting, because they reflect the interaction between the backbone and the indole chromophore in relation to the different conformers and may be related to peptide folding in larger systems. In the present publication we will determine and assign the backbone vibrations of six tryptamine conformers in the electronic ground and excited states and compare the experimental results to *ab initio* calculations.

### 4.7.3 Techniques

#### 4.7.3.1 Experimental methods

A detailed description of the experimental apparatus for the dispersed fluorescence spectroscopy is given in Refs. [229] and [218], and for rotationally resolved LIF in Ref. [233]. Both will therefore be described only briefly here. The fluorescence absorption and emission spectra are taken in a vacuum machine pumped with a 2000 L/s oil diffusion pump. A neodymium doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) laser (Spectra Physics, Quanta Ray Indi) is used to pump a tunable dye laser (Lambda-Physik, FL3002). The laser

light is frequency doubled and directed into the vacuum chamber, where it crosses the molecular beam at right angles. The sample is evaporated at 460 K, seeded into 2–3 bar helium as carrier gas, and expanded through a pulsed nozzle with a 500 m orifice (General Valve). The emitted fluorescence light is collected perpendicularly to laser and molecular beam and is focused by a two-lens system on the entrance slit of a 1 m monochromator (Jobin Yvon, grating with 2400 grooves/mm blazed at 400 nm for first order). For fluorescence excitation the monochromator is used in zero order as mirror and the fluorescence is recorded by a photomultiplier tube (Thorn EMI 97890A).

For fluorescence emission, the monochromator can be used in first or second order and the fluorescence is dispersed onto a charged coupling device (CCD) detector [Flame Star I CCD-chip (TH7863, Thomson), 286×384 pixel (horizontal × vertical) with a pixel area of  $23 \times 23 \mu\text{m}^2$ ]. The entrance slit was varied between 20 and 40  $\mu\text{m}$ , depending on the intensity of the excited band. One dispersed fluorescence spectrum is obtained by summing the signal of 200 laser pulses and subtracting the background that emerges from scattered light. Fifty of these single spectra are summed up for a better signal/noise ratio. Using the grating in first order allows imaging a DF spectrum of about  $500 \text{ cm}^{-1}$  simultaneously.

The experimental setup for rotationally resolved LIF consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with rhodamine 110, pumped with 6.5 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser. Its output is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation (SHG). The molecular beam is formed by coexpanding tryptamine, heated to 190 °C and argon (250–500 mbars) through a 100  $\mu\text{m}$  nozzle into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are connected by two skimmers of 1 and 3 mm in order to reduce the Doppler width. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle and the resulting fluorescence is collected perpendicular to laser and molecular beam by an imaging optics. The Doppler width in this setup is 25 MHz [full width at half maximum (FWHM)]. A photomultiplier tube detects the integrated molecular fluorescence and its output is discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. Relative frequencies are determined with a quasiconfocal Fabry-Pérot interferometer with a free spectral range (FSR) of approximately 150 MHz. The absolute frequency was obtained from a recording of the iodine absorption spectrum and comparing it to the tabulated lines [99].

### 4.7.3.2 Theoretical methods

In this work, the structures of the seven experimentally observed conformers of tryptamine in the electronic ground state have been optimized at the Møller-Plesset second order perturbation theory MP2/6-311G(d,p) level with the GAUSSIAN 98 program package [93]. The self-consistent-field (SCF) convergence criterion used throughout the calculations is an energy change below  $10^{-8}$  hartree, while the convergence criteria for the gradient optimization of the molecular geometry were  $\delta E/\delta r < 1.5 \times 10^{-5}$  hartree/bohr and  $\delta E/\delta\phi < 1.5 \times 10^{-5}$  hartree/deg, respectively. The vibrational frequencies have been calculated using the analytical gradients. The equilibrium geometry and vibrational frequencies of the electronic ground state of tryptamine were also determined using the B3-LYP functional [164][256] employing the valence triple zeta basis set with polarization functions (d,p) from the TURBOMOLE library [4][223]. The geometry of the  $L_b$  electronically excited singlet states was fully optimized by means of a time dependent density functional theory (TDDFT) gradient using the B3-LYP functional [97]. The vibrational frequencies have been calculated using the analytical second derivatives for the ground state and the numerical second derivatives for the electronically excited state. All DFT and TDDFT calculations were carried out utilizing the TURBOMOLE package, version 5.6 [3].

### 4.7.4 Results

#### 4.7.4.1 Theoretical results

The calculated vibrational frequencies in the ground and electronically excited states of the Gpy(out) conformer, obtained from MP2/6-311G(*d,p*) and TDDFT/TZVP calculations, are summarized in Table 4-29. The nomenclature is adopted from Varsanyi [272] for ortho-di-light-substituted benzene derivatives and is completed for vibrations of the five-membered ring following the scheme given in Ref. [218] and for the backbone vibrations of the ethylamino group. Many of the chromophore modes couple only weakly to the backbone vibrations and retain the original displacement vectors of ortho-di-light-substituted benzene derivatives and can therefore be classified according to the Varsanyi scheme. Nevertheless, in an unsymmetrical molecule of this size the unequivocal description of modes poses a problem, and the vibrational motions should preferably be viewed with a graphical visualization program, to inspect and assign the vibrations. MOLDEN frequency files (.molff) and GAUSSIAN.log files containing

No.	Mode	$S_0$ MP2	$S_1$ TDDFT	No.	Mode	$S_0$ MP2	$S_1$ TDDFT
1	$\tau_1^\dagger$	41	42	34	18a	1154	1108
2	$\beta_1^\dagger$	77	79	35	9a	1173	1172
3	$\tau_2^\dagger$	131	121	36	NH <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	1183	1165
4	10b	171	164	37	CH <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	1228	1201
5	10a	210	159	38	13	1265	1259
6	N <sub>inv</sub> / $\tau_1/\tau_3^\dagger$	229	229	39	3/	1275	1234
7	$\gamma$ NH/ $\tau_3^\dagger$	258	241	40	18b/CH,NH	1331	1291
8	N <sub>inv</sub> / $\tau_1/\tau_2/\tau_3^\dagger$	300	279	41	C <sub>β</sub> H <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	1354	1337
9	N <sub>inv</sub> / $\tau_1/\tau_2^\dagger$	359	344	42	C <sub>α</sub> H <sub>2</sub> bend <sup>†</sup>	1376	1366
10	16b	391	307	43	3/vCC*	1387	1433
11	4	408	379	44	C <sub>β</sub> H <sub>2</sub> wag <sup>†</sup>	1435	1413
12	9b	456	458	45	14/δCH;NH*	1449	1409
13	CCN bend <sup>†</sup>	469	462	46	19b/δNH	1470	
14	6a	533	510	47	C <sub>α</sub> H <sub>2</sub> bend <sup>†</sup>	1487	1483
15	6b	562	572	48	19a	1517	1447
16	$\gamma$ NH*	588	524	49	C <sub>β</sub> H <sub>2</sub> bend <sup>†</sup>	1531	1504
17	16a	620	660	50	19a/C <sub>β</sub> H <sub>2</sub> bend	1534	1514
18	CCC bend <sup>†</sup>	707	571	51	vCC*	1601	1780
19	11	715	577	52	8a	1619	1473
20	$\gamma$ CH*	747	615	53	NH <sub>2</sub> bend <sup>†</sup>	1641	1653
21	1	770	745	54	8b	1676	1586
22	17a	801	606	55	v <sub>s</sub> C <sub>β</sub> H <sup>†</sup>	3017	2956
23	17b	859	691	56	v <sub>s</sub> C <sub>α</sub> H <sup>†</sup>	3069	3022
24	C <sub>α</sub> H <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	878	838	57	v <sub>as</sub> C <sub>β</sub> H <sup>†</sup>	3109	3051
25	5	880	757	58	v <sub>as</sub> C <sub>α</sub> H <sup>†</sup>	3132	3072
26	12	891	865	59	v <sub>as</sub> CH	3196	3185
27	NH <sub>2</sub> wag <sup>†</sup>	910	878	60	v <sub>s</sub> CH	3202	3192
28	C <sub>α</sub> H <sub>2</sub> wag <sup>†</sup>	939	901	61	v <sub>as</sub> CH	3214	3204
29	18b	1030	950	62	v <sub>s</sub> CH	3226	3211
30	CH <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	1037	1010	63	v <sub>py</sub> CH*	3272	3265
31	CH <sub>2</sub> twist <sup>†</sup>	1103	1095	64	v <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>	3524	3485
32	δCH;NH*	1116	1077	65	v <sub>as</sub> NH <sub>2</sub> *	3618	3566
33	C <sub>α</sub> H <sub>2</sub> wag <sup>†</sup>	1132		66	v <sub>py</sub> NH	3696	3661

**Table 4-29.** Electronic ground state vibrations, calculated at the MP2/6-311G(*d,p*) level of theory, and excited state vibrations calculated at the TDB3-LYP/TZVP level along with the assignments of the vibrational modes of the A conformer of tryptamine. All frequencies are given in cm<sup>-1</sup>. Modes marked with <sup>†</sup> are localized mainly in the ethylamino backbone, modes marked with \* mainly in the pyrrole moiety.

geometries and vibrational modes of all tryptamine conformers investigated in this study can be obtained from one of the authors' homepage [134].

**Table 4-30** compares the low frequency vibrational modes below 360 cm<sup>-1</sup> (shown in **Figure 4-31**) of the seven conformational isomers of tryptamine in this study.

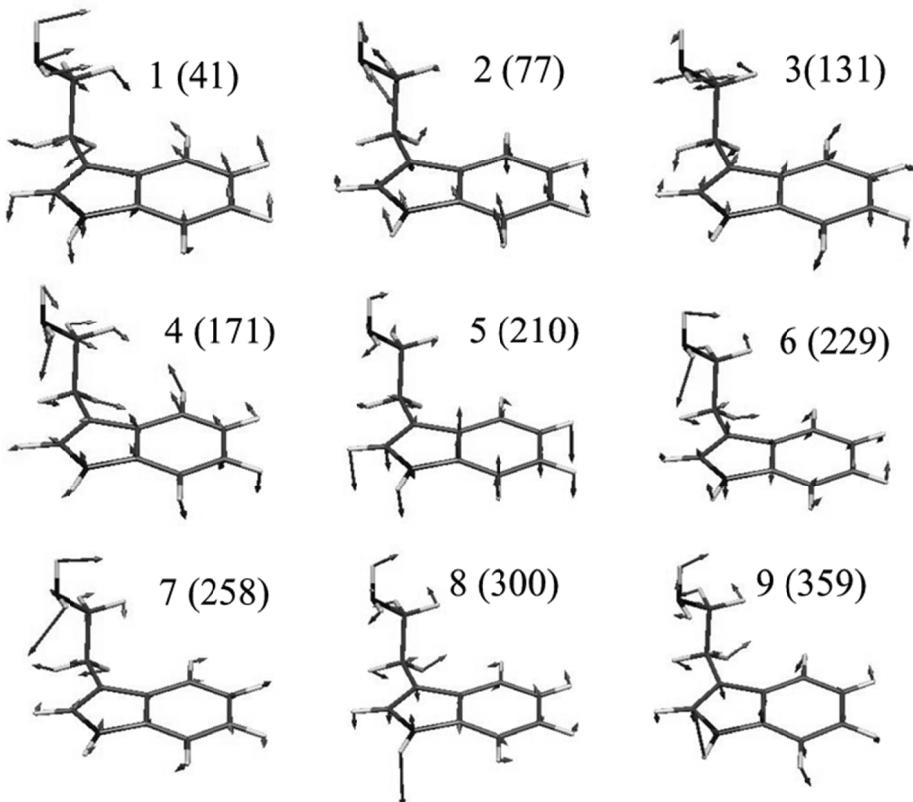
	A	B	C(1)	F	D	E	C(2)
Mode	Gpy(out)	Gpy(up)	Gph(out)	Gph(up)	anti(py)	anti(up)	anti(ph)
$\tau_1$	41 (45)	40 (37)	71 (50)	55 (42)	58 (61)	56 (45)	58 (62)
$\beta_1$	77 (83)	80 (78)	93 (87)	83 (80)	78 (81)	78 (80)	80 (82)
$\tau_2$	131 (136)	129 (129)	135 (124)	132 (129)	87 (91)	91 (86)	89 (95)
10b	171 (178)	170 (176)	198 (203)	188 (196)	180 (197)	181 (196)	180 (197)
10a	210 (219)	211 (219)	207 (215)	206 (216)	210 (220)	211 (219)	210 (220)
$N_{inv}/\tau_1/\tau_3$	229 (266)	236 (286)	223 (230)	229 (232)	232 (236)	232 (237)	227 (226)
$\gamma NH/\tau_3$	258 (240)	330 (243)	314 (331)	341 (301)	246 (241)	304 (290)	247 (324)
$N_{inv}/\tau_1/\tau_2/\tau_3$	300 (332)	271 (327)	281 (273)	284 (231)	277 (326)	275 (322)	275 (252)
$N_{inv}/\tau_1/\tau_2$	359 (385)	354 (377)	365 (384)	355 (329)	345 (346)	334 (338)	349 (347)

**Table 4-30.** Electronic ground state low frequency vibrations calculated at the MP2/6-311(d,p) (B3-LYP/TZVP) level and assignment of the vibrational modes of the seven tryptamine conformers. All frequencies are given in  $\text{cm}^{-1}$ . For a description of the modes, see text.

Mode 1 ( $\tau_1$ ) can be described by the torsional motion about the  $\text{C}_3-\text{C}_\alpha$  single bond, mode 3 ( $\tau_2$ ) as torsion about the  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  bond, and mode 7 ( $\gamma NH/\tau_3$ ) as torsion around the  $\text{C}_\beta-\text{N}_{10}$  bond, but with admixture of a NH out-of-plane vibration. Mode 2 ( $\beta_1$ ) has mostly character of a bending motion of the backbone relative to the indole ring. Mode 4 (10b) is the twisting mode of the indole chromophore and mode 5 (10a) is the butterfly mode. Mode 6 ( $N_{inv}/\tau_1/\tau_3$ ) is mainly composed of a ring twisting motion, with a strong pyrrolic NH inversion,  $\tau_1$ , and  $\tau_3$  admixtures. Mode 8 can best be described as coupled NH inversion with  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , and  $\tau_3$  vibrations. Mode 9 consists of the pyrrolic N inversion with additional  $\tau_1$  and  $\tau_2$  admixture. Especially mode  $\tau_3$  couples strongly to the NH out-of-plane vibrations or to the pyrrolic N inversion, so that an unequivocal description in terms of pure torsional motions can hardly be given. Pyrrolic N inversion and NH out of plane modes are similar, but in the former one, the adjacent atoms to the central nitrogen move out of phase with respect to the N, while in the latter, the nitrogen stays in the indole plane and only the adjacent H atom moves out of the plane.

The excited state low frequencies of all seven conformers have been calculated using the numerical second derivatives at the TDDFT optimized structure obtained with the B3-LYP functional and the TZVP basis set from the TURBOMOLE library [3] and are given in **Table 4-31**. The torsional vibrations  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , and  $\tau_3$  and the wagging vibration of the backbone  $\beta_1$  have similar frequencies as in the electronic ground state, since the geometry

of the ethylamino backbone is not altered upon electronic excitation to the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  state [227]. On the other hand, modes 4–6, 8, and 9, which are localized mainly in the aromatic ring, show larger shifts relative to the ground state frequencies.



**Figure 4-31.** Vibrational modes of the Gpy(out) conformer of tryptamine below  $360 \text{ cm}^{-1}$ . Numbering of the modes refers to [Table 4-29](#).

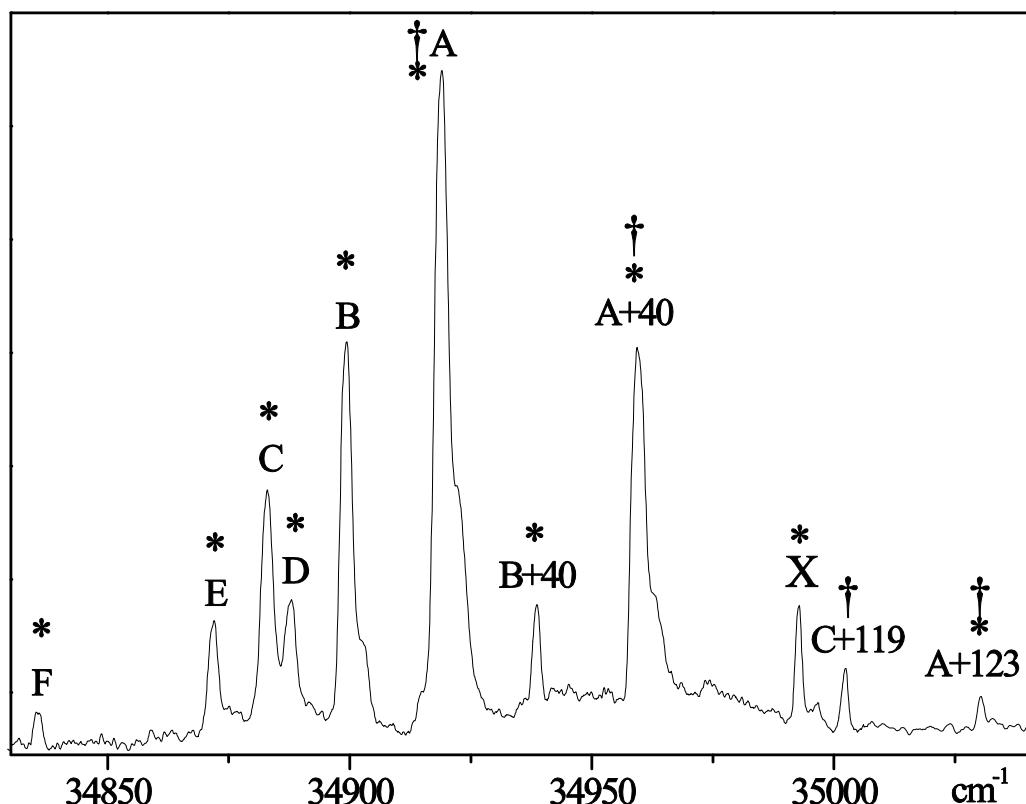
	A	B	C(1)	F	D	E	C(2)
Mode	Gpy(out)	Gpy(up)	Gph(out)	Gph(up)	anti(py)	anti(up)	anti(ph)
$\tau_1$	42	47	57	53	56	55	57
$\beta_1$	79	76	83	77	79	77	80
$\tau_2$	121	122	122	125	99	96	103
10b	164	159	176	175	167	167	166
10a	156	163	160	162	158	159	159
$\text{N}_{\text{inv}}/\tau_1/\tau_3$	229	228	222	226	232	237	224
$\gamma\text{NH}/\tau_3$	241	261	249	264	240	295	246
$\text{N}_{\text{inv}}/\tau_1/\tau_2/\tau_3$	279	305	277	306	264	257	261

**Table 4-31.** Low frequency vibrations of the electronically excited  ${}^1\text{L}_\text{b}$  state calculated at the TD-B3-LYP/TZVP level and assignment of the vibrational modes of the seven tryptamine conformers. All frequencies are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.7.4.2 Laser induced fluorescence spectra of tryptamine

The fluorescence excitation spectrum of tryptamine in the range of the low frequency vibrations is shown in Figure 4-32. The electronic origins of the E ( $34\ 868\ \text{cm}^{-1}$ ) and F ( $34\ 832\ \text{cm}^{-1}$ ) conformers are considerably weaker than the A ( $34\ 916\ \text{cm}^{-1}$ ) and B ( $34\ 896\ \text{cm}^{-1}$ ) conformers.

The electronic origins of the C(1) ( $34\ 879\ \text{cm}^{-1}$ ), C(2) ( $34\ 880\ \text{cm}^{-1}$ ), and D ( $34\ 884\ \text{cm}^{-1}$ ) conformers are spectrally very close and of intermediate intensity. Nguyen et al. [188] and Schmitt et al. [226] independently related band A to the Gpy(out) conformer, band B to Gpy(up), band C(1) to Gph(out), band E to anti(up), and band F to Gph(up). A different assignment has been made for the anti(ph) and anti(py) conformers. Nguyen et al. assigned the tryptamine D band to the anti(ph) conformer based on a comparison of the differences of rotational constants of pairs of conformers to the results of *ab initio* calculations. Schmitt et al. made an assignment of the D band to the anti(py) conformer, on the basis of the rotational constants of the triply deuterated conformers. At the resolution of the current LIF spectra, the close-lying C(1) and C(2) origins cannot be resolved.



**Figure 4-32.** Fluorescence excitation spectrum in the region of the electronic origins of the conformers A to F of tryptamine. Bands marked with an asterisk are excited to obtain the dispersed fluorescence spectra. Bands marked with a dagger have been measured with rovibronic resolution (see Sec. 4.7.4.3).

The band at  $+41\text{ cm}^{-1}$  ( $+40\text{ cm}^{-1}$ ) above the electronic origin of the A (B) conformer in the fluorescence excitation spectrum can be assigned to the torsional vibration  $\tau_1$  of the respective conformer in the electronically excited state. The band at  $+74\text{ cm}^{-1}$  above the origin of the A conformer (marked with “X” in [Figure 4-32](#)) does not belong to the tryptamine spectra and might be a decomposition product.  $83\text{ cm}^{-1}$  above the A origin a band is observed that can be assigned to a vibronic band of the C conformer (marked with “C+119” in [Figure 4-32](#)) on the basis of rotationally resolved LIF spectroscopy (see Sec. [4.7.4.3](#)). A weak band at  $+123\text{ cm}^{-1}$  above the A origin is assigned to the  $\tau_2$  mode. The alternative assignment to the second overtone of the  $\tau_1$  vibrations can be excluded on the basis of the emission spectrum obtained by exciting through this band (vide infra).

#### 4.7.4.3 Rotationally resolved spectra of the vibronic bands

Alternatively to hole burning schemes, rotationally resolved electronic spectra can be used to distinguish between vibronic bands belonging to different conformers, since the ground state rotational constants, extracted from the fit of the rovibronic band, will be those of the electronic origin, while the excited state constants contain both the geometry changes caused by the electronic excitation and an additional part due to the squared atomic displacements along the respective normal mode in the electronically excited state. [Figure 4-33](#) shows the rotationally resolved spectra of the electronic origin of the A conformer, of the  $0,0(\text{A}) + 41\text{ cm}^{-1}$ , and of the  $0,0(\text{A}) + 123\text{ cm}^{-1}$  bands. [Table 4-32](#) compares the changes of the rotational constants upon electronic excitation between the different vibronic bands. No rotationally resolved LIF spectrum could be obtained at the position marked with X (formally  $\text{A} + 74\text{ cm}^{-1}$ ) in [Figure 4-32](#), which makes it likely that this band is due to thermal decomposition of the tryptamine sample. The evaluation of the rotationally resolved spectrum of the band marked with  $0,0(\text{C}) + 119$  yields the ground state rotational constants of the C(1) conformer, so that this band can safely be assigned to the  $0,0(\text{C}) + 119\text{ cm}^{-1}$  vibronic band.

The excited state  $A$  rotational constants of the vibronic bands are in general larger than those of the zero-point level (ZPL), while the  $B$  and  $C$  constants are generally smaller. The excited state  $A$  rotational constant of the  $0,0(\text{A}) + 41\text{ cm}^{-1}$  band increases by 6.86 MHz compared to the ZPL (given by  $\Delta\Delta A$  in [Table 4-32](#)), a value which is considerably larger than the change of the  $0,0(\text{A}) + 123\text{ cm}^{-1}$  band (1.06 MHz).

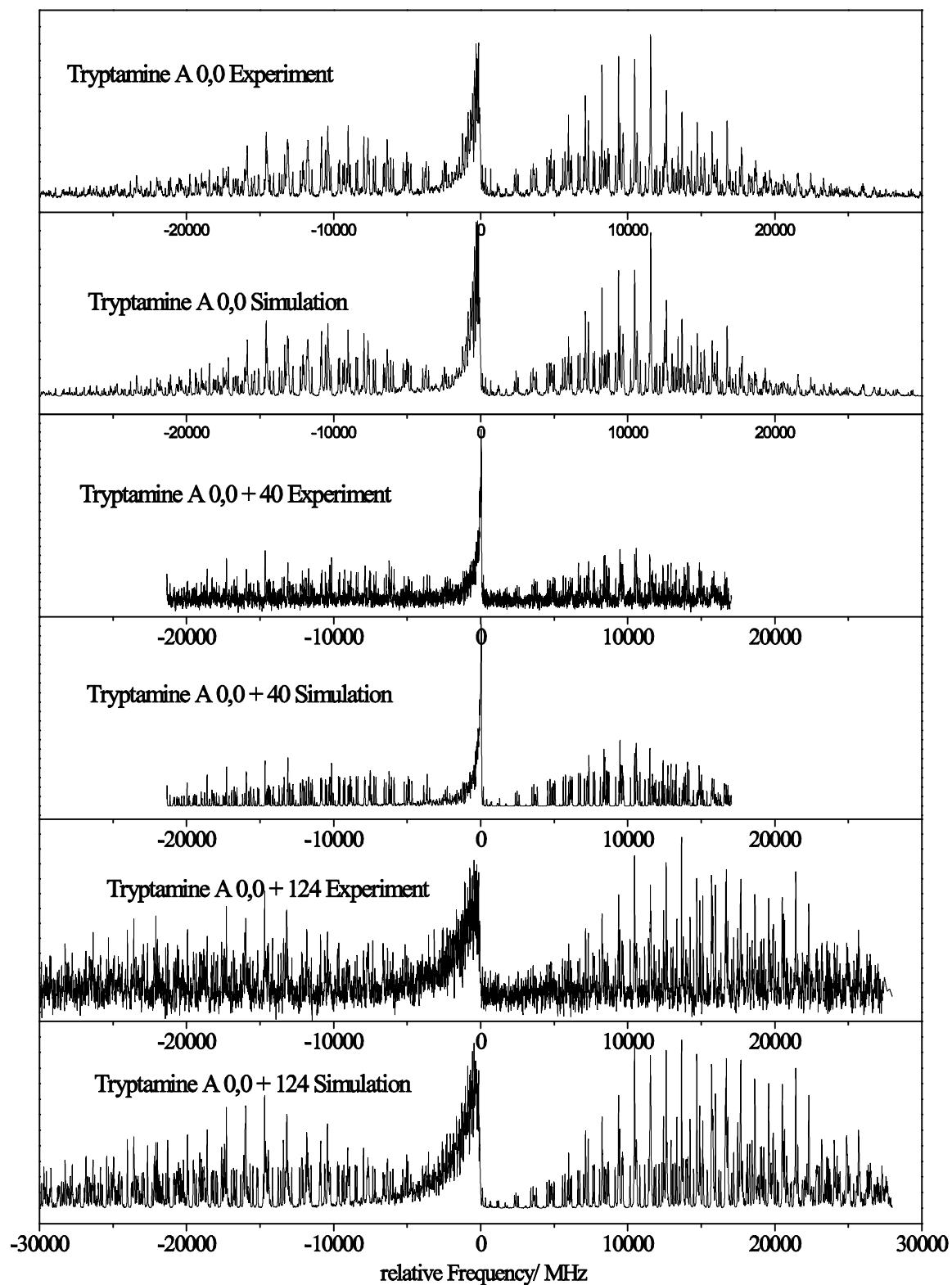


Figure 4-33. Rotationally resolved fluorescence excitation spectrum of the electronic origin, the  $0,0+41 \text{ cm}^{-1}$ , and the  $0,0+124 \text{ cm}^{-1}$  bands of the tryptamine A conformer.

	0,0(A)	0,0(A) + 41	0,0(A) + 123	0,0(C)	0,0(C) + 119
$A''$ (MHz)	1731.02	1731.02	1731.02	1594.16	1593.62
$B''$ (MHz)	682.04	682.04	682.04	755.84	755.37
$C''$ (MHz)	551.56	551.56	551.56	561.39	561.04
$\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )	34915.64	34956.77	35038.41	34879.22	34998.57
$\phi$ (deg)	72	84	80	77	77
$\theta$ (deg)	14	2	2	18	11
$\Delta A$ (MHz)	-7.00	-0.14	-5.94	-6.78	-5.32
$\Delta B$ (MHz)	-9.36	-10.79	-10.14	-12.76	-14.34
$\Delta C$ (MHz)	-6.98	-8.10	-7.53	-7.19	-7.79
$\Delta\Delta A$ (MHz)	0	6.86	1.06	0	1.46
$\Delta\Delta B$ (MHz)	0	-1.43	-0.78	0	-1.58
$\Delta\Delta C$ (MHz)	0	-1.12	-0.55	0	-0.60

**Table 4-32.** Molecular parameters of the low frequency bands in the region of the electronic origins of the tryptamine conformers. The  $\Delta B_g$  are defined as  $B_g' - B_g''$ ,  $g = A, B, C$ . The  $\Delta\Delta B_g$  are defined as  $\Delta B_g[0,0(A)+X] - \Delta B_g[0,0(A)]$  and  $\Delta B_g[0,0(C)+X] - \Delta B_g[0,0(C)]$  respectively.

A simple model calculation shows that indeed the 0,0(A) + 41 cm<sup>-1</sup> band is due to the  $\tau_1$  vibration. The changes of the moments of inertia upon vibronic excitation have been calculated from the scaled squared displacement vectors for this torsional motion at TDB3-LYP/VTZP level of theory. With the scaling factor chosen, so that a  $\Delta\Delta A$  of 7 MHz is reproduced, the  $\Delta\Delta B$  and  $\Delta\Delta C$  values are -2 and -1 MHz, respectively, close to the experimentally determined changes (see Table 4-32). For the vibration at 123 cm<sup>-1</sup> the scaled rotation-vibration corrections using the  $\tau_2$  displacements amount to 1, 0.6, and 0.5 MHz, again close to the  $\Delta\Delta B_g$  values from Table 4-32. The simple model predicts all changes for this mode to be slightly positive, while experiment shows  $\Delta\Delta B$  and  $\Delta\Delta C$  to be small and negative. This discrepancy is mainly caused by the oversimplification of taking only harmonic, one-dimensional contributions into account. Nevertheless, vibrational assignments are possible, comparing the *ab initio* predicted vibronic contributions to the ZPL rotational constants with the experimental ones. Mode 0,0(C) + 119 cm<sup>-1</sup> has very similar vibronic contributions as 0,0(A) + 123 cm<sup>-1</sup> and can therefore be assigned to the same mode  $\tau_2$  of the Gph(out) conformer.

#### 4.7.4.4 Fluorescence emission spectra

##### Emission spectra through the electronic origins

The low frequencies in the fluorescence emission spectra, obtained via excitation of the electronic origins of the different conformers, are assigned to the respective vibrational modes using the results of the *ab initio* calculations described in Sec. 4.7.4.1.

We start with the assignments of the two Gpy conformers. The first trace of Figure 4-34 shows the fluorescence emission spectrum, obtained via excitation of the vibrationless origin of the A conformer. Table 4-30 compiles the vibrational frequencies and assignments of all conformers. We observe the lowest frequency mode  $\tau_1$  (torsion about the C<sub>3</sub>–C<sub>a</sub> single bond) of the A conformer (see trace A) at 43 cm<sup>-1</sup> and of the B conformer (see trace B in Figure 4-34) at 41 cm<sup>-1</sup>. The corresponding MP2/6-311G(*d,p*) calculated frequency of this mode of the Gpy(out) conformer is 41 cm<sup>-1</sup> and of the Gpy(up) conformer 40 cm<sup>-1</sup> (see Table 4-30). The first overtone of this vibration is observed at 86 cm<sup>-1</sup> for the A conformer. In the B conformer this band coincides with the energetically following vibration  $\beta_1$ , which is calculated at 80 cm<sup>-1</sup> for the B and at 77 cm<sup>-1</sup> for the A conformer. In the spectrum of the A conformer this band is observed at 81 cm<sup>-1</sup>. A weak

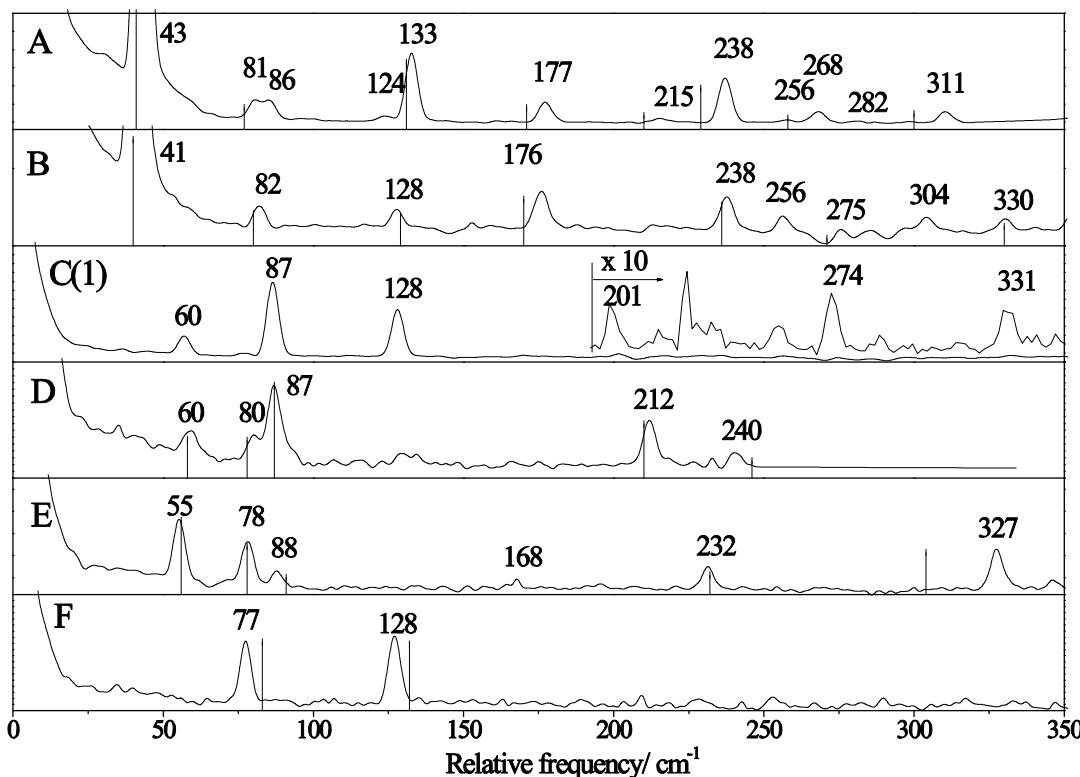


Figure 4-34. Fluorescence emission spectra obtained via excitation of the electronic origins of the conformers A to F. The vertical lines represent the MP2 calculated frequencies.

band at  $124\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the A conformer is assigned to the second overtone of the  $\tau_1$  vibration. For a confirmation of this assignment of the  $3\tau_1$  band, see Sec. 4.7.4.4. The band at  $133$  ( $128$ )  $\text{cm}^{-1}$  in the spectrum of the A(B) conformer is assigned to the torsion around the  $C_\alpha-C_\beta$  single bond ( $\tau_2$ ). The following two bands at  $177$  and  $215\text{ cm}^{-1}$  are the fundamentals of two ring deformations, namely, the  $10b$  (ring twist) and  $10a$  (ring butterfly), respectively. The torsion about the  $C_\beta-N_{10}$  ( $\tau_3$ ) bond strongly mixes with the other torsional motions and with NH out-of-plane motions in the pyrrole ring. The mode closest to a  $\tau_3$  torsion (see Figure 4-31) is calculated at  $258\text{ cm}^{-1}$  and can be assigned to the experimentally observed transition at  $256\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the A conformers. The respective transition for the B conformer is observed at a substantially higher frequency of  $330\text{ cm}^{-1}$ , also in close agreement with the calculations. All other observed transitions are combination bands or overtones of the described modes and can be found in Table 4-33.

In the following we will give the assignments of the vibrational bands of the two Gph conformers [C(1) and F] (see traces C and F in Figure 4-34). The lowest frequency  $\tau_1$  band can only be observed in the spectrum of the C(1) conformer at  $60\text{ cm}^{-1}$ . It is calculated at  $71\text{ cm}^{-1}$ , considerably higher than the respective vibration in the Gpy conformers (see

	A	B	C(1)	D	E	F
Assignment	Gpy(out)	Gpy(up)	Gph(out)	anti(py)	anti(up)	Gph(up)
$\tau_1$	43	41	60	60	55	
$\beta_1$	81	82	87	80	78	77
$2\tau_1$	86					
$\tau_2$	133	128	128	87	88	128
$3\tau_1$	124					
$\beta_1 + \tau_2$					168	
10b	177	176				
10a	215		201	212		
$N_{\text{inv}}/\tau_1/\tau_3$	238	238			232	
$\gamma\text{NH}/\tau_3$	256	330	331	240	327	
$10b+\beta_1$		256				
$N_{\text{inv}}/\tau_1/\tau_2/\tau_3$	268	275	274			
$\tau_2+10b$	311	304				

Table 4-33. Experimental ground state ( $S_0$ ) intermolecular vibrational frequencies observed after excitation of all  $S_1$  states and assignments of the motions. All frequencies are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

[Table 4-30](#)). The mode  $\beta_1$  is observed for conformer C(1) at  $87\text{ cm}^{-1}$  and for F at  $77\text{ cm}^{-1}$ , in good agreement with the theoretical values of 93 and  $80\text{ cm}^{-1}$ , respectively. They are close to the respective values of the Gpy conformers. The band at  $128\text{ cm}^{-1}$  of both conformers is assigned to the  $\tau_2$  vibration. Also this vibration has nearly the same frequency in the Gpy and Gph conformers. The ring butterfly mode (10a) is observed at  $201\text{ cm}^{-1}$ , and the  $\gamma\text{NH}/\tau_3$  band at  $331\text{ cm}^{-1}$  for the C(1) conformer. Both vibrations are too weak to be detected in the emission spectrum of the F conformer.

In the following we will discuss the vibrations of the anti conformers. Two of the anti conformers (ph and py) have been assigned differently in Refs. [41], [188] and [226]. Let us start with the anti(up) conformer, which is indisputably assigned to the E conformer by all groups and whose DF spectrum is shown in trace E of [Figure 4-34](#). The lowest frequency mode  $\tau_1$  in the DF spectra of E is observed at  $55\text{ cm}^{-1}$ . The  $\beta_1$  mode of anti(up) is observed at  $78\text{ cm}^{-1}$ , in perfect agreement with the MP2 calculations given in [Table 4-30](#). While in the spectra of the Gpy and Gph conformers mode  $\tau_2$  is observed constantly around  $130\text{ cm}^{-1}$ , this band shifts down to  $88\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the anti(up) conformer. The mode  $\gamma\text{NH}/\tau_3$  is assigned to the transition at  $327\text{ cm}^{-1}$ . According to the results of rotationally resolved LIF spectroscopy in the groups of Nguyen et al. and Schmitt et al. the C(2) band and the D band have to be assigned to the conformers anti(py) and anti(ph) [188], or vice versa [226]. In the emission spectrum of the D band the  $\tau_1$  vibration is found at  $60\text{ cm}^{-1}$ , close to the theoretical value of  $58\text{ cm}^{-1}$  for both the anti(py) and anti(ph) conformers from [Table 4-30](#). The second torsional mode is shifted down to  $78\text{ cm}^{-1}$  for anti(py), like in the spectrum of the anti(up) conformer, and down to  $80\text{ cm}^{-1}$  for anti(ph). Therefore, this mode serves as good indicator whether the observed conformer is Gpy/Gph on one hand side or one of the anti conformers. The  $\gamma\text{NH}/\tau_3$  band of the D band is found experimentally at  $240\text{ cm}^{-1}$ , which is the lowest value of this vibrational frequency for all conformers, in good agreement with calculated frequencies of  $246\text{ cm}^{-1}$  for anti(py) and  $247\text{ cm}^{-1}$  for anti(ph). The largest calculated difference of vibrational frequencies for the modes of anti(py) and anti(ph) is  $6\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, no distinction between the different assignments for the bands can be made on the basis of the DF spectra. We also tried to obtain dispersed fluorescence spectra upon excitation of the C(2) band, but no difference in the emission spectra could be obtained upon shifting the excitation wavelength from the maximum of the C band successively to the blue. The strongest bands, which can be expected for the C(2) band independent of the assignment of

this band to anti(py) or anti(ph), should be the  $\tau_1$  and the  $\tau_2$  vibrations. Unfortunately,  $\tau_1$  coincides with the same vibration of C(1), while the predicted value of  $87\text{ cm}^{-1}$  for the  $\tau_2$  vibration coincides with that of the  $\beta_1$  vibration of C(1). Thus, only slightly changed intensities of the C(1) and C(2) bands can be expected, which are not sufficient for a distinction of the two conformers.

### Emission spectra through excited vibronic band

Figure 4-35 shows the DF spectra, which are obtained via excitation of the vibronic bands at 40, 124, and  $228\text{ cm}^{-1}$  of the Gpy(out) conformer. The propensity rule immediately allows the assignment of the vibration  $\tau_1$  to the excited state band at  $40\text{ cm}^{-1}$ , of the vibration  $\tau_2$  to the excited state band at  $124\text{ cm}^{-1}$ , and of the vibration  $N_{inv}/\tau_1/\tau_3$  to the excited state band at  $228\text{ cm}^{-1}$ .

The vibrational progression observed in the emission spectrum through the  $\tau_1$  mode includes the (resonant)  ${}^1\tau_1$ , the  ${}^1\tau_1$  at  $43\text{ cm}^{-1}$ , and the  ${}^1\tau_1$  transition at  $86\text{ cm}^{-1}$ . Obviously, there is a strong anharmonic coupling between the  $\tau_1$  and the  $\tau_2$  mode, as can be inferred from the emission spectrum via the excited  $\tau_2$  mode. The strongest band in emission is the  ${}^1\tau_2$  mode at  $133\text{ cm}^{-1}$ , but additionally a long Franck-Condon progression

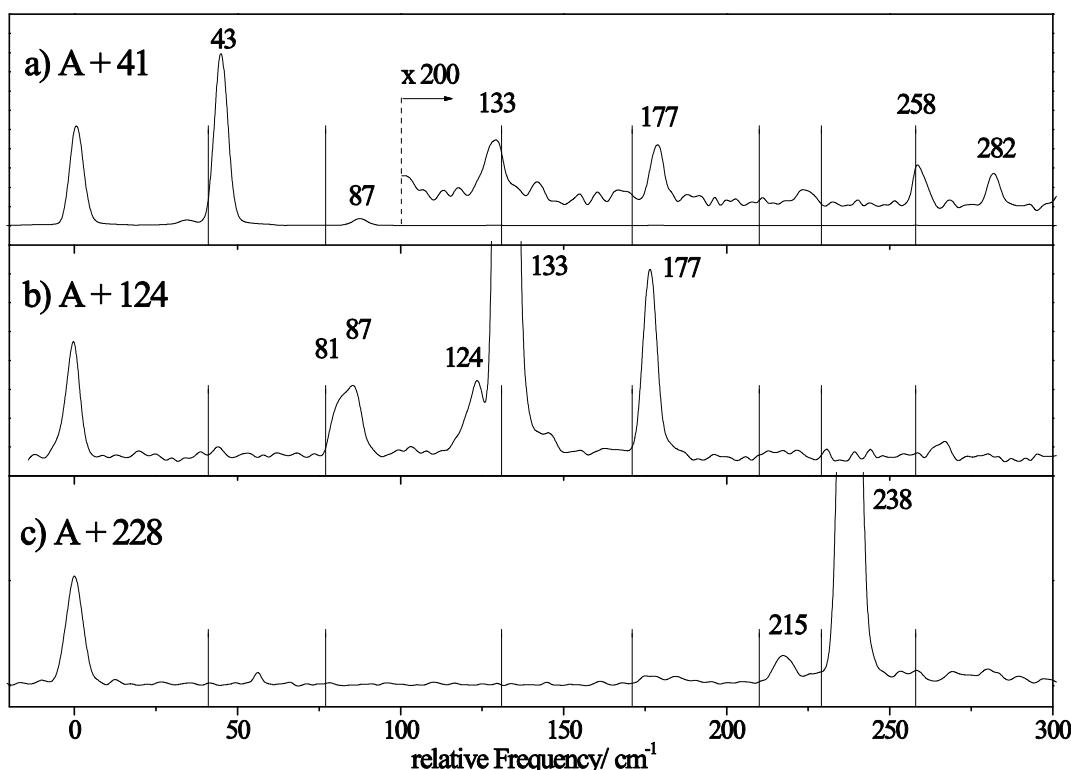


Figure 4-35. Fluorescence emission spectra obtained via excitation of the vibronic bands  $0,0+41$ ,  $0,0+124$ , and  $0,0+228$  of conformer A. The vertical lines represent the MP2 calculated frequencies

in the  $\tau_1$  mode is observed, which continues until the  $\frac{1}{3}\tau_1$  transition at  $124\text{ cm}^{-1}$ . The spectrum in trace b of [Figure 4-35](#) also shows that the band at  $177\text{ cm}^{-1}$  has to be attributed to a fundamental and not to a combination band of the  $133\text{ cm}^{-1}$  band with one quantum of the  $\tau_1$  mode, since the fundamental of the  $\tau_1$  vibration is very weak in this spectrum, and only the first overtone at  $87\text{ cm}^{-1}$  shows up with higher intensity.

### 4.7.5 Discussion

#### 4.7.5.1 A. Systematics of the vibrations on the ethylamine backbone

A nonlinear molecule containing N atoms has  $3N-6$  fundamental or normal modes of vibration. The ethylamine backbone of tryptamine with ten mass points (nine atoms and the indole ring) would have 24 different normal modes of vibration. The vibrations in [Table 4-34](#) are arranged with the 24 motions in ascending frequency. Four ground state low-vibrational motions of the tryptamine conformers can be grouped, which include bending between the indole ring and the  $\text{NH}_2$  group and three rotations of the alkylamino side chain: two around the C–C single bonds and one around the C–N bond. The C/N–C bond stretching and bending vibrations appear in the range between  $700$  and  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Twisting and wagging motions of the  $\text{CH}_2$  and  $\text{NH}_2$  groups are observed between  $900$  and  $1500\text{ cm}^{-1}$ , while the respective bending motions are located at higher frequencies between  $1400$  and  $1700\text{ cm}^{-1}$ . The C/N–H stretching vibrations appear at the highest frequencies between  $3000$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

For the low frequency backbone vibrations, the amino group position (anti or gauche) with respect to the indole chromophore plays a major role. The frequency differences of the four backbone modes between the different conformers can be qualitatively explained by the

No.	Vibrational mode	range ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	Back bone vibrations	30–350
3	C/N–C stretching	700–1200
2	CCC /CCN bending	700–1200
3	$\text{CH}_2/\text{NH}_2$ twist	900–1500
3	$\text{CH}_2/\text{NH}_2$ wagging	900–1500
3	$\text{CH}_2/\text{NH}_2$ bending	1400–1700
6	C/N–H stretching	3000–3500

[Table 4-34](#). Schematic summary of the 24 vibrations of the ethylamino backbone of tryptamine.

changes in the force constants of the respective vibration. According to the observation, all anti conformers have lower vibrational frequencies in the mode  $\tau_2$ , which can be traced back to different force constants for this torsional motion.

The harmonic force constants of the mode  $\tau_2$  of anti(py), anti(ph), and anti(up) on the basis of *ab initio* calculations at the MP2/6-311G(d,p) level are 0.0100, 0.0090, and 0.0084 mdyn/Å, respectively. The force constants of Gpy(out), Gpy(up), Gph(out), and Gph(up) are 0.0247, 0.0213, 0.0302, and 0.0242 mdyn/Å, respectively, about three times as large as the force constants of the anti conformers. Consequently, the mode  $\tau_2$  of the anti conformers is observed at lower frequencies around 90 cm<sup>-1</sup>, while for the gauche conformers vibrational frequencies around 130 cm<sup>-1</sup> are observed. This reason for this effect is the interaction of the amino group of the backbone with the indole ring in the case of the gauche conformers, causing the  $\tau_2$  potential to be stiffer.

On the other hand, the  $\tau_1$  force constants of the Gpy conformers are small (0.004 mdyn/Å for both), and considerably larger for all three anti conformers (0.007 mdyn/Å), while they are quite different for the two Gph conformers [0.011 mdyn/Å for Gph(out) and 0.06 mdyn/Å for Gph(up)], reflecting the ranges of the  $\tau_1$  frequencies in the different conformers. Compared to the large differences of the force constants, the reduced masses of the different conformers are quite similar and are thus not responsible for the experimentally observed differences.

#### 4.7.6 Conclusions

We have assigned the low frequency backbone vibrations of tryptamine comparing the experimentally determined vibrational frequencies of six conformers to the results of *ab initio* calculations. The three torsional modes about the CC and CN bonds of the backbone allow to distinguish between the different conformers. As main reason for the different trends in vibrational frequencies for different conformers, we identified the different force constants due to the quite different interactions between the backbone and the chromophore. While the assignments of ground state vibrations on the basis of *ab initio* calculations is straightforward, excited state vibrations are harder to assign to a special mode, since the accuracy of theoretical methods for the excited states are generally smaller than for the ground state. Apart from comparison to the computed frequencies, intensity considerations based on the propensity rule guide the assignments of the excited state vibrations. Additionally, we could show that the vibronic corrections to the rotational

constants in the electronically excited state contain sufficient information for an assignment of the torsional vibrations.

### **Acknowledgments**

This work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB663 projects A2 and A4. The authors are grateful to Dr. Robert Brause for helpful discussions

## 4.8 Conformational Relaxation Paths in Tryptamin

Marcel Böhm, Robert Brause<sup>28</sup>, Christoph Jacoby<sup>29</sup>, and Michael Schmitt

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie I

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

Published online 17 December 2008

J. Phys. Chem. 113, 448-455 (2009)

### 4.8.1 Abstract

The relative fluorescence intensities of three conformers of tryptamine have been determined as a function of stagnation pressure and nozzle temperature in a supersonic expansion. The relative intensities of the conformers that are connected by different direct and indirect interconversion paths on the potential-energy hypersurface differ considerably depending on the experimental conditions. The energies of the local minima and some transition states interconnecting them are studied on the *ab initio* level of theory. From the energies of the barriers and vibrational frequencies at the stationary points, conformer interconversion rates  $k(T)$  and  $k(E)$  have been obtained using statistical theories. In the cases experimentally observed here, vibrational cooling rates and interconversion rates must be of the same order of magnitude, while RRKM theory considerably overestimates  $k(E)$  values, most probably due to an insufficient consideration of anharmonic coupling of the vibrational modes in tryptamine.

### 4.8.2 Introduction

Conformational relaxation in molecular beams is an important process which shifts population from higher energy conformers to lower energy conformers if the barrier separating the conformers is surmountable in early stages of the expansion. Apart from

---

<sup>28</sup> Current address: Siltronic AG, 84489 Burghausen, Germany

<sup>29</sup> Current address: Institut für Herz- und Kreislaufphysiologie, 40225 Düsseldorf, Germany

entropic effects [144], this population transfer makes it difficult or even impossible to compare relative intensities of electronic origin bands with calculated ground-state energies of these conformers. Felder and Günthard [82] studied the conformational interconversion of gauche- and trans-1,2-difluoroethane in a molecular beam. These conformers are separated by a barrier of approximately  $700\text{ cm}^{-1}$  and show strong interconversion, while 1,2-dichloroethane with a barrier of  $1200\text{ cm}^{-1}$  does not show any population transfer. Ruoff et al. found a strong dependence of the conformational relaxation of the seed gas in the supersonic expansion. The most efficient relaxation takes place with argon as the carrier gas, while expansion in helium did not relax the higher energy form for barriers above  $400\text{ cm}^{-1}$  [220]. In many studies of conformers the number of calculated low-energy conformers and observed bands in a supersonic jet experiment disagree [91][101][102][192][205]. Baer and Potts [8] studied the competition between conformational and vibrational relaxation and could show that insufficient consideration of anharmonic coupling of the vibrational modes leads to interconversion rates that are orders of magnitude below the statistical rates. Sturdy and Clary investigated the influence of anharmonicity on the conformational population of tryptamine. They stated that it seems likely that conformer interconversion occurs during the cooling phase in a supersonic expansion [259].

The conformational landscape of tryptamine has been investigated extensively in several electronic states using a variety of experimental and theoretical methods [36][41][48][51][68][69][188][189][194][202][226][243]. To date seven different conformers of tryptamine have been identified and characterized experimentally. For the nomenclature of the different tryptamine conformers we use the scheme proposed by Carney et al.[41] The conformers in which the amino function of the ethylamino group is in the gauche position to the phenyl (pyrrole) ring are called Gph (Gpy). Conformers in which the ethylamino group is pointing away from the indole chromophore are called Anti. The orientation of the amino lone pair is given by the descriptor “up”, “ph”, “py”, “out”, and “in” depending on whether the lone pair points upward, to the phenyl side, to the pyrrole side, away from the indole ring, or down to the indole ring. In a series of high-resolution electronic spectroscopy studies the group of Pratt succeeded in assigning all seven conformers to experimentally observed bands [188][189]. At the same time, our group investigated the tryptamine and tryptamine-water system, but under comparable experimental conditions only six different conformer bands for the monomer were present [226]. The “missing”

band, which is spectrally close to the origin of the C band of tryptamine and will be called C(2) in the following, has been reported by the groups of Levy [194][202], Zwier [41], and Pratt [188]. There has been disagreement in the assignment of the D band whether it is due to the Anti(py) [226] or Anti(ph) [188] conformer. Recent experiments in helium droplets showed that the D band must be assigned to the Anti(ph) conformer [197]. Consequently, the C(2) conformer has to be attributed to the Anti(py) conformer. The C(1) band has been assigned to the Gph(out) conformer. From a tunneling splitting in the C(2) and the D band Nguyen et al. concluded that the Anti(py) and Anti(ph) conformers are interconverted by a large amplitude motion [188]. The saddle points connecting the nine most stable conformers on the tryptamine hypersurface have been characterized theoretically at the B3LYP/6-31+G(d) level and compared to barriers that have been measured using stimulated emission pumping hole-filling spectroscopy (SEP-HFS) [48].

In the following we will study

- (i) the reason for the strong variations of the intensity ratio of the C(1)/C(2) bands in our rotationally resolved electronic spectra of tryptamine,
- (ii) the interconversion paths for the Gph(out), Anti(py), and Anti(ph) conformers, and
- (iii) the relaxation between these conformations in the molecular beam.

### 4.8.3 Techniques

#### 4.8.3.1 Experimental Methods

The experimental setup for the rotationally resolved laser-induced fluorescence is described in detail elsewhere [233]. In short, the vacuum system consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by two skimmers with orifice diameters of 1 and 2 mm in order to collimate the molecular beam and hence reduce the Doppler contribution to the measured line width to 25 MHz of full width at half-maximum (fwhm). The nozzle consists of a laser-drilled steel plug with a cylindrical orifice of 160 µm in the experiments described here. The laser system consists of a single-mode ring dye laser (Coherent 899-21) pumped with 7 W of the 514 nm line of an argon-ion laser (Coherent Innova 100). The fundamental of the dye laser is coupled into an external delta cavity (Spectra Physics) for second-harmonic generation (SHG) using an angle-tuned Brewster cut BBO crystal. The cavity length is locked to the dye laser frequency by a frequency modulation technique [74][208]. Typically, ~40 mW of UV radiation is available for the experiment. The UV laser crosses the molecular beam

360 mm downstream from the nozzle under right angles. The molecular fluorescence is collected perpendicular to the plane defined by the laser and molecular beam by an imaging optics. The total fluorescence is detected by a photomultiplier tube whose output is digitized by a photon counter and passed to a PC for data acquisition and processing. The relative frequency is determined with a quasi-confocal Fabry-Perot interferometer. For the absolute frequency calibration an iodine spectrum is recorded and compared with the tabulated data [100].

Because the C and the D bands are separated by  $5 \text{ cm}^{-1}$  they cannot be recorded in a single scan of the Coherent 899-21 ring laser, which is typically around 60 GHz ( $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ ) in the UV. Therefore, we had to paste together five subsequent scans, which had to provide sufficient overlap for a reliable intensity normalization of the single scans.

#### 4.8.3.2 Theoretical Methods

##### *Ab Initio* Calculations

The stationary points on the tryptamine potential-energy surface (PES) have been optimized at the Møller-Plesset second-order perturbation theory (MP2/6-311G(d,p)) level with the Gaussian 03 program package [92]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations is an energy change below  $10^{-8}$  Hartree, while the convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry was  $\delta E/\delta r < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr and  $\delta E/\delta \varphi < 1.5 \times 10^{-5}$  Hartree/deg, respectively. The vibrational frequencies were calculated using the analytical gradients. The transition states (TS) connecting the minima were optimized by the synchronous transitguided quasi-Newton method (STQN) [198][199], implemented in the Gaussian03 program package.

##### Genetic Algorithms

We used an automated fitting procedure for determination of the molecular parameters best reproducing the rovibronic spectra based on a genetic algorithm fit, which is described in detail in refs [111][180][182]. The GA library PGAPack version 1.0 was used, which can run on parallel processors [167]. For simulation of the rovibronic spectra a rigid asymmetric rotor Hamiltonian was employed [5]. The temperature dependence of the intensity is described by a two-temperature model

$$n(E, T_1, T_2, w) = e^{-E/kT_1} + we^{-E/kT_2} \quad 4.28$$

where  $E$  is the energy of the lower state,  $k$  is the Boltzmann constant,  $w$  is a weighting factor, and  $T_1$  and  $T_2$  are the two temperatures [293]. The calculations were performed on 64 processors of an SGI Altix 3700 system. A typical fit with 64 processors takes less than 10 min. The genetic algorithm copies concepts from evolutionary processes like sexual reproduction, selection, and mutation. For a detailed description of the GA as fitting algorithms the reader is referred to the original literature on evolutionary or genetic algorithms [103][129][214].

#### 4.8.4 Results and Discussion

##### 4.8.4.1 Theory

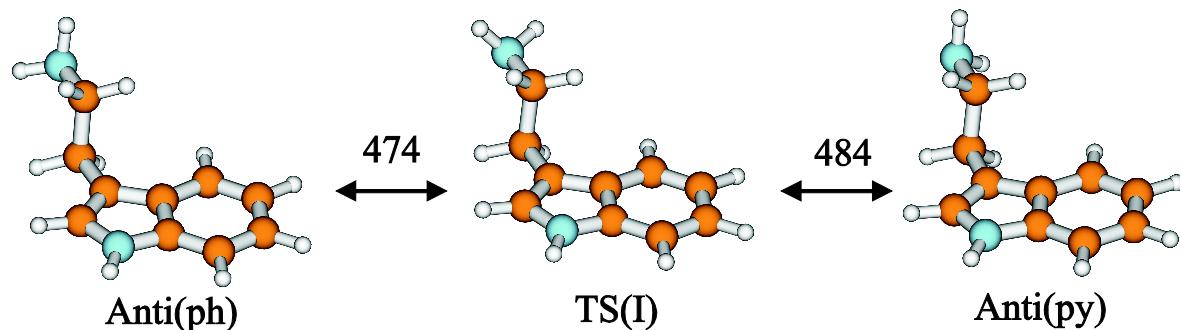
The most stable of the three Anti conformers at the MP2/6-311G(d,p) level of theory (including zero-point energy correction at the same level of theory) is the Anti(up) conformer. The energies of Anti(py) and Anti(ph) are slightly higher (+65 and +76 cm<sup>-1</sup>, respectively). Of the experimentally investigated conformers (C(1) ≡ Gph(out), C(2) ≡ Anti(py), and D ≡ Anti(ph)) in this study the Gph(out) conformer is the most stable one.

The calculated MP2/6-311G(d,p) barriers of several interconversion paths connecting the

structure	Exp.	MP2 energies	ZPE	total energy	relative energy	
		[Hartree]	[Hartree]	[kJ/mol]	[cm <sup>-1</sup> ]	
Gph(out)	C(1)	-496.430790	0.203794	-1302843.978	0	
Anti(py)	C(2)	-496.427789	0.203111	-1302837.894	509	
Anti(ph)	D	-496.427755	0.203125	-1302837.765	519	
Anti(up)	E	-496.428233	0.203258	-1302838.671	444	
IP		-496.425662	0.202556	-1302833.765	854	
TS(I)	C(2)D	-496.425169	0.202694	-1302832.109	992	484
TS(II)	DE	-496.423357	0.202666	-1302827.424	1384	940
TS(III)	EC(2)	-496.423559	0.202717	-1302827.821	1351	907
TS(IV)	C(1)C(2)	-496.422206	0.202601	-1302824.573	1622	1622
TS(V)	C(2)D	-496.418250	0.201214	-1302817.829	2186	1677

**Table 4-35.** MP2/6-311G(d,p) Energies of Several Stationary Points on the Potential-Energy Surface of Tryptamine. For the structures of TS(I)-TS(IV) refer to Figure 4-36, Figure 4-37, and Figure 4-38. Relative energies in wavenumbers are given with respect to the lowest energy structure and additionally in the last column for the transition states relative to the conformer with the lower energy along a reaction path connecting two different minima via this TS.

Gph(out) and the Anti(ph) and Anti(py) conformers of tryptamine are collected in [Table 4-35](#). All stationary points contain zero-point vibrational energy corrections. Direct and indirect interconversion paths between the Anti(py) and Anti(ph) conformers were identified: The direct path represents the torsional motion about the C-N bond with an “Anti(down)” conformer representing the transition state (TS(I)) for this path, cf. [Figure 4-36](#). If viewing from the side of the indole ring toward the C-N bond as in [Figure 4-36](#), a clockwise rotation, starting from the Anti(ph) conformer (experimentally observed as the D conformer) by  $60^\circ$  leads to TS(I) and a further  $60^\circ$  rotation in the same direction to the Anti(py) conformer (experimentally observed as C(2) conformer).

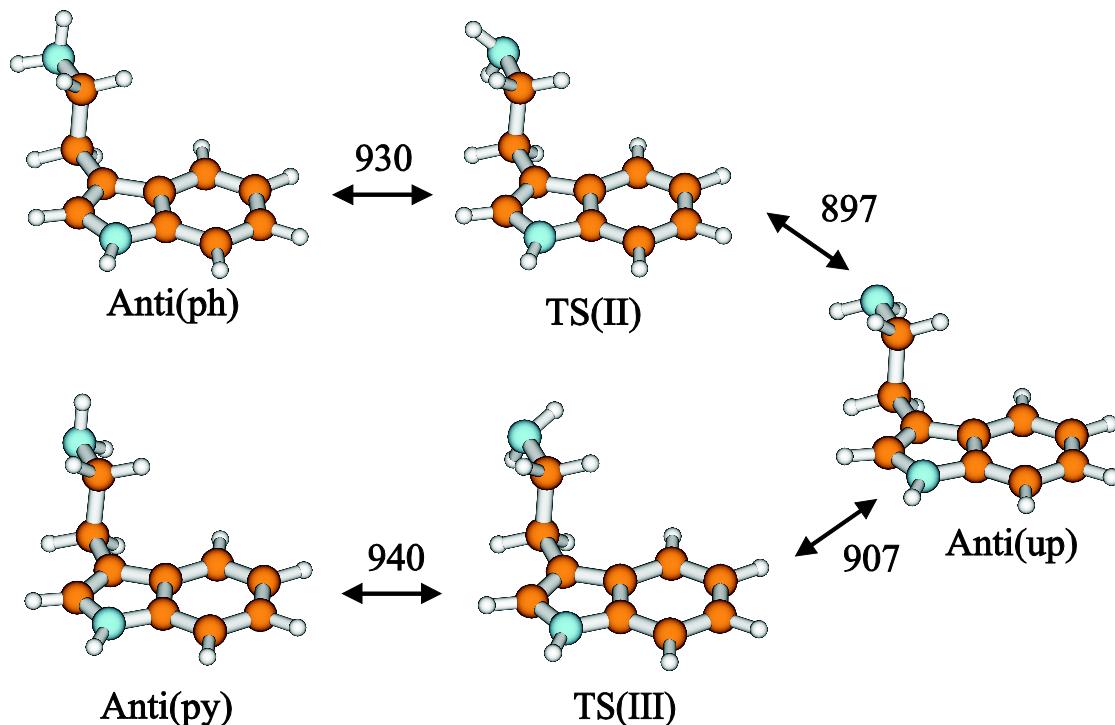


[Figure 4-36](#). Direct interconversion paths between Anti(py) and Anti(ph).

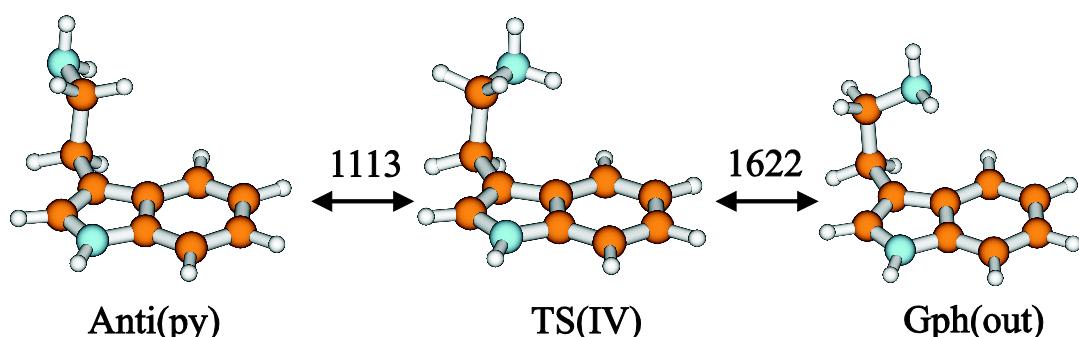
Another direct path connecting the Anti(ph) and Anti(py) conformers was identified that consists of a simultaneous torsional and inversion motion of the amino group. This TS is situated nearly  $1700\text{ cm}^{-1}$  above the minimum of the Anti(py) conformer and will not be considered here. Its energy is given in [Table 4-35](#) as TS(V). It can be obtained together with all other stationary-point structures from the author’s homepage at <http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~mschmitt/>.

In the indirect path, shown in [Figure 4-37](#), an anticlockwise rotation (same line of view as in the first case) by  $60^\circ$  starting from Anti(ph) leads to another eclipsed transition state (TS(II)). Further  $-60^\circ$  rotation leads to the Anti(up) conformer, which represents again a stable minimum at the potential-energy surface (experimentally determined as the E conformer). Two further successive  $60^\circ$  rotations are necessary to interconvert Anti(up) to Anti(py) over transition state TS(III). The direct interconversion path between the Anti conformers (via TS(I)) has a considerably lower barrier ( $483.6\text{ cm}^{-1}$ ) compared to the two barriers of the indirect interconversion paths (via TS(II) and TS(III)).

The Gph(out) conformer is connected via a clockwise rotation about the  $C_\alpha$ - $C_\beta$  bond of the ethylamino group with the Anti(py) conformer. TS(IV) is located at a  $60^\circ$  rotation relative to Gph(out); further  $60^\circ$  rotation leads to the stable Anti(py) minimum, cf. [Figure 4-38](#). The barrier for this direct path amounts to  $1622\text{ cm}^{-1}$ , which is higher than both the direct and the indirect paths for the Anti(py)  $\leftrightarrow$  Anti(ph) interconversion.



[Figure 4-37](#). Indirect interconversion paths between Anti(py) and Anti(ph).



[Figure 4-38](#). Interconversion path between Gph(out) and Anti(py).

#### 4.8.4.2 Experiment

Figure 4-39 shows the complete scan from the beginning of the P branch of the C(1) conformer with its origin at  $34879.22\text{ cm}^{-1}$  to the end of the R branch of the D conformer (origin at  $34884.26\text{ cm}^{-1}$ ) taken at a stagnation pressure of 250 mbar argon and a nozzle temperature of  $217\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The lower traces show the simulated components of which the spectrum is composed using the best molecular parameters from a GA fit. The molecular parameters obtained from the GA fit are given in Table 4-36. Along with the internal molecular parameters (rotational constants of the ground and excited electronic states, electronic origin, and orientation of the transition dipole moment) we also fit the rotational temperature and relative intensities of all bands in the observed spectral range. According to Nguyen and Pratt [188], both the C(2) and the D band consist of two subbands split by 95 MHz. Thus, in the range of interest five vibronic bands have to be considered in the fit.

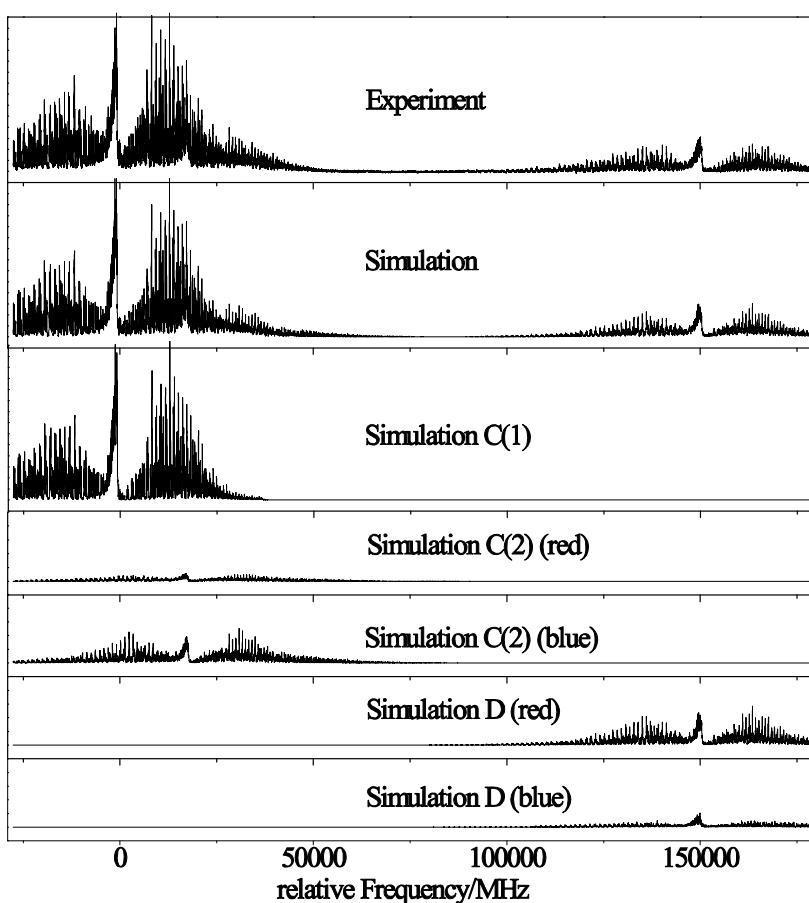


Figure 4-39. Rotationally resolved spectrum of the electronic origins of the C and D bands of tryptamine along with the simulations showing the constituent bands of the observed spectrum. The frequencies at the axis of abscissa are given relative to the origin of the strongest band, which is the Gph(out) conformer origin.

The first band is the electronic origin of the C(1) conformer, the second is the red component of the C(2) band, the third the blue component of the same, the fourth is the red component of the D conformer, and the fifth is its blue component. Between the red and the blue components an intensity ratio of 1:3 for C(1) and 3:1 for the D conformer was determined by the GA fit, which is in accordance with ref [188].

	Gph(out), C(1)	Anti(py)(I), C(2)(red)	Anti(py)(II), C(2)(blue)	Anti(ph)(I), D(red)	Anti(ph)(II), D(blue)
A /MHz	1590.07	1776.28	1779.65	1767.97	1768.65
B /MHz	754.94	616.01	615.15	618.39	617.74
C /MHz	561.18	478.21	476.18	478.27	476.72
$\Delta A$ /MHz	-6.75	-16.03	-14.32	-14.85	-13.77
$\Delta B$ /MHz	-12.71	-5.86	-5.20	-6.15	-5.42
$\Delta C$ /MHz	-7.20	-5.34	-3.50	-4.93	-3.54
$\phi$ /deg	88.20	59.88	74.08	44.84	72.75
$\theta$ /deg	0.44	46.14	43.01	39.49	38.48
$\nu_0$ /cm <sup>-1</sup>	34879.22	34879.83	34879.84	34884.26	34884.26
$\Delta \nu_0$ /MHz	0.00	18410.4	18505.4	151112.0	151207.0
T <sub>1</sub> /K	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36
T <sub>2</sub> /K	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
weight	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
rel. int.	1.00	0.08	0.25	0.27	0.09

Table 4-36. Parameters from the Best GA Fit Used for Simulation of the Tryptamine Spectrum, Shown in Figure 4-39

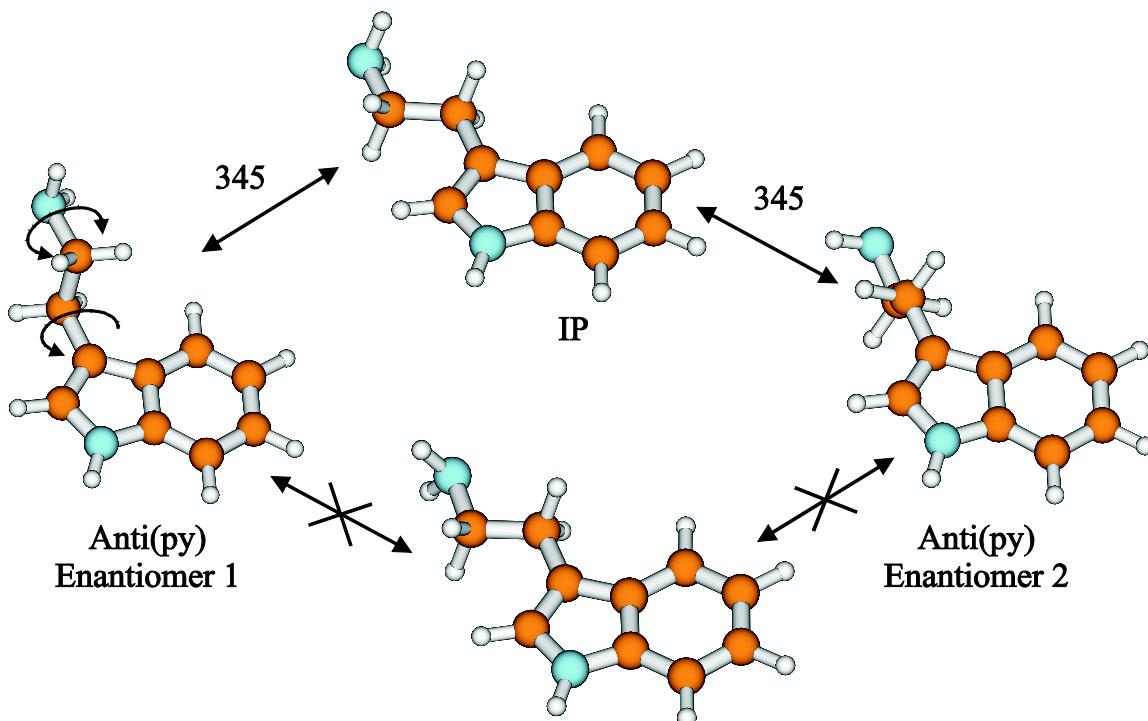
$\nu_0$  gives the absolute electronic origin from comparison to the tabulated lines of the iodine spectrum, while  $\Delta \nu_0$  gives the much more accurate frequency differences of the electronic origins, which are obtained directly from the GA fit.

#### 4.8.4.3 Interconversion of C(2) and D

According to Nguyen and Pratt [188] there are two facts that are believed to strongly support the assumption that the C(2) and D conformers are directly interconverted. First, the intensity ratio of the red and blue subbands is 1:3 for the C(2) band and 3:1 for the D band, which they claimed to be the signature of the permutation of the two amino hydrogen atoms. Second, the splitting of both the C(2) and the D bands amounts to exactly 95 MHz.

Since this experimentally observed splitting is caused by the difference of the ground-state and excited-state splitting an incidental equality would be rather improbable.

The conformational interconversion alone cannot cause the observed splittings and spin statistics because the two conformers which are connected via the torsional barrier described in section 3.1 have different energies. Therefore, Nguyen and Pratt [188] made a coupled two-dimensional motion along torsion and inversion coordinates responsible for the observed spectral features.



**Figure 4-40.** Two different interconversion paths, which interconvert the two Anti(py) enantiomers differing in the orientation (above or below) of the ethyl amino side chain with respect to the aromatic plane.

A different explanation for the observed splittings might be found in the interconversion between the two enantiomers, which differ in the ethylamino side chain orientation with respect to the indole plane (“above” and “below”). In addition to the transition states that connect different conformers we also calculated the structure which results when the ethylamino side chain of the D conformer is rotated into the indole plane (cf. Figure 4-40). This in-plane (IP) structure is again a local minimum at the PES of tryptamine with an energy of  $854\text{ cm}^{-1}$  above the Gph(out) energy and  $345\text{ cm}^{-1}$  above the Anti(py) minimum (IP in Table 4-35). Thus, the interconversion of the enantiomers would be indirect via an intermediate stable species. The motion, which interconnects the two Anti(py) enantiomers (and of course equally the two Anti(ph) enantiomers), is a coupled rotation of the

ethylamino side chain about the  $C_\alpha C_\beta$  and  $C_\gamma N$  bonds. Two different relative senses of rotations are possible: both rotate in the opposite direction (upper path in Figure 4-40) or rotate in the same direction (lower path in Figure 4-40). For the  $C_\alpha C_\beta$  bond only counterclockwise rotation is possible due to steric hindrance. Rotation in the same direction does not lead to a converged structure most likely due to steric hindrance between the  $C_\gamma$  hydrogen atoms and the amino hydrogens. The energy of the in-plane conformer IP is only  $345\text{ cm}^{-1}$  above the Anti(py) minimum. If the barriers in the excited states are sufficiently small the observed splitting of 95 MHz might also be explained by this motion despite the very small torsional constant  $F$  for this motion.

As for the different spin statistics in both bands, no definite statement can be made. The interchange of the 1:3 spin statistical weights for the red and blue components might be due to the interchange of the tunneling components.

#### 4.8.4.4 Pressure Dependence of the Relative Intensities

We recorded the spectrum in the same range at different stagnation pressures and nozzle temperatures. At a stagnation pressure of 400 mbar both Anti spectra (C(2) and D) nearly

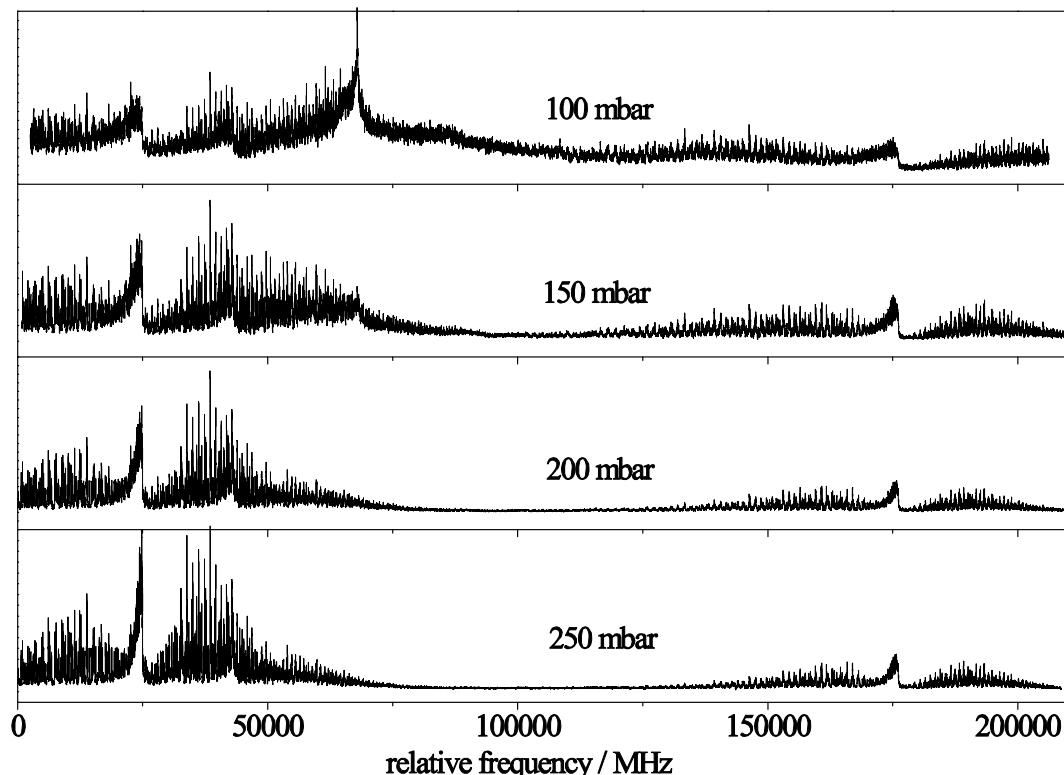


Figure 4-41. Rotationally resolved spectra of the C and the D bands of tryptamine at four different stagnation pressures.

	Gph(out), C(1)	Anti(py)(I), C(2)(red)	Anti(py)(II), C(2)(blue)	Anti(ph)(I), D(red)	Anti(ph)(II), D(blue)
100 mbar	1.00	0.12	0.35	0.13	0.40
150 mbar	1.00	0.11	0.33	0.11	0.34
200 mbar	1.00	0.08	0.23	0.08	0.23
250 mbar	1.00	0.06	0.18	0.07	0.21

**Table 4-37.** Dependence of the Relative Intensities of the Various Conformers of Tryptamine Shown in [Figure 4-41](#) on the Stagnation Pressure

vanish. [Figure 4-41](#) shows the spectrum as a function of the argon stagnation pressure in the range between 100 and 250 mbar. The most striking differences in the appearance of the spectra at different pressures are due to the (rotational) temperature differences in the molecular beam. At 250 mbar a rotational temperature of about 4 K is obtained from the fit, while at 100 mbar the temperature raises to 17 K. The fit of the 250 mbar spectrum requires a maximum of rotational quanta  $J_{\max}$  in the calculations of 60 to be taken into account, while at 100 mbar the maximum of  $J$  raises to 140. Since the computation time for the simulation of a single spectrum goes with  $J^2$ , the fit of the spectrum at 100 mbar takes more than five times longer than at 250 mbar.

The ratio of the intensities of the Gph(out) (C(1)) band and the Anti conformers (C(2) and D) gradually shifts toward smaller values with decreasing pressure. [Table 4-37](#) gives the relative intensities of the observed bands from the results of the GA fit. Since no absolute intensities can be fit the intensity of the first band (C1) in the calculated range is set to 1, and the intensities of the stronger components of C(2) and D are calculated relative to this band. The intensities of the weaker components are calculated relative to those of the stronger component. In both cases, an exact ratio of 0.33 is found at all pressures for C(2)(red)/C(2)(blue) and D(blue)/D(red), respectively, supporting the original assumption of Nguyen et al. that the appearance of two components in the spectrum of the Anti conformers is caused by a splitting due to a large amplitude motion [188].

The intensity ratios of Anti(ph)/Anti(py), Gph(out)/Anti(py), and Gph(out)/Anti(ph) are calculated taking the sum of the intensities of both tunneling components of the Anti conformers into account and are plotted versus the backing pressure in [Figure 7](#). Obviously, the ratio of the two Anti conformers only changes slightly upon variation of the expansion conditions. On the other hand, a large change occurs regarding the ratios of the Gph(out) intensity and the two Anti conformers. At 250 mbar backing pressure the fraction

of the Anti(py) (C(2)) conformer to the total signal in the region of the strong Gph(out) (C(1)) band amounts to less than 20%. At a backing pressure of 600 mbar (corresponding to a rotational temperature of 2.5 K), at which these kinds of spectra are normally taken in our machine, there are no Anti(py) bands within a signal-to-noise ratio of 1000 detectable. Such a strong dependence of the conformational composition in the molecular beam from the stagnation pressure is very unusual and clearly puts strong limits to attempts of deriving stability information of various conformers in a molecular beam from their relative intensities as frequently found in the literature. Attempts to change the buffer gas to He or Ne in order to determine the degree of relaxation with these lighter noble gases failed due to the increased Doppler width in our beam machine when expanding with these buffer gases.

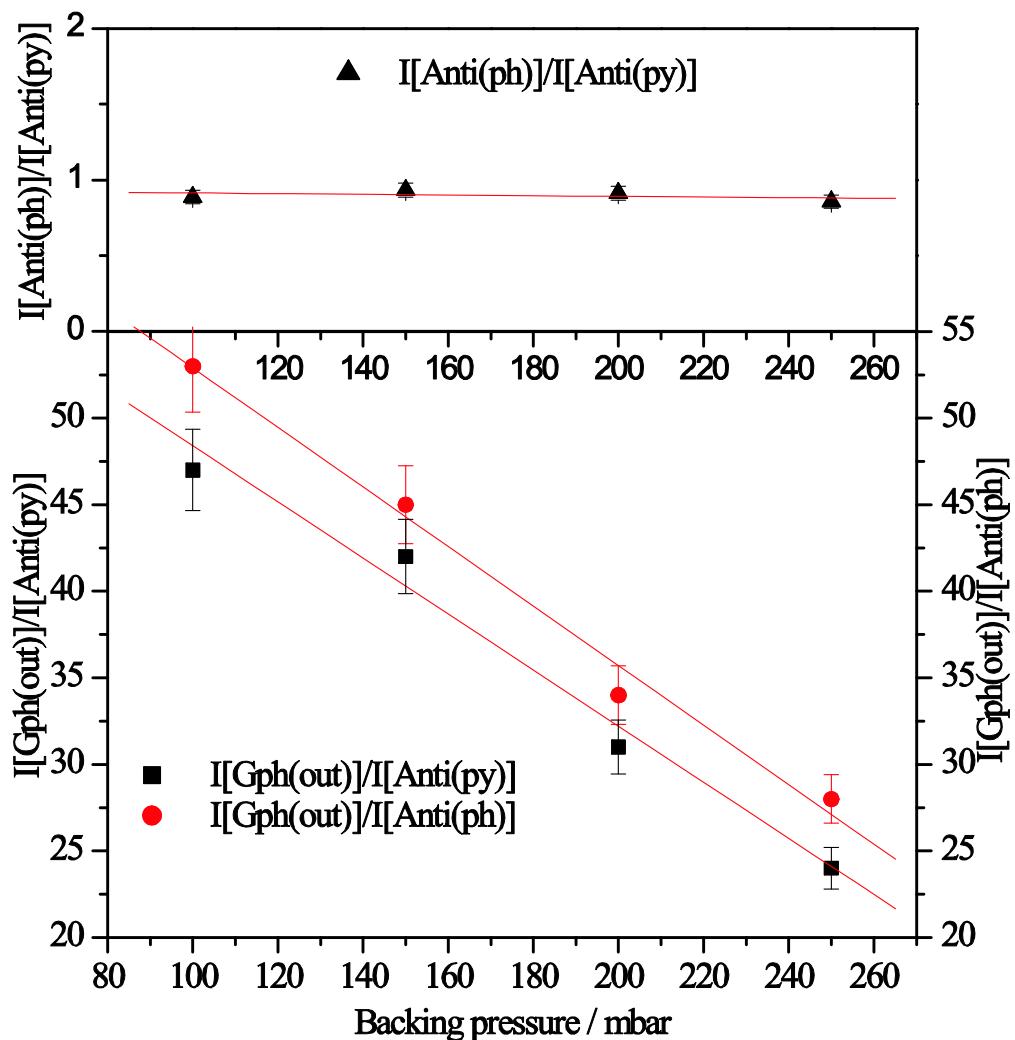
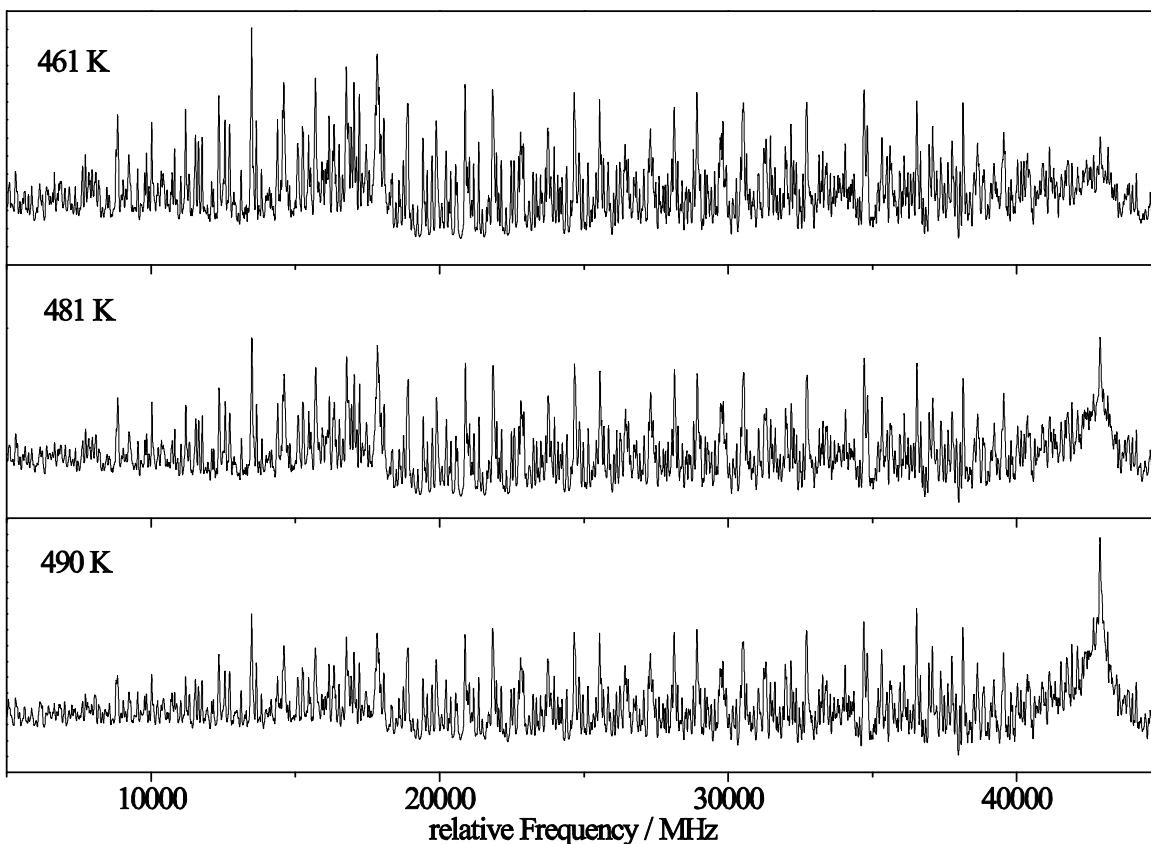


Figure 4-42. Variation of the intensity ratios of the Gph(out), Anti(py) and Anti(ph) conformers of tryptamine with the stagnation pressure.

#### 4.8.4.5 Temperature Dependence of the Relative Intensities

Depending on the energy difference of the Anti(ph) and Anti(py) conformer their intensities should vary with different nozzle temperatures. The fraction of the more stable conformer will decrease upon increasing temperature by the same amount as the less stable one increases. A plot of the logarithm of the intensity ratio of both bands versus the inverse absolute temperature yields the standard reaction enthalpy  $\Delta H^\circ$  for interconversion of the two tautomers from the slope, which equals  $\Delta H^\circ/R$ . Application of this relation to conformer equilibria in molecular beams suffers from the problem that the temperature is not known. An instantaneous freezing of the conformer composition directly after expansion would imply a temperature equal to the nozzle temperature. Freezing, in this context, means that no passage over the barrier at the temperature under consideration occurs. For very high barriers this behavior can indeed be found, but even for medium size barriers conformer interconversion occurs in the course of expansion, leading to a lower temperature than that of the nozzle.



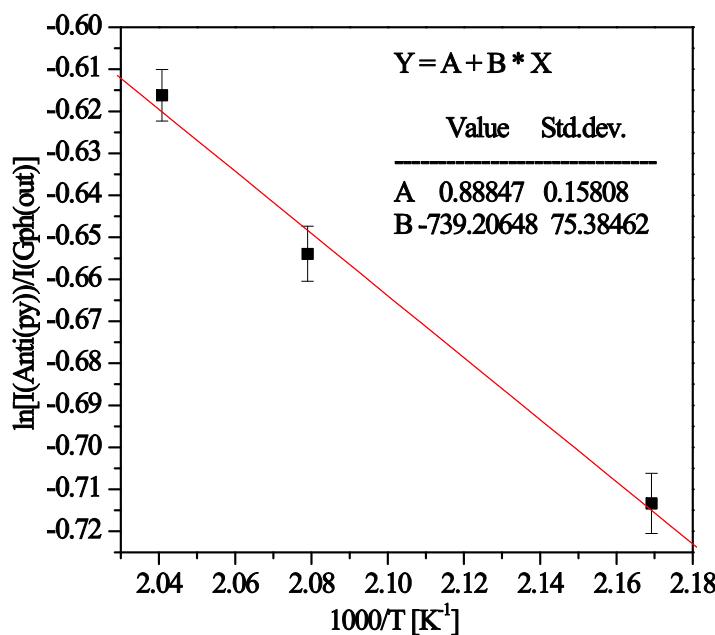
**Figure 4-43.** Rotationally resolved electronic spectra of the Gph(out) and Anti(py) conformers of tryptamine at different nozzle temperatures.

	Gph(out), C(1)	Anti(py)(I), C(2)(red)	Anti(py)(II), C(2)(blue)
461 K	1.00	0.12	0.37
481 K	1.00	0.13	0.39
490 K	1.00	0.12	0.38

**Table 4-38.** Dependence of the Relative Intensities of the Gph(out) and Anti(py) Conformers of Tryptamine on the Nozzle Temperature

The change of the intensity ratio of Gph(out)/Anti(py) was recorded as a function of the nozzle temperature. The spectra taken at nozzle temperatures of 461, 481, and 490 K are shown in [Figure 4-43](#). The relative intensities of the bands were determined from the GA fit as described in section [4.8.4.4](#) and given in [Table 4-38](#)

The ratio of the sum of intensities of both Anti(py) components and the Gph(out) intensity is plotted as function of the inverse nozzle temperature in [Figure 4-44](#). The sign of the gradient in this van't Hoff plot immediately shows that the Gph(out) is the more stable conformer. From the slope the standard reaction enthalpy  $\Delta H^\ominus$  can be computed to be 6.14 kJ/mol ( $513 \text{ cm}^{-1}$ ), in good agreement with the results of the *ab initio* calculations shown in [Table 4-35](#). This agreement indicates fast conformational freezing and therefore shows that vibrational relaxation rate in the expansion is larger than the interconversion rate.



**Figure 4-44.** Plot of the logarithm of the intensity ratio of the Anti(py) and Gph(out) conformers of tryptamine vs the inverse absolute nozzle temperature.

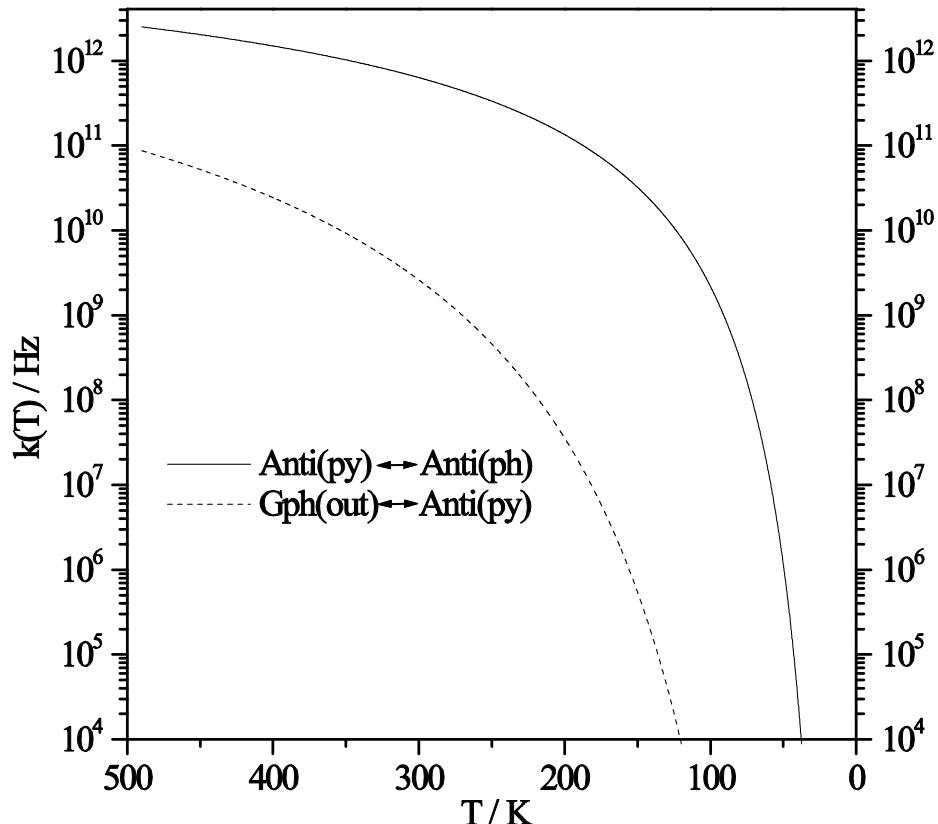
#### 4.8.4.6 Calculation of Statistical and RRKM Interconversion Rates

In the following a rough estimate of the statistical conformer interconversion rates and vibrational relaxation rates will be given. The conversion rates for the  $\text{Anti}(\text{py}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{ph})$  and  $\text{Gph}(\text{out}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{py})$  conformer interconversion have been calculated according to transition-state theory (TST)

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad 4.29$$

with the free energy of activation  $\Delta G^\ddagger$ , the Boltzmann constant  $k_B$ , the Planck constant  $h$ , the molar gas constant  $R$ , and the absolute temperature  $T$ . At a temperature of 490 K (the upper limit in our investigations) an interconversion rate for  $\text{Anti}(\text{py}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{ph})$  is calculated to be  $2.5 \times 10^{12}$  Hz using a  $\Delta G^\ddagger$  of  $484 \text{ cm}^{-1}$  from the *ab initio* calculations. For the  $\text{Gph}(\text{out}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{py})$  equilibrium  $k(T)$  is found to be  $8.7 \times 10^{10}$  Hz ( $\Delta G^\ddagger = 1622 \text{ cm}^{-1}$ ). Both rates quickly drop with decreasing nozzle temperature as shown in [Figure 4-45](#).

The microcanonical rates of interconversion were also calculated using the RRKM equation



[Figure 4-45](#). Logarithmic plot of  $k(T)$  versus  $T$  for the interconversion of  $\text{Anti}(\text{py}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{ph})$  and of  $\text{Gph}(\text{out}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{py})$  calculated from eq 4.29.

$$k(E) = \frac{N^*(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad 4.30$$

where  $N^*(E - E_0)$  is the sum of all states of the transition state in the energy range between its zero-point vibrational energy (ZPE) level and  $E - E_0$ . This sum is readily calculated from the relation

$$N^*(E - E_0) \int_0^{E-E_0} \rho^*(E) dE \quad 4.31$$

where  $\rho(E)$  and  $\rho^*(E)$  are the densities of states of the reactants and transition state at the energy  $E$ , respectively. Calculation of the sum of states  $N^*(E - E_0)$  and density of states  $\rho(E)$  was done by exact count of the number of states and alternatively using the quasi-exact Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch algorithm from ref [254] with an energy resolution of  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  using a computer program written by Daniel Spangenberg [250]. The vibrational frequencies calculated at the MP2/6-311G(d,p)-optimized stationary points (minima and transition states) were used for the state count. Figure 4-46 shows the results for  $k(E)$  at different energies  $E - E_0$  for the  $\text{Anti(py)} \leftrightarrow \text{Anti(ph)}$  and

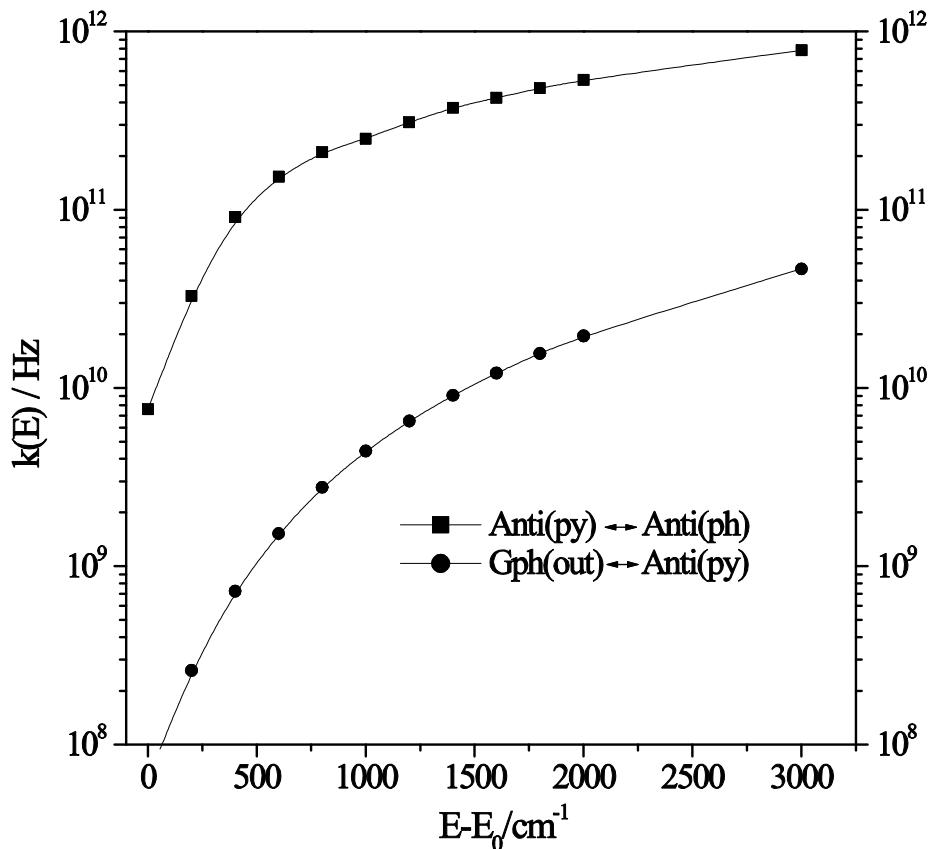


Figure 4-46. Logarithmic plot of  $k(E)$  for the  $\text{Anti(py)} \leftrightarrow \text{Anti(ph)}$  and  $\text{Gph(out)} \leftrightarrow \text{Anti(py)}$  interconversions calculated from eq 4.30 vs the excess energy  $E - E_0$  above the ZPE of the respective barrier.

$\text{Gph}(\text{out}) \leftrightarrow \text{Anti}(\text{py})$  interconversions.

These interconversion rates obtained from TST and RRKM theory have to be compared to the vibrational relaxation rates in the molecular beam.

Figure 4-47 shows how the hard-sphere collision rate of argon decreases with increasing distance from the nozzle orifice [240]. In the case where all collisional energy is converted into vibrational energy, the collision rate equals the cooling rate. Thus, the collision rate is the upper limit to the vibrational cooling rate. In general, the cooling rate will be much lower due to imperfect energy transfer. Since the conformer interconversion rates from statistical theory are more than 3 orders of magnitude larger than the collision rates, we conclude that conformational freezing takes place on a faster time scale than vibrational cooling. An overestimation of statistical reaction rates of 3 orders of magnitudes is known from other isomerization processes like in 2-fluoroethanol [178] or methyl and ethyl cyclohexanones [259]. In these cases a slow IVR has been made responsible for

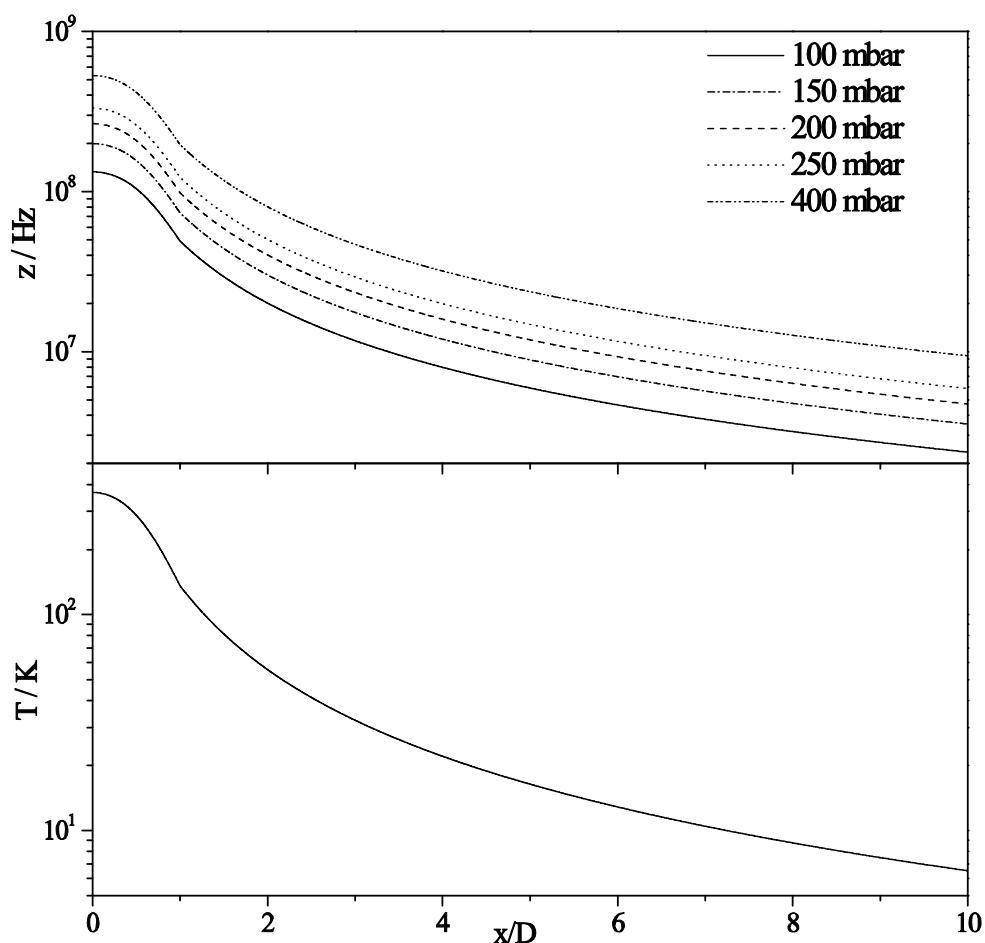


Figure 4-47. Logarithmic plot of the hard-sphere collision rate  $z((x)/(D))$  and temperature in the molecular beam versus the reduced distance from the nozzle orifice.

overestimation of rates by RRKM theory. Even when taking into account this overestimation of statistical reaction rates, cooling is slow in the examples studied here compared to conformational relaxation.

#### 4.8.5 Conclusions

We performed experiments concerning the interconversion of various tryptamine conformers in a molecular beam. Strong dependence of the conformerical composition of the beam on the expansion conditions like stagnation pressure and nozzle temperature and also on the nozzle dimensions were found. If vibrational cooling was fast with respect to conformational relaxation, the ratio of the conformer concentrations as present at the nozzle temperature would be frozen out. If, on the other hand, the conformational relaxation is faster, the cooling leads to relaxation into only the most stable conformer(s). We have shown that interconversion of the Gph(out) conformer of tryptamine into the Anti(py) conformer in a molecular beam experiment closely follows a van't Hoff behavior at nozzle temperature. Therefore, we conclude that little vibrational cooling takes place at the time scale of the conformational interconversion. This behavior is confirmed by an estimation of the statistical interconversion and vibrational cooling rates.

#### Acknowledgment

This work was performed in the SFB 663 TP A2, Universität Düsseldorf, and printed upon its demand with financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft. This work is part of the Ph.D. Thesis of Marcel Böhm.

## **4.9 High-Resolution and Dispersed Fluorescence Examination of Vibronic Bands of Tryptamine: Spectroscopic Signatures for L<sub>a</sub>/L<sub>b</sub> Mixing near a Conical Intersection**

Marcel Böhm, Daniel Krügler<sup>30</sup>, Karl Kleinermanns, and Michael Schmitt

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie I

Universitätsstraße 26.43.02, D-40225 Düsseldorf, Germany

Phone: +49 211 81 13691, Fax: +49 211 81 15195

E-mail: [mschmitt@uni-duesseldorf.de](mailto:mschmitt@uni-duesseldorf.de)

[kleinermanns@uni-duesseldorf.de](mailto:kleinermanns@uni-duesseldorf.de)

Jörg Tatchen<sup>31</sup>

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Theoretische Chemie

Universitätsstraße 26.43.04, D-40225 Düsseldorf, Germany

Michael G. D. Nix

School of Chemistry,

UniVersity of Bristol

Bristol BS8 1TS, U.K.

Tracy A. LeGreve, and Timothy S. Zwier

Department of Chemistry

Purdue University,

560 OVal DrVe, West Lafayette, Indiana 47907-2084

Published online 20 February 2009

J. Phys. Chem. 113, 2456-2466 (2009)

---

<sup>30</sup> Present address: Bruker Daltonic GmbH, 28359 Bremen, Germany

<sup>31</sup> Present address: Chemical Physics Department, Weizmann Institute of Science, 76100 Rehovot, Israel.

### 4.9.1 Abstract

The vibronic spectrum of tryptamine has been studied in a molecular beam up to an energy of  $930\text{ cm}^{-1}$  above the  $S_0$ - $S_1$  electronic origin. Rotationally resolved electronic spectra reveal a rotation of the transition dipole moment direction from  $^1L_b$  to  $^1L_a$  beginning about  $400\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1L_b$  origin. In this region, vibronic bands which appear as single bands at low resolution contain rotational structure from more than one vibronic transition. The number of these transitions closely tracks the total vibrational state density in the  $^1L_b$  electronic state as a function of internal energy. Dispersed fluorescence spectra show distinct spectroscopic signatures attributable to the  $^1L_b$  and  $^1L_a$  character of the mixed excited-state wave functions. The data set is used to extrapolate to a  $^1L_a$  origin about  $400\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1L_b$  origin. DFT-MRCI calculations locate a conical intersection between these two states at about  $900\text{ cm}^{-1}$  above the  $L_a$  origin, whose structure is located along a tuning coordinate which is close to a linear interpolation between the two excited-state geometries. Along the branching coordinate, there is no barrier from  $^1L_a$  to  $^1L_b$ . A two-tier model for the vibronic coupling is proposed.

### 4.9.2 Introduction

A detailed picture of excited-state photophysics is often blurred by the fact that, even at low excess energies above the minimum of the lowest electronically excited state, crossings with repulsive electronic states happen, which frequently prevents spectroscopic investigations due to the loss of spectral resolution. We will show in the following that the photophysics of tryptamine in the first few hundred wavenumbers above the minimum of the lowest excite state is governed by a conical intersection (CI) between two bound states, which facilitates the spectroscopic observation of the implications of a low-lying CI involving two close-lying excited states.

Tryptamine (TRA) is a close analogue of tryptophan, one of only three aromatic amino acids that are responsible for much of the observed fluorescence of proteins. Tryptophan has served as a useful probe of its local environment in proteins because the emission wavelength and excited-state lifetime depend on its environment [34][45][242][274]. This sensitivity arises because of the close proximity of two  $\pi\pi^*$  excited states, whose energy separation and relative energy ordering change with the polarity of the environment. Motivated by this fact, much experimental and theoretical effort has been directed at

understanding the nature of these excited states and their interactions with one another [21][33][35][242][257][258].

Tryptamine has played a useful role as a somewhat simpler analogue of tryptophan, differing from it by removal of the carboxylic acid group [41][188][189][202][203][226].

The ultraviolet chromophore of tryptamine and tryptophan is the indole ring. Indole and its substituted derivatives all have in common these two close-lying excited states, labeled as  $L_a$  and  $L_b$  (in the nomenclature of Platt [206], modified to indole derivatives by Weber [283]), with transition dipole moments orthogonal to one another [206]. In addition, recent theoretical [247] and experimental [69][193] investigations have revealed the importance of a third, energetically close-lying, state of  $^1\pi\sigma^*$  character, which plays a crucial role in its photodissociation.

The relative energetics of  $^1L_a$  and  $^1L_b$  in indole and its derivatives have been extensively probed. Dispersed fluorescence studies by Wallace [21] have assisted in the assignment of the vibronic structure of indole, including Herzberg-Teller bands. Further studies by Hager et al. [112] determined the effects of substitution on the indole chromophore. 3-Substitution causes a reduction in the  $^1L_a$  energy, reducing the splitting between  $^1L_a$  and  $^1L_b$  ( $\Delta E$ ) and increasing the coupling between  $^1L_a$  and  $^1L_b$  near the  $^1L_b$  origin. 3-Methylindole has its  $^1L_a$  origin approximately  $600\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1L_b$  origin [112]. Sammeth et al. were able to assign many of the vibronic bands in 3-methylindole to the  $^1L_b$  and the  $^1L_a$  state using polarized two photon fluorescence excitation spectra [222]. They locate the  $^1L_a$  origin at  $334$  or  $468\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1L_b$  origin. 1-Methylation also leads to a reduction in the state separation, although to a lesser extent. Due to the localization of the  $^1L_b$  state on the benzene ring [35][242], 5-substitution lowers the energy of this state and hence increases the excited-state splitting relative to the unsubstituted case.

High-level *ab initio* studies using the multiconfigurational second-order perturbation approach (CASPT2) [27] of indole have reproduced the vertical excitation energies with reasonable accuracy. The nature of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  potential surfaces has been studied less completely; Slater and Callis [245] used the configuration interaction singles (CIS) method to determine that the diabatic  $^1L_b$  and  $^1L_a$  states cross and identified an “avoided crossing” in the adiabatic surfaces as a result. Points of electronic near-degeneracy in polyatomic systems are often indicative of conical intersections [267], lying nearby in the multidimensional configuration space.

Compared to indole, studies of tryptamine are complicated by the presence of the ethylamine side chain, which makes possible the presence of conformational isomers. Six different conformers were first identified by Park et al. on the basis of their saturation characteristics [194]. Philips and Levy used highresolution ultraviolet spectroscopy to make first assignments for these conformers, identifying the presence of a seventh conformer unresolved in the first study [202]. The triply deuterated conformers were investigated by Wu and Levy [293]. Connell et al. performed a conformational analysis of tryptamine using rotational coherence spectra [50]. The two most stable conformers of tryptamine were investigated by Caminati using microwave spectroscopy [36]. Carney and Zwier [41] investigated all seven conformers using resonant ion dip infrared (RIDIR) spectroscopy in the region of the CH alkyl stretch vibrations and by UV-UV hole-burning spectroscopy, leading to a refinement of the conformational assignments. Dian et al. measured directly the energy thresholds between the different conformers of tryptamine using stimulated emission pumping hole filling and stimulated emission pumping induced population transfer spectroscopy [48][68]. The conformational equilibrium between different Anti conformers and the Gph(out) conformer was also studied experimentally and theoretically by Böhm et al [25].

Two groups have recently returned to the high-resolution ultraviolet spectroscopy of TRA, confirming and refining earlier assignments for the conformers of TRA, and proving unequivocally that the  $S_1 \leftarrow S_0$  transitions of all seven conformers are *a*-axis polarized, marking the  $S_1$  state as the  $^1L_b$  state [188][189][226].

One consequence of the focus on the ground-state conformational preferences of tryptamine is that its vibronic transitions above the  $^1L_b$  origin are not so well characterized due to the fact that the ultraviolet spectra of all seven conformers contribute to the spectrum. Recent DFT/MRCI calculations on the conformers of TRA with the BH-LYP functional place the  $L_b$  origin of the Gpy(out) conformer at  $34841\text{ cm}^{-1}$  and the  $L_a$  origin at  $35726\text{ cm}^{-1}$ , i.e.,  $885\text{ cm}^{-1}$  above the  $L_b$  origin [227]. The band type for the  $L_b$  state was correctly predicted as being predominantly *a*-type, while for the  $L_a$  state a nearly pure *b*-type transition was predicted.

Given this close proximity between  $L_b$  and  $L_a$  states, with energy separations of a few hundred  $\text{cm}^{-1}$ , and the anticipated possibility of a conical intersection not far above the minima of the two states, tryptamine offers an ideal system for searching for the presence of the  $L_a$  state and for determining the spectroscopic consequences of these two potential

energy surfaces being in close proximity and near a conical intersection. The present study makes use of the UV hole-burning spectrum [41] to identify key vibronic transitions in the first  $1000\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1\text{L}_\text{b}$  origin of the most stable conformation of TRA, assigned to the Gpy(out) conformation. High-resolution ultraviolet spectra of [41] of these bands have been recorded, identifying the number of bands present and their transition dipole moment direction. These are then combined with dispersed fluorescence spectra of these same transitions, leading to the identification of key spectral signatures in the emission ascribable to the mixed electronic character of the excited-state wave functions responsible for the emission. Evidence of  $^1\text{L}_\text{b}/^1\text{L}_\text{a}$  coupling due to conical intersection induced mixing is presented and discussed in terms of a general model which is also consistent with the known spectroscopy of the indole chromophore itself.

### 4.9.3 Methods

#### 4.9.3.1 Theoretical Methods

Structure optimizations were performed employing the valence triple- $\zeta$  basis set with polarization functions (d,p) from the Turbomole library [4][223]. The equilibrium geometries of the electronic ground and the lowest excited singlet states were optimized for a restricted closed shell KS determinant using the B3-LYP density functional. [164][256]. Furthermore, we optimized the geometries of the low-lying  $\text{L}_\text{a}$  and  $\text{L}_\text{b}$  electronic singlet states by means of a TDDFT gradient [97]. All DFT or TDDFT calculations were carried out utilizing the Turbomole package, version 5.6 [3]. Ground-state vibrational frequencies have been calculated through analytical second derivatives using the aforce module [66][131] implemented in Turbomole Version 5.8. Excited-state vibrational frequencies were calculated using numerical differentiation of analytic gradients using the NumForce script from Turbomole Version 5.8. The conical intersection (CI) of the  $\text{L}_\text{a}$  and  $\text{L}_\text{b}$  states has been optimized at the CASSCF (10,9) level of theory with the 6-311G(d,p) basis set using the Gaussian03 program package [92] with the direct algorithm for location of the lowest energy point on a potential surface crossing as described by Bearpark et al [12]. This procedure results in the gradient difference vector and the interstate coupling vector which together form the twodimensional branching space from which the ( $n - 2$ )-dimensional intersection space is constructed [18].

The singlet-state energies, wave functions, and transition dipole moments were calculated using the combined density functional theory/multireference configuration interaction (DFT/ MRCI) method by Grimme and Waletzke [110]. The configuration state functions (CSFs) in the MRCI expansion are constructed from Kohn-Sham (KS) orbitals, optimized for the dominant closed shell determinant of the electronic ground-state employing the BH-LYP [13][164], functional. All valence electrons were correlated in the MRCI runs, and the eigenvalues and eigenvectors of the two lowest singlet states were determined. The initial set of reference configuration state functions was generated automatically in a complete active space type procedure (including all single and double excitations from the five highest occupied molecular orbitals in the KS determinant to the five lowest virtual orbitals) and was then iteratively improved. The MRCI expansion was kept moderate by extensive configuration selection. The selection of the most important CSFs is based on an energy gap criterion as described by Grimme and Waletzke [110]. Only those configurations were taken into account whose energy did not exceed a certain cutoff energy. The energy of a given configuration was estimated from orbital energies within the selection procedure. The cutoff energy was given by the energy of the highest desired root as calculated for the reference space plus a cutoff parameter  $\delta E_{sel} = 1.0E_H$ . The latter choice has been shown to yield nearly converged results in ref [110]. The so obtained MRCI space was spanned by about 200000 singlet CSFs from approximately 50 reference configurations.

#### 4.9.4 Experimental Methods

##### 4.9.4.1 Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy

Highresolution spectra were taken by the Schmitt group at Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf. The experimental setup for the rotationally resolved laser induced fluorescence is described in detail elsewhere [233]. Briefly, it consists of a ring dye laser (Coherent 899-21) operated with Kiton Red, pumped with 7 W of the frequency doubled output of a diode pumped Yb:YAG disk laser (ELS). About 600-700 mW of the fundamental dye laser output is coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics) for second harmonic generation.

The molecular beam is formed by expanding tryptamine heated to 160 °C and seeded in 300-700 mbar of argon through a 100 µm hole into the vacuum. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are connected by

two skimmers (1 and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width to 25 MHz. The molecular beam is crossed at right angles in the third chamber with the laser beam  $\approx$ 360 mm downstream of the nozzle. The emitted fluorescence is collected perpendicularly to the plane defined by laser and molecular beam by imaging optics. The total fluorescence is detected on the photocathode of an UV enhanced photomultiplier tube whose output is recorded by a PC-based photon counter card. The relative frequency is determined with a home-built quasi-confocal Fabry-Perot interferometer. The absolute frequency is determined by recording the iodine absorption spectrum and comparison of the transitions to the tabulated lines of the iodine atlas [100].

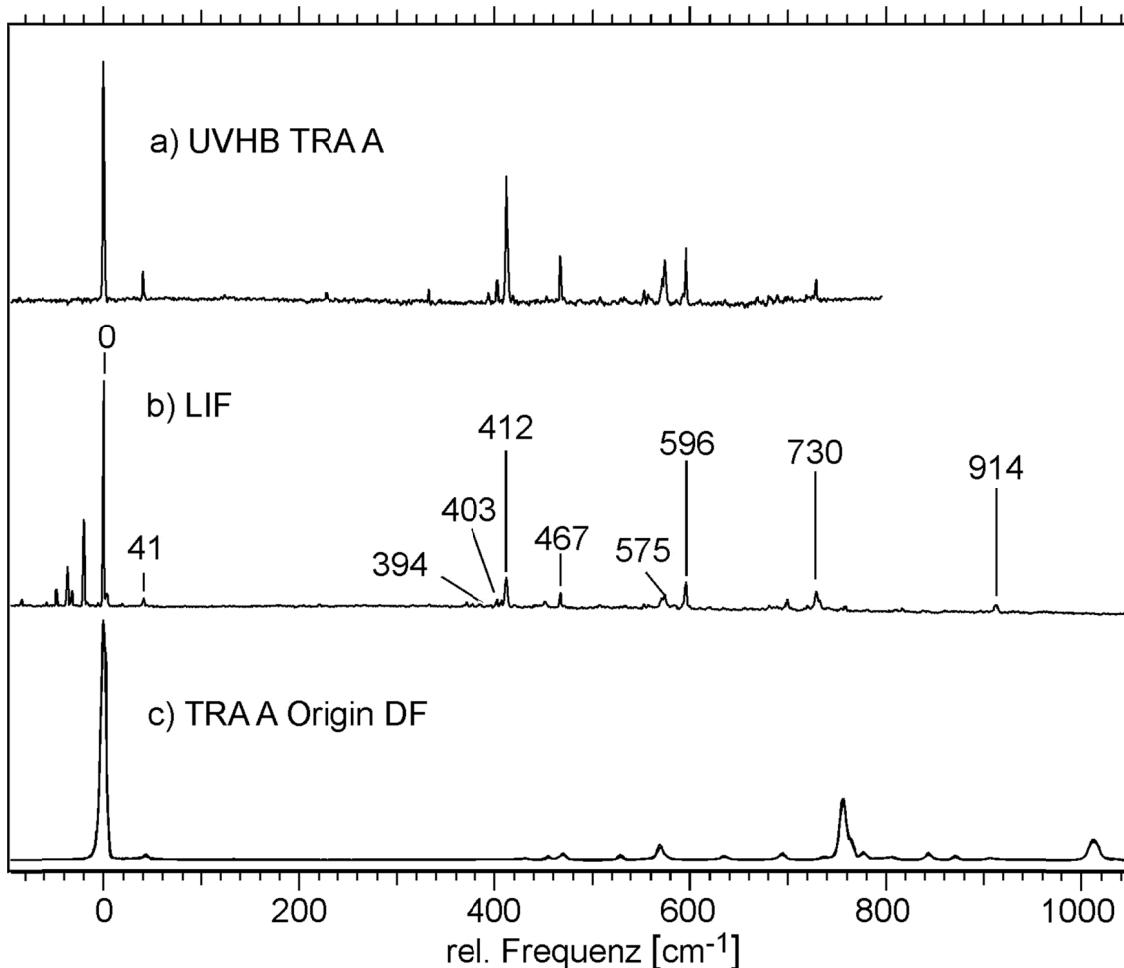
#### 4.9.4.2 Dispersed Fluorescence Spectroscopy

Dispersed fluorescence (DF) spectra were recorded at Purdue University. The experimental setup is described in detail elsewhere [241]. Briefly, the collimated, frequency doubled output of a Nd:YAG (Innolas)-pumped dye laser (Radiant Dyes Narrowscan) operated at 20 Hz was used as the ultraviolet source. The supersonic expansion is formed by heating tryptamine to 125 °C and entraining it in helium carrier gas at 500-1500 mbar using a high-temperature pulsed valve (General Valve, Series 9, 0.8 mm diameter) operating at 20 Hz. The total fluorescence is dispersed by a Jobin Yvon 750i monochromator equipped with a 2400 line/mm grating, using slit widths of 50 or 100  $\mu\text{m}$ , with a resolution of 4 or 8  $\text{cm}^{-1}$  fwhm. The dispersed fluorescence signal is detected by a thermoelectrically cooled (-75 °C) CCD camera (Andor Technology). Scattered light and background are removed from the spectra by taking a background scan with the time delay between the pulsed valve opening and laser pulse shifted out of the gas pulse. The reported spectra are then the difference between DF scans taken with and without the fluorescence present.

#### 4.9.5 Experimental Results

Figure 4-48a shows the conformer-specific UV hole-burning vibronic spectrum of the Gpy(out) conformer of TRA, hereafter TRA(A), from Carney et al. [41] over a range that extends from the S<sub>1</sub> origin at 34915.64  $\text{cm}^{-1}$  to about 800  $\text{cm}^{-1}$  above it. This spectrum is reproduced here to show that the discussed bands in the LIF spectrum are free from influences from other conformers. Figure 4-48b shows the LIF excitation spectrum in the same range, labeled with the wavenumber positions of the bands for reference in what follows. This spectrum was taken under laser power conditions that minimize saturation effects. DF spectra have been taken of all bands labeled in the UV holeburning spectrum.

Very weak bands at  $123$  and  $332\text{ cm}^{-1}$  are not seen at the scale shown in Figure 4-48b under unsaturated conditions. All vibronic bands except the one at  $229\text{ cm}^{-1}$  above the origin were investigated by rotationally resolved electronic spectroscopy.



**Figure 4-48.** (a) UV-UV hole-burning spectrum of TRA(A). (b) Laser induced fluorescence spectrum of TRA(A). (c) Dispersed fluorescence from the  ${}^1\text{L}_b$  origin of TRA(A), showing the breakdown of mirror symmetry in the  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  region.

#### 4.9.5.1 Rotationally Resolved Spectra of the Vibronic Bands of Tryptamine.

The high-resolution ultraviolet spectrum of the  $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$  origin of TRA(A) has been reported earlier [188][226]. The results of the analysis of this band are contained in Table 4-39. The rotational structures of all vibronic bands are fit to a rigid rotor Hamiltonian using an automated genetic algorithm approach described in detail in refs [179][180][182]. The fit yields the changes of the rotational constants upon electronic excitation, the center frequencies  $\nu_0$  of the vibronic bands, and the orientation of the transition dipole moments with respect to the inertial axes (Table 4-39). The data reported in Table 4-39 show that the

$S_1 \leftarrow S_0$  origin is mainly polarized along the inertial  $a$ -axis (85%, cf. Table 4-39), identifying it as arising from the  ${}^1L_b$  state. The bands at 41, 123, and  $332\text{ cm}^{-1}$  all follow predominant a-type selection rules as can be seen from Table 4-39 and from the spectra in the Supporting Information.

For the vibronic band at  $0,0 + 403\text{ cm}^{-1}$  a sudden change in the appearance of the spectrum

band	$\nu_0$	$\Delta\nu_0$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta C$	$\mu_a^2$	$\mu_b^2$	$\mu_c^2$	$I_{rel}$
A	34915.64		-7.00	-9.36	-6.98	0.85	0.05	0.10	
A + 41	34956.77		-0.14	-10.79	-8.10	0.99	0.00	0.01	
A + 123	35038.41		-5.94	-10.14	-7.53	0.93	0.03	0.05	
A + 332	35248.22		-7.66	-9.13	-6.37	0.97	0.00	0.03	
A + 403	35318.02		-4.86	-10.04	-7.36	0.12	0.85	0.03	
A + 412	35327.12	0.0	-2.91	-10.36	-7.69	0.11	0.85	0.04	1.00
A + 412		21425.21	-4.81	-10.15	-7.49	0.10	0.81	0.09	0.76
A + 467	35382.52	0.0	0.81	-10.93	-8.61	0.00	0.99	0.01	1.00
A + 467		3233.15	2.50	-11.42	-8.27	0.00	0.99	0.01	0.95
A + 575	35490.36	0.0	-4.26	-10.30	-7.54	0.09	0.80	0.11	0.91
A + 575		21502.24	3.63	-11.55	-8.80	0.05	0.83	0.12	0.50
A + 575		40379.34	-0.59	-11.12	-7.76	0.30	0.70	0.17	1.00
A + 597	35511.74	0.0	-2.16	-9.26	-6.29	0.14	0.85	0.01	1.00
A + 597		2921.93	-0.24	-9.93	-8.46	0.09	0.90	0.01	0.85
A + 597		4042.67	-2.08	-11.24	-6.73	0.24	0.74	0.02	0.38
A + 597		5059.51	3.60	-11.66	-7.86	0.15	0.85	0.00	0.48
A + 730	35645.28	0.0	2.51	-10.74	-6.99	0.44	0.46	0.10	0.56
A + 730		7559.46	2.07	-11.33	-8.29	0.72	0.27	0.01	1.00
A + 730		12584.75	5.85	-11.92	-5.96	0.30	0.66	0.04	0.68
A + 730		18433.23	3.62	-9.26	-5.19	0.36	0.63	0.01	0.31
A + 913      14 Q-branches									

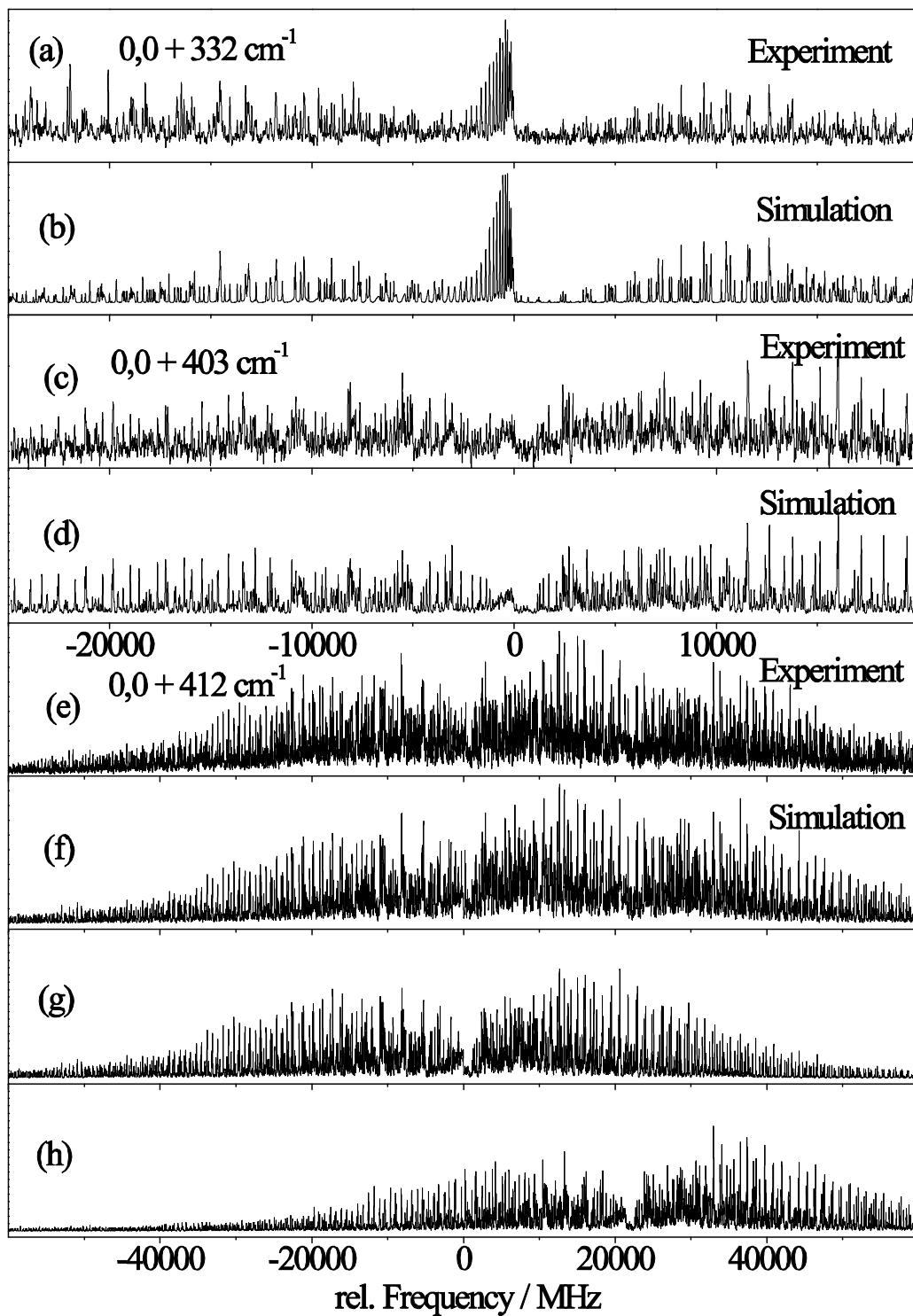
Table 4-39. Molecular Parameters for the Vibronic Bands of the TRA(A)

All values are given in megahertz except for the origin frequencies  $\nu_0$ , which are given in  $\text{cm}^{-1}$ .  $\Delta\nu_0$  gives to the difference of band origins for very nearby or partially overlapping bands as frequency difference in megahertz to the band given in the preceding row(s). The dimensionless squared transition moment components have been calculated using the relations  $\mu_a^2 = (\mu \sin\phi \cos\theta)^2$ ,  $\mu_b^2 = (\mu \sin\phi \sin\theta)^2$  and  $\mu_c^2 = (\mu \cos\phi)^2$  from the fitted parameters  $\theta$  and  $\phi$ . Relative intensities refer to the strongest component of the vibronic sub-bands. Ground-state rotational constants for TRA(A) are fixed to the microwave values from ref [36].

can be observed. The central Q-branch vanishes and the spectrum can be fit by using nearly exclusively b-type selection rules, indicating a rotation of the transition dipole moment orientation by  $90^\circ$ . Spectra a and c of [Figure 4-49](#) contrast the very different rotational structure of the bands at  $332$  and  $403\text{ cm}^{-1}$ . Tryptamine offers a very favorable situation for the observation of this effect: since the transition dipole moment of the origin band is oriented nearly parallel to one of the main axes of inertia (in this case the *a*-axis), there is no ambiguity as to the sign of the TDM angle, which cannot be determined from the observation of relative intensities of rovibronic spectra. The situation in other chromophores of this type is complicated by the fact that the TDM makes an angle with the inertial axes. In indole for example the angle  $\theta$  of the TDM with the *a*-axis is determined to  $\pm 38^\circ$ .<sup>54</sup> Since the  $L_a$  and  $L_b$  orientations differ by approximately  $90^\circ$ , a value of the TDM angle close to  $45^\circ$  makes the analysis of the higher vibronic bands of indole very difficult.

The high-resolution spectrum of the strong transition  $412\text{ cm}^{-1}$  above the  $S_1$  origin is shown in [Figure 4-49e](#). It is composed of two components, separated by  $21425\text{ MHz}$ , with similar rotational constants in the electronically excited states. As with the  $403\text{ cm}^{-1}$  band, both components are fit as nearly pure b-type bands (cf. [Table 4-39](#)), indicating that also for this vibronic band the transition dipole moment is rotated by  $90^\circ$  from its direction at the  $S_1$  origin.

The following bands at  $575$  and  $596\text{ cm}^{-1}$  (shown in the Supporting Information), are composed of three and four components, respectively each of which again is a nearly pure b-type band. The vibronic band at  $730\text{ cm}^{-1}$  (shown in the Supporting Information) shows a strong central Q-branch, but there are three other Q-branches barely visible in the spectrum. Using the genetic algorithm technique, this spectrum has been fit as the sum of four components (the bottom four traces of the figure), all of which have an ab-hybrid band structure with the TDM direction varying from one sub-band to the next ([Table 4-39](#)). The last investigated band at  $930\text{ cm}^{-1}$  (shown in the Supporting Information) is too congested to be analyzed even using the evolutionary strategy. Nevertheless, the inspection of the band shape shows that the band is composed of at least 14 components with intense Q-branches.

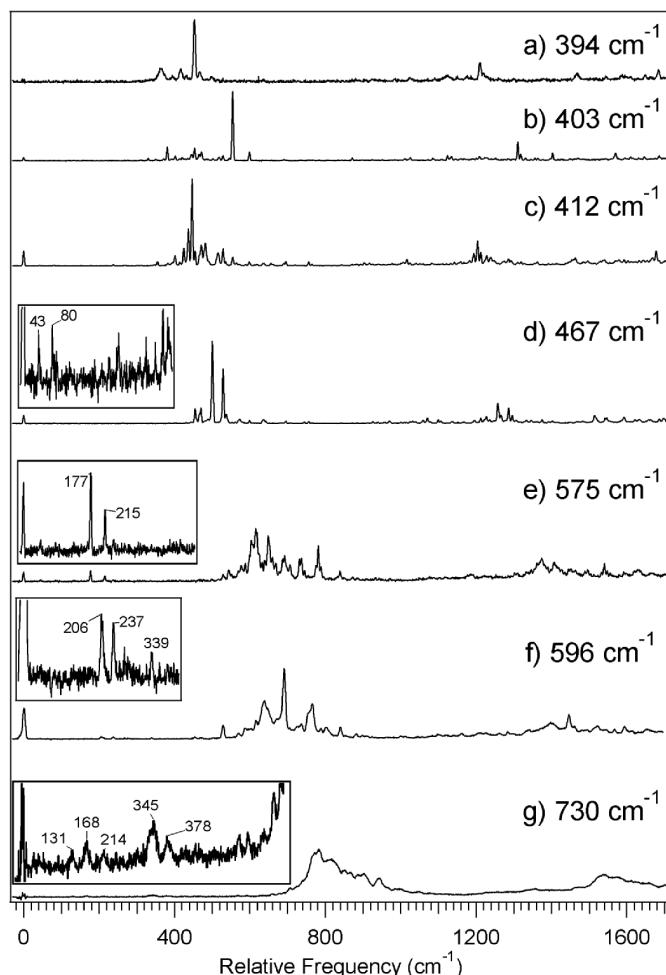


**Figure 4-49.** (a) Rotationally resolved spectrum of the  $0,0 + 332 \text{ cm}^{-1}$  band. (b) Simulation of the  $0,0 + 332 \text{ cm}^{-1}$  band using the molecular constants from [Table 4-39](#). (c) Rotationally resolved spectrum of the  $0,0 + 403 \text{ cm}^{-1}$  band. (d) Simulation of the  $0,0 + 403 \text{ cm}^{-1}$  band using the molecular constants from [Table 4-39](#). (e) Rotationally resolved spectrum of the  $0,0 + 412 \text{ cm}^{-1}$  band. (f) Simulation using the molecular constants from [Table 4-39](#). (g) and (h) Deconvolution into the two subbands comprising the  $412 \text{ cm}^{-1}$  vibronic band.

#### 4.9.5.2 Dispersed Fluorescence Spectra through Vibronic Bands of Tryptamine

Figure 4-48c shows a closeup of the first  $800\text{ cm}^{-1}$  of the dispersed fluorescence spectrum obtained via excitation of the  $^1\text{L}_\text{b}$  electronic origin. The spectrum is dominated by resonance fluorescence, indicating that the geometry change between  $\text{S}_0$  and  $\text{L}_\text{b}$  states is relatively small. The most intense band in the DF spectrum appears at  $765\text{ cm}^{-1}$ , ascribable to a ring-breathing mode fundamental [228], as has been discussed previously.

The comparison between the LIF spectrum (trace b of Figure 4-48) and the  $\text{S}_1$  origin DF spectrum of TRA(A) (trace c of Figure 4-48) shows a striking lack of symmetry, especially in the strong transitions in the LIF spectrum in the  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  region, which are absent in the DF spectrum. This asymmetry suggests the possibility that transitions in this region gain their intensity from a second excited state.



**Figure 4-50.** DF spectra recorded at various vibronic levels with the following position relative to  $^1\text{L}_\text{b}$  origin in  $\text{cm}^{-1}$ : (a) +394, (b) +403, (c) +412, (d) +467, (e) +575, (f) +596, (g) +730. The insets show the low-frequency region in magnification, revealing weak fluorescence to low frequency modes.

DF spectra are shown in [Figure 4-50](#) for the most important vibronic bands in the TRA(A) holeburning spectrum, with all other DF spectra of other bands of TRA(A) shown in the Supporting Information. The emission spectra obtained by pumping the vibronic bands at +394 and +403 cm<sup>-1</sup> relative to the origin are shown in spectra a and b of [Figure 4-50](#). The strongest band in emission from the +394 cm<sup>-1</sup> appears at an S<sub>0</sub> energy of 453 cm<sup>-1</sup>, with some weaker cross-sequence bands at 365 and 417 cm<sup>-1</sup>. The strongest band in the +403 cm<sup>-1</sup> emission spectrum appears at 554 cm<sup>-1</sup>, with weaker crosssequence bands at 381 and 453 cm<sup>-1</sup>. In each case, these strong transitions serve as false origins for vibronic bands built off of them. Since the S<sub>1</sub> origin emission ([Figure 4-48c](#)) exhibits a strong Δv = 0 Franck-Condon propensity, application of this same propensity to the vibrational level at 394 cm<sup>-1</sup> in the excited state leads to an assignment of the transition at 454 cm<sup>-1</sup> to a ground-state level with the same quantum numbers. Similarly, the 403 cm<sup>-1</sup> excited-state level corresponds to a 554 cm<sup>-1</sup> level in the ground state.

Emission from the peak of the vibronic band at +412 cm<sup>-1</sup>, the most intense vibronic band in the excitation spectrum, is shown in [Figure 4-50c](#). [Figure 4-51a](#) presents a series of eight DF spectra taken while stepping the excitation wavelength across the entire band at 412 cm<sup>-1</sup> in order to resolve the emission from various components of the band. The excitation wavelengths are displayed on the band contour in [Figure 4-51b](#). The strong emission bands, particularly in the 400-500 cm<sup>-1</sup> region, vary in intensity significantly across the band, with certain transitions rising in intensity and then decaying away over the space of two or three spectra. The two strongest emission bands are observed at 446 and 483 cm<sup>-1</sup>, with the former maximizing its intensity at position D, while the latter transition goes through its intensity maximum at position G. Cross sequence bands are prominent and form a dense clump of lines around the diagonal transition.

[Figure 4-51](#) clearly shows that the +412 cm<sup>-1</sup> band is composed of at least two, and as many as four, different vibronic bands. Interestingly, resonance fluorescence (to the S<sub>0</sub> zero point level) is observed in association with certain specific subcomponents within the band, a point to which we will return in the Discussion. Scattered light has been removed from these spectra by means of background subtraction.

[Figure 4-50d](#) shows the DF spectrum recorded at the peak of the 467 cm<sup>-1</sup> vibronic band. The strongest emission band in the spectra appears at 500 cm<sup>-1</sup>, with a second strong band at 529 cm<sup>-1</sup>. No distinction between these peaks could be made by stepping over the band profile (not shown).

Figure 4-50e presents the DF spectrum at the peak of the  $575\text{ cm}^{-1}$  band. The vast majority of the emission occurs in the  $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  region, which serves as false origin for

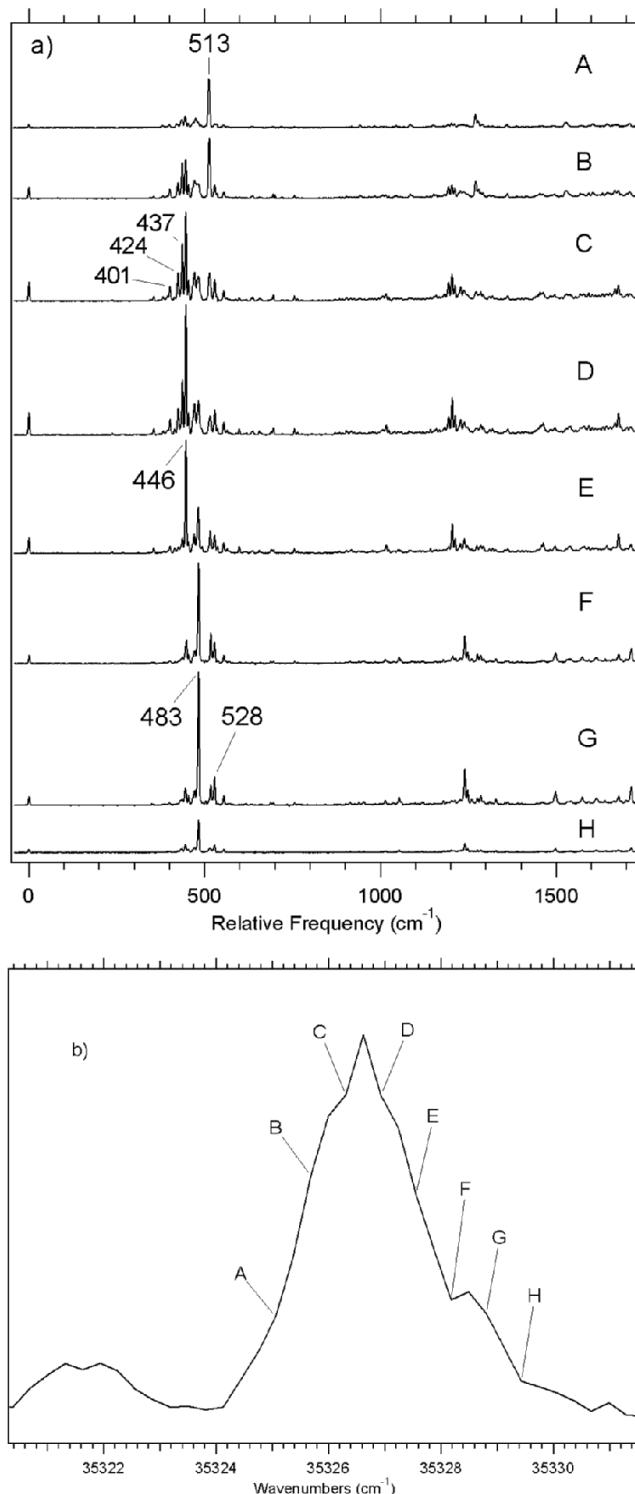


Figure 4-51. (a) DF spectra recorded at various positions within the band contour of the  $+412\text{ cm}^{-1}$  band. (b) The band contour, showing the excitation wavelengths used to record spectra in (a).

ringmode transitions built off of the bands in this region. DF spectra recorded by exciting at several positions across the band profile of the  $575\text{ cm}^{-1}$  band vary across the absorption profile (shown in the Supporting Information). There is significant off-diagonal fluorescence, making assignment of individual diagonal transitions difficult due to the large number of transitions involved. Low-frequency emission bands appear at 177 and  $215\text{ cm}^{-1}$ , which are shown in the inset in [Figure 4-50e](#). These spectra also display resonance fluorescence, a feature held in common with the emission from the 412 and  $467\text{ cm}^{-1}$  bands.

Finally, the emission spectra obtained by pumping the 596 and  $730\text{ cm}^{-1}$  vibronic bands are shown in spectra f and g of [Figure 4-50](#), respectively. A multitude of cross-sequence bands broaden the main fluorescence feature, while a number of weak, low-frequency transitions are observed (insets with spectra f and g of [Figure 4-50](#)).

The low-frequency bands appearing in the DF spectra from levels  $570\text{-}730\text{ cm}^{-1}$  above the  $S_1$  origin ([Figure 4-50](#), spectra d-g), are highly unusual. The observation of such a structure suggests the mixing of a second vibronic wave function into these levels, one with much less vibrational energy than the  $S_1$  excess photon energy.

#### 4.9.6 Theoretical Results

##### 4.9.6.1 Vibrational Frequencies and Herzberg-Teller Coupling.

[Table S1](#) in the Supporting Information shows the frequencies of all vibrational modes of the Gpy(out) conformer of tryptamine in the ground and electronic excited state, obtained from density functional calculations and time-dependent DFT with the B3- LYP functional using the TZVP basis set. The descriptions of the modes follow the suggestion of Varsanyi [\[272\]](#) for ortho-dilightsubstituted benzene derivatives and are complemented for vibrations of the pyrrole ring following the scheme given in ref [\[218\]](#) and for the vibrations of the ethylamino group. In an unsymmetrical molecule of this size the unequivocal description of modes poses a problem. Therefore the most authoritative description of the modes is given by a graphical visualization program. Molden frequency files (.molf) containing geometries and vibrational modes investigated in this study can be obtained from the authors homepage at

[http://www-public.rz.uniduesseldorf.de/~mschmitt/Gaussian\\_logs.html](http://www-public.rz.uniduesseldorf.de/~mschmitt/Gaussian_logs.html).

The transition dipole moment for a transition between an initial electronic state  $|m,\nu\rangle$  and a final electronic state  $|n,w\rangle$  is defined as

$$M_{vw} = \langle v | \mu_{mn}(Q) | w \rangle \quad 4.32$$

with the electronic transition dipole moment  $\mu_{mn}(Q)$

$$\mu_{mn}(Q) = \langle \Psi_m | \mu | \Psi_n \rangle \quad ; \mu = \sum_g e r_g \quad 4.33$$

where  $r_g$  is the position vector of the  $g$ th electron. The dependence of the electronic transition dipole moment  $\mu_{mn}$  from the nuclear coordinates can be approximated by expanding  $\mu_{mn}$  in a Taylor series about the equilibrium position at  $Q_0$ . Truncation of the expansion after the second expansion term and inserting into eq. 4.32 yields the transition dipole moment in the Franck-Condon-Herzberg-Teller (FCHT) approximation

$$M_{mn} = \mu_{mn}(Q_0) \langle v | w \rangle + \sum_i \left( \frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \langle v | Q_i | w \rangle \quad 4.34$$

The evaluation of the Franck-Condon (FC) integrals  $\langle v | w \rangle$  in eq. 4.34 is straightforward using the recursive relations of Doktorov [70], which uses the Duschinsky transformation [76] to reduce the integrals over the vibrations in the electronic ground and excited state to integrals over the ground-state vibrational wave functions only. For the evaluation of the Herzberg-Teller (HT) terms

$$\sum_i \left( \frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \langle v | Q_i | w \rangle \quad 4.35$$

in eq. 4.34 the partial derivatives of the transition dipole moment with respect to the normal modes must be calculated. These derivatives of  $\mu_{mn}$  were determined numerically from DFT/ MRCI calculations of the respective state using symmetric finite differences

$$\left( \frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} = \frac{\mu_{mn}(Q_0 + \Delta Q_i) - \mu_{mn}(Q_0 - \Delta Q_i)}{2\Delta Q_i} \quad 4.36$$

They are given along with the respective normal modes and their approximative description in Table S1 of the Supporting Information.

The integrals  $\langle v | Q_i | w \rangle$  from the HT terms in eq. 4.34 can be calculated from the FC integrals using the relation

$$\langle v | Q_i | w \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}} \left[ \sqrt{w_i} \langle v | w_1, \dots, (w_i - 1), \dots, w_N \rangle + \sqrt{(w_i + 1)} \langle v | w_1, \dots, (w_i - 1), \dots, w_N \rangle \right] \quad 4.37$$

Figure 4-52 presents a comparison of the pure FC structure predicted by the DFT and TDDFT calculations for the  $^1L_b \leftarrow S_0$  (Figure 4-52a) and  $^1L_a \leftarrow S_0$  (Figure 4-52b) transitions using the Hessian obtained at the same level of theory and the vibronic FCHT structure obtained as described above. Note that, despite the presence of vibronic terms, the excitation spectrum for both transitions is dominated by vertical emission to the electronic origin. Nevertheless, the intensity of the transition predicted at  $458\text{ cm}^{-1}$  is considerably increased by HT coupling, and other vibrations in this region also gain some intensity. These calculations can serve as a starting point for evaluation of vibronic coupling between

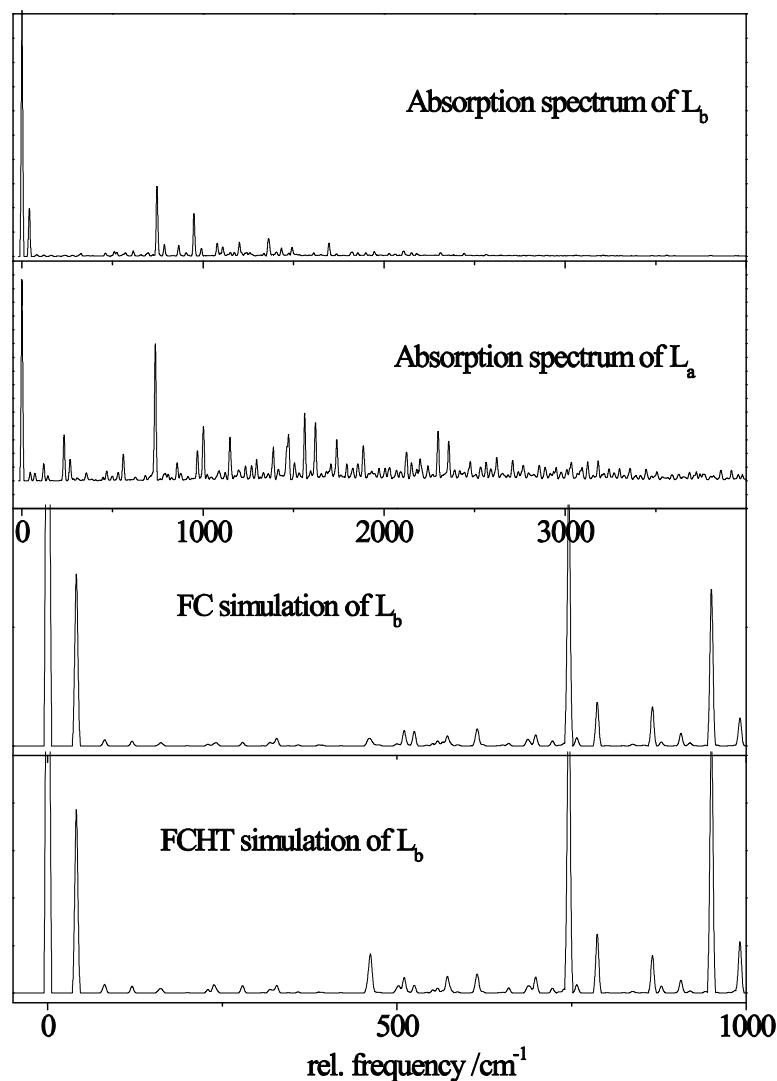


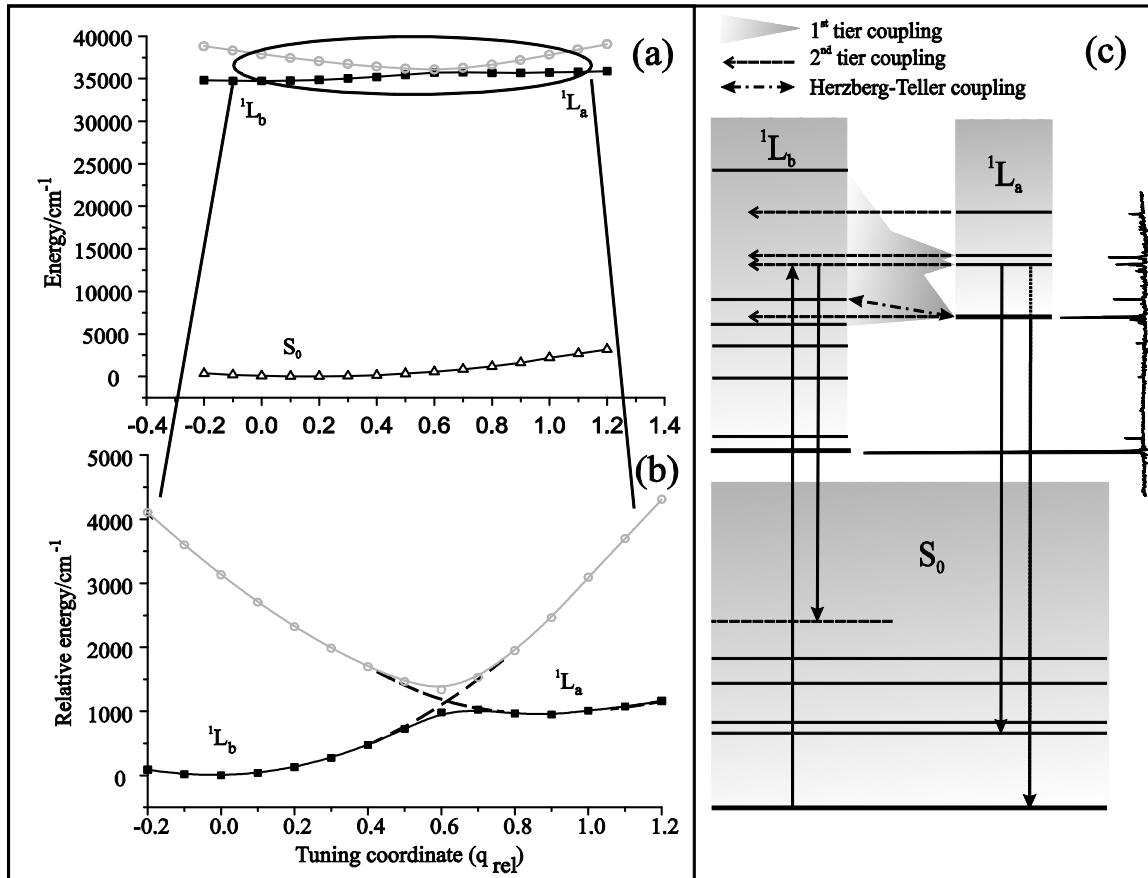
Figure 4-52. Franck-Condon simulation of the  $L_b$  (trace a) and  $L_a$  (trace b) absorption spectra of tryptamine using the Hessian for the electronic ground state from B3-LYP/TZVP calculations and for the  $L_a$  and  $L_b$  states from time-dependent B3-LYP/TZVP calculations. The two lowest traces compare the simulations of the first  $1000\text{ cm}^{-1}$  of the absorption spectrum of the  $L_b$  state using only the FC terms from eq 4.34 (trace c) and including the Herzberg-Teller terms (trace d).

$^1\text{L}_\text{b}$  and  $^1\text{L}_\text{a}$ . However, the close energetic proximity of these two states could lead to a breakdown of the  $\Delta\nu = \pm 1$  vibronic coupling selection rule that arises from this analysis. Thus, pure vibronic coupling within the limits of the validity of the Born-Oppenheimer approximation cannot be responsible alone for the observed intensity effects around  $400\text{ cm}^{-1}$ . In the following section we will show, that a close-by conical intersection between the two excited states is the likely cause of the large intensity gain of vibronic bands in this spectral region.

The identification of excited-state vibrations is complicated by the substantial mixing of modes relative to the ground state. To investigate this effect we calculated the Duschinsky matrix [76], which shows the mixing of the normal coordinates of the two states. A portion of this matrix is shown in [Table S2](#) of the Supporting Information. In the low-frequency range, the torsional modes of the ethylamino side chain in the excited state are directly related to only one ground-state vibration. However, strong mixing is found for modes around  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.9.6.2 The Conical Intersection between $^1\text{L}_\text{b}$ and $^1\text{L}_\text{a}$

CASSCF searches have been carried out in order to locate a conical intersection between the  $^1\text{L}_\text{b}$  and  $^1\text{L}_\text{a}$  states. These calculations yielded a structure which lies extremely close to a linear coordinate linking the  $^1\text{L}_\text{b}$  and  $^1\text{L}_\text{b}$  minima, with an energy only slightly above the  $^1\text{L}_\text{a}$  origin. Unfortunately, these calculations do not account for dynamic electron correlation and produce an artificially high value for the  $^1\text{L}_\text{b}/^1\text{L}_\text{a}$  state separation. Knowing from the CASSCF calculations that the conical intersection is located very close to a linearly interpolated path between the two excited-state minima, we calculated an improved energy profile along this path using the DFT/MRCI method. DFT/MRCI has been proven before to yield very reliable absolute values of vertical and adiabatic excitation energies in general [110] and for tryptamine especially [227]. The result is shown in [Figure 4-53](#). The predicted CI is located less than  $1000\text{ cm}^{-1}$  above the  $^1\text{L}_\text{b}$  minimum. Since our DFT/MRCI path only resembles a linearly interpolated path (no analytical gradients are available for DFT/MRCI), this value is an upper limit for the energy difference. Thus, the calculations predict a CI close to the region where the experimental intensity perturbations are found. Furthermore, the DFT/MRCI calculations predict a very shallow  $\text{L}_\text{a}$  minimum along this coordinate, so that zero-point motion alone is sufficient to completely couple  $^1\text{L}_\text{a}$  and  $^1\text{L}_\text{b}$  levels in the region of the  $^1\text{L}_\text{a}$  origin.



**Figure 4-53.** (a) 1D cut through the adiabatic multidimensional potential energy surfaces (PES) of  $\text{S}_0$  (unfilled triangles),  $\text{S}_1$  (filled squares), and  $\text{S}_2$  (open circles) computed at the DFT-MRCI level of theory, along a coordinate connecting the  $\text{L}_b$  and  $\text{L}_a$  minima, along which the conical intersection of these two surfaces lies. Energies are relative to the  $\text{S}_0$  minimum. (b) Expansion of the energy scale in (a) to show the  $\text{S}_1/\text{S}_2$  conical intersection, with energies relative to the  $\text{L}_b$  minimum of the  $\text{S}_1$  surface. (c) Schematic model of vibronic mixing in the  $\text{L}_b/\text{L}_a$  system. Dominant vibration fundamental levels of both states are indicated by solid lines. Mixing occurs via three mechanisms in the region above 400  $\text{cm}^{-1}$  and levels have mixed  $\text{L}_b/\text{L}_a$  character. Strong ‘first-tier’ mixing stretches over tens of  $\text{cm}^{-1}$  and much weaker ‘second-tier’ mixing connects background  $\text{L}_a$  fundamentals with  $\text{L}_b$  background combination levels within 1  $\text{cm}^{-1}$  of them. Herzberg-Teller interactions further complicate the model (most strongly at +467  $\text{cm}^{-1}$ ). See the text for further details.

Taking the branching coordinate of the CI into account, the CASSCF calculations predict the existence of a minimum energy pathway (MEP) from  $^1\text{L}_a$  to  $^1\text{L}_b$  minima that is barrierless. Given this prediction, one might plausibly expect not to find a single, pure  $^1\text{L}_a$  origin or other  $^1\text{L}_a$  vibronic bands in the spectrum but instead that the oscillator strength from each  $^1\text{L}_a$  transition could be spread over several bands in the region due to strong mixing between the two states. We would also anticipate a breakdown of the  $\Delta\nu = \pm 1$  Herzberg-Teller selection rules in coupling the two states.

#### 4.9.7 Discussion

The experimental and calculated results just described serve as the basis for refinement of earlier models postulated to describe the spectroscopy and photophysics of tryptamine, [33][34][35][65][227][246][247] and particularly the interactions between  $^1\text{L}_\text{b}$  and  $^1\text{L}_\text{a}$  states that appear within a few hundred  $\text{cm}^{-1}$  of the  $^1\text{L}_\text{b}$  origin.

##### 4.9.7.1 The Evidence for $^1\text{L}_\text{a}/^1\text{L}_\text{b}$ Mixing and Location of the $^1\text{L}_\text{a}$ Origin.

Here we summarize the key experimental observations for which any model of  $^1\text{L}_\text{a}/^1\text{L}_\text{b}$  mixing in TRA must account. The origin and low-lying vibronic bands up to  $394 \text{ cm}^{-1}$  above the  $\text{S}_1$  origin are unmixed  $^1\text{L}_\text{b}$  levels. In particular, the  $\text{S}_0-\text{S}_1$  origin transition ( $34915.64 \text{ cm}^{-1}$ ) exhibits a nearly pure a-type spectrum with a strong central Q-branch, showing the transition dipole moment is oriented along the inertial *a*-axis. This orientation belongs to the  $\text{L}_\text{b}$  state in Platt's nomenclature [206][283].

By contrast, a b-type contour, which lacks the central Q-branch, is the anticipated signature of the  $\text{L}_\text{a}$  state. The origin band dispersed fluorescence (Figure 4-48b) is simply interpreted in terms of dominant resonance fluorescence ( $\Delta\nu = 0$ ) and further bands due to strong Franck-Condon factors to vibrational levels of  $\text{S}_0$  at  $756$  and  $1229 \text{ cm}^{-1}$ , which reflect the geometry changes in the indole ring associated with the  $^1\text{L}_\text{b}$  state.

The first vibronic bands of  $\text{S}_1$  also show  $^1\text{L}_\text{b}$  type transition dipole moments (see Table 4-39), indicating that there is no significant mixing of  $^1\text{L}_\text{a}$  character into these levels. Dispersed emission spectra recorded at the  $+41$ ,  $+229$ ,  $+332$ , and  $+394 \text{ cm}^{-1}$  vibronic transitions all show vertical emission to a false origin, corresponding to  $\Delta\nu = 0$  transitions as expected for unperturbed  $^1\text{L}_\text{b}$  vibronic levels. The emission is governed by diagonal transitions, weak cross sequences, and an absence of low frequency emission bands.

There is a lack of reflection symmetry between the  $\text{S}_1$  origin DF spectrum (Figure 4-48c) and the LIF spectrum (Figure 4-48b), suggesting immediately that the strong bands at  $+403$ ,  $+412$ ,  $+467$ ,  $+575$ , and  $+596 \text{ cm}^{-1}$  in excitation gain their oscillator strength from non-Franck-Condon induced processes. In particular, the  $+412 \text{ cm}^{-1}$  band has an excitation oscillator strength one-fifth that of the  $^1\text{L}_\text{b}$  origin, whereas in emission its relative intensity is  $<1\%$ .

One possible interpretation is that these bands between  $403$  and  $596 \text{ cm}^{-1}$  are  $^1\text{L}_\text{b}$  bands, which gain their intensity from Herzberg-Teller coupling to the nearly isoenergetic  $^1\text{L}_\text{a}$  state. The derivatives of the transition dipole moment with respect to the normal modes,

given in [Table S1](#) of the Supporting Information are large in the range between mode 9b, calculated at  $458\text{ cm}^{-1}$  in the  $S_1$  state and mode 17a calculated at  $698\text{ cm}^{-1}$ , indicating HT coupling to be important in this frequency range. In this picture, e.g., the  $467\text{ cm}^{-1}$  band gains its intensity from Herzberg-Teller coupling (or its vestiges) between the two states via an in-plane fundamental of  $467\text{ cm}^{-1}$  in  $^1\text{L}_b$ , analogous to the  $480\text{ cm}^{-1}$  HT band in indole [\[85\]](#). Comparison of calculated modes for indole and TRA(A) suggests that the ( $v_{6b}$ ) HT mode should occur at  $\sim 530\text{ cm}^{-1}$  in  $S_0$  TRA(A), shifted  $10\text{ cm}^{-1}$  down from its value in indole. Assuming a similar shift in  $S_1$ , one can reconcile the observation of this band at  $+467\text{ cm}^{-1}$  (cf.  $+480$  in indole). The second subcomponent of the  $+467$  band is probably a  $^1\text{L}_b$  background level of complex vibronic character which is nearly isoenergetic with the HTinduced band and gains oscillator strength from it. It is likely anharmonically mixed with the first in the beginnings of IVR. Further assignments in this region are difficult due to the strongly mixed character of the  $S_1$  modes (cf. the Duschinsky matrix in [Table S2](#) of the Supporting Information). Nevertheless, the intensity gain through conventional HT coupling is much smaller than what is observed in the experiment. [Figure 4-52](#) implies an increase of the intensity of the calculated bands at  $458$  and  $462\text{ cm}^{-1}$  by a factor of 5 through HT coupling, while the experimentally observed bands at  $412$  and  $467\text{ cm}^{-1}$  are the strongest bands in the absorption spectrum, requiring a gain factor through HT coupling of almost 20.

Consistent with these facts, all transitions between  $403$  and  $596\text{ cm}^{-1}$  are nearly pure b-type bands ([Table 4-39](#)) and therefore derive their oscillator strength in excitation from the  $^1\text{L}_a$  rather than the  $^1\text{L}_b$  excited state. Beginning with the  $412\text{ cm}^{-1}$  transition, all bands in the UV hole-burning spectrum are actually composed of two or more rotationally resolved vibronic transitions, with band origins separated by less than  $1\text{ cm}^{-1}$  (cf. [Table 4-39](#)). This was shown unequivocally by the high-resolution scans, which stimulated interest in tuning through the band profiles to record DF spectra at several different excitation wavelengths. These spectra showed significant changes with position in the band profile, consistent with the sub-bands each carrying unique spectral signatures in emission.

The bands at  $+730$  and  $+913\text{ cm}^{-1}$  are composed of 4 and 14 sub-bands, respectively all of which show clear Q-branches that reflect their mixed a/b hybrid band character ([Table 4-39](#)). In the  $+730\text{ cm}^{-1}$  transition, the TDM direction varies from one sub-band to the next. The  $+730$  and  $+913\text{ cm}^{-1}$  transitions are both ascribable (nominally) to strong  $^1\text{L}_b$  vibronic transitions common to indole and its derivatives, associated with in-plane indole ring

fundamentals [9]. The strong admixture of b-type band character (which varies from one sub-band to the next) indicates that these  ${}^1\text{L}_\text{b}$  vibronic levels are also mixed strongly with  ${}^1\text{L}_\text{a}$ .

The DF spectra of Figure 4-50 all show dominant emission to ground state levels with positions consistent with their excitation energy above the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  origin. This emission reflects the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  character of the excited-state level(s), which is dominated by vertical emission back to ground-state levels with the same quantum number makeup as the excited-state levels. This emission varies from one sub-band to the next, consistent with these individual transitions having different makeup of their  ${}^1\text{L}_\text{b}$  vibronic character.

It is important to note that the number of transitions contributing to the band profiles above  $412\text{ cm}^{-1}$  closely tracks the calculated vibrational density of states of the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  state of TRA(A). Figure 4-54 compares the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  harmonic vibrational state density with the number of sub-bands per  $\text{cm}^{-1}$  observed by the high-resolution scans. The close match of the experimental observation with the exact count state density strongly suggests that the observed sub-bands arise from near-degenerate  ${}^1\text{L}_\text{b}$  vibronic levels and that the vibronic coupling to these levels that provides their oscillator strength is indiscriminate in that essentially the full density of states is observed.

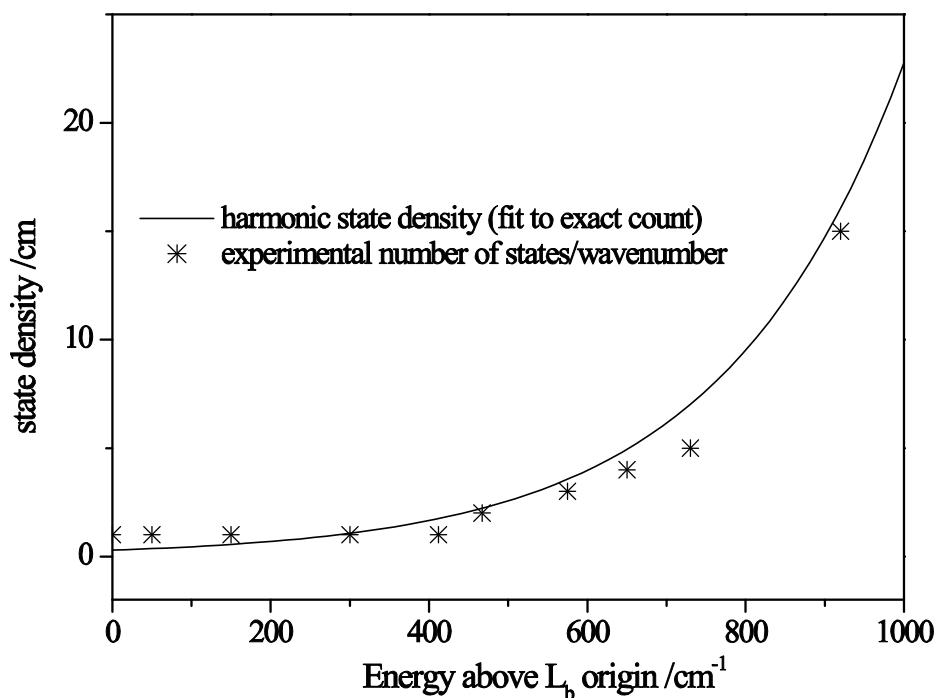


Figure 4-54. Harmonic state density as a function of the internal energy above the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  origin of TRA(A), calculated using exact count of the harmonic levels. Asterisks denote the observed number of sub-bands in the rotationally resolved spectra.

Thus, within this model, the experimentally observed bands are all described as vibronic bands of the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  state, which gain their oscillator strength (and band type) by nonadiabatic coupling to the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  state, which has its origin at (or close to)  $0,0({}^1\text{L}_\text{b}) + 412 \text{ cm}^{-1}$ . The coupling is stronger than what is expected from HT theory, pointing to another coupling mechanism, which will be discussed in the following section. No  ${}^1\text{L}_\text{a}$  bands are observed directly, neither in absorption nor in emission in this model.

All the transitions between 403 and  $730 \text{ cm}^{-1}$  have a small component of the emission that begins at the  $\text{S}_0$  zero-point level ( $403, 412, 467 \text{ cm}^{-1}$  transitions) and then shifts to low-lying  $\text{S}_0$  levels above the zero-point by an amount roughly equal to their excited-state excess energy above  $412 \text{ cm}^{-1}$ . This low-frequency emission is highlighted in the insets of spectra d-g of [Figure 4-50](#). These transitions end in energy levels  $43, 80, 177, 215, 206, 237, 339, 345$ , and  $378 \text{ cm}^{-1}$  above the zero-point level. Of these, the  $43, 80, 177, 215, 237$ , and  $339 \text{ cm}^{-1}$  levels are six of the eight lowest frequency fundamentals in TRA(A) ([Table S1](#) of the Supporting Information).

These low-frequency modes could rise from cross-sequence bands due to Duschinsky rotation induced by the strong mixing. However, another plausible explanation ascribes this emission as a signature of the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  character of the excited-state level(s) involved, assuming the dominance of vertical emission from the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  state. On the basis of the calculated Franck-Condon factors, shown pictorially for the absorption spectrum in [Figure 4-52](#), the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  origin transition is the most intense band in excitation from the  $\text{S}_0$  zero-point level, confirming the near vertical nature of the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  emission. (The Hessian for the ground state which is required for the calculation of the FC factors was calculated at the B3-LYP/TZVP level and for the excited states at the timedependent B3-LYP/TZVP level of theory.) The bands in the low-frequency region of [Figure 4-50](#) should serve as false origins for vibronic structure built off of them, but these are difficult to observe and assign with any certainty because these transitions would be very weak and appear in the midst of the much stronger  ${}^1\text{L}_\text{b}$  vibronic bands.

This leads to a model in which the low-frequency emission is a signature of the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  vibronic character of the mixed excitedstate levels giving rise to the emission. By following the position of these bands back toward zero, it is possible to predict the location of the  ${}^1\text{L}_\text{a}$  vibrationless level at  $\sim 400\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$  above the  ${}^1\text{L}_\text{b}$  origin. The transition at  $412 \text{ cm}^{-1}$  in the excitation spectrum is the second largest transition in the spectrum. It is the first strong transition with  ${}^1\text{L}_\text{a}$  TDM direction. This band also has significant resonance

fluorescence which would be consistent with its assignment as the (nominal)  ${}^1\text{L}_a$  origin, which is already in fact a strongly mixed  ${}^1\text{L}_a/{}^1\text{L}_b$  level, based on its DF spectra ([Figure 4-51](#)).

#### 4.9.7.2 The Spectroscopic Consequences of the nearby Conical Intersection

The data on TRA(A) seem to be best understood in terms of a two-tier mixing scheme. The excitation spectrum in the 400-600 cm<sup>-1</sup> region contains several vibronic bands that gain their intensity in excitation from the  ${}^1\text{L}_a$  state. Due to the close proximity of the two states and the conical intersection that connects them, we anticipate coupling spanning large energy separations, which we will refer to as “first tier” coupling.

At the same time, there is significant “second-tier” mixing with near-isoenergetic  ${}^1\text{L}_b$  vibronic levels with coupling matrix elements of 1 cm<sup>-1</sup> or less. This leads to the presence of multiple transitions within a given band profile. These transitions gain their oscillator strength in excitation from  ${}^1\text{L}_a$  but show the strong  ${}^1\text{L}_b$  character of the excited-state levels in the dominance of  ${}^1\text{L}_b$  emission. Since the number of these contributing transitions closely matches the density of  ${}^1\text{L}_b$  vibrational states, this second-tier mixing between  ${}^1\text{L}_a$  and  ${}^1\text{L}_b$  appears to indiscriminately occur with all  ${}^1\text{L}_b$  vibrational levels in close proximity, breaking down any notion of vibronic selection rules in light of the very small energy separations involved (<1 cm<sup>-1</sup>).

Higher vibronic levels at 575 and 596 cm<sup>-1</sup> confirm and strengthen this general picture. The TDM directions and the presence of multiple rotationally resolved transitions indicate that several excited-state levels are involved, all of which gain their oscillator strength (in excitation from the S<sub>0</sub> zero-point level) entirely from the  ${}^1\text{L}_a$  character of the excited-state levels. The nature of the levels involved in the mixing is revealed best in the emission, which is dominated by near-vertical  ${}^1\text{L}_b$  emission, augmented by subtler emission features ascribable to  ${}^1\text{L}_a$  levels not far above the  ${}^1\text{L}_a$  origin.

The transitions that make up the bands at +730 and +913 cm<sup>-1</sup> have mixed a/b character, despite the fact that they are at positions anticipated for strong vibronic bands of  ${}^1\text{L}_b$ . Thus, already by ~320 cm<sup>-1</sup> above the  ${}^1\text{L}_a$  “origin”, the levels have lost their identity of being  ${}^1\text{L}_a$  and  ${}^1\text{L}_b$  states completely. Taken as a whole, this data set is consistent with the presence of a low-energy conical intersection between the  ${}^1\text{L}_b$  and  ${}^1\text{L}_a$  states in TRA(A). In a strictly adiabatic model it is incorrect to label individual vibronic bands as “ ${}^1\text{L}_b$ ” or “ ${}^1\text{L}_a$ ”. The adiabatic S<sub>1</sub> PES should exhibit two minima, although DFT/MRCI calculations suggest

that the  $^1\text{L}_a$  “minimum” is in fact a plateau, from which population can reach the global ( $^1\text{L}_b$ ) minimum via a barrierless process, as shown schematically in [Figure 4-53](#). At energies well below the CI, the  $\text{S}_1$  PES has predominantly  $^1\text{L}_b$  character, and both the absorption TDMs and emission spectra are consistent with this simple model. At the energy which first allows the vibronic wave function to extend into the region of configuration space associated with the  $^1\text{L}_a$  diabatic minimum, by overcoming the  $\Delta E(\text{elec})$  and skirting around the CI point in the branching space,  $^1\text{L}_a$  character is seen in the absorption of all subsequent bands. First-tier mixing spreads the  $^1\text{L}_a$  oscillator strength over several bands, which are then further diluted by second-tier mixing with  $^1\text{L}_b$  vibronic levels in neardegeneracy with the strongly coupled levels.

These findings are in close agreement with results on the similar 3-methylindole system by the Callis group. The  $^1\text{L}_a$  origin in 3-methylindole is spread over  $300 \text{ cm}^{-1}$  in a jet spectrum [\[86\]](#), while they coalesce to a single band approximately  $250 \text{ cm}^{-1}$  above the  $^1\text{L}_b$  origin in an argon matrix. This can be explained by the fact, that the energy gap between  $^1\text{L}_b$  and  $^1\text{L}_a$  is strongly reduced in the Ar matrix, so that the  $^1\text{L}_b$  state density is reduced in the region around the  $^1\text{L}_a$  origin. Comparison of the shifts of  $\text{L}_a$  and  $\text{L}_b$  upon further methylation in the 2-position in the jet and in an Ar matrix allows assessment of the strength of the first tier coupling to be approximately  $100 \text{ cm}^{-1}$  and certainly not to exceed  $300 \text{ cm}^{-1}$  [\[242\]](#).

#### 4.9.8 Conclusions

The combination of dispersed fluorescence and high-resolution absorption spectroscopy has allowed a uniquely detailed study of the complex interactions occurring between the  $^1\text{L}_a$  and  $^1\text{L}_b$  states in TRA(A), resulting from Herzberg-Teller coupling and a low-energy conical intersection between these two states.

The onset of the  $^1\text{L}_a$  state appears to be around  $400 \text{ cm}^{-1}$  above the  $^1\text{L}_b$  minimum. Vibronic interactions are much stronger than is expected from a mere breakdown of the Condon approximation. This fact can be traced back to the influence of a nearby conical intersection, which causes a breakdown of the Born-Oppenheimer approximation.

While the general picture proposed seems to account for the observations in a general way, there are aspects of it that still require further refinement. In particular, we do not know with certainty which excited-state levels are primarily responsible for the oscillator strength observed in the excitation scan and what vibronic coupling terms produce them. The DFT-MRCI calculations predict that the  $^1\text{L}_a \leftarrow \text{S}_0$  transition should be seven times

more intense than  $^1L_b \leftarrow S_0$ . However, the  $^1L_a$  character accounts for a surprisingly small fraction of the total emission from all levels probed in this work. Part of this mismatch is accounted for by the first-tier/second-tier mixing scheme which spreads the  $^1L_a$  character of a single  $^1L_a$  level over many  $^1L_b$  levels. Additionally, the integrated intensity of vibronic bands in absorption to the  $L_a$  state is about four times larger than for the  $L_b$  state as can be inferred from the FC simulations shown in [Figure 4-52](#). Similarly, the FC factor for emission from  $L_a$  levels will approximately be a factor of 4 smaller than from the  $L_b$  levels. A different or may be additional explanation for the extremely weak  $L_a$  fluorescence might also be found in quenching of the  $L_a$  fluorescence via an efficient coupling of a dissociative state (presumably the  $\pi\sigma^*$  state) to the  $L_a$  state, with only a weak coupling to the  $L_b$  state. Nevertheless, the lifetimes of bands belonging to the  $L_a$  state are not found to be considerably shorter than the  $L_b$  bands.

Calculations that provide accurate predictions for the relative energy and structure of the conical intersection and model the spectroscopy in light of this conical intersection and its coupling to vibronic levels in either state are still needed. Such calculations will shed further light on the role played by traditional HT vibronic coupling versus the derivative coupling characteristic of the conical intersection itself.

### Acknowledgment

This work has been performed in the SFB 663 TP A2 (M.S.), A4 (K.K.), and C1 (J.T.), Universität Düsseldorf, with financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft. We thank Christel Marian for helpful discussions. T.A.L. and T.S.Z. gratefully acknowledge support from the National Science Foundation (CHE-0551075).

### Supporting Information Available

Tables of calculated and experimental frequencies of TRA(A) and the Duschinsky submatrix and figures of rotationally resolved spectra and dispersed fluorescence spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.



## 5 Zusammenfassung

Der Hauptteil dieser Dissertation wurde Untersuchungen an biologisch relevantem Tryptamin gewidmet. Mehrere hochauflösende laserinduzierte Fluoreszenz-Messungen (HRLIF - High Resolution Laser Induced Fluorescence) an den Konformeren von Tryptamin und entsprechenden Isotopomeren ermöglichen die Strukturbestimmung der verschiedenen Konformere. Weitere Messungen belegten erstmalig ein Kollabieren dieses Konformerenraums auf ein Konformer durch Anlagerung eines Wassermoleküls. Der Wasser-Cluster konnte eindeutig Tryptamin A zugeordnet werden.

Drei Tryptaminkonformere, welche durch unterschiedlich hohe Barrieren ineinander überführbar sind, konnten durch HRLIF-Spektroskopie in einem Bereich von nur ungefähr  $5 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Dies ermöglichte die einmalige Untersuchung der relativen Fluoreszenzintensitäten dieser Konformere in Abhängigkeit vom Stagnationsdruck und von der Temperatur. Das relative Intensitätsverhältnis zweier Konformere zeigte dabei ein Verhalten entsprechend der van't Hoffschen Gleichung und es konnte die Standardenthalpie für die Umwandlung dieser Konformere berechnet werden. Im Allgemeinen wird die Abkühlung der Tryptaminkonformere im Expansionsstrahl durch Vibrationsabkühlung und nicht durch Konformerenumwandlung dominiert. Vielmehr werden die Konformere während der Expansion ins Vakuum ausgefroren.

Dispergierte Fluoreszenz- und HRLIF-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen eine Zuordnung der niederfrequenten Peptidrückradschwingungen des Tryptamins.

Die gleiche Kombination von Untersuchungsmethoden gestattete eine einzigartig detaillierte Studie der komplexen Wechselwirkungen zwischen  $^1\text{L}_a$  und  $^1\text{L}_b$ -Zuständen in Tryptamin A. Neben vibronischen Übergängen, deren Intensitäten als Folge von Herzberg-Teller-Kopplungen erhöht wurden, konnten ebenfalls vibronische Banden spektroskopiert werden, deren Erscheinungsform zusätzlich aus der konischen Durchschneidung der  $^1\text{L}_a$  und  $^1\text{L}_b$ -Zuständen resultierte, die zu einem Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung führt.

Weitere HRLIF-Untersuchungen an dem Benzonitrildimer belegten im elektronischen Grundzustand eine  $\text{C}_{2h}$ -Struktur, in der die Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten antiparallel ausgerichtet sind. Das Übergangsdipolmoment des Clusters war ebenfalls parallel zu diesen Übergangsdipolmomenten orientiert. Durch elektronische Anregung verringerte sich der Abstand zwischen den Monomereinheiten geringfügig und

die Symmetrie des Dimers änderte sich von  $C_{2h}$  nach  $C_s$ . Diese Reduktion an Symmetrie beruhte vermutlich auf einer lokalen Anregung nur einer Benzonitrileinheit.

Die rotationsaufgelösten UV-Spektren von fünf Isotopomeren des Phenoldimers ermöglichen die Bestimmung der intermolekularen Struktur des Dimers. In beiden elektronischen Zuständen kann die Struktur als wasserstoffgebunden bezeichnet werden, mit einem Phenol als Protonendonor und dem anderen als Protonenakzeptor. Für den elektronischen Grundzustand wurde eine Struktur ermittelt, die eine längere Wasserstoffbrückenbindung und mehr zueinander geneigte Monomereinheiten besitzt, als man durch *ab-initio* Berechnungen vermutet. Die stärkere Neigung der Monomereinheiten zueinander lässt sich durch eine ausgeprägtere Wechselwirkung der Benzolringe erklären. Im elektronisch angeregten Zustand verringert sich die Länge der Wasserstoffbrückenbindung und die Monomere sind weniger stark zueinander geneigt.

Die Struktur der Wasserstoffbrückenbindung des p-Cyanophenol-Wasser-Cluster wurde ebenfalls im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand ermittelt. Das Wassermolekül ist translinear an der Hydroxygruppe des p-Cyanophenol gebunden, mit Wasserstoffbrückenlängen in beiden elektronischen Zuständen deutlich kürzer als im ähnlichen Phenol-Wasser-Cluster. Die interne Rotationsbarriere des Wassermoleküls betrug im Grundzustand  $275\text{ cm}^{-1}$  und im elektronisch angeregten Zustand  $183\text{ cm}^{-1}$ . Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen und die internen Rotationsbarrieren der Wassereinheit in beiden elektronischen Zuständen korrelieren mit den  $pK_a$ -Werten von verschiedenen substituierten Phenolen.

Die Struktur und die internen Rotationsbarrieren der OH-Torsion von p-Chlorphenol wurden im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand durch rotationsaufgelöste LIF-Spektroskopie von vier Isotopomeren untersucht. Die Torsionsbarriere lag im elektronisch angeregten Zustand bei  $1400\text{ cm}^{-1}$ , nur ungefähr  $250\text{ cm}^{-1}$  höher als im Grundzustand. Die C-Cl-Bindungslänge verringerte sich durch elektronische Anregung um ca. 6 pm.

Die Strukturen von Benzimidazol im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand wurden durch HRLIF-Untersuchungen an vier Isotopomeren untersucht. Die Lebensdauer der deuterierten Benzimidazolisotopomere zeigte sich von der Position der Deuterierung abhängig. Der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und der internen  $\alpha$ -Achse konnte mit  $-30^\circ$  bestimmt werden.

The main part of this thesis was devoted to studies of the biologically relevant tryptamine. Several High Resolution Laser Induced Fluorescence (HRLIF) measurements of the conformers of tryptamine and corresponding isotopomers allowed the structure determination of the different conformers. Further measurements demonstrated for the first time a collapse of the conformational space to one conformer by the attachment of a water molecule. The water cluster could be clearly assigned to tryptamine A.

Three conformers of tryptamine, which are interconvertible and separated by different barriers, could be detected by HRLIF-spectroscopy in a range of only about  $5\text{ cm}^{-1}$ . This enabled a unique investigation of the relative fluorescence intensities of these conformers as a function of stagnation pressure and temperature. The relative intensity ratio of two conformers showed a behavior according to the van 't Hoff equation, and it was possible to calculate the standard reaction enthalpy for the conversion of these conformers. In general, the cooling of the tryptamine conformers in the expansion beam is dominated by vibrational cooling and not by conformational relaxation. Rather, the conformers are frozen out during the expansion into the vacuum.

Dispersed fluorescence and HRLIF spectroscopic studies enabled a mapping of low ethylamino backbone vibrations of tryptamine.

The same combination of methods allowed a unique detailed study of the complex interactions between  $^1\text{L}_a$  and  $^1\text{L}_b$ -states in tryptamine A. In addition to vibronic transitions, whose intensities have been increased as a result of Herzberg-Teller couplings, also vibronic bands could be detected, whose appearance additionally resulted from a conical intersection of the  $^1\text{L}_a$  und  $^1\text{L}_b$ -states, leading to a breakdown of the Born-Oppenheimer approximation.

Further more, HRLIF-investigations of the benzonitril dimer documented a  $\text{C}_{2h}$  structure in the electronic ground state in which the transition dipole moments of the monomer moieties are anti-parallel. The transition dipole moment of the cluster was also oriented parallel to these transition dipole moments. The distance between the monomer moieties decreased slightly upon electronic excitation and the symmetry of the dimer changed from  $\text{C}_s$  to  $\text{C}_{2h}$ . This reduction of symmetry was probably caused by the local excitation of only one benzonitril moiety.

The rotationally resolved UV spectra of five isotopomers of the phenol dimer enabled the determination of the intermolecular structure of the dimer. In both electronic states the structure can be described as hydrogen bonded, with one phenol moiety acting as proton

donor and the other as proton acceptor. In the electronic ground state, a larger hydrogen-bond length than in *ab-initio* calculations is found together with a smaller tilt angle of the aromatic rings, which shows a more pronounced dispersion interaction. In the electronically excited state the hydrogen-bond length decreases and the monomers are tilted less towards each other.

The structures of the hydrogen bonding of the p-cyanophenol-water cluster was also investigated in the electronic ground state and the electronic excited state. The water molecule is trans-linearly bound to the hydroxy group of the p-cyanophenol moiety, with hydrogen bond distances considerably shorter in both electronic states than in the similar phenol-water cluster. The barriers to internal rotation of the water moiety were determined experimentally to be 275 and 183 cm<sup>-1</sup> for the ground and excited state, respectively. Hydrogen bond distances and the energy barriers to water torsion correlate with the *pK<sub>a</sub>* values of different substituted phenols for both electronic states.

The structures and the barriers to internal rotation of the OH-group of p-chlorophenol in the electronic ground state and the excited state were studied by rotationally LIF spectroscopy of four isotopomers. The torsional barrier of the OH-group in the electronically excited state could be estimated to be 1400 cm<sup>-1</sup>, only about 250 cm<sup>-1</sup> higher than in the ground state. The C-Cl bond length decreases by approximately 6 pm upon electronic excitation.

The structures of benzimidazole in the electronic ground state and excited state was investigated by HRLIF studies of four isotopomers. The lifetimes of the deuterated benzimidazole isotopomers have been shown to depend on the position of deuteration. The angle between the transition dipole moment and the internal a-axis could be determined to be -30 °.

## 6 Anhang



Abbildung 6-1: Les bulles de savon (Seifenblasen)

Jean-Baptiste Siméon Chardin (1734)

## 6.1 Anhang A: Nicht entartete Störungstheorie

Die Störungstheorie ist eine wichtige Methode der Quantenmechanik, die Auswirkungen einer Störung auf ein analytisch lösbares System untersucht. Diese Theorie liefert lediglich beliebig genaue Näherungen des unbekannten exakten Ergebnisses.

Die stationäre Störungstheorie kann bei Systemen angewendet werden, bei denen der Hamiltonoperator aus einem diagonalisierbaren und damit auch lösbarer Anteil  $\hat{H}_0$  und einer Störung  $\lambda\hat{H}_{per}$  besteht.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_{per} \quad 6.1$$

Dabei soll der Parameter  $\lambda$  so klein sein, dass die Störung klein im Vergleich zum ungestörten Term ist.

Die gestörten Eigenwerte und Eigenfunktionen werden als Potenzreihe in  $\lambda$  angesetzt.

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad 6.2$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad 6.3$$

Das Einsetzen dieser Potenzreihen in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad 6.4$$

liefert

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_{per})(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) = \\ & (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad 6.5$$

Ausmultiplikation und Sortierung nach Potenzen von  $\lambda$  ergibt eine Potenzreihe.

$$f(\lambda) = a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + a_3\lambda^3 + \dots = 0 \quad 6.6$$

Da  $\lambda$  beliebig, aber nicht null sein sollte, ist diese Gleichung nur erfüllt, wenn die Koeffizienten  $a_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) einzeln verschwinden. Es ergeben sich folgende Gleichungen.

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)} = 0 = a_0 \quad 6.7$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} + (\hat{H}_{per} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} = 0 = a_1 \quad 6.8$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} + (\hat{H}_{per} - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0 = a_2 \quad 6.9$$

....

Diese Gleichungen lassen sich iterativ nach  $E_n^{(k)}$  und  $\psi_n^{(k)}$  auflösen.

Gleichung 6.7 ist die Schrödinger-Gleichung für das ungestörte System und bezieht sich auf die ursprünglich exakt bekannte Lösung.

Gleichung 6.8 ist die Basisgleichung für die Störungsrechnung erster Ordnung und dient der Bestimmung von  $E_n^{(1)}$  und  $\psi_n^{(1)}$ . Alle anderen Werte sind aus Gleichung 6.7 bekannt. Die gesuchte Wellenfunktion wird aus den Wellenfunktionen des ungestörten Systems entwickelt.

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{nm} \psi_m^{(0)} \quad 6.10$$

Diese Entwicklung ist möglich, da das Eigenfunktionssystem des hermiteschen Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  eine Orthonormalbasis bildet. Einsetzen in Gleichung 6.8 führt zu

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \sum_{m \neq n} c_{nm} \psi_m^{(0)} + (\hat{H}_{per} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} = 0 = a_1. \quad 6.11$$

Es folgt eine skalare Multiplikation mit  $\psi_n^{(0)}$ .

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad 6.12$$

Wegen

$$\hat{H}_0 \psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \psi_m^{(0)} \quad 6.13$$

kann man auch

$$\begin{aligned} & \sum_{m \neq n} c_{nm} \langle \psi_n^{(0)} | E_m^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \sum_{m \neq n} c_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \end{aligned} \quad 6.14$$

schreiben.

Aufgrund der Hermizität des ungestörten Hamiltonoperators und der damit verbundenen Orthogonalität der Eigenfunktionen werden die Skalarprodukte des ersten Terms wegen  $m \neq n$  sämtlich null und der Term verschwindet.

Für die Störungsenergie erster Ordnung gilt

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad 6.15$$

Um die Koeffizienten  $c_{nm}$  bestimmen zu können, wird Gleichung 6.11 dieses Mal mit  $\psi_k^{(0)} (k \neq n)$  skalar multipliziert.

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad 6.16$$

Wegen 6.13 und der Hermizität des ungestörten Hamiltonoperators kann man für den ersten Term

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} c_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{km} = c_{nk} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \quad 6.17$$

schreiben.

Der zweite Term lässt sich umformen.

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_{per} | \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad 6.18$$

Das rechte Skalarprodukt verschwindet, weil  $k$  ungleich  $n$  ist. Insgesamt erhält man für die Koeffizienten

$$c_{nk} = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_{per} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad 6.19$$

Einsetzen dieser Koeffizienten in Gleichung 6.10 führt zu einem Ausdruck für die Störfunktionen erster Ordnung.

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_{per} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad 6.20$$

Anhand dieser Gleichung erkennt man, warum die Störungstheorie in dieser Form bei Entartung zusammenbricht. Der Nenner würde bei entarteten Energiezuständen  $n$  und  $m$  null werden.

Aus Gleichung 6.9 resultiert dann die Störungstheorie zweiter Ordnung. Nun müssen die Störterme zweiter Ordnung  $E_n^{(2)}$  und  $\psi_n^{(2)}$  bestimmt werden. Gleichung 6.9 wird skalar mit  $\psi_n^{(0)}$  multipliziert.

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad 6.21$$

Auch  $\psi_n^{(2)}$  wird aus den ungestörten Wellenfunktionen

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} c_{nm} \psi_m^{(0)} \quad 6.22$$

entwickelt (vergleiche Gleichung 6.10).

Einsetzen in Gleichung 6.21 ergibt

$$\sum_{m \neq n} c_{nm} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0. \quad 6.23$$

Wieder beachtet man Gleichung 6.13.

$$\begin{aligned} & \sum_{m \neq n} c_{nm} \left\langle \psi_n^{(0)} \left| E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle - \left\langle \psi_n^{(0)} \left| E_n^{(2)} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \\ \Leftrightarrow & \sum_{m \neq n} c_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \psi_m^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}_{per} - E_n^{(1)} \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle - \left\langle \psi_n^{(0)} \left| E_n^{(2)} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad 6.24$$

Auch hier sind die Skalarprodukte des ersten Terms wegen  $m \neq n$  und der Orthogonalität der ungestörten Wellenfunktionen sämtlich null und der Term verschwindet.

Substitution von  $\psi_n^{(1)}$  durch Gleichung 6.20 führt zu

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_{per} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad 6.25$$

## 6.2 Anhang B: Van Vleck Transformation

Van Vleck hat eine Transformationsmethode eingeführt, welche in der Störungstheorie zahlreiche Anwendung findet. Ausgangspunkt ist ein gestörter Hamiltonian der Form 6.1 (siehe [Anhang A: Nicht entartete Störungstheorie](#)). In Matrixschreibweise lautet der Hamiltonian also

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_{per}. \quad 6.26$$

Die transformierte Hamiltonmatrix soll folgende Form annehmen

$$\mathbf{H}_{trans} = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{T} = \mathbf{H}_{trans}^{(0)} + \lambda \mathbf{H}_{trans}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{H}_{trans}^{(2)} + \dots, \quad 6.27$$

wobei eine Beschränkung auf Terme bis zu zweiten Grades ( $\lambda^2$ ) stattfindet.

Die Transformationsmatrix hat die Form

$$\mathbf{T} = e^{i\lambda \mathbf{S}} = \mathbf{E} + i\lambda \mathbf{S} - \frac{1}{2}\lambda^2 \mathbf{S} - \dots. \quad 6.28$$

Dabei soll  $\mathbf{S}$  hermitesch und  $\mathbf{T}$  unitär sein.

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_{trans}^{(0)} + \lambda \mathbf{H}_{trans}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{H}_{trans}^{(2)} + \dots \\ &= \left( \mathbf{E} - i\lambda \mathbf{S} - \frac{1}{2}\lambda^2 \mathbf{S} - \dots \right) (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_{per}) \left( \mathbf{E} + i\lambda \mathbf{S} - \frac{1}{2}\lambda^2 \mathbf{S} - \dots \right) \\ &= \mathbf{H}_0 + \lambda \left[ \mathbf{H}_{per} + i(\mathbf{H}_0 \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{H}_0) \right] + \lambda^2 \left[ \mathbf{S} \mathbf{H}_0 \mathbf{S} + i(\mathbf{H}_{per} \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{H}_{per}) - \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_0 \mathbf{S}^2) \right] + \dots \end{aligned} \quad 6.29$$

Ein Koeffizientenvergleich von Gleichung 6.27 und 6.29 führt zu folgenden Relationen.

$$\mathbf{H}_{trans}^{(0)} = \mathbf{H}_0 \quad 6.30$$

$$\mathbf{H}_{trans}^{(1)} = \mathbf{H}_{per} + i(\mathbf{H}_0 \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{H}_0) \quad 6.31$$

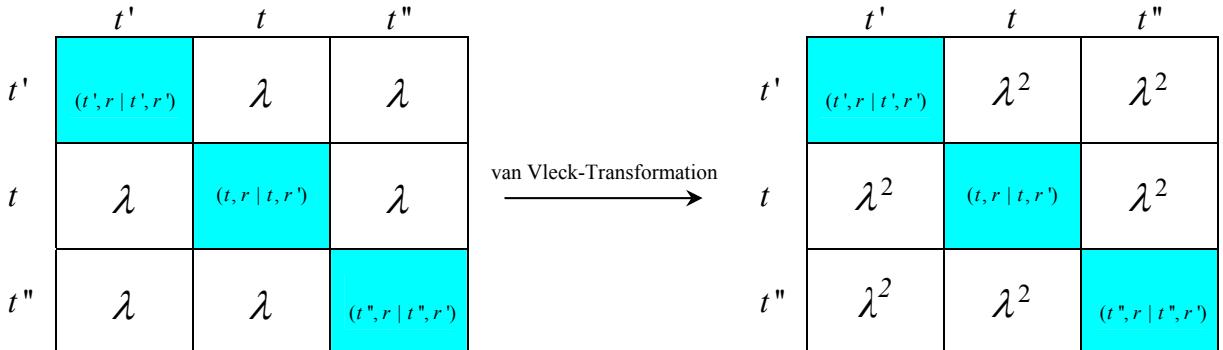


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung einer van-Vleck-Transformation [104]

$$\mathbf{H}_{trans}^{(2)} = \mathbf{S}\mathbf{H}_0\mathbf{S} + i(\mathbf{H}_{per}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{H}_{per}) - \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_0\mathbf{S}^2) \quad 6.32$$

Wenn  $r$  und  $t$  jeweils einen Satz von Quantenzahlen repräsentieren, lässt sich Gleichung 6.31 in Einheiten seiner Matrixelemente wiedergeben.

$$\langle t, r | \hat{H}_{trans}^{(1)} | t', r' \rangle = \langle t, r | \hat{H}_{per} | t', r' \rangle + i \langle t, r | \hat{H}_0 S - S \hat{H}_0 | t', r' \rangle . \quad 6.33$$

Nun soll  $\mathbf{S}$  so gewählt werden, dass keine Verbindungen ersten Grades zwischen dem diagonalen  $(t|t)$ -Block und dem Rest der Matrix existieren (vergleiche mit Abbildung 6-2).

$$\langle t, r | \hat{H}_{trans}^{(1)} | t', r' \rangle = 0 \quad (t' \neq t) \quad 6.34$$

$\mathbf{H}_0$  ist in der gewählten Basis diagonal und  $\mathbf{S}$  hermitesch. Damit lassen sich die letzten beiden Gleichungen zusammenfassen.

$$\begin{aligned} \langle t, r | S | t', r' \rangle [\langle t, r | \hat{H}_0 | t, r \rangle - \langle t', r' | \hat{H}_0 | t', r' \rangle] &= i \langle t, r | \hat{H}_{per} | t', r' \rangle \\ \Leftrightarrow \langle t, r | S | t', r' \rangle &= \frac{i \langle t, r | \hat{H}_{per} | t', r' \rangle}{E_{tr}^0 - E_{t'r'}^0} \quad (t' \neq t) \end{aligned} \quad 6.35$$

Die Hermitizität von  $\mathbf{S}$  bedingt unmittelbar

$$\langle t', r' | S | t, r \rangle = -\frac{i \langle t', r' | \hat{H}_{per} | t, r \rangle}{E_{tr}^0 - E_{t'r'}^0} \quad (t' \neq t) . \quad 6.36$$

Die übrigen Elemente von  $\mathbf{S}$  werden bequemerweise null gesetzt.

$$\langle t, r | S | t, r' \rangle = 0 \quad 6.37$$

$$\langle t', r' | S | t'', r'' \rangle = 0 \quad (t', t'' \neq t) \quad 6.38$$

Damit ergeben sich für die Elemente des  $(t|t)$ -Blocks.

$$\langle t, r | \hat{H}_{trans}^{(1)} | t, r' \rangle = \langle t, r | \hat{H}_{per} | t, r' \rangle \quad 6.39$$

Für die Elemente außerhalb des  $(t|t)$ -Blocks folgt

$$\langle t', r' | \hat{H}_{trans}^{(1)} | t'', r'' \rangle = \langle t', r' | \hat{H}_{per} | t'', r'' \rangle \quad (t', t'' \neq t) . \quad 6.40$$

Die Transformation reduziert dementsprechend nur Verbindungen des  $(t|t)$ -Blocks mit einem anderen  $(t'|t')$ -Block. Nach der Reduktion können diese Beiträge vernachlässigt und der  $(t|t)$ -Block separiert werden. Aus Gleichung 6.30 ist

$$\hat{H}_{trans}^{(0)} = \hat{H}_0 , \quad 6.41$$

und aus Gleichung 6.39 ist

$$\hat{H}_{\text{trans}}^{(1)} = \hat{H}_{\text{per}} \quad 6.42$$

für den  $(t|t)$ -Block bekannt.

Um die Elemente des  $(t|t)$ -Blocks berechnen zu können, wird lediglich noch der Beitrag von  $\hat{H}_{\text{trans}}^{(2)}$  zu den einzelnen Matrixelementen benötigt.

$$\begin{aligned} \langle t, r | \hat{H}_{\text{trans}}^{(2)} | t, r' \rangle &= \sum_{t''r''} [ E_{t''r''}^0 \langle t, r | S | t'', r'' \rangle \langle t'', r'' | S | t, r' \rangle \\ &\quad + i \langle t, r | \hat{H}_{\text{per}} | t'', r'' \rangle \langle t'', r'' | S | t, r' \rangle \\ &\quad - i \langle t, r | S | t'', r'' \rangle \langle t'', r'' | \hat{H}_{\text{per}} | t, r' \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} (E_{tr'}^0 - E_{t'r''}^0) \langle t, r | S | t'', r'' \rangle \langle t'', r'' | S | t, r' \rangle ] \end{aligned} \quad 6.43$$

Entwickelt man  $S$  entsprechend den Gleichungen 6.35 und 6.36, so erhält man letztendlich

$$\begin{aligned} \langle t, r | \hat{H}_{\text{trans}}^{(2)} | t, r' \rangle &= \\ \frac{1}{2} \sum_{t''r''} &[ \langle r, t | \hat{H}_{\text{per}} | t'', r'' \rangle \langle t'', r'' | \hat{H}_{\text{per}} | t, r' \rangle \left( \frac{1}{E_{tr'}^0 - E_{t'r''}^0} + \frac{1}{E_{tr'}^0 - E_{t''r''}^0} \right) (t'' \neq t) ]. \end{aligned} \quad 6.44$$

### 6.3 Anhang C: Diagonalisierung eines symmetrischen Tensors

Symmetrische Tensoren  $\mathbf{A}$  lassen sich durch eine geeignete Transformation stets in die Diagonalform überführen, in der alle Außerdiagonalelemente verschwinden. Man benötigt eine Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$ , für die gilt

$$\mathbf{A}^{(d)} = \mathbf{T} \mathbf{A} \mathbf{T}^{-1}. \quad 6.45$$

Mathematisch sind diese ausgezeichneten Richtungen, in welcher der Tensor diagonal wird, durch die Eigenvektoren des Tensors gegeben.

$$\mathbf{A} \vec{f}_i = \lambda_i \vec{f}_i \quad 6.46$$

Im Grunde handelt es sich um ein Eigenwertproblem mit den Eigenwerten  $\lambda_i$  und den Eigenvektoren  $\vec{f}_i \neq 0$ . Die Indezierung mit  $i$  deutet an, dass es mehrere Lösungen gibt.

Übertragung auf das Problem der Diagonalisierung des Trägheitstensors führt, mit Hilfe des Einheitsvektors  $\mathbf{E}$ , zu

$$\begin{aligned} (\mathbf{I} - \mathbf{E} \lambda_i) \vec{f} &= 0 \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} I_{xx} - \lambda_i & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} - \lambda_i & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} - \lambda_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{x,i} \\ f_{y,i} \\ f_{z,i} \end{pmatrix} &= 0. \end{aligned} \quad 6.47$$

Ausmultipliziert stellt diese Gleichung ein homogenes, lineares Gleichungssystem dar.

$$(I_{xx} - \lambda_i) f_{x,i} + I_{xy} f_{y,i} + I_{xz} f_{z,i} = 0 \quad 6.48$$

$$I_{xy} f_{x,i} + (I_{yy} - \lambda_i) f_{y,i} + I_{yz} f_{z,i} = 0 \quad 6.49$$

$$I_{xz} f_{x,i} + I_{yz} f_{y,i} + (I_{zz} - \lambda_i) f_{z,i} = 0 \quad 6.50$$

Dieses homogene Gleichungssystem besitzt nur dann eine nicht triviale Lösung, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet.

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - \lambda_i & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} - \lambda_i & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} - \lambda_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{oder} \quad \det(\mathbf{I} - \lambda_i \mathbf{E}) = 0 \quad 6.51$$

Dies ist eine Gleichung dritten Grades zur Bestimmung der  $\lambda_i$  und liefert die drei Lösungen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$ . Durch Einsetzen dieser Lösungen in Gleichung 6.47 resultieren die drei dazugehörigen Eigenvektoren  $\vec{f}_i$ . Im Falle des Trägheitstensors handelt es sich um die ausgezeichneten Drehrichtungen, und die dazugehörigen Eigenwerte sind die

Hauptträgheitsmomente.

Die Transformationsmatrix  $T$  entspricht also der Matrix, die aus den Komponenten der Eigenvektoren gebildet wird.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Abe, H.; Mikami, N.; Ito, M.: J. Phys. Chem. 86 (**1982**), 1768–1771
- [2] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Baron, H.-P.: Turbomole (version 5.7), Universität Karlsruhe, Germany, (**2002**)
- [3] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Baron, H.-P.; Bauernschmitt, R.; Böcker, S.; Deglmann, P.; Ehrig, M.; Eichkorn, K.; Elliott, S.; Furche, F.: Turbomole (version 5.6), Universität Karlsruhe, Germany (**2002**)
- [4] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C.: Chem. Phys. Letters 162 (**1989**), 165-169
- [5] Allen, H.C.; Cross, P.C.: Molecular Vib-Rotors, John Wiley & Sons, New York (**1963**)
- [6] Anderson, J. B.: Molecular Beams and Low Density Gasdynamics, Marcel Decker, New York (**1974**)
- [7] Andersson, K.; Barysz, M.; Bernhardsson, A.; Blomberg, M. R. A.; Cooper, D. L.; Fülscher, M. P.; de Graaf, C.; Hess, B. A.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Nakajima, T.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P. E. M.; Stalring, J.; Thorsteinsson, T.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. : Molcas Version 5.4, Lund University, Sweden (**2002**)
- [8] Baer, T.; Potts, A. R.: Nonstatistical chemical reactions: The isomerization over low barriers in methyl and ethyl cyclohexane, J. Phys. Chem. A 104 (**2000**), 9397
- [9] Barstis, T. L. O.; Grace, L. I.; Dunn, T. M.; Lubman, D. L. J.: Phys. Chem. 97 (**1993**), 5820
- [10] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R.: Chem. Phys. Letters 256 (**1996**), 454-464
- [11] Bauernschmitt, R.; Häser, M.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.: Chem. Phys. Letters 264 (**1997**), 573-578
- [12] Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B.: Chem. Phys. Lett. 223 (**1994**), 269–274
- [13] Becke, A. D.: J. Chem. Phys. 98 (**1993**), 1372–1377
- [14] Becke, D.: J. Chem. Phys. 98 (**1993**), 5648-5652
- [15] Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K.: J. Chem. Phys. 24 (**1956**), 1139-1165
- [16] Berden, G.; Meerts, W. L.; Schmitt, M.; Kleinermanns, K.: J. Chem. Phys. 104 (**1996**), 972-982
- [17] Berden, G.; Meerts. W. L.; Jalviste, E.: J. Chem. Phys. 103 (**1995**), 9596–9606
- [18] Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M.: A. Chem. Soc. Rev. 25 (**1996**), 321–328

- [19] Bernath, P.F.: Spectra of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (**1995**)
- [20] Bianchi, E; Dozio, L.: RTAI Programming Guide 1.0 (**2000**)
- [21] Bickel, G. A.; Demmer, D. R.; Outhouse, E. A.; Wallace, C.: J. Chem. Phys. 91 (**1989**), 6013
- [22] Bisht, P. B.; Petek, H.; Yoshihara, K.: Excited state enol–keto tautomerization in salicylic acid: a supersonic free jet study, J. Chem. Phys. 103 (**1995**), 5290–5307
- [23] Biswas, N., Wategaonkar, S., Watanabe, T., Ebata, T., Mikami, N., Chem. Phys. Letters 394 (**2004**), 61-67
- [24] Böhm, M.: Mikrowellen-Ultraviolett-Doppelresonanzspektroskopie an Benzonitril, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit (**2003**)
- [25] Böhm, M.; Brause, R.; Jacoby, C.; Schmitt, M.: J. Phys. Chem. A 113 (**2009**), 448–455.
- [26] Böhm, M.; Schmitt, M.: unpublished
- [27] Borin A. C.; Serrano-Andrés, L.: Chem. Phys. 262 (**2000**), 253–265
- [28] Borst, D. R.; Korter, T. M.; Pratt, D. W.: On the additivity of bond dipole moments. Stark effect studies of the rotationally resolved electronic spectra of aniline, benzonitrile and aminobenzonitrile, Chem. Phys. Letters 350 (**2001**), 485-490
- [29] Boyd, G.; Gordon, J.: Generalized Confocal Resonator Theory, Bell. Syst. Techn. J. 41 (**1962**), 1347
- [30] Boys, S. F.; Bernardi, F.: Mol. Phys. 19 (**1970**), 553-566
- [31] Brandt, S.: Data Analysis, Springer Verlag, Berlin, 3rd edn (**1998**)
- [32] Brandt, S.: Datenanalyse, 4.Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg · Berlin (**1999**)
- [33] Callis, P. R.: J. Chem. Phys. 95 (**1991**), 4230
- [34] Callis, P. R.: L-1(a) and L-1(b) transitions of tryptophan: Applications of theory and experimental observations to fluorescence of proteins. In Methods in Enzymology; Brand, L., Johnson, M. L., Eds.; Academic Press: San Diego, CA, Vol. 278 (**1997**), 113-150
- [35] Callis, P. R.; Vivian, J. T.; Slater, L. S.: Chem. Phys. Lett. 244 (**1995**), 53
- [36] Caminati, W.: The rotational spectra of conformers of biomolecules: tryptamine, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (**2004**), 2806-2809
- [37] Caminati, W.; di Bernardo, S.: J. Mol. Struct. 240 (**1990**), 253–262

- [38] Caminati, W.; Moreschini, P.; Rossi, I.; Favero, P. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 11144–11148
- [39] Cané , E.; Trombetti, A.; Velino B.; Caminati, W.: *J. Mol. Spectrosc.* 150 (1991), 222
- [40] Carney, J. R.; Dian, B. C.; Florio, G. M.; Zwier, T. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), 5596-5597
- [41] Carney, J. R.; Zwier, T. S.: The Infrared and Ultraviolet Spectra of Individual Conformational Isomers of Biomolecules: Tryptamine, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), 8677
- [42] Casado, J.; Nygaard, L.; Sørensen, G. O.: Microwave spectra of isotopic benzonitriles—refined molecular structure of benzonitrile, *J. Mol. Struct.* 8 (1971), 211-224.
- [43] Champagne, B. B.; Pfanziel, J. F.; Pratt, D. W.; Ulsh, R. C.: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), 6432–6443
- [44] Chapman, D. M.; Müller-Dethlefs, K.; Peel, J. B.: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 1955–1963
- [45] Chen, Y.; Barkley, M. D.: *Biochemistry* 37 (1998), 9976
- [46] Christoffersen, J.; Hollas, J. M.; Kirby, G. H.: *Mol. Phys.* 18 (1970), 451
- [47] Christoffersen, J.; Hollas, J. M.; Kirby, G. H.: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 307 (1968), 97–110
- [48] Clarkson, J. R.; Dian, B. C.; Moriggi, L.; DeFusco, A.; McCarthy, V.; Jordan, K. D.; Zwier, T. S.: Direct measurement of the energy thresholds to conformational isomerization in Tryptamine: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.* 122 (2005), 214211
- [49] Coherent Ring-Dye 899-21, User Guide
- [50] Connell, L. L.; Corcoran, T. C.; Joireman, P. W.; Felker, P. J.: *Phys. Chem.* 94 (1990), 1229-1232
- [51] Connell, L. L.; Corcoran, T. C.; Joireman, P. W.; Felker, P.: Conformational analysis of jet-cooled tryptophan analogs by rotational coherence spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990), 510-516
- [52] Connell, L. L.; Ohline, S. M.; Joireman, P. W.; Corcoran, T. C.; Felker, P. M.: Rotational coherence spectroscopy and structure of phenol dimer, *J. Chem. Phys.* 96 (1992), 2585–2593
- [53] Corney, A.: *Atomic and Laser Spectroscopy*, Clarendon, Oxford (1986)
- [54] Costain, C. C.: Determination of Molecular Structures from Ground State Rotational

- Constants, J. Chem. Phys. 29 (**1958**), 864
- [55] Courty, A.; Mons, M.; Dimicoli, B.; Piuzzi, F.; Brenner, V.; Millié, P.: J. Phys. Chem. A 102 (**1998**), 4890–4898
- [56] Crawford Jr., B.L.: The partition functions and energy levels of molecules with internal torsional motions, J. Chem. Phys. 8 (**1940**), 273
- [57] Cvitaš, T., Hollas: J., Mol. Phys. 18 (**1970**), 101
- [58] Cvitaš, T., Hollas: J., Mol. Phys. 18 (**1970**), 261
- [59] Cvitaš, T., Hollas: J., Mol. Phys. 18 (**1970**), 793
- [60] Cvitaš, T., Hollas: J., Mol. Phys. 18 (**1970**), 801
- [61] Cvitaš, T., Hollas; J., Kirby, G.: Mol. Phys. 19 (**1970**) 305
- [62] Dahmen, U.; Stahl, W.; Dreizler, H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98 (**1994**), 970-974
- [63] Deaven, D. M.; Ho, K. M.: Phys. Rev. Lett. 75 (**1995**), 288–291
- [64] Deaven, D. M.; Tit, N.; Morris, J. R.; Ho, K. M.: Chem. Phys. Lett. 256 (**1996**), 155–200
- [65] Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Perun, S.; Sobolewski, A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (**2003**), 5118
- [66] Deglmann, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R.: Chem. Phys. Lett. 362 (**2002**), 511–518
- [67] Demtröder: Laserspektroskopie, 4.Auflage, korrigierter Nachdruck, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (**2004**)
- [68] Dian, B. C.; Clarkson, J.; Zwier, T. S.: Direct measurement of Energy Thresholds to Conformational Isomerization of Tryptamine, Science 303 (**2004**), 1169-1173
- [69] Dian, B. C.; Longarte, A.; Zwier, T. S.: Hydride stretch infrared spectra in the excited electronic states of indole and its derivatives: Direct evidence for the 1 ps\* state, J. Chem. Phys. 118 (**2003**), 2696-2706
- [70] Doktorov, E. V.; Malkin, I. A.; Man'ko, V. I.: J. Mol. Spectrosc. 64 (**1977**), 302–326
- [71] Dopfer, O.; Lembach, G.; Wright, T. G.; Müller-Dethlefs, K.: J. Chem. Phys. 98 (**1993**), 1933–1943
- [72] Dopfer, O.; Reiser, G.; Müller-Dethlefs, K.; Schlag, E. W.; Colson, S. D.: J. Chem. Phys. 101 (**1994**), 974–989
- [73] Dreizler, H.: Mikrowellenspektroskopische Bestimmung von Rotationsbarrieren freier Moleküle, Fortschr. chem. Forsch. 10 (**1968**), 59
- [74] Drewer, R.; Hall, J.; Kowalski, F.; Hough, J.; Ford, G.; Munley, A.; Ward, H.: Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator, Appl. Phys. B: Laser Opt.

- 31 (1983), 97
- [75] Dunning, J. T. H.: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), 1007
- [76] Duschinsky, F.: *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 7 (1937), 551.
- [77] Ebata, T.; Furukawa, M.; Suzuki, T.; Ito, M.: *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (1990), 1890–1897
- [78] Ebata, T.; Kayano, M.; Sato, S.; Mikami, N.: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), 8623–8628
- [79] Ebata, T.; Watanabe, T.; Mikami, N.: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 5761–5764
- [80] ELS: General informations MonoDisk 515
- [81] Fateley, W.; Carlson, G.; Bentley, F.: *J. Phys. Chem.* 79 (1975), 199
- [82] Felder, P.; Günthard, H. H.: Conformational interconversions in supersonic jets: matrix IR spectroscopy and model calculations, *Chem. Phys.* 71 (1982), 9
- [83] Felker, P. M.: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 7844–7857
- [84] Feller, D., Feyereisen, M. W., J. Comput. Chem. 14 (1993), 1027–1035
- [85] Fender, B. J.; Sammeth, D. M.; Callis, P. R.: *Chem. Phys. Lett.* 239 (1995), 31
- [86] Fender, B.; Callis, P. R. *Chem. Phys. Lett.* 262 (1996), 343–348
- [87] Fischer, E.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27 (1894), 2985–2993
- [88] Föllinger, O.: Laplace-, Fourier- und z-Transformation, 8. Aufl., Hüthig Verlag Heidelberg (2003)
- [89] Ford, M. S.; Haines, S. R.; Pugliesi, I.; Dessent, C. E. H.; Müller-Dethlefs, K.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 112 (2000), 231–239
- [90] Forest, H.; Dailey, B. P.: *J. Chem. Phys.* 45 (1966), 1736–1746
- [91] Fraser, G. T.; Suenram, R. D.; Lugez, C. L.: Investigation of conformationally rich molecules: Rotational spectra of fifteen conformational isomers of 1-octene,. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), 9859
- [92] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford,

S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, 454 J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 2, 2009  
Böhm et al. B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.: Gaussian 03, revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (**2003**)

- [93] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.: GAUSSIAN 98, revision a.11, GAUSSIAN, Inc., Pittsburgh, PA (**2001**)
- [94] Fujii, A.; Miyazaki, M.; Ebata, T.; Mikami, N.: J. Chem. Phys. 110 (**1999**), 11125–11128
- [95] Fuke, K.; Kaya, K.: Chem. Phys. Lett. 91 (**1982**), 311–314
- [96] Fuke, K.; Kaya, K.: Chem. Phys. Lett. 94 (**1983**), 97–101
- [97] Furche, F.; Ahlrichs, R.: J. Chem. Phys. 117 (**2003**), 7433
- [98] Gerhards, M.; Schmitt, M.; Kleinermanns, K.; Stahl, W.: J. Chem. Phys. 104 (**1996**), 967–971
- [99] Gerstenkorn, S. ; Luc, P.: Atlas du Spectre d’Absorption de la Molécule d’Iode, CNRS, Paris (**1982**)
- [100] Gerstenkorn, S. ; Luc, P.: Atlas du Spectre d’Absorption de la Molécule d’Iode 14 800–20 000 cm<sup>-1</sup>, CNRS, Paris (**1986**)
- [101] Godfrey, P. D.; Brown, R. D.: Proportions of Species Observed in Jet Spectroscopy-Vibrational Energy Effects: Histamine Tautomers and Conformers, J. Am. Chem. Soc. 120 (**1998**), 10724
- [102] Godfrey, P. D.; Brown, R. D.; Rogers, F. M. The missing conformers of glycine and alanine: relaxation in seeded supersonic jets, J. Mol. Struct. 376 (**1996**), 65

- [103] Goldberg, D. E.: Genetic Algorithms in search, optimisation and machine learning, Addison-Wesley, Reading MA (**1989**)
- [104] Gordy, W.; Cook, R. L.: Microwave Molecular Spectra, 3. ed, Wiley, New York (**1984**)
- [105] Granucci, G.; Hynes, J.; Millié, P.; Tran-Thi, T.-H.: J. Am. Chem. Soc. 122 (**2000**), 12243–12253
- [106] Grawert, G.: Quantenmechanik II, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (**1989**)
- [107] Grégoire, G.; Dedonder-Lardeux, C. ; Jouvet, C. ; Martrenchard, S. ; Peremans, A. ; Solgadi, D. : J. Phys. Chem. A 104 (**2000**), 9087–9090
- [108] Grégoire, G.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D.: J. Phys. Chem. A 105 (**2001**), 5971–5976
- [109] Gregurick, S. K.; Alexander, M. H.; Hartke, B.: J. Chem. Phys. 104 (**1996**), 2684–2691
- [110] Grimme, S.; Waletzke, M.: J. Chem. Phys. 111 (**1999**), 5645–5655
- [111] Hageman, J. A.; Wehrens, R.; de Gelder, R.; Meerts, W. L.; Buydens, L. M. C.: Direct determination of molecular constants from rovibronic spectra with genetic algorithms, J. Chem. Phys. 113 (**2000**), 7955–7962
- [112] Hager, J. W.; Wallace, S. C.: J. Phys. Chem. 89 (**1985**), 3833.
- [113] Haines, S. R.; Dessent, C. E. H.; Müller-Dethlefs, K.: J. Chem. Phys. 111 (**1999**), 1947–1954
- [114] Haines, S. R.; Geppert, W. D.; Chapman, D. M.; Watkins, M. J.; Dessent, C. E. H.; Cockett, M. C. R.; Müller-Dethlefs, K.: J. Chem. Phys. 109 (**1998**), 9244–9251
- [115] Hamilton, W. C.: Statistics in Physical Science, Ronald Press, New York (**1964**)
- [116] Hartland, G. V.; Henson, B. F.; Venturo, V. A.; Felker, P. M.: J. Phys. Chem. 96 (**1992**), 1164–1173
- [117] Heitler, W.: The Quantum Theory of Radiation, Oxford University Press (**1954**)
- [118] Held, A.; Champagne, B. B.; Pratt, D. W.: Inertial axis reorientation in the  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic transition of 2-pyridone. A rotational Duschinsky effect. Structural and dynamical consequences, J. Chem. Phys. 95 (**1991**), 8732
- [119] Held, A.; Pratt, D. W.: Hydrogen bonding in the symmetry-equivalent  $C_{2h}$  dimer of 2-pyridone in its  $S_0$  and  $S_1$  electronic states. Effect of deuterium substitution, J. Chem. Phys. 96 (**1992**), 4869–4876
- [120] Held, A.; Pratt, D. W.: The 2-pyridone dimer, a model cis peptide. Gasphase structure, J. Am. Chem. Soc. 112 (**1990**), 8629–8630
- [121] Helm, R. M.; Vogel, H. P.; Neusser, H. J.: J. Chem. Phys. 108 (**1998**), 4496–4504

- [122] Helm, R. M.; Vogel, H. P.; Neusser, H. J.; Storm, V.; Consalvo, D., Dreizler, H.: Combined high resolution UV and microwave results: structure of the benzonitrile–water complex, *Z. Naturforsch.* **52** (**1997**), 655–664.
- [123] Helm, R. M.; Vogel, H.-P.; Neusser, H. J.: Highly resolved UV spectroscopy: structure of S<sub>1</sub> benzonitrile and benzonitrile–argon by correlation automated rotational fitting, *Chem. Phys. Letters* **270** (**1997**), 285–291
- [124] Herbine, P.; Dyke, T. R.: *J. Chem. Phys.* **83** (**1985**), 3768–3774
- [125] Herschenbach, D. R.: Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All-Rotation. III., *J. Chem. Phys.* **31** (**1959**), 91
- [126] Herschenbach, D. R.: Tables for the internal Rotation Problem, Department of Chemistry, Harvard University (**1957**)
- [127] Hineman, M. F.; Kelley, D. F.; Bernstein, E. R.: *J. Chem. Phys.* **99** (**1993**), 4533–4538
- [128] Hobza, P.; Riehn, C.; Weichert, A.; Brutschy, B.: *Chem. Phys.* **283** (**2002**), 331–339
- [129] Holland, J. H.: Adaption in Natural and Artificial Systems, The University of Michigan Press, Ann-Arbor, MI (**1975**)
- [130] Hollas, J. M.: High Resolution Spectroscopy, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester · New York · Weinheim · Brisbane · Singapore · Toronto (**1998**)
- [131] Horn, H.; Weiss, H.; Häser, M.; Ehrig, M.; Ahlrichs, R.: *J. Comput. Chem.* **12** (**1991**), 1058.
- [132] Hougen, J. T.; Watson, J. K. G.: Anomalous rotational line intensities in electronic transitions of polyatomic molecules:axis-switching, *Can. J. Phys.* **43** (**1965**), 298
- [133] HP 83711A/12A and 83711B/12B synthesized CW Generators, User Guide
- [134] [http://www-public.z.uni-duesseldorf.de/mschmitt/Gaussian\\_logs.html](http://www-public.z.uni-duesseldorf.de/mschmitt/Gaussian_logs.html)
- [135] Huang, Y.; Sulkes, M.: *Chem. Phys. Lett.* **254** (**1996**), 242–248
- [136] Imhof, P.; Krügler, D.; Kleinermanns, K. B. R.: Geometry change of simple aromatics upon electronic excitation obtained from Franck–Condon fits of dispersed fluorescence spectra, *J. Chem. Phys.* **121** (**1999**), 2598–2610
- [137] Ishiuchi, S.; Daigoku, K.; Saeki, M.; Sakai, M.; Hashimoto, K.; Fujii, M.: *J. Chem. Phys.* **117** (**2002**), 7077–7082
- [138] Ishiuchi, S.; Daigoku, K.; Saeki, M.; Sakai, M.; Hashimoto, K.; Fujii, M.: *J. Chem. Phys.* **117** (**2002**), 7083–7093
- [139] Ishiuchi, S.; Saeki, M.; Sakai, M.; Fujii, M.: *Chem. Phys. Lett.* **322** (**2000**), 27–32
- [140] Jacoby, C.; Roth, W.; Schmitt, M.: *Appl. Phys. B* **71** (**2000**), 643

- [141] Jacoby, C.; Schmitt, M.: Chem. Phys. Chem. 5 (2004), 1686-1694
- [142] Jalviste, E.; Treshchalov, A.: Chem. Phys., 172 (1993), 325
- [143] Jansen, A.; Gerhards, M.: J. Chem. Phys. 115 (2001), 5445-5453
- [144] Kaczor, A.; Reva, I. D.; Proniewicz, L. M.; Fausto, R.: Importance of Entropy in the Conformational Equilibrium of Phenylalanine: A Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study, J. Phys. Chem. A 110 (2006), 2360
- [145] Kang, C. W.; Yi, J. T.; Pratt, D. W.: J. Chem. Phys. 123 (2005), 94306
- [146] Kilb, R. W.: Tables of Mathieu Eigenvalues and Eigenfunctions for Special Boundary Conditions, Department of Chemistry, Harvard University (1956)
- [147] Kim, H. T.; Green, R. J.; Qian, J.; Anderson, S. L.: J. Chem. Phys. 112 (2000), 5717–5721
- [148] Kivelson, D.; Wilson Jr, E. B.: Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric-rotor molecules, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1575
- [149] Kobayashi, T.; Honma, K.; Kajimoto, O.; Tsuchiya, S.: Benzonitrile and its van der waals complexes studies in a free jet. (I) the lif spectra and the structure, J. Chem. Phys. 322 (1987), 1111–1117
- [150] Koshland, D. E.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 44 (1958), 98-123
- [151] Kraitchman, J.: Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data, Am. J. Phys. 21 (1953), 17-24
- [152] Kroemer, R. T.; Liedl, K. R.; Dickinson, J. A.; Robertson, E. G.; Simons, J. P.; Borst, D. R.; Pratt, D. W.: J. Am. Chem. Soc. 120 (1998), 12573-12582
- [153] Kroto, H. W.: Molecular Rotation Spectra, Dover Publications, New York (2003)
- [154] Krügler, D.; Schmitt, M.: unpublished results
- [155] Kumar, S.; Ma, B.; Tsai, C.-J.; Sinha, N.; Nussinov, R.: Protein Sci. 9(2000), 10-19
- [156] Küpper, J.: Rotationsaufgelöste Laserspektroskopie von Schwingungsbanden des Indols, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit (1996)
- [157] Küpper, J.: Rotationsauflösende Laserspektroskopie – Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation (2000)
- [158] Küpper, J.; Schmitt, M.; Kleinermanns, K.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002), 4634-4639

- [159] L. Sobolewski; W. Domcke: J. Phys. Chem. A 105 (2001), 9275-9283
- [160] Lahmani, F.; Broquier, M.; Zehnacker-Rentien, A.: The o-cyanophenol dimer as studied by laser-induced fluorescence and ir fluorescence dip spectroscopy: a study of a symmetrical double hydrogen bond, Chem. Phys. Lett. 354 (2002), 337-348
- [161] Larsen, N. W. ; Nicolaisen, F. M.: J. Mol. Struct. 22 (1974), 29
- [162] Larsen, N. W.: J. Mol. Struct. 144 (1986), 83
- [163] Larsen, N. W.: J. Mol. Struct. 51 (1979), 175-190
- [164] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.: Phys. Rev. B 37 (1988), 785-789
- [165] Lees, R. M.: J. Mol. Spectrosc. 33 (1970), 124–136
- [166] Leutwyler, S.; Bürgi, T.; Schütz, M.; Taylor, A.: Faraday Discuss. 97 (1994), 285-297
- [167] Levine, D.: PGAPack V1.0, PgaPack can be obtained via anonymous ftp from:  
[ftp://ftp.mcs.anl.gov/pub/pgapack/pgapack.tar.z \(1996\)](ftp://ftp.mcs.anl.gov/pub/pgapack/pgapack.tar.z)
- [168] Lewis, J. D.; Malloy Jr., T.B.; Chao, T.H.; Laane, J.: Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation, J. Mol. Struct. 12 (1972), 427
- [169] Li, Z. Q.; Scheraga, H. A.: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 84 (1987), 6611–6615
- [170] Lin, C. C.; Swalen, J. D.: Internal Rotation and Microwave Spectroscopy, Rev. Mod. Phys. 31 (1959), 841
- [171] Lipert, R. J.; Colson, S. D.: J. Phys. Chem. 93 (1989), 135
- [172] Lipert, R. J.; Colson, S. D.: J. Chem. Phys. 89 (1988), 4579–4585
- [173] Lister, D. G.; MacDonald, J. N.; Owen, N. L.: Internal Rotation and Inversion, Academic Press, London · New York · San Francisco (1978)
- [174] Loudon, R.: The Quantum Theory of Light, 2<sup>nd</sup> edn., Clarendon, Oxford (1980)
- [175] Maki, I.; Nishimoto, K.; Sugiyama, M.-A.; Hiratsuka, H.; Tanizaki, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1981), 8
- [176] Mantegazza, P.; Bianchi, E.; Dozio, L.; Papacharalambous, S.; Hughes, S.; Beal, D.: RTAI: Real-Time Application Interface, Linux Journal Magazine 4 (2000)
- [177] Martinez, S. J.; Alfano, J. C.; Levy, D. H.: J. Mol. Spec. 152 (1992), 80-88
- [178] McWhorter, D. A.; Hudspeth, E.; Pate, B. H. J.: The rotational spectra of single molecular eigenstates of 2-fluoroethanol: Measurement of the conformational isomerization rate at 2980 cm<sup>-1</sup>. J. Chem. Phys. 110 (1999), 2000
- [179] Meerts, W. L.; Schmitt, M.: A new automated assign and analyzing method for high resolution rotaional resolved spectra using Genetic Algorithm, Phys. Scripta 73 (2005), C47-C52

- [180] Meerts, W. L.; Schmitt, M.: Application of Genetic Algorithm in automated assignments of high resolution spectra, *Int. Rev. Phys. Chem.* 25 (2006), 353
- [181] Meerts, W. L.; Schmitt, M.: Description and features of the program ga: An automated assign and fit program for high resolution spectra using Genetic Algorithms
- [182] Meerts, W. L.; Schmitt, M.; Groenenboom, G.: New applications of the genetic algorithm for the interpretation of high resolution spectra, *Can. J. Chem.* 82 (2004), 804-819
- [183] Melandri, S.; Consalvo, D.; Caminati, W.; Favero, P. G.: Hydrogen bonding, structure, and dynamics of benzonitrile–water, *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 3874-3879
- [184] Melandri, S.; Maris, A.; Favero, P. G.; Caminati, W.: *Chem. Phys.* 283 (2002), 185-192
- [185] Müller, A.; Talbot, F.; Leutwyler, S.: S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub> exciton splitting in the (2-pyridone)<sub>2</sub> dimer, *J. Chem. Phys.* 116 (2002), 2836–2847
- [186] Myszkiewicz, G.; Meerts, W. L.; Ratzer, C.; Schmitt, M.: *J. Chem. Phys.* 123 (2005) , 044304-1 – 044304-7
- [187] Myszkiewicz, G.; Meerts, W.L.; Ratzer, C.; Schmitt, M.: *J. Chem. Phys.* (2005) accepted for publication
- [188] Nguyen, T., Korter, T., and Pratt, D.: Tryptamine in the gas phase. A high resolution laser study of the structural and dynamic properties of its ground and electronically excited states, *Mol. Phys.* 103 (2005), 1603-1613
- [189] Nguyen, T.; Pratt, D.: Permanent electric dipole moments of four tryptamine conformers in the gas phase: A new diagnostic of structure and dynamics, *J. Chem. Phys.* 124 (2006), 054317-1 - 054317-6
- [190] Nielsen, H. H.: The Vibration-Rotation Energies of Molecules, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951), 90-136
- [191] Niesse J. A.; Mayne, H. R.: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), 4700– 4706
- [192] Nir, E.; Janzen, C.; Imhof, P.; Kleinermanns, K.; de Vries, M. S.: Guanine tautomerism revealed by UV-UV and IR-UV hole burning spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 115 (2001), 4604-4611
- [193] Nix, M. G. D.; Devine, A. L.; Cronin, B.; Ashfold, M. N. R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), 2610
- [194] Park, Y. D.; Rizzo, T. R.; Peteanu, L. A.; Levy, D. H.: Electronic spectroscopy of tryptophan analogs in supersonic jets: 3-Indole acetic acid, 3-indole propionic acid, tryptamine, and N-acetyl tryptophan ethyl ester, *J. Chem. Phys.* 84 (1986), 6539-6549

- [195] Parker, P. M.: J.Chem.Phys. 37 (**1962**), 1596
- [196] Pedersen, T.; Larsen, N. W.; Nygaard, L.: J. Mol. Struct. 4 (**1969**), 59-77
- [197] Pei, L.; Zhang, J.; Wu, C.; Kong, W.: Conformational identification of tryptamine embedded in superfluid helium droplets using electronic polarization spectroscopy, J. Chem. Phys. 125 (**2006**), 024305.
- [198] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J.: Using redundant internal coordinates to optimize geometries and transition states, J. Comput. Chem. 17 (**1996**), 49
- [199] Peng, C.; Schlegel, H. B.: Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods for Finding Transition States, Isr. J. Chem. 33 (**1994**), 449
- [200] Peskin, M.; Schröder, D.: Introduction to Quantum Field Theory, Addison Wesley (**1995**)
- [201] Peteanu, L. A.; Levy, D. H.: J. Chem. Phys. 92 (**1988**), 6554-6561
- [202] Philips, L. A.; Levy, D. H.: Rotationally resolved electronic spectroscopy of tryptamine conformers in a supersonic jet, J. Chem. Phys. 89 (**1988**), 85-90
- [203] Philips, L. A.; Webb, S. P.; Martinez, S. J.; Fleming, G. R.; Levy, D. H.: J. Am. Chem. Soc., 110 (**1988**), 1352
- [204] Pino, G. A.; Grégoire, G.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D.: Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (**2000**), 893–900
- [205] Piuzzi, F.; Mons, M.; Dimicoli, I.; Tardivel, B.; Zhao, Q.: Ultraviolet spectroscopy and tautomerism of the DNA base guanine and its hydrate formed in a supersonic jet, Chem. Phys. 270 (**2001**), 205
- [206] Platt, J. R.: J. Chem. Phys. 17 (**1949**), S.484
- [207] Poelzl, D. E.; McVey, J. K.: Excited-state dynamics of hydrogen-bonded dimers of benzoic acid, J. Chem. Phys. 80 (**1984**), 1801–1811
- [208] Pound, R.: Electronic stabilization of microwave oscillators, Rev. Sci. Instrum. 17 (**1946**), 490
- [209] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P.: Numerical Recipes in C++, Second Edition, Cambridge University Press (**2002**)
- [210] Ratzer, C.: Rotationsauflösende Laserspektroskopie an Isotopomeren des Phenols, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit (**2001**)
- [211] Ratzer, C.: Strukturänderung aromatischer Moleküle bei elektronischer Anregung,

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation (**2004**)

- [212] Ratzer, C.; Küpper, J.; Spangenberg, D.; Schmitt, M.: The structure of phenol in the S<sub>1</sub>-state determined by high resolution UV-spectroscopy, *Chem. Phys.* 283 (**2002**), 153-169
- [213] Ratzer, C.; Nispel, M.; Schmitt, M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (**2002**), 812–819
- [214] Rechenberg, I.: *Evolutionsstrategie — Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*, Frommann- Holzboog, Stuttgart (**1973**)
- [215] Remmers, K.; Meerts, W. L.; Ozier, I.: Proton tunneling in the benzoic acid dimer studied by high reolution UV spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 112 (**2000**), S.10890–10894
- [216] Richardson, P. R.; Bates, S. P.; Jones, A. C.: *J. Phys. Chem. A* 108 (**2004**), 1233-1241
- [217] Roth, W.; Imhof, P.; Kleinermanns, K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (**2001**), 1806-1812
- [218] Roth, W.; Jacoby, C.; Westphal, A.; Schmitt, M.: *J. Phys. Chem. A* 102 (**1998**), 3048
- [219] Rudolph, H. D.: *Struct. Chem.* 2 (**1991**), 581–588
- [220] Ruoff, R. S.; Klots, T. D.; Emilsson, T.; Gutowski, H. S.: Relaxation of conformers and isomers in seeded supersonic jets of inert gases, *J. Chem. Phys.* 93 (**1990**), 3142
- [221] Sakota, K.; Sekiya, H.: Excited-state double-proton transfer in the 7-azaindole dimer in the gas phase. 1. Evidence of complete localization in the lowest excited electronic state of asymmetric isotopomers, *J. Phys. Chem. A* 109 (**1995**), 2718–2721
- [222] Sammeth, D. M.; Siewert, S. S.; Spangler, L. H.; Callis, P. R.: *Chem. Phys. Lett.* 193 (**1992**), 532
- [223] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R.: *J. Chem. Phys.* 100 (**1994**), 5829-5835
- [224] Schäfer, M.; Borst, D.; Pratt, D. W.; Brendel, K.: Tunnelling splittings in the high resolution microwave and UV spectra of the benzonitrile–water complex: modelling the internal motion in its S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states, *Mol. Phys.* 100 (**2002**), 3553–3562
- [225] Schmitt, M.: Hochauflösende elektronische Spektroskopie an Molekülen und Clustern, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Math. Nar. Fakultät, Habilitationsschrift (**2000**)
- [226] Schmitt, M.; Böhm, M.; Ratzer, C.; Vu, C.; Kalkman, I.; Meerts, W. L.: Structural selection by microsolvation: conformational locking of tryptamine, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (**2005**), 10356-10634
- [227] Schmitt, M.; Brause, R.; Marian, C.; Salzmann, S.; Meerts, W. L.: *J. Chem. Phys.* 125 (**2006**), 124309
- [228] Schmitt, M.; Feng, K.; Böhm, M.; Kleinermanns, K.: *J. Chem. Phys.* 125 (**2006**),

144303.

- [229] Schmitt, M.; Henrichs, U.; Müller, H.; Kleinermanns, K.: J. Chem. Phys. 103 (1995), 9918–9928
- [230] Schmitt, M.; Jacoby, C.; Gerhards, M.; Unterberg, C.; Roth, W.; Kleinermanns, K.: J. Chem. Phys. 113 (2000), 2995–3001
- [231] Schmitt, M.; Jacoby, C.; Kleinermanns, K.: J. Chem. Phys. 108 (1998), 4486-4495
- [232] Schmitt, M.; Krüger, D.; Böhm, M.; Ratzer, C.; Bednarska, V.; Kalkman, I.; Meerts, W. L.: A genetic algorithm based determination of the ground and excited ( $^1L_b$ ) state structure and the orientation of the transition dipole moment of benzimidazole, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006), 228–235
- [233] Schmitt, M.; Küpper, J.; Spangenberg, D.; Westphal, A.: Determination of the structures and barriers to hindered internal rotation of the phenol–methanol cluster in the  $S_0$  and  $S_1$  state, Chem. Phys. 254 (2000), 349–361
- [234] Schmitt, M.; Ratzer, C.; Kleinermanns, K.; Meerts, W. L.: Mol. Phys. 102 (2004), 1605-1614
- [235] Schmitt, M.; Ratzer, C.; Meerts, W. L.: J. Chem. Phys. 120 (2004), 2752–2758
- [236] Schulman, S.; Vincent, W.; Underberg, W.: J. Phys. Chem. 85 (1981), 4068-4071
- [237] Schütz, M.; Bürgi, T.; Leutwyler S.; Fischer, T.: J. Chem. Phys. 98 (1993), 3763-3776
- [238] Schwebel, R., Embedded Linux, MITP-Verlag, Bonn (2001)
- [239] Schwebel, R.: Echtzeit unter Linux mit RTAI, Elektronik 7 (2002), 72-77
- [240] Scoles, G.: Atomic and Molecular Beam Methods, Band 1, Oxford University Press, New York, Oxford (1988)
- [241] Selby, T. M.; Meerts, W. L.; Zwier, T. S.: J. Phys. Chem. A 111 (2007), 3697
- [242] Short, K. W.; Callis, P. R.: Chem. Phys. 283 (2002), 269
- [243] Sipior, J.; Sulkes, M. Conformational analysis of jet cooled tryptophan analogs by molecular mechanics: Comparison with experiment. J. Chem. Phys. 98 (1993), 9389
- [244] Sipior, J.; Sulkes, M.: J. Chem. Phys. 88 (1988), 6146-6156
- [245] Slater, L. S.; Callis, P. R.: J. Phys. Chem. 99 (1995), 8572
- [246] Smolyar, A.; Wong, C. F.: J., Mol. Struct.: THEOCHEM 488 (1999), 51–67
- [247] Sobolewski, A. L.; Domcke, W.: Chem. Phys. Lett. 315 (1999), 293–298.
- [248] Sobolewski, A. L.; Domcke, W.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002), 1093–1100
- [249] Solca, N.; Dopfer, O.: Chem. Phys. Lett. 325 (2000), 354–359
- [250] Spangenberg, D.: Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-brückengebundenen

- ionischen Clustern des Phenols, Dissertation, Heinrich- Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf (**2000**)
- [251] Spangenberg, D.; Imhof, P.; Kleinermanns, K.: Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (**2003**), 2505–2514
- [252] Spoerel, U.; Stahl, W. J.: Mol. Struct. 190 (**1998**), 278-289
- [253] Stanley, R. J.; Castleman Jr., A. W.: J. Chem. Phys. 94 (**1991**), 7744–7756
- [254] Stein, S. E.; Rabinovitch, B. S.: Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors, J. Chem. Phys. 58 (**1973**), 2438.
- [255] Steinfeld, J. I.: Molecules and Radiation, MIT Press, Cambridge, MA (**1993**)
- [256] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J.: J. Phys. Chem. 98 (**1994**), 11623
- [257] Strickland, E. H.; Billups, C.: Biopolymers 12 (**1973**), 1989-1995
- [258] Strickland, E. H.; Horwitz, J.; Billups, C.: Biochem. J. 25 (**1970**), 4914
- [259] Sturdy, Y. K.; Clary, D. C.: Torsional anharmonicity in the conformational analysis of tryptamine, J. Phys. Chem. A. 9 (**2007**), 2065
- [260] Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Fraser, G. T.: J. Mol. Spectrosc. 127 (**1988**), 472–480
- [261] Sur, A.; Johnson, P. M.: J. Chem. Phys. 84 (**1986**), 1206–1209
- [262] Syage, J. A.; Steadman, J.: J. Chem. Phys. 95 (**1991**), 2497–2510
- [263] Takayagani, M.; Hanazaki, I.: Fluorescence-dip and stimulated-emission pumping laser-induced-fluorescence spectra of van der waals molecules containing benzonitrile, J. Opt. Soc. Am B 7 (**1990**), 1898–1904
- [264] Tanabe, S.; Ebata, T.; Fujii, M.; Mikami, N.: Chem. Phys. Lett. 215 (**1993**), 347–352
- [265] Townes, C. H.; Schawlow,A. L.: Microwave Spectroscopy, Dover Publications, NewYork (**1975**)
- [266] Traving, G.: Über dieTheorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien, Braun, Karlsruhe (**1960**)
- [267] Truhlar, D. G.; Mead, C.: Phys. Rev. A 68 (**2003**), 2
- [268] Typke, V.: J. Mol. Spectrosc. 63 (**1976**), 170
- [269] Ullrich, S.; Tarczay, G.; Müller-Dethlefs, K.: J. Phys. Chem. A 106 (**2002**), 1496–1503
- [270] Van Eijck, B. P.: Reformulation of quartic centrifugal distortion Hamiltonian, J. Mol. Spectrosc. 53 (**1974**), 246
- [271] Van Vleck, J. H.: Phys. Rev. 33 (**1929**), 467

- [272] Varsanyi, G.: Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives , Wiley, New York (**1974**)
- [273] Velino, B.; Trombetti, A.; Cané, E.: J. Mol. Spectrosc. 152 (**1992**), 434–440
- [274] Vivian, J. T.; Callis, P. R.: Biophys. J. 80 (**2001**), 2093.
- [275] Wales, D. J.; Doye, J. P. K.: J. Phys. Chem. A 101 (**1997**), 5111–5116
- [276] Watanabe, T.; Ebata, T.; Tanabe, S.; Mikami, N.: J. Chem. Phys. 105 (**1996**), 408–419
- [277] Watson, J. K. G.: Approximations for the inertial defects of planar molecules, J. Chem. Phys. 98 (**1993**), 5302
- [278] Watson, J. K. G.: Centrifugal distortion in spherical tops, J. Mol Spectrosc. 40 (**1971**), 536
- [279] Watson, J. K. G.: Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules, J. Chem. Phys. 46 (**1967**), 1935
- [280] Watson, J. K. G.: Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules, III. Sextic coefficients, J. Chem. Phys. 48 (**1968**), 4517
- [281] Watson, J. K. G.; Royburg, A.; Ulrich, W.: J. Mol. Spectrosc. 196 (**1999**), 102–119
- [282] Wavetrain®, User's Manual
- [283] Weber, G.: Biochem. J. 75 (**1960**), 335–345
- [284] Weichert, A.; Riehn, C.; Brutschy, B.: J., Phys. Chem. A 105 (**2001**), 5679–5691
- [285] Westphal, A.: Berechnung der Rotationsstruktur von Elektronenübergängen asymmetrischer Kreisel, Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit (**1994**)
- [286] Westphal, A.: Hochauflöste Laserfluoreszenzspektroskopie am Phenol(Methanol)<sub>1</sub>-Cluster, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Doktorarbeit (**2002**)
- [287] Westphal, A.; Jacoby, C.; Ratzer, C.; Reichelt, A.; Schmitt, M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (**2003**), 4114–4122
- [288] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (**1931**)
- [289] Wilson Jr., E. B.: The present status of the statistical method of calculating thermodynamic functions, Chem. Rev. 27 (**1940**), 17
- [290] Wilson Jr., E. B.; Howard, J. B.: J. Chem. Phys. 4 (**1936**), 260
- [291] Wilson Jr.; E. B.: J.Chem. Phys. 4 (**1936**), 526
- [292] Winnewisser, G., J.: Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. II.

Anomalous K doubling caused by centrifugal distortion in DSSD, *J.Chem. Phys.* **56** (**1972**), 2944

[293] Wu, Y. R.; Levy, D. H.: Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **91** (**1989**), 5278–5284

[294] Yahagi, T.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N.: Infrared spectroscopy of the OH stretching vibrations of jet-cooled salicylic acid and its dimer in S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub>, *J. Phys. Chem. A* **105** (**2001**), 10673–10680

[295] Zare, R.N.: *Angular Momentum*, Wiley, New York (**1995**)

[296] Zierkiewicz, W.; Michalska, D.; Hobza, P.: *Chem. Phys. Lett.* **386** (**2004**), 95–100



## 8 Publikationen

- 1) Schmitt, M., Böhm, M., Ratzer, C., Vu, C., Kalkman, I., and Meerts, W. L.: Structural Selection by Microsolvation: Conformational locking of tryptamine, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), 10356-10364
- 2) Schmitt, M., Krügler, D., Böhm, M., Ratzer, C., Bednarska, V., Kalkman, I., and Meerts, W. L.: A genetic algorithm based determination of the ground and excited ( $^1L_b$ ) state structure and the orientation of the transition dipole moment of benzimidazole, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), 228-235
- 3) Jacoby, C., Böhm, M., Vu, C., Ratzer, C., and Schmitt, M.: Probing the Acidity of p-Substituted Phenols in the Excited State: Electronic Spectroscopy of the p-Cyanophenol-Water Cluster, *ChemPhysChem* 7 (2006), 448-454
- 4) Schmitt, M., Böhm, M., Ratzer, C., Siegert, S., van Beek, M., and Meerts, W. L.: Electronic excitation in the benzonitrile dimer: The intermolecular structure in the  $S_0$  and  $S_1$  state determined by rotationally resolved electronic spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 795 (2006), 234-241
- 5) Böhm, M., Ratzer, C., and Schmitt, M.: The structure of p-chlorophenol and barrier to internal -OH rotation in the  $S_1$ -state, *J. Mol. Struc.* 800 (2006) 55-61
- 6) Schmitt, M., Böhm, M., Ratzer, C., Krügler, D., Kleinermanns, K., Kalkman, I., Berden, G., and Meerts, W. L.: Determining the Intermolecular Structure in the  $S_0$  and  $S_1$  States of Phenol Dimer by Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy, *ChemPhysChem* 7 (2006), 1241-1249
- 7) Schmitt, M., Feng, K., Böhm, M., and Kleinermanns, K.: Low frequency backbone vibrations of individual conformational isomers: Tryptamine. *J. Chem. Phys.* 125 (2006), 144303

- 8) Böhm, M., Brause, R., Jacoby, C., and Schmitt, M.: Conformational Relaxation Paths in Tryptamin, *J. Phys. Chem.* 113 (**2009**), 448-455
- 9) Böhm, M., Tatchen, J., Krügler, D., Kleinermanns, K., Nix, M. G. D., LeGreve, T. A., Zwier, T. S., and Schmitt: M.: High-Resolution and Dispersed Fluorescence Examination of Vibronic Bands of Tryptamine: Spectroscopic Signatures for L<sub>a</sub>/L<sub>b</sub> Mixing near a Conical Intersection, *J. Phys. Chem.* 113 (**2009**), 2456-2466

## 9 Danksagung



Abbildung 9-1: Fleurs dans un vase (Blumen in einer Vase)

Jean-Baptiste Siméon Chardin (1760-1763)

Mein Dank gilt:

Herrn Professor Dr. K. Kleinermanns für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein Interesse am Fortgang der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt für das reizvolle Thema, die Betreuung der Arbeit, sein Interesse am Fortgang der Arbeit, unzählige Diskussionen und wertvolle Hinweise, die dieser Arbeit zugute gekommen sind. Insbesondere Danke ich für die flexiblen Arbeitszeiten, die mir die Betreuung meiner Kinder erst ermöglichte.

Herrn Christian „Rollo“ Ratzer für die schönen gemeinsamen Tage am Institut, seinem Humor und vielen anderen Dingen.

Herrn Robert Brause für die vielen internen Dartmeisterschaften und für den 18.10.2006 (180).

Herrn Arno Reichelt für seine Hilfsbereitschaft und die anregenden Gespräche, die immer sehr interessant waren.

Frau Chau Vu für die Nachsicht meines Humors und das schöne Arbeitsklima.

Herrn Dieter „Grillmeister“ Marx für das Teflon-Depot und seine menschlich angenehme Art.

Herrn Klaus Kelbert für die Lösung zahlreicher elektronischer Probleme.

Allen die am RTAI- und comedi-Projekt beteiligt sind.

Margit Dittes (die es im Gegensatz zu meinem Schwager auf diese Seite geschafft hat) für die Anfertigung einer Grafik.

Kurt-Walter-Unterstrich Büttel für die Korrektur dieser Arbeit.

Doro, Benjamin und Maximilian, für ihre Liebe und das Glück, das sie mir schenken.

Insbesondere nochmals meiner Doro für all die Mühen und Lasten, die sie mir abgenommen hat.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen