

Franck-Condon-Analyse der vibronischen Spektren
einfacher Aromaten zur Untersuchung der
Geometrieänderung nach elektronischer Anregung

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von
Petra Imhof
aus Neuss

Düsseldorf
2001

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

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 12. 2001

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis November 2001 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns durchgeführt.

Mein Dank richtet sich an

Karl Kleinermanns für die Möglichkeit, an diesem Thema arbeiten zu können und für das Interesse am Fortschreiten der Arbeit,

Michael Schmitt für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Reanimationsversuche an den EMGs,

Rainer Weinkauff für die freundliche Verleihung des LPX 100,

Stephan Schumm für die ursprüngliche Idee,

Daniel Spangenberg, der mir mit FCFIT das nötige Werkzeug für die Franck-Condon-Analyse an die Hand gegeben hat, welches —da bin ich mir sicher— irgendwo eine versteckte Option für die automatische Zubereitung von Tee hat,

Isabel Hünig, die so nett war, den „Duft“ des ocp nicht mit Bananen zu kontern,

Holger Möltgen für Hilfestellung bei Problemen mit winzigweicher Ware und manchen Plausch mit und ohne Kaffee,

Andreas Jansen für Diskussionen bei den und über „die Schweden“ und MOLCAS,

Christian Plützer für das deuterierte Phenol,

Klaus Kelbert für alle Elektriktricks,

Wolfgang Roth für manche online-Hilfe und viele Diskussionen über Spektroskopie und Quantenchemie und die Zusammenarbeit beim pcp und tools wie „FCfiles“ und die aufmerksame Durchsicht dieser Arbeit und und und ...

meine Eltern für ihre Unterstützung und hier ganz besonders an meine Mutter, die mir mit der Betreuung von Florian die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat,

Florian dafür, daß er mich immer noch knudelt.

für Oma Karin

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1 <i>Ab initio</i> Methoden	11
1.1 Hartree-Fock	11
1.2 Störungstheoretische Verfahren	14
1.3 Konfigurationswechselwirkung	15
1.4 Multikonfigurationsverfahren: CASSCF	16
1.5 CASPT2	19
1.6 CASSI	20
1.7 Durchführung der <i>ab initio</i> Rechnungen	21
2 Die Intensität optischer Übergänge	23
2.1 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung	23
2.2 Das Franck-Condon-Prinzip	24
2.3 Nicht-Condon-Effekte: Herzberg-Teller-Kopplung	26
2.4 Vibronische oder Nicht-Born-Oppenheimer- Kopplung	27
2.5 Fermi-Resonanz	28
2.6 Symmetrierauswahlregeln	29
3 Berechnung von Franck-Condon-Faktoren	31
3.1 Eindimensionale Franck-Condon-Faktoren	31
3.2 Mehrdimensionale Franck-Condon-Faktoren	33
3.3 Existierende Verfahren zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren	36
3.4 Das Programm FCFIT	38

4	Experimenteller Aufbau	45
4.1	Das Experiment	45
4.2	Die Apparatur	46
4.3	Verwendete Chemikalien und Heiztemperaturen	49
5	Phenol	51
5.1	Einleitung	51
5.2	Fluoreszenzspektren von <i>h</i> - und <i>d</i> ₁ -Phenol	53
5.3	Vergleich der Schwingungsfrequenzen von <i>h</i> - und <i>d</i> ₁ -Phenol	60
5.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Phenol	63
6	Benzonitril	69
6.1	Einleitung	69
6.2	<i>Ab initio</i> Rechnungen an Benzonitril	70
6.3	Fluoreszenzspektren von Benzonitril	73
6.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Benzonitril	85
7	<i>p</i>-Cyanophenol	95
7.1	Einleitung	95
7.2	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Rechnungen	96
7.3	Diskussion der Fluoreszenzspektren von <i>p</i> -Cyanophenol	99
7.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von <i>p</i> -Cyanophenol	108
8	<i>o</i>-Cyanophenol	115
8.1	Einleitung	115
8.2	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Rechnungen	116
8.3	Fluoreszenzspektren von <i>o</i> -Cyanophenol	120
8.4	Interpretation des LIF-Spektrums	123
8.5	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von <i>o</i> -Cyanophenol	124
9	Chlorbenzol	129
9.1	Einleitung	129
9.2	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Rechnungen	130
9.3	Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol	133
9.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol	141

10	<i>p</i>-Chlorphenol	147
10.1	Einleitung	147
10.2	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Rechnungen	147
10.3	Fluoreszenzspektren von <i>p</i> -Chlorphenol	151
10.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von <i>p</i> -Chlorphenol	159
11	Resorcin	165
11.1	Einleitung	165
11.2	Fluoreszenzspektren von Resorcin	169
11.3	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Resorcin	175
12	Anilin	183
12.1	Einleitung	183
12.2	<i>Ab initio</i> Rechnungen an Anilin	185
12.3	Fluoreszenzspektren von Anilin	188
12.4	Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Anilin	195
13	Vergleich der untersuchten aromatischen Moleküle	205
	Zusammenfassung	211
A	Beispielkonfigurationsdatei für das Programm FCFIT	213
B	Zuordnung der beobachteten Frequenzen des elektronischen Grundzustands	219
B.1	Phenol	220
B.2	Benzonitril	220
B.3	<i>p</i> -Cyanophenol	220
B.4	<i>o</i> -Cyanophenol	220
B.5	Chlorbenzol	220
B.6	<i>p</i> -Chlorphenol	220
B.7	Resorcin	220
B.8	Anilin	220
	Literaturverzeichnis	229

Einleitung

Zur Bestimmung der Struktur von Molekülen in ihrem elektronischen Grundzustand gibt es zahlreiche etablierte Methoden. Experimentell sind dies vor allem die Kristallstrukturanalyse, die NMR-Spektroskopie oder auch die Mikrowellenspektroskopie. Auf der theoretischen Seite stehen genügend Methoden zur Verfügung, die Geometrie von Molekülen im elektronischen Grundzustand auf sehr hohem Niveau zu berechnen. Die Größe der berechenbaren Moleküle ist vielfach nur durch die Rechenkapazität beschränkt.

Die Strukturbestimmung elektronisch angeregter (Singulett-)Zustände hingegen ist komplizierter. Als experimentelle Methoden zur Strukturbestimmung elektronisch angeregter Zustände existieren die experimentell anspruchsvolle rotationsauflösende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF) [1, 2] und die ebenfalls experimentell aufwendige „rotational coherence“-Spektroskopie [3, 4]. Beide Verfahren liefern die Rotationskonstanten des untersuchten Moleküls oder Aggregats im elektronisch angeregten Zustand. Durch Fitalgorithmen kann eine Struktur gefunden werden, die mit diesen Rotationskonstanten in Einklang ist. Häufig sind hierfür noch Annahmen über die Änderung bestimmter Bindungslängen und -winkel notwendig. Zur genauen Bestimmung dieser Änderung nach elektronischer Anregung ist es notwendig, Messungen isotopsubstituierter Moleküle durchzuführen. Das bedeutet neben dem Zeitaufwand vielfach auch erhebliche Kosten.

Die theoretischen Verfahren, die eine Berechnung angeregter Zustände erlauben, sind komplex und in den meisten Fällen nicht mehr als „Black Box“-Rechnung durchzuführen. Die Näherungen, die häufig noch gemacht werden müssen, um die Berechnung elektronisch angeregter Zustände überhaupt zu ermöglichen, mindern die Güte der erhaltenen Ergebnisse. Auf der anderen Seite bieten Verfahren, die zu einer besseren Beschreibung der Elektronenstruktur geeignet sind, meist nicht die Möglichkeit, Geometrieoptimierungen durchzuführen.

In dieser Arbeit wird ein Verfahren angewendet, daß es erlaubt, durch die Kombination der Analyse vibronischer Spektren mit *ab initio* Berechnungen, Aussagen über die Geometrie des untersuchten Moleküls im elektronisch angeregten Zustand relativ zum elektronischen Grundzustand zu machen. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip ist die Intensität vibronischer Übergänge abhängig von der Verschiebung der Potentialflächen des Anfangs- und

Endzustands des Übergangs zueinander. Umgekehrt läßt sich aus der Intensitätsverteilung in vibronischen Spektren die Geometrieänderung beim Übergang von einem in den anderen elektronischen Zustand ableiten.

In einer Arbeit von Schumm [5] wurde gezeigt, daß sich mit Hilfe der Geometrien und Kraftfelder für beide Zustände Franck-Condon-Faktoren und damit Übergangintensitäten für vielatomige Moleküle berechnen lassen und somit vibronische Spektren simuliert werden können. Dort und auch in dieser Arbeit wird zur Berechnung der Geometrien und Kraftfelder die CASSCF-Methode eingesetzt, welche es ermöglicht, beide betrachteten elektronischen Zustände mit gleicher Qualität zu beschreiben.

In dieser Arbeit wird ein Anpassungs(Fit-)algorithmus genutzt, durch den die *ab initio* berechneten Geometrien dahingehend angepaßt werden, daß die Intensitäten der simulierten Spektren möglichst gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Daraus ergibt sich die Geometrieänderung des untersuchten Moleküls nach elektronischer Anregung.

Die vibronischen Spektren werden durch dispergierte Fluoreszenzspektroskopie im Überschalldüsenstrahl erhalten. Diese etablierte Methode erlaubt nicht nur die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands, sondern liefert auch in einem einzelnen Spektrum bereits viele Daten über die Emissionsintensitäten verschiedener vibronischer Übergänge. Als Moleküle wurden einfache mono- und disubstituierte Benzolderivate gewählt. Diese Aromaten absorbieren in einem Spektralbereich, der mit herkömmlichen frequenzverdoppelten Farbstofflasern leicht zugänglich ist. Darüber hinaus sind für einige dieser Moleküle Rotationskonstanten aus hochauflösenden Experimenten bekannt. Die Größe der untersuchten Moleküle gestattet überdies *ab initio* Berechnungen auf hohem Niveau. Die Auswahl homologer Moleküle vereinfacht den Vergleich und ermöglicht es, Gemeinsamkeiten einfacher aromatischer Moleküle hinsichtlich der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung zu erkennen.

Kapitel 1

Ab initio Methoden

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten *ab initio* Methoden kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche und umfangreichere Darstellung ist in den verschiedensten Lehrbüchern der Quantenchemie z. B. [6, 7, 8] zu finden.

1.1 Hartree-Fock

Zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme dient die zeitunabhängige nichtrelativistische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.1)$$

worin \hat{H} der Hamiltonoperator für ein System aus Atomkernen mit den Koordinaten R und Elektronen mit den Koordinaten r darstellt. Ψ ist Eigenfunktion zu diesem Operator mit dem Energieeigenwert E .

Für ein System mit N Elektronen und K Atomen hat der Hamiltonoperator \hat{H} in atomaren Einheiten folgende Form:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^K \frac{1}{2M_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^K \sum_{B>A}^K \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

Z_A : Ladung des Kerns A
 r_{ij} : Abstand der Elektronen i und j
 R_{AB} : Abstand der Kerne A und B
 Δ : Laplaceoperator

Für Mehrelektronensysteme ist die Schrödinger-Gleichung nur noch näherungsweise lösbar. In der Born-Oppenheimer-Näherung [9] wird davon ausgegangen, daß die Bewegungen von Kernen und Elektronen separierbar sind. Wegen der viel höheren Massen der Atomkerne gegenüber der Masse der Elektronen können erstere als in Ruhe befindlich betrachtet werden. Somit wird die Schrödinger-Gleichung in einen elektronischen und einen kernabhängigen Teil separiert. Für eine gegebene Kernkonfiguration wird die elektronische Wellenfunktion Ψ ermittelt.

In dem Verfahren nach Hartree-Fock [10, 11] wird die Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt aus Einelektronenwellenfunktionen

$$\Psi = \prod_i \psi_i \quad (1.3)$$

in einer Slaterdeterminante angesetzt:

$$\Psi = \sqrt{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) & \cdots & \psi_N(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_N(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\tau_N) & \psi_2(\tau_N) & \cdots & \psi_N(\tau_N) \end{vmatrix}. \quad (1.4)$$

Hierin sind die Einelektronenfunktionen ψ_i Produkte von Spin- und Ortsfunktionen, $\sqrt{N!}$ ist ein Normierungsfaktor.

Der Energieeigenwert berechnet sich zu

$$E = \sum_i^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (1.5)$$

Hierin bedeuten

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \langle \psi_i(i) | H \psi_i(i) \rangle && \text{Einelektronenintegral} \\ J_{ij} &= \left\langle \psi_i(i) \psi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(i) \psi_j(j) \right. \right\rangle && \text{Coulombintegral} \\ K_{ij} &= \left\langle \psi_i(i) \psi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(j) \psi_j(i) \right. \right\rangle && \text{Austauschintegral} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Die durch die Slaterdeterminante dargestellte Wellenfunktion (genauer die in der Determinante enthaltenen Orbitale) wird nun nach dem Variationssprinzip so optimiert, daß sich der zugehörige Energieeigenwert (im Rahmen der gewünschten Genauigkeit) nicht mehr ändert (self consistent field-methode).

1.1.1 Begriff der Korrelation

In der Hartree-Fock Näherung wird jedes Elektron im gemittelten Feld der anderen Elektronen betrachtet. Die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen gleichen Spins wird gemäß dem Pauliprinzip durch den Ansatz als Determinante berücksichtigt.

Elektronen unterschiedlichen Spins hingegen könnten sich im Hartree-Fock-Verfahren beliebig nahe kommen. Sind die Elektronen aber nicht mehr unabhängig voneinander, so bezeichnet man sie als korreliert.

Die Elektronenkorrelationsenergie ist nach Löwdin [12] definiert als die Differenz zwischen dem exakten Eigenwert der Energie E und der Hartree-Fock Energie E_{HF}

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (1.7)$$

Wegen des $\frac{1}{r_{ij}}$ Operators hat die Wellenfunktion an der Stelle $r_{ij} = 0$ aber eine Unstetigkeitsstelle, *Cusp* genannt. Jedes Elektron ist von einem sogenannten Coulomb-Loch umgeben, eine Region, die von anderen Elektronen vermieden wird. Die Wechselwirkung der Elektronen in der Gegend von $r_{ij} = 0$ nennt man dynamische Korrelation oder Korrelation kurzer Reichweite.

Hiervon wird in der Literatur die statische Korrelation oder Korrelation mit langer Reichweite unterschieden. Diese läßt sich am Beispiel der Dissoziation des H_2 - Moleküls veranschaulichen:

Gegeben sei das H_2 -Molekül in einer Minimalbasis, d. h. jedes H-Atom wird durch ein 1s-Orbital beschrieben. Die Grundzustandskonfiguration ist

$$\Psi_G = N [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \quad (1.8)$$

a, b : Atome

1, 2: Elektronen

In dieser Konfiguration tauchen zu gleichem Anteil Terme auf, in denen die beiden Elektronen sich an verschiedenen oder an gleichen Atomen befinden. Letztere entsprechen „ionischen Strukturen“, also einem H^+ - und einem H^- - Ion. Mit zunehmendem Abstand der beiden H-Atome wird diese Beschreibung schlechter; eine Dissoziation in H-Ionen ist gleichwertig mit einer Dissoziation in H-Atome. Da in der Hartree-Fock Näherung die Elektronen im gemittelten Feld aller anderen Elektronen beschrieben werden, ist ein Aufenthalt am gleichen Atom genauso wahrscheinlich wie der an einem anderen Atom. Die (langreichweitige) Korrelation der Elektronen wird vernachlässigt.

Dieses Problem läßt sich lösen, indem die Wellenfunktion aufgeteilt wird in einen ionischen und einen kovalenten Anteil, die jeweils mit Wichtungskoeffizienten versehen werden

$$\Psi = c_{ion}\Psi_{ion} + c_{kov}\Psi_{kov}. \quad (1.9)$$

In der Gleichgewichtslage sind die Koeffizienten c_{ion} und c_{kov} dann etwa gleich, für das dissoziierte Molekül wird c_{ion} gleich Null.

1.2 Störungstheoretische Verfahren

Eine Möglichkeit, dynamische Korrelation mitzuberechnen ist eine störungstheoretische Entwicklung. Als Hamiltonoperator nullter Ordnung \hat{H}_0 wird nach Møller und Plesset [13] der Hartree-Fock Hamiltonoperator angesetzt:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{P})\Psi = E\Psi. \quad (1.10)$$

Die Wellenfunktion nullter Ordnung Ψ_0 ist eine Hartree-Fock Wellenfunktion.

Der exakte Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{P} \quad (1.11)$$

wobei λ ein Parameter für die Reihenentwicklung ist.

Der Störoperator \hat{P} enthält einen zusätzlichen Austauschterm, der den Anteil der Austauschwechselwirkung der Elektronen berücksichtigt, die in der Hartree-Fock Näherung nicht erfaßt wird

$$\hat{P} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \hat{H}_{ij}^{HF}. \quad (1.12)$$

\hat{H}_{ij}^{HF} ist der Zweielektronenanteil des Hartree-Fock Hamiltonoperators.

Ist die Störung nur klein und die Näherung nullter Ordnung bereits eine gute Näherung, so lassen sich Wellenfunktion und Energieeigenwerte in eine Taylorreihe nach λ entwickeln:

$$\Psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \dots \quad (1.13)$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (1.14)$$

Einsetzen in Gleichung 1.11 und sortieren nach gleichen Potenzen von λ liefert folgende

Ausdrücke für die Energien der verschiedenen Ordnungen:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle \\ E_1 &= \langle \psi_0 | \hat{P} | \psi_0 \rangle \\ E_2 &= \langle \psi_0 | \hat{P} | \psi_1 \rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

(Hierfür wurden die Orthonormierungen $\langle \psi_0 | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$ und $\langle \Psi | \psi_0 \rangle = 1$ angenommen.)

Die Wellenfunktion erster Ordnung läßt sich als Linearkombination aller Konfigurationen ϕ_μ (Slaterdeterminanten) außer der Hartree-Fock-Determinanten entwickeln

$$\psi_1 = \sum_{\mu} C_{\mu} \phi_{\mu}. \quad (1.16)$$

Alle diese Konfigurationen sind Eigenfunktionen zum Operator \hat{H}_0 mit den Energieeigenwerten E_{μ} . Einsetzen von Gleichung 1.16 in Gleichung 1.15 liefert für die Entwicklungskoeffizienten

$$C_{\mu} = \frac{\langle \psi_0 | \hat{P} | \phi_{\mu} \rangle}{E_{\mu} - E_0} \quad (1.17)$$

Nach Brillouins Theorem sind nur solche Koeffizienten mit doppelt angeregten Konfigurationen $\phi_{\mu} = \phi_{ij}^{ab}$ von null verschieden.

Die Energie zweiter Ordnung ist dann

$$E_2 = \sum_{\mu} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_i + E_j - E_a - E_b}. \quad (1.18)$$

1.3 Konfigurationswechselwirkung

Die Slaterdeterminante, welche die Hartree-Fock Wellenfunktion beschreibt, ist nur eine von vielen Möglichkeiten —Konfigurationen—, die Elektronen des Systems in Orbitalen (Spin- und Raumorbitale) anzuordnen. In der Hartree-Fock-Determinante sind die Elektronen so verteilt, daß zunächst die energetisch niedrigsten Orbitale doppelt besetzt werden. Alle anderen denkbaren Determinanten lassen sich als angeregte Determinanten/Konfigurationen verstehen. In einer einfach angeregten Determinante ist ein Elektron aus einem doppelt besetzten Orbital a in ein virtuelles Orbital r angehoben: Ψ_a^r . In doppelt angeregten Determinanten Ψ_{ab}^{rs} sind entsprechend zwei Elektronen angeregt usw.

Die Wellenfunktion läßt sich als Linearkombination aus allen denkbaren Determinanten ansetzen, die als Anregungen zur Hartree-Fock Referenzdeterminante Ψ_0 bezeichnet werden:

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (1.19)$$

Der Index *CI* steht für *Configuration Interaction*, *Konfigurationswechselwirkung*.

Durch die zusätzlichen Konfigurationen wird statische Korrelation berücksichtigt und eine Verbesserung der Beschreibung der Wellenfunktion erzielt. Außerdem enthält der CI-Ansatz eine r_{ij}^2 -Abhängigkeit der Wellenfunktion, womit dynamische Korrelation erfaßt wird. Da aber kein linearer r_{ij} Term auftaucht, kann die *Cusp* nicht richtig beschrieben werden.

Eine CI-Entwicklung, die alle möglichen Konfigurationen für einen gegebenen Basissatz berücksichtigt, nennt man Full-CI. Derartige Rechnungen werden sehr schnell sehr groß und sind i. a. nur für kleine Systeme mit wenig Basisfunktionen durchführbar. Da so aber die beste Energie(Beschreibung) für einen gegebenen Basissatz erzielt wird, dienen Ergebnisse von Full-CI-Rechnungen als Bewertungs- und Vergleichskriterium für andere *ab initio* Verfahren.

Häufig erfolgt eine Beschränkung auf bestimmte Anregungen, z. B. nur Einfachanregungen (CIS: CI singles).

Nach Brillouins Theorem

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0 \quad (1.20)$$

sind einfach angeregte Determinanten orthogonal zur Hartree-Fock-Wellenfunktion; man erzielt durch ihre zusätzliche Berücksichtigung keine Verbesserung hinsichtlich der Korrelation. Der niedrigste Eigenwert entspricht dem Hartree-Fock-Fall. Die höheren Eigenwerte entsprechen aber den verschiedenen angeregten Zuständen.

1.4 Multikonfigurationsverfahren: CASSCF

Die Dissoziation des H₂-Moleküls ist ein Beispiel für das Versagen der Eindeterminanten-Hartree-Fock-Näherung. Der Ansatz der Wellenfunktion in Gleichung 1.9, der zur besseren Beschreibung führt, ist ein Multikonfigurationsansatz mit den Konfigurationen Ψ_{kov} und Ψ_{ion} . Im dissoziierten H₂-Molekül —bei unendlicher Entfernung der Atome— sind die beiden Konfigurationen entartet. Für die richtige Beschreibung der Dissoziation von mehreren Bindungen werden die Wellenfunktionen komplexer und enthalten mehr Konfigurationen. Nicht nur, wenn Bindungen gebrochen werden, sondern überall dort, wo eine starke Mischung zwischen verschiedenen nahezu entarteten Konfigurationen auftritt, ist eine Eindeterminanten-(single reference) Beschreibung nicht mehr sinnvoll. Dies können Übergangszustände sein oder Verbindungen, die Übergangsmetallatome enthalten. Auch für die

in dieser Arbeit wichtige Berechnung von angeregten elektronischen Zuständen ist ein Multikonfigurationsverfahren notwendig.

Eine Full-CI-Rechnung, in der alle möglichen Konfigurationen berücksichtigt werden, ist im allgemeinen nur für sehr kleine Probleme durchführbar. Die Beschränkung auf nur einfach angeregte Determinanten stellt dagegen eine recht grobe Näherung dar. Ein gangbarer Mittelweg ist eine MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field)-Rechnung, in der nur diejenigen Konfigurationen/Determinanten berücksichtigt werden, die für eine qualitativ richtige Beschreibung nötig sind. Um diese Konfigurationen auszuwählen, müßte aber eigentlich die (exakte) Wellenfunktion bereits bekannt sein. Dieses Problem wird (zumindest teilweise) durch die CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)-Methode [14, 15, 16, 17] gelöst. Hierbei wird die Auswahl relevanter Konfigurationen durch die Auswahl sogenannter aktiver Orbitale ersetzt. Die Molekülorbitale werden in drei Gruppen unterteilt:

1. inaktive Orbitale — diese sind in allen Konfigurationen doppelt besetzt.
2. aktive Orbitale — sie können Besetzungszahlen η von $0 \leq \eta \leq 2$ annehmen.
3. virtuelle (externe, sekundäre) Orbitale — diese sind in allen Konfigurationen unbesetzt.

Innerhalb des Raumes der aktiven Orbitale wird dann eine Full-CI-Rechnung durchgeführt. Die Größe der CI-Entwicklung, d. h. die Anzahl Konfigurationen N_{CAS} wächst mit der Anzahl Elektronen und aktiver Orbitale. Sie läßt sich mit der sogenannten Weyl-Formel bestimmen

$$N_{CAS} = \frac{2S + 1}{m + 1} \binom{m + 1}{\frac{n}{2} - S} \binom{m + 1}{\frac{n}{2} + S + 1} \quad (1.21)$$

S : Gesamtspin

n : Anzahl Elektronen

m : Anzahl aktiver Orbitale.

Probleme in der Größenordnung von 10–13 aktiven Orbitalen (bis auf Ausnahmen mit sehr wenigen Elektronen) stellen zur Zeit die Grenze der praktisch durchführbaren CASSCF-Rechnungen dar. Ist das zu berechnende Molekül symmetrisch, so verringert sich durch die Ausnutzung der Orbitalsymmetrie die Anzahl der zu berechnenden Konfigurationen, da Anregungen zwischen Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie verschwinden.

Eine Erweiterung des CASSCF-Modells ist der RAS (Restricted Active Space)-Ansatz [18, 19]: Die drei Subräume des CASSCF-Ansatzes werden um zwei weitere Räume RAS1 und RAS3 erweitert (RAS2 entspricht dem aktiven Raum einer CASSCF Rechnung). Der RAS1-Raum umfaßt alle Orbitale, aus denen heraus eine bestimmte Anzahl Elektronen angeregt werden kann, RAS3 ist der Raum, in den eine Anzahl Elektronen hinein angeregt werden kann.

Im Unterschied zu einem gewöhnlichen CI-Ansatz werden in einer CASSCF-(und RAS-SCF) Rechnung bei der Variationsrechnung nicht nur die Koeffizienten der CI-Entwicklung optimiert, sondern auch die Koeffizienten der Molekülorbitale. Die hierfür verwendeten Verfahren sind vielfältig [20, 15, 21]. Sie lassen sich unterteilen in Methoden erster Ordnung, welche die Energie und deren erste Ableitung bestimmen und solche, die die ersten und zweiten Ableitungen der Energie berechnen.

Der Energieeigenwert der CASSCF-Wellenfunktion bestimmt sich zu

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} \mathbf{D}_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \mathbf{P}_{ijkl}. \quad (1.22)$$

Hierin sind h_{ij} Einelektronenintegrale und g_{ijkl} Zweielektronenintegrale, welche die Molekülorbitale (bzw. die Koeffizienten in der LCAO-Entwicklung) beschreiben. Die Wellenfunktion Ψ wird als Linearkombination von Slaterdeterminanten ψ_m angesetzt

$$\Psi = \sum_m c_m \cdot \psi_m$$

Die Matrix

$$\mathbf{D}_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m c_n D_{ij}^{mn} \quad (1.23)$$

mit den Einelektronenkopplungstermen

$$D_{ij}^{mn} = \langle \psi_m | \hat{E}_{ij} | \psi_n \rangle \quad (1.24)$$

wird reduzierte Dichtematrix erster Ordnung genannt.

Die Matrix

$$\mathbf{P}_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m c_n P_{ijkl} \quad (1.25)$$

mit den Zweielektronenkopplungstermen

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \langle \psi_m | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \psi_n \rangle \quad (1.26)$$

heißt entsprechend reduzierte Dichtematrix zweiter Ordnung. Die Dichtematrizen enthalten die Informationen über die CI-Koeffizienten.

Der Operator \hat{E}_{ij} ist ein Anregungsoperator im Formalismus der zweiten Quantisierung

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma}. \quad (1.27)$$

Er beschreibt die Anregung eines Elektrons aus dem Spinorbital i (Vernichterooperator \hat{a}_i^\dagger) in das Spinorbital j (Erzeugerooperator \hat{a}_j), also im Prinzip die Anregung zu Ψ_i^j .

Da sich mit Hilfe der CASSCF-Methode sowohl der elektronische Grundzustand als auch angeregte elektronische Zustände berechnen lassen, wird ein direkter Vergleich von Moleküleigenschaften wie Struktur, Ladungsverteilung oder Schwingungsfrequenzen in verschiedenen elektronischen Zuständen ermöglicht.¹

1.5 CASPT2

Mit Hilfe von MCSCF-Verfahren läßt sich langreichweitige Korrelation gut erfassen, d. h. Effekte, die durch (nahezu) energetische Entartung verschiedener Konfigurationen entstehen. Dynamische oder kurzreichweitige Korrelation ist hiermit aber nur ungenügend berücksichtigt. Die CI-Entwicklung beschränkt sich auf den aktiven Raum, der auf die Erfassung statischer Korrelationseffekte zugeschnitten ist. Eine Möglichkeit zur Behandlung der Elektronenkorrelation ist eine Multireferenz-CI-Entwicklung. Hierbei wird die Wellenfunktion in alle (einfach und doppelt) angeregten Konfigurationen bezüglich einer Referenzkonfiguration entwickelt

$$\Psi = \sum_I \left(C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb} \right). \quad (1.28)$$

Solch ein Ansatz ist aber nur für kleine Systeme praktikabel. Eine Alternative bietet hier eine störungstheoretische Entwicklung. Ausgehend von einer CASSCF-Referenzfunktion wird der verbleibende Anteil an Korrelation durch Störungstheorie zweiter Ordnung abgeschätzt. Andersson und Roos haben diesen Ansatz unter dem Namen CASPT2 veröffentlicht [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Die Referenzfunktion (nullte Ordnung) ist eine CASSCF-Wellenfunktion. Der Hamiltonoperator nullter Ordnung wird ähnlich gewählt wie in Gleichung 1.11

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_k \hat{F} \hat{P}_k + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_x \hat{F} \hat{P}_x. \quad (1.29)$$

Hierbei wurde der CI-Raum in vier Unterräume aufgeteilt. Der Unterraum 0 enthält die Referenzfunktion, k den Rest des CAS-CI-Raumes, SD enthält alle einfach- und doppelt angeregten Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs) bezüglich der CAS-Referenz und in x ist der verbleibende Rest des CI-Raums enthalten, also alle dreifach und höher angeregten CSFs.

¹ Prinzipiell ist dies auch zwischen den Ergebnissen aus HF und CIS-Rechnungen möglich, da beide Methoden eine vergleichbare „Qualität“ haben.

Der Fockoperator \hat{F} ist ein Einteilchenoperator

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (1.30)$$

mit

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} (pq||rs). \quad (1.31)$$

Für die Definition des Anregungsoperators \hat{E}_{pq} siehe Gleichung 1.27. Nach der Definition in 1.29 müssen nur solche Konfigurationen in der Wellenfunktion erster Ordnung Ψ_1 berücksichtigt werden, welche direkt mit der CASSCF-Wellenfunktion wechselwirken. Dies sind die Konfigurationen des SD -Unterraums und es ist

$$\Psi_1 = \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \Psi_0. \quad (1.32)$$

Die Energie zweiter Ordnung ergibt sich nach Gleichung 1.15

$$E_2 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle.$$

Celani und Werner haben einen MRPT-(Multi reference perturbation theory) Ansatz vorgestellt, bei dem ebenfalls eine Störungstheorie auf eine MCSCF-Referenzfunktion angewendet wird [29]. Die Referenzfunktion wird hier allerdings in den Konfigurationssubräumen kontrahiert, so daß Anregungen nicht bezüglich der einzelnen CSFs der Referenzfunktion betrachtet werden, sondern bezüglich der gesamten MCSCF-Wellenfunktion, welche wiederum aus der Linearkombination der CSFs gebildet wird.

1.6 CASSI

Bei den oben beschriebenen Verfahren handelt es sich um Methoden, mit deren Hilfe die Wellenfunktion für einen bestimmten Zustand berechnet und optimiert wird². Die elektronischen Wellenfunktionen zweier verschiedener elektronischer Zustände, die aus zwei getrennten CASSCF-Rechnungen erhalten wurden, sind aber nicht orthonormal. Dies ist aber Voraussetzung, um die Wechselwirkung zwischen diesen (beiden) Zuständen richtig beschreiben zu können. Eine Methode, die es erlaubt, aus unabhängig voneinander optimierten Wellenfunktionen verschiedener Zustände eines Systems zueinander orthogonale Wellenfunktionen

² Es gibt auch die Möglichkeit innerhalb einer CASSCF-Rechnung zustandsgemittelte Wellenfunktionen zu berechnen, die verschieden starke Anteile einzelner elektronischer Zustände hat.

zu erzeugen, ist von Malmqvist *et al.* [30, 31] entwickelt worden: CASSI (Complete active space state interaction).

Beide Sätze von Molekülorbitalen werden so transformiert, daß sie biorthonormal sind (d. h. zueinander orthogonal). Die CI-Koeffizienten werden ebenfalls so transformiert, daß die Wellenfunktionen erhalten bleiben. Voraussetzung für diese Transformationen ist, daß die gleiche Basis von Atomorbitalen zugrunde liegt und in den betreffenden CASSCF-Rechnungen die gleiche Anzahl aktiver und inaktiver Orbitale gewählt wurde.

In der neuen Basis lassen sich dann Übergangseigenschaften zwischen den beiden Zuständen berechnen. Dies sind alle Eigenschaften, die sich durch $\langle \Psi_n | \hat{O} | \Psi_m \rangle$ berechnen lassen, worin \hat{O} ein Einelektronenoperator ist. Ein Beispiel ist das Übergangsdipolmoment zwischen zwei elektronischen Zuständen.

1.7 Durchführung der *ab initio* Rechnungen

Die *ab initio* Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Düsseldorf und im Regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln jeweils mit einem Silicon Graphics Origin2000-Rechner durchgeführt. Für CASPT2- und einige CASSCF-Rechnungen wurde das Programmpaket MOLCAS [32] verwendet. Alle anderen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN [33] durchgeführt. Das verwendete Dichtefunktional B3LYP ist in diesem Programmpaket enthalten. Zur Dichtefunktionaltheorie und verschiedenen Funktionalen, s. Referenzen [34, 35] oder die Referenzen im Benutzhandbuch zu GAUSSIAN [33].

Mit Ausnahme der CASPT2- und CASOVB-MP2-Rechnungen wurden alle Strukturen voll optimiert mit $1 \cdot 10^{-8} E_H$ als SCF- Konvergenzkriterium und $1.5 \cdot 10^{-5} E_H/a_0$ und $1.5 \cdot 10^{-5} E_H$ pro Grad für die Geometrieoptimierungen. Für die Methoden CASPT2 und CASOVB-MP2 (eigentlich CASSCF/OVBMP2 [36]) sind weder die Möglichkeit zur Normalkoordinatenanalyse noch zur Geometrieoptimierung verfügbar. Angaben von Anregungsenergien, die mit diesen Methoden berechnet wurden, stammen aus Einzelpunktrechnungen in den CASSCF-optimierten Strukturen und sind ohne Korrektur der Nullpunktschwingungsenergie.

Für die Bezeichnung von Schwingungen wird die Nomenklatur von Varsanyi [37] verwendet.

Kapitel 2

Die Intensität optischer Übergänge

2.1 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung

Betrachtet wird ein quantenmechanisches System mit den Zuständen Ψ_m, Ψ_l und den zugehörigen Energieeigenwerten E_m, E_l . Die zeitabhängige Schrödingergleichung dieses Systems lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_n + V\Psi_n = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

h : Plancksches Wirkungsquantum

m : Elektronenmasse

V : potentielle Energie

$n = m, l$

t : Zeit

mit den Lösungen

$$\Psi_m = \psi_m e^{-iE_m t/\hbar}$$

und

$$\Psi_l = \psi_l e^{-iE_l t/\hbar} \quad (2.2)$$

Die Linearkombination

$$\Psi = c_m(t)\Psi_m + c_l(t)\Psi_l \quad (2.3)$$

mit c_n als Wichtungskoeffizienten ist ebenfalls eine Lösung von Gleichung 2.1.

Der Übergang von einem Zustand in den anderen läßt sich beschreiben als der Übergang von einer Linearkombination mit $c_l = 1$ und $c_m = 0$, also Ψ_l zu einer Linearkombination mit $c_l = 0$ und $c_m = 1$ (also Ψ_m).

In der Schrödingergleichung läßt sich die Einwirkung eines äußeren elektromagnetischen Feldes durch eine (kleine) Störung ausdrücken, indem zu dem ungestörten Hamiltonoperator \hat{H} ein Störoperator \hat{H}' addiert wird. Nach Einsetzen der Linearkombination und Verschwinden der konstant gehaltenen c_n gegen den ungestörten Operator \hat{H} ergibt sich

$$\hat{H}' [c_m(t)\Psi_m + c_l(t)\Psi_l] = i\hbar \left[\frac{\partial c_m}{\partial t} \Psi_m + \frac{\partial c_l}{\partial t} \Psi_l \right]. \quad (2.4)$$

Nach Multiplikation mit der komplex konjugierten Funktion Ψ_m^* , Integration über den gesamten Raum (τ), Ausnutzung der Orthonormalität von Ψ_m und Ψ_l erhält man nach Umsortieren der Terme:

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{-i}{\hbar} \left[c_m \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_m d\tau + c_l (e^{-i(E_l - E_m)t/\hbar}) \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_l d\tau \right] \quad (2.5)$$

oder vereinfacht

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{-i}{\hbar} \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_l d\tau. \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 beschreibt die Übergangsrate in den Zustand Ψ_m . Setzt man für den Störoperator $\hat{H}' = \vec{E} \cdot \vec{\mu}$ ein, wobei $\vec{\mu}$ ein elektrischer Dipol und \vec{E} das elektrische Wechselfeld $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t = \frac{1}{2} \vec{E}_0 (e^{2\pi\nu it} + e^{-2\pi\nu it})$ ist, so ergibt sich aus Gleichung 2.5 nach Separation in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} (e^{i(E_l - E_m + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_l - E_m - h\nu)t/\hbar}) M_{lm}$$

mit

$$M_{lm} = \int \Psi_m^* \vec{\mu} \Psi_l d\tau. \quad (2.7)$$

Das Integral M_{lm} wird Übergangsdipolmoment genannt.

2.2 Das Franck-Condon-Prinzip

Gemäß Gleichung 2.7 ist die Intensität eines optischen Übergangs proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments

$$M_{lm} = \int \Psi_m^* \vec{\mu} \Psi_l d\tau.$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung [9] lassen sich die Wellenfunktionen in einen kern- und in einen elektronenabhängigen Teil separieren:

$$\Psi(R, r) = \chi(R) \cdot \Phi_R(r) \quad (2.8)$$

R sind die Kernkoordinaten, r die elektronischen Koordinaten. Damit zerfällt das Übergangsmoment in zwei Terme $M_{rR} = M_r + M_R$. In Dirac-Schreibweise

$$M = \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \langle \Phi''(r, R) | \vec{\mu} | \Phi'(r, R) \rangle + \langle \Phi''(r, R) | \Phi'(r, R) \rangle \langle \chi''(R) | \vec{\mu} | \chi(R) \rangle. \quad (2.9)$$

' : Anfangszustand

'' : Endzustand

Wegen der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen verschwindet der zweite Term für Übergänge zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen und es verbleibt

$$M = \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \langle \Phi''(r, R) | \vec{\mu} | \Phi'(r, R) \rangle. \quad (2.10)$$

Der zweite Faktor des verbleibenden Ausdrucks heißt elektronisches Übergangsdipolmoment. In der Condon-Näherung wird

$$\langle \Phi''(r, R) | \vec{\mu} | \Phi'(r, R) \rangle = \langle \Phi''(r, R_0) | \vec{\mu} | \Phi'(r, R_0) \rangle \quad (2.11)$$

gesetzt. Das heißt, die Kernkoordinaten entsprechen der Gleichgewichtsgeometrie des Anfangszustands und das elektronische Übergangsdipolmoment wird zum konstanten Vorfaktor.

Der Ausdruck

$$\langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \quad (2.12)$$

wird als Franck-Condon-Integral [38, 39, 40] bezeichnet. Dessen Betragsquadrat heißt Franck-Condon-Faktor und beschreibt die Intensität eines bestimmten Übergangs von einem Schwingungszustand v' im elektronischen Anfangszustand in einen Schwingungszustand v'' im elektronischen Endzustand. Die Intensität I dieses Übergangs ist also direkt proportional dem Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen der beiden Zustände:

$$I \sim \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle^2. \quad (2.13)$$

2.3 Nicht-Condon-Effekte: Herzberg-Teller-Kopplung

In der Condon-Näherung wird davon ausgegangen, daß die Kernkoordinaten während des elektronischen Übergangs unverändert bleiben und der Gleichgewichtslage entsprechen. Dies bedeutet: Das elektronische Übergangsmoment ist konstant. Es kann aber vorkommen, daß Übergänge, die nicht symmetrieerlaubt sind oder nach dem Franck-Condon-Prinzip keine Intensität haben sollten, doch beobachtet werden können. Eine Erklärung hierzu geht auf Herzberg und Teller zurück [41]:

Das elektronische Übergangsmoment aus Gleichung 2.11 läßt sich in einer Taylorreihe um die Gleichgewichtskernkonfiguration M_0 entwickeln

$$M_r = (M_r)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial^2 M_r}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (2.14)$$

(Anstelle der kartesischen Koordinaten R können auch Normalkoordinaten Q verwendet werden.) Der zweite Term berücksichtigt die Änderung des elektronischen Übergangsmoments durch Anregung einer Schwingung i mit der Koordinate Q_i . Wenn dieser Term nicht mehr vernachlässigbar ist, versagt die Born-Oppenheimer-Näherung — Kern- und Elektronenbewegung sind nicht mehr unabhängig voneinander.

Vernachlässigt man alle weiteren Terme (2. Ordnung und höher), so ergibt sich das gesamte Übergangsmoment zu

$$M = \langle \chi''(Q) | (M_r)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i | \chi'(Q) \rangle \quad (2.15)$$

bzw.

$$M = (M_r)_0 \langle \chi''(Q) | \chi'(Q) \rangle + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 \langle \chi''(Q) \cdot Q_i \cdot \chi'(Q) \rangle. \quad (2.16)$$

Bei symmetrieverbotenen vibronischen Übergängen (s. Abschnitt 2.6), für die der erste Term verschwindet, kann der zweite Term in Gleichung 2.16 von Null verschieden sein und bestimmt die Intensität des vibronischen Übergangs, die dem Quadrat des Übergangsmoments proportional ist.

2.4 Vibronische oder Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung

Obwohl es sich bei dem oben beschriebenen Effekt streng genommen bereits um eine vibronische Kopplung handelt, spricht man hiervon meist erst dann, wenn eine Kopplung des angeregten Zustands mit (mindestens) einem weiteren höheren elektronischen Zustand auftritt. Auch hier bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Ist die Mischung nicht zu groß, läßt sie sich störungstheoretisch beschreiben. Die elektronische Wellenfunktion hängt von den Kernkoordinaten ab und wird in eine Reihe entwickelt

$$\Phi(Q) = \Phi_1(Q_0) + \sum_{i \neq 1} a_i(Q) \Phi_i(Q_0). \quad (2.17)$$

Die Stärke der Mischung bestimmt sich nach

$$a_i(Q) = \frac{\langle \Phi_1(Q_0) | \hat{H}'(Q) | \Phi_i(Q_0) \rangle}{E_1(Q_0) - E_i(Q_0)} \quad (2.18)$$

mit dem (auf erste Ordnung) beschränkten Störoperator

$$\hat{H}' = \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_i} \right) Q_i. \quad (2.19)$$

Je näher die koppelnden Zustände beieinander liegen, desto größer ist also die Mischung. Der Zähler in Gleichung 2.18 ist nur dann von Null verschieden, wenn die Symmetrie des direkten Produkts der Charaktere des Zustands Φ_1 und der Schwingung Q_i die gleiche Symmetrie aufweist wie die des Zustands Φ_i .

Das elektronische Übergangsmoment setzt sich aus zwei Teilen zusammen: einem Teil, der dem elektronischen Übergangsmoment mit den elektronischen Wellenfunktionen des Grund- und ersten angeregten Zustands in den Gleichgewichtskernlagen entspricht und einem weiteren, welcher die Kombination mit den elektronischen Wellenfunktionen der weiteren elektronischen Zustände enthält

$$M_r = \langle \Phi_1'' | \vec{\mu} | \Phi' \rangle + \sum_{i \neq 1} a_i \langle \Phi_i'' | \vec{\mu} | \Phi' \rangle. \quad (2.20)$$

2.5 Fermi-Resonanz

In der Normalkoordinatenanalyse wird das Potential

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k_i q_i^2. \quad (2.21)$$

k : Kraftkonstante

in eine Reihe um die Gleichgewichtslage $q = 0$ entwickelt:

$$V(q) = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot q_i q_j + \dots \quad (2.22)$$

Der erste Term kann auf einen beliebigen Wert gesetzt werden, da er nicht von den Auslenkungs koordinaten q_i abhängt. Der Einfachheit halber wird er für den elektronischen Grundzustand auf null gesetzt. Der zweite Term verschwindet, da es sich um die Gleichgewichtslage handelt. In harmonischer Näherung werden die Terme dritter und höherer Ordnung vernachlässigt.

In der harmonischen Näherung sind alle Normalschwingungen voneinander unabhängig. Mit der Vernachlässigung höherer Terme in der Entwicklung 2.22 werden auch anharmonische Kopplungen vernachlässigt. Eine solche Kopplung ist z. B. die Fermi-Resonanz. Sie kann auftreten, wenn die Eigenwerte zweier Schwingungszustände (Schwingungsfrequenzen) dicht beieinander liegen.¹

Der Schwingungs-Hamiltonoperator läßt sich schreiben als Summe des harmonischen Hamiltonoperators \hat{H}_0 und eines Störungsterms \hat{W} , der die anharmonischen Korrekturen enthält

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \quad (2.23)$$

Für zwei entartete Zustände χ_m und χ_n ergibt sich eine Energieaufspaltung

$$\Delta = \langle \chi_m | \hat{H} | \chi_n \rangle, \quad (2.24)$$

die zu den Energieeigenwerten $E_n = E_0 + \Delta$ und $E_m = E_0 - \Delta$ führt. Die tatsächlichen Frequenzen stimmen nicht mit den harmonisch berechneten Frequenzen überein. Je näher die Energieeigenwerte beieinander liegen, desto größer wird die Aufspaltung, bei Entartung wird sie maximal. Für Zustände unterschiedlicher Symmetrie tritt allerdings keine Kopplung auf, da dann das Integral $\langle \chi_m | \hat{H} | \chi_n \rangle$ verschwindet.

¹Das gilt nicht für Schwingungszustände, in denen zwei Moden mit je einem Quant angeregt sind, da deren Wellenfunktionen orthogonal zueinander sind.

Außer den Energieeigenwerten ändern sich auch die Intensitäten der vibronischen Übergänge und nähern sich einander an. Die tatsächliche Wellenfunktion ist eine Linearkombination der ursprünglichen harmonischen Wellenfunktionen

$$\Psi = a_m \chi_m + a_n \chi_n. \quad (2.25)$$

Der weniger intensive Übergang bekommt („leiht sich“) Intensität aus dem Anteil der gemischten Wellenfunktion, der die höhere Intensität hat. Bei maximaler Mischung sind die Intensitäten beider vibronischer Übergänge gleich groß.

2.6 Symmetrierauswahlregeln

Damit ein vibronischer Übergang erlaubt ist, muß das Übergangsmoment von null verschieden sein. Für symmetrieerlaubte Übergänge gilt die Auswahlregel

$$\Gamma(\Psi_m) \otimes \Gamma(\vec{\mu}) \otimes \Gamma(\Psi_l) \supset A, \quad (2.26)$$

d. h. das direkte Produkt der Charaktere der einzelnen Komponenten des Übergangsmoments muß die totalsymmetrische Darstellung A enthalten. Der Dipolmomentvektor $\vec{\mu}$ kann in Komponenten entlang kartesischer Achsen x , y , z zerlegt werden. Zerlegt man die Wellenfunktion in eine elektronische und eine Schwingungswellenfunktion, so faktorisiert Gleichung 2.26 zu

$$\Gamma(\Phi_m) \otimes \Gamma(\chi_m) \otimes \Gamma(\mu_{x,y,z}) \otimes \Gamma(\Phi_l) \otimes \Gamma(\chi_l) \supset A. \quad (2.27)$$

Kapitel 3

Berechnung von Franck-Condon-Faktoren

3.1 Eindimensionale Franck-Condon-Faktoren

Ein Franck-Condon-Faktor ist das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen von Endzustand χ'' und Anfangszustand χ' .

$$\text{Franck-Condon-Faktor} = \langle \chi''(Q) | \chi'(Q) \rangle^2. \quad (3.1)$$

Die Schwingungswellenfunktionen lassen sich als harmonische Oszillatorfunktionen beschreiben

$$\chi_v(Q) = N_v H_v(Q) e^{-\frac{1}{2}Q^2} \quad (3.2)$$

mit den Hermitepolynomen H_v und dem Normierungsfaktor

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!} \sqrt{\pi}} \quad (3.3)$$

Einsetzen in das Integral in 3.1 liefert

$$\langle v'' | v' \rangle = N_{v''} N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v''}(Q'') e^{-\frac{1}{2}(Q'')^2} H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ'' dQ'. \quad (3.4)$$

Für den Spezialfall $\langle 0'' | v' \rangle$ (Emission aus dem Schwingungsgrundzustand) ist das

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(Q'-k)^2} H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ' \quad (3.5)$$

mit $H_0(Q) = 1$ und $Q'' = Q' - k$ (Verschiebung der Gleichgewichtslage um k).

Die Hermitepolynome lassen sich nach

$$e^{2\alpha Q - \alpha^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q) \alpha^n \quad (3.6)$$

erzeugen.

Mit der Substitution $\alpha = \frac{1}{2}k$ wird

$$e^{kQ - \frac{1}{4}k^2} = e^{-\frac{1}{4}k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q) \left(\frac{k}{2}\right)^n \quad (3.7)$$

Einsetzen in Gleichung 3.5 liefert

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} e^{-\frac{1}{4}k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q') \left(\frac{k}{2}\right)^n H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ' \quad (3.8)$$

Wegen der Orthogonalität der harmonischen Oszillatorfunktionen verschwinden alle Terme der Summe mit $n \neq v'$:

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(Q')^2} [H_{v'}(Q')]^2 dQ' \quad (3.9)$$

Es ist

$$N_{v'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(Q')^2} [H_{v'}(Q')]^2 dQ' = 1 \quad (3.10)$$

Das Franck-Condon-Integral $\langle 0'' | v' \rangle$ wird damit

$$\langle 0'' | v' \rangle = \frac{N_0}{N_{v'}} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2} \quad (3.11)$$

$$\langle 0'' | v' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2^{v'} v'!}} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2}. \quad (3.12)$$

Allgemein läßt sich für ein eindimensionales System jedes Franck-Condon-Integral $\langle v'' | v' \rangle$ aus $\langle 0'' | 0' \rangle$ ableiten [42, 43]

$$\langle v'' | v' \rangle = \frac{1}{\langle 0'' | 0' \rangle} \sum_{n=0}^{\min(v'', v')} \frac{1}{n!} \sqrt{\frac{v''! v'!}{(v'' - n)! (v' - n)!}} \langle v'' - n | 0 \rangle \langle 0 | v' - n \rangle. \quad (3.13)$$

3.2 Mehrdimensionale Franck-Condon-Faktoren

In mehrdimensionalen Systemen sind aber die Normalkoordinaten Q'' und Q' der beiden elektronischen Zustände nicht mehr nur durch eine Verschiebung k der Gleichgewichtslage voneinander verschieden. Sie lassen sich mittels einer Duschinskytransformation [44] ineinander überführen:

$$Q''_i = \sum_k S_{i,k} Q'_k + d_i \quad (3.14)$$

und in Matrixschreibweise

$$\mathbf{Q}'' = \mathbf{S}\mathbf{Q}' + \vec{d}. \quad (3.15)$$

Die Matrix \mathbf{S} heißt Duschinskymatrix und kennzeichnet die Drehung des Koordinatensystems, \vec{d} ist ein Verschiebevektor, der die Verschiebung der Koordinatenursprünge beschreibt. Sie lassen sich wie folgt berechnen:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{L}' \quad (3.16)$$

$$\vec{d} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\vec{R}''_{eq} - \vec{R}'_{eq}). \quad (3.17)$$

\mathbf{L} ist eine Matrix, deren Spalten die Eigenvektoren der Kraftkonstantenmatrix sind, \mathbf{M} ist eine Diagonalmatrix, die die Wurzeln der Atommassen enthält und \vec{R}_{eq} bezeichnet die Gleichgewichtsgeometrie des jeweiligen Zustands.

In einer Arbeit von Sando und Spears [45] wird darauf hingewiesen, daß es sich bei der Duschinskytransformation um eine lineare Transformation handelt, die nur näherungsweise gültig ist.

Die Orientierung der molekülfesten Achsen ist durch die Eckart-Gleichungen gegeben:

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i^{eq} = \vec{0} \quad (3.18)$$

N : Anzahl der Atome

m_i : Masse des Atoms i

Der Ursprung $\vec{0}$ des Koordinatensystems liegt im Massenschwerpunkt und der Massenschwerpunkt bleibt während der Schwingungsbewegung erhalten

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i^{eq} \times \vec{R}_i = \vec{0}. \quad (3.19)$$

Da die Eckart-Bedingungen für beide elektronischen Zustände gelten müssen, kann es zum sogenannten Axis-switching zwischen den beiden Zuständen kommen [46]. Wird das Axis-switching berücksichtigt, werden Gleichungen 3.16 und 3.17 zu

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L}' \quad (3.20)$$

und

$$\vec{d} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{B}^{-1} \vec{R}_{eq''} - \vec{R}_{eq'}). \quad (3.21)$$

\mathbf{B} ist eine $3N \times 3N$ Blockdiagonalmatrix mit der 3×3 Hougen-Watson Axis-switching Matrix \mathbf{T} entlang der Diagonalen. Die Axis-switching Matrix ist in nullter Ordnung gegeben durch

$$\sum_{i=1}^N m_i \begin{pmatrix} R_{3i-2}^{eq''} \\ R_{3i-1}^{eq''} \\ R_{3i}^{eq''} \end{pmatrix} \times \left((\mathbf{T}^0)^{-1} \begin{pmatrix} R_{3i-2}^{eq''} \\ R_{3i-1}^{eq''} \\ R_{3i}^{eq''} \end{pmatrix} \right) = 0. \quad (3.22)$$

In nullter Ordnung wird vernachlässigt, daß die Atome während der Schwingung des Moleküls ständig ihre Koordinaten ändern. In der Arbeit von Sando und Spears [45] wird gezeigt, daß nichtlineare Effekte in den meisten Fällen klein genug sind, um vernachlässigt zu werden, und auf welche Weise das Axis-Switching nullter Ordnung verwendet werden kann.

Der Weg zur Bestimmung von \mathbf{T} ist wie folgt:

Es wird die 3×3 Matrix \mathbf{C} aufgestellt

$$C_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i \left[\left(\vec{R}_i^{eq''} \right)_\alpha \left(\vec{R}_i^{eq'} \right)_\beta \right], \quad (3.23)$$

α und β sind Platzhalter für die kartesischen Koordinaten x , y und z . Für planare Moleküle wird C_{zz} gleich Null. Die Diagonalisierung des Produkts $\mathbf{C}^T \mathbf{C}$ liefert eine weitere Matrix $\mathbf{\Omega}$ mit den Eigenvektoren als Spalten und einer Diagonalmatrix ρ , die die Eigenwerte enthält. \mathbf{T}^0 bestimmt sich dann nach

$$\mathbf{T}^0 = \mathbf{\Omega} \mathbf{\Lambda} \rho^{\frac{1}{2}} \mathbf{\Omega}^T \mathbf{C}^{-1}. \quad (3.24)$$

$\mathbf{\Lambda}$ ist eine weitere 3×3 Matrix, die auf der Diagonalen +1 oder -1 enthält. Aus dieser Gleichung gibt es für die Matrix \mathbf{T} acht Lösungen wegen der acht Möglichkeiten für $\mathbf{\Lambda}$. Da es sich um eine Rotationsmatrix handelt, kommen nur die Lösungen in Frage, bei denen die Determinante von \mathbf{T} +1 ist. Die richtige Lösung läßt sich finden, indem aus \mathbf{T}^0 die Matrix \mathbf{B}^0 gebildet wird und auf \vec{R}_{eq} angewendet wird. Das Ergebnis, bei dem die Koordinaten jedes

Atoms in den beiden Zuständen am ähnlichsten sind, muß gewählt werden.¹

Werden die Geometrien der beiden Zustände des Moleküls in dieser Weise zueinander angeordnet, kann die Duschinskytransformation angewendet werden.

Doktorov, Malkin und Man'ko [47, 48] haben eine Rekursionsformel abgeleitet, die es gestattet, auch unter Berücksichtigung des Duschinskyeffekts Franck-Condon-Integrale zu berechnen. Ausgangspunkt der Rekursion ist das Franck-Condon-Integral des elektronischen Ursprungs

$$\langle 0''|0' \rangle = 2^{\frac{N_{vib}}{2}} \left[\prod_{j=1}^{N_{vib}} \left(\frac{\omega_j''}{\omega_j'} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \det(\mathbf{Q})^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \delta(1 - \mathbf{P})\delta \right]. \quad (3.25)$$

Die Rekursionsformeln lauten für Absorption ²

$$\begin{aligned} \langle v''|v'_1, \dots, v'_i + 1, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle = & \\ 2 \sum_{k=1}^{N_{vib}} R_{ki} \left(\frac{v''_k}{v'_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_k - 1, \dots, v''_N | v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle + & \quad (3.26) \\ + \sum_{j=1}^{N_{vib}} (2\mathbf{Q} - 1)_{ij} \left(\frac{v'_j}{v'_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v'' | v'_1, \dots, v'_i - 1, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle - & \\ - (\mathbf{R}\vec{\delta}) \left(\frac{2}{v'_i + 1} \right)_i \langle v'' | v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle & \end{aligned}$$

¹ Durch die Vernachlässigung nichtlinearer Effekte muß die Duschinkymatrix nicht mehr symmetrisch sein.

² Von Cromp *et al.* [49] wurde darauf hingewiesen, daß in der Originalveröffentlichung ein Druckfehler in dieser Formel enthalten sein muß.

und für Emission

$$\begin{aligned}
& \langle v''_1, \dots, v''_i + 1, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle = \\
& 2 \sum_i^{N_{vib}} R_{ik} \left(\frac{v'_i}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_k, \dots, v''_{N_{vib}} | v'_1, \dots, v'_i - 1, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle + \\
& + \sum_{l=1}^{N_{vib}} (2\mathbf{P} - 1)_{kl} \left(\frac{v''_l}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_l - 1, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle + \\
& + (1 - \mathbf{P}\vec{\delta})_k \left(\frac{2}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_i, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle.
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Hierin sind

N_{vib} die Schwingungsfreiheitsgrade

ω die Schwingungsfrequenzen des jeweiligen Zustands,

$$\lambda_\omega = \text{diag}(\omega_1^{\frac{1}{2}}, \omega_2^{\frac{1}{2}}, \dots, \omega_N^{\frac{1}{2}}),$$

$$\mathbf{J} = \lambda_{\omega''} \mathbf{S} \lambda_{\omega'}^{-1},$$

$$\vec{\delta} = \hbar^{-\frac{1}{2}} \lambda_{\omega'} \vec{d},$$

$$\mathbf{Q} = (1 + \mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1},$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{J} \mathbf{Q} \mathbf{J}^T,$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{Q} \mathbf{J}^T,$$

ein hochgestelltes T kennzeichnet eine transponierte Matrix.

3.3 Existierende Verfahren zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren

Mit Hilfe der Rekursionsformel von Doktorov *et al.* ist es möglich, die Franck-Condon-Integrale aller möglichen Übergänge zu berechnen. Es gibt mehrere Arbeitsgruppen, die auf diese Weise vibronische Spektren simulieren. Callis *et al.* [50] haben das vibronische Spektrum von Indol auf der Basis von *ab initio* Rechnungen (Hartree-Fock/3-21G und CIS/3-21G für die Geometrie von Grund- bzw. angeregtem Zustand und MP2/6-31G Rechnungen für die Frequenzen des Grundzustands) simuliert. Das theoretische Spektrum zeigt allerdings starke Abweichungen von den experimentellen 1L_a und 1L_b Spektren.

Auf semiempirischen QCFF/PI -Rechnungen basieren die Simulationen von Alkylbenzolen durch Dods *et al.* [51]. Die Intensitäten der simulierten Spektren wurden mit Hilfe eines genetischen Algorithmus an die experimentellen Daten angefitet. Auf diese Weise wurde eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spektren erzielt.

Geigle und Hohlneicher untersuchten schwache vibronische Übergänge kondensierter Aromaten und analysierten diese bezüglich ihrer Franck-Condon und Herzberg-Teller Anteile [52, 53]. Dies wird durch den Vergleich der simulierten Spektren mit Fluoreszenzanregungsspektren von kondensierten Aromaten in Edelgasmatrizen und dispergierten Fluoreszenzspektren erreicht. Die Bestimmung der benötigten Molekülgeometrien und Kraftfelder erfolgt mittels QCFF/PI -Rechnungen.

Berger *et al.* [54] haben ebenfalls basierend auf der Rekursionsformel von Doktorov, Mal'kin und Man'ko vibronische Spektren simuliert. Außer der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren wurden Herzberg-Teller-Terme durch numerische Differentiation des Übergangsdipolmoments ermittelt. Die Geometrien und Kraftfelder der untersuchten Moleküle Benzol und Pyrazin wurden auf CASSCF-Niveau berechnet.

Ruhoff und Ratner [55] haben einen effizienten Algorithmus vorgestellt, der die Eigenschaften der rekursiven Berechnung ausnutzt. Da zur Berechnung eines bestimmten Übergangs L nur zwei Sublevel $L - 1$ und $L - 2$ benötigt werden, genügt es, diese zu speichern. Der Zugriff auf Integrale zu einem bestimmten Level wird durch drei sogenannte binäre Bäume realisiert, einen für jeden Level.

Mit Hilfe der Rekursionsformel lassen sich nicht nur vibronische Spektren berechnen, sondern auch Elektronentransferraten, wie von Sando *et al.* gezeigt. In dieser Veröffentlichung wird auch noch einmal auf die Wichtigkeit der relativen Orientierung des Moleküls in den beiden betrachteten Zuständen hingewiesen.

Eine Arbeit von Lilichenko und Kelley [56] stellt eine Methode vor, mit der aus der Berechnung von Franck-Condon-Faktoren erhaltene elektronische Spektren durch die Kombination eines genetischen Algorithmus mit einem lokalen Minimierer (Levenberg-Marquardt) angefitet werden können.

Einige Arbeitsgruppen verwenden zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren auch anharmonische Oszillatorfunktionen, z. B. aus der Linearkombination von harmonischen Oszillatorfunktionen [57, 58, 59, 60, 61].

Ein anderer Ansatz zur Berechnung vibronischer Spektren stammt aus der Arbeitsgruppe Roos und Malmqvist in Lund [62]. Dort wird für ein in erster Ordnung angesetztes Übergangsdipolmoment die Intensität aller vibronischen Übergänge nach einer von Malmqvist und Forsberg [63] vorgestellten Methode berechnet, mit der Franck-Condon-Faktoren für zwei Sätze multi-dimensionaler harmonischer Oszillatoren erhalten werden können. Die

Energiehyperflächen und Kraftfelder beider betrachteter Zustände werden auf CASSCF-Niveau berechnet. Die Ableitung des Übergangsmoments wird in Ref. [62] mit Hilfe der CASSCF State Interaction Methode (CASSI) berechnet. Für Benzol wurde so ein elektronisches Spektrum berechnet, welches das experimentelle (Raumtemperatur-)Spektrum gut wiedergibt.

3.4 Das Programm FCFIT

In dieser Arbeit wird für die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren und Simulation vibronischer Spektren das Programm FCFIT von Spangenberg [64] verwendet. Im Folgenden sollen einige Eigenschaften dieses Programms erläutert werden.

Der rekursive Charakter der Formel von Doktorov *et al.* legt es nahe, bereits berechnete Franck-Condon-Integrale in geeigneter Weise abzuspeichern und dann für weitere Berechnungen zu verwenden. Eine effiziente Methode hierfür ist eine Hash-Tabelle. Solche Hash-Tabellen sind auch schon in der ersten Version des Simulationsprogramms von Schumm [5] verwendet worden. Die Einträge einer Hash-Tabelle werden über Schlüssel verwaltet. In dem verwendeten Simulationsprogramm FCFIT sind die Einträge die Energie und Franck-Condon-Faktoren (FC-Faktoren) eines vibronischen Übergangs. Als Schlüssel dient ein sogenannter Quantenstring. Der Quantenstring kennzeichnet den Schwingungszustand. Im Prinzip ist er mit einer n -stelligen Zahl vergleichbar, n entspricht der Anzahl an Schwingungen des Moleküls. Die Normalmoden werden der Frequenz nach sortiert. An der i -ten Stelle ist eingetragen, mit wieviel Quanten die i -te Mode angeregt ist. So steht der Quantenstring 001020 für den Schwingungszustand eines Moleküls mit sechs Normalschwingungen, von denen die dritte Mode mit einem Quant und die fünfte mit zwei Quanten angeregt ist.

Jeder zu berechnende vibronische Übergang läßt sich durch zwei Quantenstrings charakterisieren, je einen für den Ausgangszustand und einen für den Endzustand. In einer Bracket-Schreibweise sähe das so aus: $\langle 001000|001020 \rangle$. Das *Bra* stellt hier den Ausgangszustand dar und das *Ket* den Endzustand. Alle zu einem *Bra* gehörenden *Kets* stellen ein Subspektrum dar. Subspektrum deswegen, weil jedes Spektrum (alle Übergänge von einem durch den Quantenstring des *Bras* beschriebenen Schwingungszustand aus) sich rekursiv aus Subspektren berechnen läßt, die um je einen Quant weniger angeregt sind, d. h. in deren *Bra* ein Quant weniger eingetragen ist.

Alle zu einem *Bra* gehörenden Übergänge werden in einer Hash-Tabelle zusammengefaßt. Der Schlüssel zu den Energien und FC-Faktoren dieser Übergänge ist das *Ket*. Die einzelnen Subspektren werden wiederum in einer übergeordneten Hashtabelle repräsentiert mit dem *Bra* als Schlüssel, der auf die Unter-Hash-Tabelle weist, vgl. Abbildung 3.1.

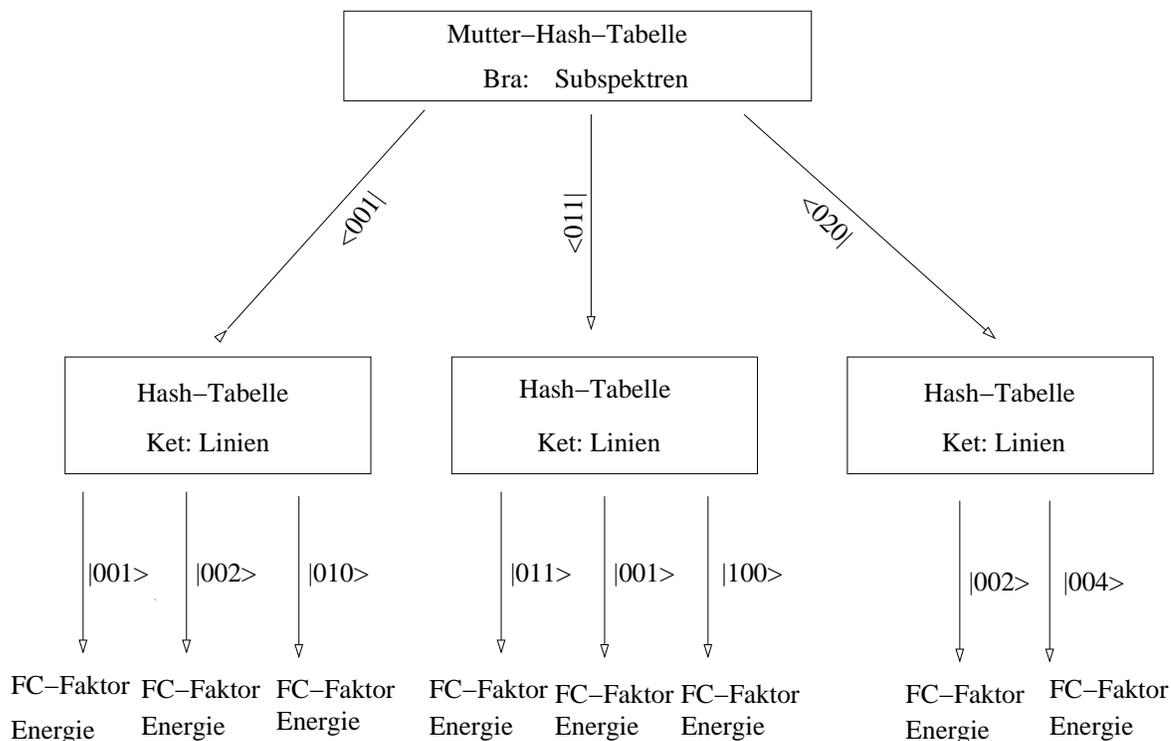


Abbildung 3.1: Repräsentation der im Simulationsprogramm berechneten vibronischen Übergänge durch eine Hash-Tabelle von Hash-Tabellen (Mutter-Hash-Tabelle). Die Schlüssel *Bras* der übergeordneten Hash-Tabelle weisen auf die verschiedenen Subspektren. Jedes Subspektrum wird in einer eigenen Hash-Tabelle verwaltet. Die Schlüssel auf die Energie und Franck-Condon(FC)-Faktoren der einzelnen Übergänge sind die *Kets*.

Damit bietet das Programm FCFIT eine Möglichkeit, die Intensitäten aller möglichen vibronischen Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen zu berechnen und so vibronische Spektren zu simulieren.

Von Schumm [5] wurde bereits diskutiert, daß auf diese Weise simulierte Spektren (z. B. das DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von Phenol) Diskrepanzen zu den experimentellen Fluoreszenzspektren aufweisen. Dies wurde auf Fehler der mit der CASSCF-Methode berechneten Geometrien zurückgeführt. Manuelle Verzerrungen der berechneten Geometrie des S_1 -Zustands, z. B. durch Verkürzen der C–OH-Bindung im Phenol, führten zu einer verbesserten Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen [65] DF-Spektrum.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist die Intensität des vibronischen Übergangs proportional zum Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen des Endzustands und des Ausgangszustands, s. Gleichung 3.1. Das Überlappungsintegral wiederum hängt davon ab, wie die Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände gegeneinander verschoben sind (und auch von deren Form). Damit ist die Intensität des vibronischen

Übergangs abhängig von der Geometrieänderung beim Übergang in einen anderen elektronischen Zustand.

Eine künstliche Änderung der berechneten Geometrien führt folglich zu einer Änderung der Intensitätsverteilung im Spektrum. Sollte es also gelingen, die Geometrie eines elektronischen Zustands relativ zur Geometrie des anderen elektronischen Zustands so zu verändern, daß die Intensitäten des berechneten Spektrums mit den experimentellen Werten übereinstimmen, hat man eine Beschreibung für die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung. Hierfür ist es notwendig, daß die Geometrie beider elektronischer Zustände gleich gut beschrieben wird und daß die durchgeführten Geometrieverzerrungen nicht so groß sind, daß die überall gleich angenommene Kraftkonstantenmatrix ihre Gültigkeit verliert. Diese Bedingung erfüllt die CASSCF-Methode annähernd. Die in den Simulationen dieser Arbeit verwendeten Geometrien und Kraftfelder sind mit dieser Methode berechnet worden.

Im Programm FCFIT wird eine Verzerrung der Geometrie des angeregten elektronischen Zustands durchgeführt³. Die Auslenkung erfolgt durch Addition von Bruchteilen ausgewählter Normalkoordinaten. Eine Verzerrung der Geometrie eines elektronischen Zustands entspricht also der Verschiebung der Potentialflächen entlang bestimmter Schwingungen. Dabei kann vom Benutzer gewählt werden, aus welchem elektronischen Zustand die Normalkoordinaten genommen werden. Die Änderung des Kraftfelds mit der Änderung der Geometrie wird hierbei vernachlässigt.

In einem Fitalgorithmus wird nun die Geometrie des S_1 -Zustands so lange variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate χ^2 minimal geworden ist. Die Summe der Fehlerquadrate ist die Summe über die Quadrate der gewichteten Differenzen zwischen der berechneten Intensität und der gemessenen Intensität eines Übergangs

$$\chi_{Int}^2 = \sum_i w_i (I_i^{ber.} - I_i^{exp.})^2. \quad (3.28)$$

w_i : Wichtungsfaktor für Intensität i

Die reduzierte Standardabweichung σ_{red} gibt den Fehler bezogen auf die Datenpunkte n und Fitparameter p an:

$$\sigma_{red} = \sqrt{\frac{\chi^2}{n - p}}$$

Der Fit kann auf alle experimentellen Linienintensitäten aus mehreren vibronischen Spektren eines Moleküls angewandt werden.

³ Im Prinzip ist es gleichgültig welche Geometrie verändert wird. Da aber in der Regel die Geometrien des elektronischen Grundzustands aus anderen Experimenten eher bekannt sind oder sich mit *ab initio* Methoden besser berechnen lassen, wird hier die Geometrie des angeregten Zustands verändert.

Im FCFIT Programm stehen zur Zeit zwei lokale Minimierer zur Verfügung (Ein globaler Optimierungsalgorithmus wird demnächst implementiert [66]). Der eine Algorithmus NL2SOL [67] ist ein erweiterter Levenberg-Marquardt-Algorithmus [68]. Der zweite Minimierer PRAXIS ist eine gradientenfrei arbeitende Methode von Brent [69].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Fits hat es sich gezeigt, daß mit dem NL2SOL-Algorithmus tiefere Minima, also solche mit kleineren Fehlerquadratsummen, gefunden werden, als mit der Alternative PRAXIS.

Da die berechneten Potentiale harmonisch und damit symmetrisch zur Gleichgewichtslage sind, sind im Prinzip zwei Lösungen für den Geometrieunterschied des Moleküls in den beiden elektronischen Zuständen entlang jeder Normalkoordinate denkbar. Abbildung 3.2 zeigt für ein zweidimensionales Molekül die Verschiebung der Potentialkurven in Richtung eines kleineren und eines größeren Atomabstands. Das Betragsquadrat des resultierenden Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen ist bei Verschiebung um den gleichen Betrag in beide Richtungen gleich.

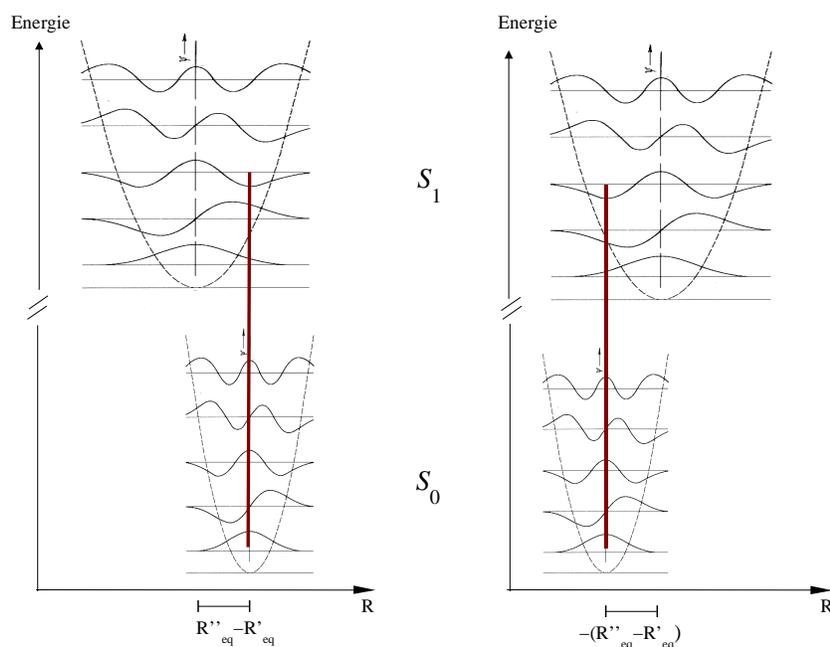


Abbildung 3.2: Im harmonischen Modell führt eine Geometrieänderung entlang einer Normalkoordinate um den gleichen Betrag, aber in verschiedene Richtungen, zu gleicher Intensität des vibronischen Übergangs.

Da aber nicht von unverschobenen Potentialkurven ausgegangen wird, sondern die Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände nach den CASSCF-Rechnungen schon in

eine bestimmte Richtung zueinander verschoben sind, sind die Auslenkungen entlang der Normalmoden für die $2N$ möglichen Lösungen unterschiedlich groß (N ist die Anzahl der im Fit verwendeten Normalkoordinaten). Durch die Verwendung eines lokalen Minimierers werden nur Lösungen in der Nähe der Startgeometrie gefunden. Auslenkungen, die so groß sind, daß sie physikalisch nicht mehr sinnvoll sind, werden hierdurch größtenteils vermieden. Dennoch können auch Auslenkungen, die eine sinnvolle Größe haben z. B. aufgrund ihrer Richtung zu Lösungen führen, die einere schlechtere Beschreibung der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung liefern als die angegebenen Startgeometrien. Um eine zusätzliche Kontrolle darüber zu haben, daß das Fitergebnis eine Geometrieänderung liefert, die der tatsächlichen Geometrieänderung möglichst nahe kommt, bietet das Programm die Möglichkeit, zusätzlich auf die Änderung der Rotationskonstanten zu fitten. So können Änderungen von Rotationskonstanten nach elektronischer Anregung, die aus rotationsaufgelösten Spektren der Literatur bekannt sind, zusätzlich zu den Linienintensitäten als Fitkriterium verwendet werden. Die zu minimierende Fehlerquadratsumme setzt sich dann aus der Fehlerquadratsumme der Linienintensitäten χ_{Int}^2 und der Fehlerquadratsumme der gewichteten Änderungen der Rotationskonstanten χ_{Rot}^2 zusammen

$$\chi^2 = \chi_{Int}^2 + \chi_{Rot}^2 \quad (3.29)$$

mit

$$\chi_{Rot}^2 = \sum_{g=a}^c w_g (\Delta B_g^{ber.} - \Delta B_g^{exp.})^2 \quad (3.30)$$

w_g : Wichtungsfaktor für Rotationskonstantenänderung ΔB_g

$$\Delta B_g = B_g^{S_1} - B_g^{S_0}. \quad (3.31)$$

Nach Brandt [70] sind die Wichtungsfaktoren die Kehrwerte der Quadrate der Standardabweichungen σ

$$w = \frac{1}{\sigma^2}$$

Durchschnittliche Abweichungen der berechneten von den experimentellen Linienintensitäten sind 0.2. Die berechneten Änderungen der Rotationskonstanten haben eine durchschnittliche Abweichung von 10 MHz zu den experimentellen Werten. Für die Wichtung der Linienintensitäten wurde ein Wichtungsfaktor von $w_i=1$ und für die Änderungen der Rotationskonstanten ein Wichtungsfaktor w_g von eins verwendet. Wegen der größeren Abweichungen in den Rotationskonstantenänderungen kommt man so gewichtet auf ein Verhältnis der Abweichungen der Linienintensitäten und Abweichungen der Rotationskonstantenänderungen

von

$$\begin{aligned} n \cdot \frac{I^{ber.} - I^{exp.}}{1} &: 3 \cdot \frac{\Delta B^{ber.} - \Delta B^{exp.}}{1} \\ &= n \cdot \frac{0.2}{1} : 3 \cdot \frac{10}{1} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Bei 100 Linienintensitäten ist das ein Verhältnis von 20:30.

Durch die Verwendung einer Konfigurationsdatei, wie sie im Stil z. B. von Unix- (.conf) oder WindowsTM (.ini)- Betriebssystemen bekannt ist, ist die Eingabe für das Programm sehr einfach, da nicht beim Aufruf alle möglichen Parameter übergeben werden müssen. In der Konfigurationsdatei wird in verschiedenen Abschnitten gegliedert angegeben, was das Programm berechnen soll und welche Optionen hierfür verwendet werden sollen. Im Anhang ist ein Beispiel einer solchen Konfigurationsdatei erklärt. Der prinzipielle Vorteil ist eine formatfreie Eingabe.

Das Programm erwartet außerdem für die Simulation Dateien, die die berechneten Geometrien der jeweiligen Zustände enthalten, sowie Dateien mit dem unteren Dreieck der symmetrischen Kraftkonstantenmatrix. In den Geometriedateien ist auch die Information über die Art der Atome angegeben. Hier können auch andere Isotope als das häufigste angegeben werden, so daß die Simulation der Spektren von beliebigen Isotopomeren möglich ist. Für den Fit müssen außerdem die zu verwendenden Linienintensitäten in weiteren Dateien, nach Spektren (*Bras*) sortiert, angegeben werden. Die Linienintensitäten werden in der ersten Spalte durch den Quantenstring des *Kets* dem jeweiligen Übergang zugeordnet. In der zweiten Spalte ist die Linienintensität angegeben, die dritte kann optional Wichtungsfaktoren für den Fehler der jeweiligen Intensität enthalten:

001020	0.20	0.05	$\nu_3+2*\nu_5$
Quantenstring	relative	Wichtungs-	Kommentar
(<i>Ket</i>)	Intensität	faktor (optional)	(wird nicht eingelesen)

Nach erfolgter Simulation werden die Energien (in cm^{-1}) und Intensitäten der im Fit verwendeten Übergänge, wieder nach Spektren sortiert, in Dateien ausgegeben. Es ist zusätzlich möglich, die hier ausgegebenen Energien der Übergänge aus anderen als den aus der angegebenen Kraftkonstantenmatrix berechneten Fundamentalfrequenzen berechnen zu lassen. In einer weiteren Datei können hierfür Fundamentalfrequenzen, die z. B. aus Experimenten oder für den Grundzustand besseren *ab initio* Rechnungen als der CASSCF-Rechnung stammen, angegeben werden. Das erleichtert in einem grafischen Vergleich der berechneten mit experimentellen Spektren die Konzentration auf die Intensitäten. In dieser Arbeit wurden stets für die Energieberechnung der simulierten Spektren experimentelle Frequenzen, oder, wenn

nicht vorhanden, solche aus den MP2 oder DFT-Rechnungen, verwendet.

Die für die Berechnung der Intensitäten benötigten Schwingungsfrequenzen bleiben hiervon unabhängig und werden aus der Diagonalisierung der angegebenen Kraftkonstantenmatrizen erhalten.

Um den simultanen Fit auf viele verschiedene Linienintensitäten effizient zu halten, werden standardmäßig während des Fits nur die Intensitäten der Übergänge berechnet, die nötig sind, um daraus rekursiv die Intensität der anzufittenden Linien zu berechnen. Eine Berechnung des vollen Spektrums bis hin zu einer Energieobergrenze bzw. Einschränkungen der erlaubten Quantenzahlen ist auch anwählbar. Das ist vor allem sinnvoll, wenn nach erfolgtem Fit zur Kontrolle noch einmal das volle Spektrum berechnet werden soll. Die Option, nach erfolgtem Fit im gleichen Programmdurchlauf zusätzliche Spektren (vollständig oder nur ausgewählte Linien) zu berechnen, ist ebenfalls implementiert.

Mit der Ausgabemöglichkeit von sogenannten Extensions-Dateien existiert darüber hinaus eine Schnittstelle für die grafische Visualisierung der Geometrien (z. B. mit MOLDEN oder HYPERCHEM) und der Schwingungen (HYPERCHEM).

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

4.1 Das Experiment

Abbildung 4.1 zeigt die Termschemata für die laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektroskopie (LIF) und die dispergierte Fluoreszenzspektroskopie (DF). Bei der laserinduzierten Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird der Laser durchgestimmt. Wird ein resonanter Übergang getroffen, absorbiert die untersuchte Spezies und geht in den angeregten Zustand über. Hieraus fluoresziert sie in verschiedene Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands und die integrale Fluoreszenz wird detektiert. So wird in einem Absorptionsspektrum die Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen und Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustands können bestimmt werden. Bei der dispergierten Fluoreszenzspektroskopie wird der Laser fest auf eine Anregungswellenlänge eingestellt. Die Anregungswellenlänge ist zuvor durch Aufnahme eines LIF-Spektrums bestimmt worden. Die Fluoreszenz in die verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands wird spektral (durch einen Monochromator) zerlegt und detektiert. Als Spektrum erhält man die Fluoreszenzintensität als Funktion der Emissionswellenlänge. Die Angabe der Emissionswellenlänge erfolgt in dieser Arbeit in Wellenzahlen (cm^{-1}) relativ zur Anregungswellenlänge.

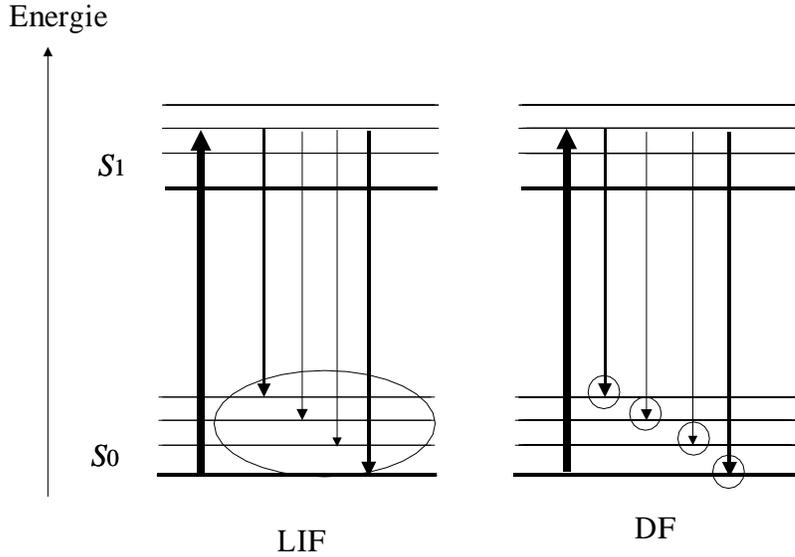


Abbildung 4.1: Termschemata für das LIF- und DF-Experiment

4.2 Die Apparatur

Der Aufbau der verwendeten Apparatur zur Aufnahme laserinduzierter dispergierter Fluoreszenzspektren ist in Abbildung 4.2 skizziert. Diese Apparatur wurde schon in mehreren Arbeiten detailliert beschrieben [71, 72, 65] und wird hier nur kurz vorgestellt.

Die Probensubstanz befindet sich innerhalb einer Vakuumkammer in einem heizbaren Probengefäß unmittelbar vor der (ebenfalls heizbaren) Pulsdüse. Sie wird mit Helium (5.0, Messer-Griesheim) als Trägergas bei typischen Stagnationsdrucken von 1.5–2 bar durch eine Pulsdüse mit 500 μm Düsenöffnung ins Vakuum expandiert. Die Vakuumkammer wird durch eine Öldiffusionspumpe (Edwards, Saugleistung 2000 l/s) und eine ölgedichteten Drehschieberpumpe (Leybold, D65B, Saugleistung 65 m^3/h) evakuiert. Senkrecht zum Düsenstrahl wird der Laserstrahl eingekoppelt. Als Laser wird ein mit einem KDP-Kristall frequenzverdoppelter Farbstofflaser (Lambda Physik FL3002 oder FL2000) genutzt, der durch einen XeCl- Excimerlaser (Lambda Physik, EMG200E oder EMG102 oder LPX100) gepumpt wird. Das Laserlicht der Fundamentalfrequenz wird durch einen Prismenseparator separiert.

Das in der dritten Raumrichtung emittierte Fluoreszenzlicht wird durch eine Zweilinsen-Anordnung auf den Eintrittsspalt des Monochromators (Jobin Yvon, THR 1000) fo-

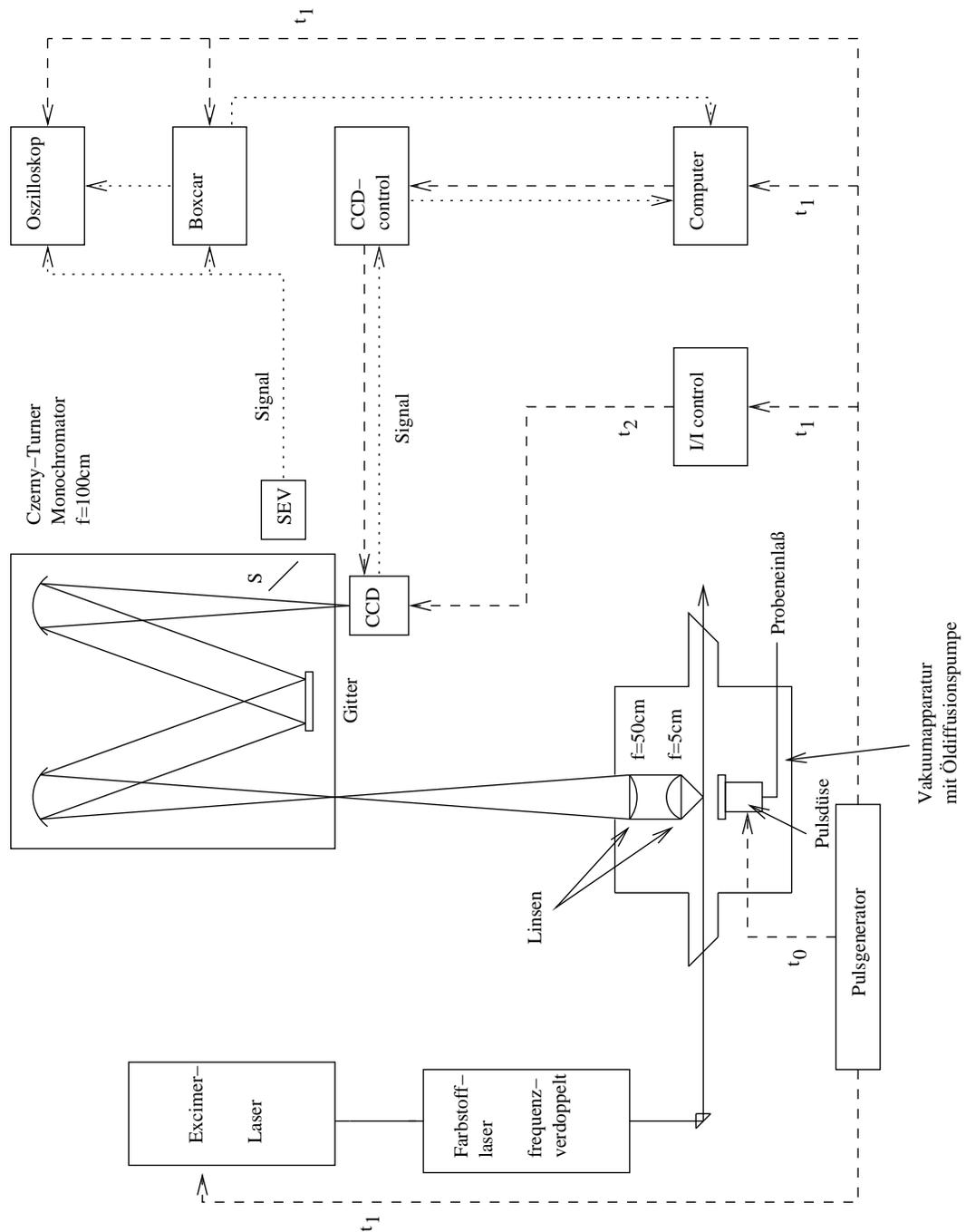


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Aufnahme laserinduzierter dispergierter Fluoreszenzspektren. Die Pulsdüse (in der Abbildung nicht gezeigt) ist senkrecht zu Laserstrahl und Fluoreszenzabbildungsoptik angeordnet.

kussiert und durch ein Gitter mit 2400 Furchen/mm dispergiert. Für die Aufnahme von laser-induzierten Fluoreszenzanregungs-(LIF)spektren wird das Gitter in Reflektion (nullte Ordnung) benutzt. Das integrale Fluoreszenzlicht wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (Thorn EMI 97890A) detektiert und nach Integration durch einen Boxcar-Integrator (Stanford Research) an einen PC zur Datenerfassung weitergegeben. Für die Aufnahme dispergierter Fluoreszenzspektren wird das über das (in erster Ordnung benutzte) Gitter dispergierte Fluoreszenzlicht von einer CCD-Kamera (LaVision, Flamestar II) aufgenommen und über einen Analog/Digital-Wandler vom PC erfaßt.

Für ein einzelnes dispergiertes (DF-) Spektrum wird die Fluoreszenz von 200 Laserpulsen auf dem CCD-Chip aufsummiert. Ebenfalls über 200 Laserpulse wird das Streulicht bei ausgeschaltetem Gaspuls aufsummiert und vom eigentlichen DF-Spektrum subtrahiert. Trotz dieser Hintergrundkorrektur ist die Resonanzlinie der DF-Spektren noch durch Streulicht verfälscht und erscheint mit zu hoher Intensität. Darum werden die Intensitäten der DF-Spektren in dieser Arbeit relativ zur stärksten Schwingungsbande im Spektrum angegeben. Die Resonanzbanden werden auch nicht in den Franck-Condon-Analysen ausgewertet.

Durch die Verwendung einer CCD-Kamera können dispergierte Fluoreszenzspektren in Abschnitten von ca. 600 cm^{-1} auf *einmal* aufgenommen werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten DF-Spektren sind 50-200 solcher Einzelspektren (von je 200 Laserpulsen) aufsummiert worden. Um DF-Spektren über größere spektrale Bereiche zu messen, wird das Gitter des Monochromators auf verschiedene Positionen (im Abstand von 3–4 nm) gestellt und die erhaltenen Bilder der einzelnen Gitterpositionen miteinander überlappt. Hierzu ist es nötig, daß in den Bildern zweier aneinandergrenzender Gitterpositionen wenigstens eine Bande gemeinsam ist. Die Wellenlängenkalibrierung ist ausführlich in der Dissertation von Roth [65] beschrieben. Die Frequenzen der beobachteten Banden werden dann auf die Anregungsfrequenz bezogen. Ist in der ersten Gitterposition (bis zu 600 cm^{-1}) außer der Resonanzlinie keine weitere Bande zu erkennen, können die angrenzenden Bilder hiermit nicht überlappt werden und es ist keine genaue Kalibrierung möglich. Dies ist bei den DF-Spektren einiger Schwingungsbanden z. B. des *p*-Cyanophenols der Fall.

Durch die simultane Aufnahme eines Spektralbereichs sind die relativen Intensitäten in den DF-Spektren weitgehend unabhängig von der Laserleistung. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf die Auswertung der experimentellen Intensitäten für die Franck-Condon-Analysen dieser Arbeit.

4.3 Verwendete Chemikalien und Heiztemperaturen

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Fluoreszenzspektren wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Die Heiztemperaturen des Probengefäßes sind für die Substanzen mit angegeben, für die eine Erwärmung nötig war, um eine ausreichende Konzentration im Düsenstrahl zu erreichen.

Deuteriertes Phenol wurde durch Umkristallisieren von *h*-Phenol aus schwerem Wasser (Merck) erhalten. Als Laserfarbstoffe wurden Coumarin 307, Coumarin 153, Rhodamin 6G und Rhodamin B (Radiant-Dyes), jeweils gelöst in Methanol *p.a.* (Merck), eingesetzt.

Tabelle 4.1: verwendete Chemikalien und Heiztemperaturen

Substanz	Hersteller	Heiztemperatur/°C
Phenol	Riedel de Häen	-
Benzonitril	Merck	-
<i>p</i> -Cyanophenol	Fluka	110-120
<i>o</i> -Cyanophenol	Fluka	80-100
Chlorbenzol	Janssen	-
<i>p</i> -Chlorphenol	Fluka	85-100
Resorcin	Merck	100-200
Anilin	Merck	-

Kapitel 5

Phenol

5.1 Einleitung

Phenol als einfaches monosubstituiertes Benzolderivat ist schon mit den verschiedensten theoretischen und experimentellen Methoden untersucht worden, und entsprechend zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit diesem Molekül befassen. Experimentell reicht der Umfang der Studien von frühen Arbeiten durch Evans [73] und Green [74] — Raman Spektren von geschmolzenem Phenol — über Gasphasenabsorptionsspektren durch Bist, Brand und Williams [75, 76], sowie Mikrowellenmessungen an Isotopomeren des Phenols durch Larsen [77] bis hin zu rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektren von Berden *et al.* [78]. REMPI-Spektren und schwingungsaufgelöste LIF Spektren sind von einer Reihe von Autoren veröffentlicht worden [79, 80, 81]. Ältere dispergierte Fluoreszenzspektren stammen von Ebata *et al.* [82]. In einer neueren Arbeit sind basierend auf dispergierten Fluoreszenzspektren neue Zuordnungen für Schwingungen des Phenols im S_0 - und S_1 -Zustand getroffen worden [83].

Die Berechnung der Geometrie von Phenol im S_0 - und S_1 -Zustand sowie eine Normalkoordinatenanalyse ist ebenfalls bereits auf den unterschiedlichsten Niveaus durchgeführt worden [83, 84, 65]. In einer neueren Arbeit von Michalska *et al.* [85] werden die aus Lösungs-IR-Spektren erhaltenen Schwingungsfrequenzen von h - und d_1 -Phenol mit *ab initio* Rechnungen auf MP2 und B3LYP-Niveau (6–31G(df,p), bzw. 6–311++G(df,pd) Basissatz) verglichen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Franck-Condon-Analysen aromatischer Moleküle basieren auf einer ursprünglichen Idee von Schumm [5, 86]. Für die in jener Arbeit vorgestellten Spektrensimulationen wurde auch Phenol als Beispielmolekül ausgewählt. Erste manuelle Modifikationen der berechneten Geometrie des elektronisch angeregten Zustands führten bereits zu einer verbesserten Übereinstimmung des simulierten mit dem experimentellen disper-

gierten Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs. In dieser Arbeit soll nun eine Simulation der DF-Spektren von Phenol erfolgen und durch automatisierten simultanen Fit auf die Intensitäten mehrerer experimenteller DF-Spektren eine (nach-)optimierte S_1 -Geometrie erhalten werden. Im Vergleich mit der berechneten Grundzustandsgeometrie läßt sich dann auf die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung schließen. Die experimentellen Rotationskonstanten von Berden *et al.* [78] werden nicht nur zum Vergleich benutzt, sondern können auch direkt als zusätzliches Fitkriterium verwendet werden. Ziel ist es, hierdurch Aufschluß über die Geometrieänderung zu gewinnen, die das Molekül —hier Phenol— nach elektronischer Anregung erfährt.

Im Anschluß an die Analyse des *h*-Phenols werden einige Fluoreszenzspektren von d_1 -Phenol simuliert und mit den experimentellen Spektren verglichen. Zunächst sollen jedoch die Fluoreszenzspektren vor allem im Hinblick auf Unterschiede zwischen den beiden Isotopomeren diskutiert werden, da eine genaue Zuordnung der einzelnen Banden für den Fit an die experimentellen Spektren notwendig ist.

5.2 Fluoreszenzspektren von *h*- und *d*₁-Phenol

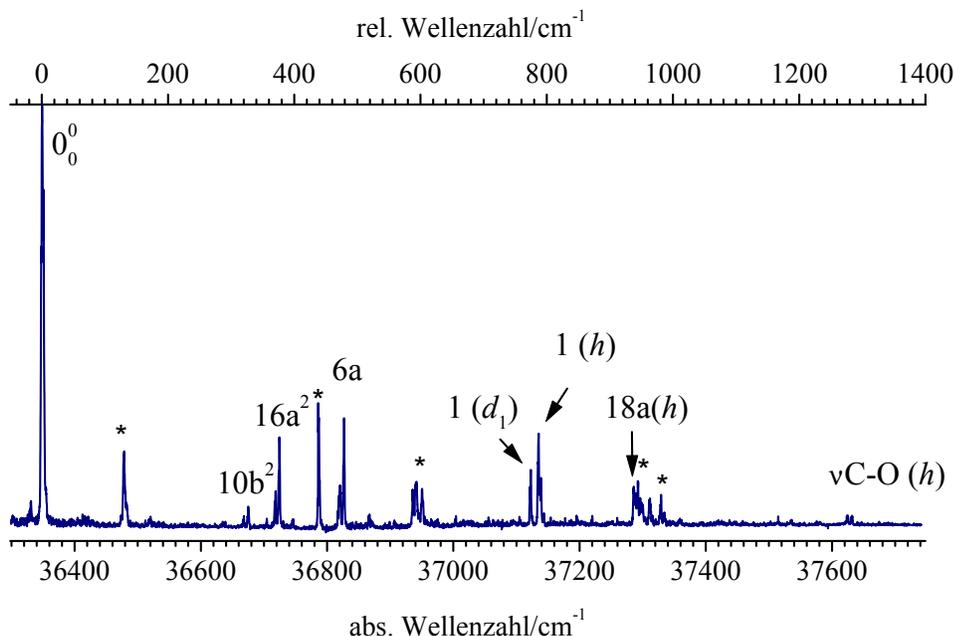


Abbildung 5.1: LIF Spektrum einer Mischung von *h*- und *d*₁-Phenol. Die mit * gekennzeichneten Banden stammen von Phenol-Wasser-Clustern.

Abbildung 5.1 zeigt das laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektrum (LIF) von *h*- und *d*₁-Phenol. Außerdem sind Banden zu erkennen, die von Phenol/Wasser Clustern stammen. Die Zuordnung der Clusterschwingungen basiert auf einem Vergleich der Frequenzen mit Schwingungen des Monomers. Zwischen unterschiedlichen deuterierten und den nicht-deuterierten Clusterspezies kann hier nicht unterschieden werden.

Das dispergierte Fluoreszenzspektrum des 0_0^0 -Übergangs von *h*-Phenol, sowie das Spektrum des $10b_0^2$ -Übergangs bei $+324\text{ cm}^{-1}$ ist bereits von Roth [83, 65] gemessen und diskutiert worden. Im Rahmen dieser Arbeit sind die dispergierten Fluoreszenzspektren der entsprechenden Übergänge im deuterierten Phenol aufgenommen worden. Darüberhinaus sind Fluoreszenzmessungen nach Dispersion aller im LIF-Spektrum (Abbildung 5.1) als Übergänge des Phenolmonomers markierten Banden des undeuterierten und deuterierten Phenolmonomers durchgeführt worden.

5.2.1 Dispergierte Fluoreszenzspektren des 0_0^0 -Übergangs von Phenol

In Abbildung 5.2 sind die dispergierten Fluoreszenzspektren der 0_0^0 -Übergänge von *d*₁- und *h*-Phenol dargestellt. Die wichtigsten Banden sind durch ihre Zuordnung gekennzeichnet.

Die Spektren der beiden Isotopomere unterscheiden sich nur gering. Tendenziell wird eine Verschiebung einiger Schwingungsfrequenzen im deuterierten Phenol zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Dies gilt besonders für die Schwingungen 6a und 1 mit 4 cm^{-1} Deuterierungsverschiebung. Auffällig ist eine geänderte Intensitätsverteilung zugunsten der Mode 6a im Spektrum des deuterierten Phenols. Hier ist die Bande bei 521 cm^{-1} die intensivste, während das Spektrum des *h*-Phenols die stärkste Bande bei 825 cm^{-1} zeigt, welche der Mode 1 zugeordnet ist. Desweiteren ist der Intensitätsunterschied zwischen den Banden der Übergänge $16a_2/1$ und $12/16b_2$ im d_1 -Phenol geringer. Die dem Oberton der Mode 16b zugeordnete Bande im Spektrum des deuterierten Phenols ist sogar noch intensiver als die der Mode 12 zugeordnete Bande. Dies läßt auf eine Kopplung der Zustände $16a_2$ und 1 bzw. 12 und $16b_2$ schließen, welche hier noch deutlicher ausgeprägt ist als im undeuterierten Phenol. Dieser Unterschied im Intensitätsmuster pflanzt sich in den Kombinationsbanden mit $16a_2/1$ und $12/16b_2$ fort. (Eine vertauschte Zuordnung von 12 und $16b_2$ für das deuterierte Phenol erscheint nicht sinnvoll, s. u.)

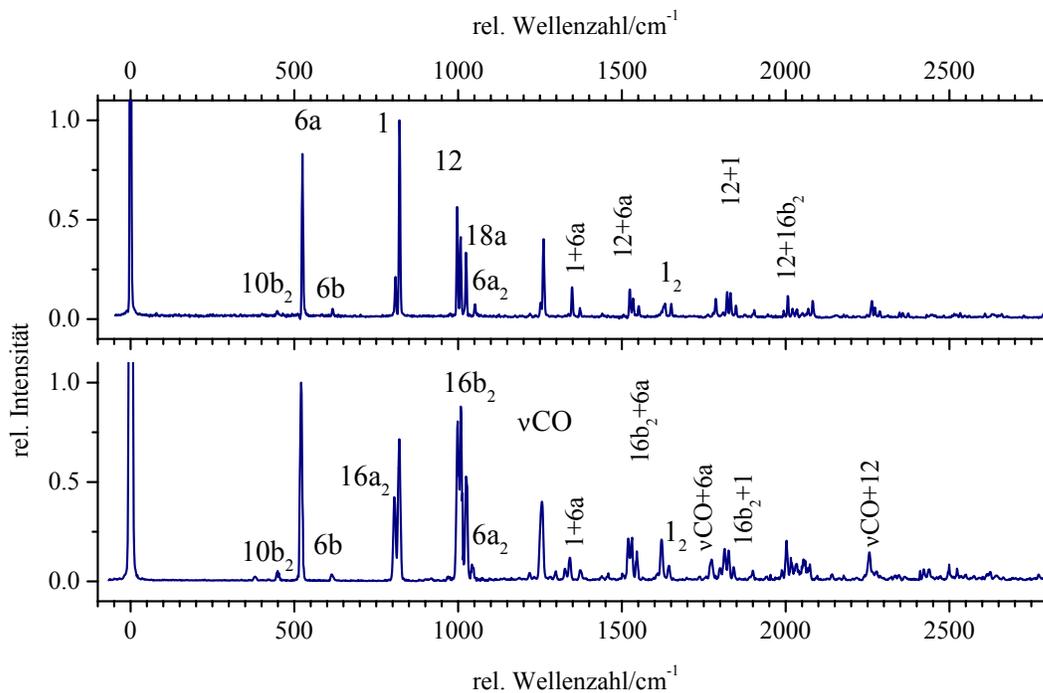


Abbildung 5.2: DF Spektren der 0_0^0 -Übergänge von *h*- (oben) und d_1 - Phenol (unten)

5.2.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren des $10b_0^2$ -Übergangs von Phenol bei $+324$ und $+320$ cm^{-1}

Beim Vergleich der dispergierten Fluoreszenzspektren der $10b_0^2$ -Übergänge von *h*- und *d*₁-Phenol in Abbildung 5.3 läßt sich bei Deuterierung eine geringe Frequenzverschiebung der Mode $10b$ zu höheren Wellenzahlen im Grundzustand und zu niedrigeren im angeregten Zustand erkennen. Eine Änderung der Intensität ist nur bei der Bande bei 1462 bzw. 1464 cm^{-1} festzustellen. Diese Bande wird in beiden Spektren der Kombinationsbande $10b_2+16b_2$ zugeordnet. Wiederum ist für das deuterierte Phenol die Bande mit $16b_2$ -Anteil intensiver. In beiden Fällen wird bei 1447 cm^{-1} eine Bande beobachtet, welche der Kombinationsbande $10b_2+12$ zugeordnet wird, und deutlich weniger Intensität besitzt als die Bande bei 1462 cm^{-1} . Damit wird eine vertauschte Zuordnung der Banden bei 998 und 1009 cm^{-1} im 0_0^0 -Spektrum des *d*₁-Phenols zu den Moden $16b_2$ und 12 unwahrscheinlich (statt 12 und $16b_2$). Dann müßte die Zuordnung der Banden bei 1447 und 1464 cm^{-1} ebenfalls vertauscht werden. Das heißt, daß das Intensitätsverhältnis der Banden der Kombinationen $10b_2+16b_2$ und $10b_2+12$ umgekehrt würde und die $10b_2+12$ -Kombination im *d*₁-Phenol sogar noch etwas intensiver würde als die $10b_2+16b_2$ -Kombination des undeuterierten Phenols.

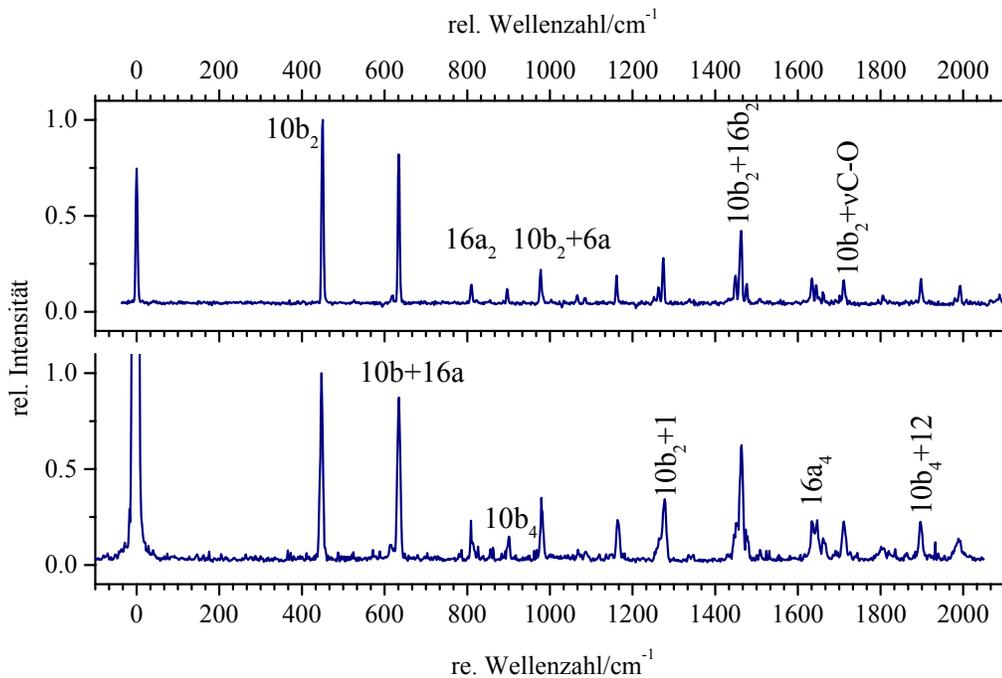


Abbildung 5.3: DF Spektren der $10b_0^2$ -Übergänge von *h*- und *d*₁-Phenol bei $+324$ (oben) und $+320$ cm^{-1} (unten)

5.2.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren des $6a_0^1$ -Übergangs von Phenol bei $+476$ und $+473 \text{ cm}^{-1}$

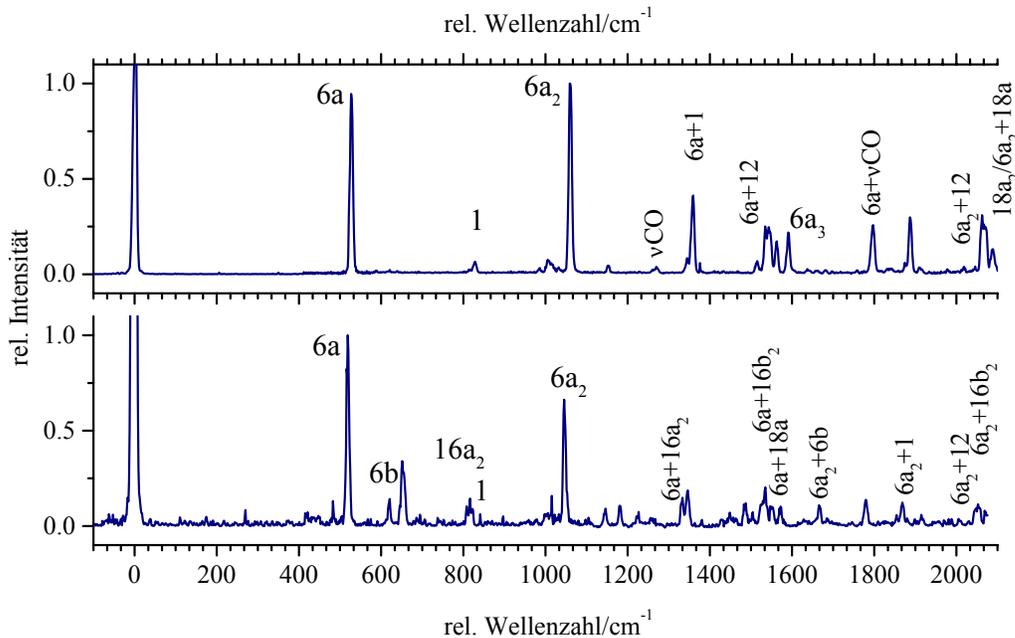


Abbildung 5.4: DF Spektren der $6a_0^1$ -Übergänge von h - und d_1 -Phenol bei $+476$ (oben) und $+473 \text{ cm}^{-1}$ (unten)

Beide DF Spektren in Abbildung 5.4 werden von Banden dominiert, die der Mode $6a$ oder Kombinationsbanden mit der Mode $6a$ zuzuordnen sind. Im Spektrum des undeuterten Phenols ist die Bande des ersten Obertons der Mode $6a$ sogar noch ein wenig intensiver als die des Grundtons. Entsprechend weisen auch Kombinationsbanden mit dem Oberton der $6a$ -Schwingung mehr Intensität auf als im Spektrum des d_1 -Phenols. Bei 653 cm^{-1} wird eine Bande beobachtet, die sich nicht als Fundamente einer ebenen Schwingung aber auch nicht als Kombinationsbande der in den anderen Spektren zugeordneten Schwingungen erklären läßt. Rein rechnerisch ergäbe sich eine Frequenz von 653 cm^{-1} für eine Kombinationsbande aus $16a$ (404 cm^{-1}) und Torsion der OD-Gruppe (246 cm^{-1} [76]). Damit wäre dies die einzige Bande, die einem Übergang in einen Schwingungszustand zugeordnet ist, bei dem die Torsionsschwingung angeregt ist.

5.2.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren des 1_0^1 -Übergangs von Phenol +774 und +780 cm^{-1}

Die DF Spektren der 1_0^1 -Übergänge von *h*- und *d*₁-Phenol sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Im DF-Spektrum von dieser Bande, das Abe *et al.* aufgenommen haben, werden die jeweils intensiveren Banden um 820 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} der Mode 1 und ihrem Oberton zugeordnet [87]. Durch Vergleich mit den Zuordnungen aus anderen Spektren dieser Arbeit wird klar, daß diese Zuordnung korrigiert werden muß und die Fluoreszenz in die Zustände $16a_2$ und $1+16a_2$ in diesem Spektrum intensiver ist als die in den 1_1 und 1_2 -Zustand. Dies ist bemerkenswert, da der angeregte Zustand als 1^1 zugeordnet ist und nach Vergleich mit den CASSCF-Rechnungen eine alternative Interpretation als $16a^2$ nicht sinnvoll erscheint.

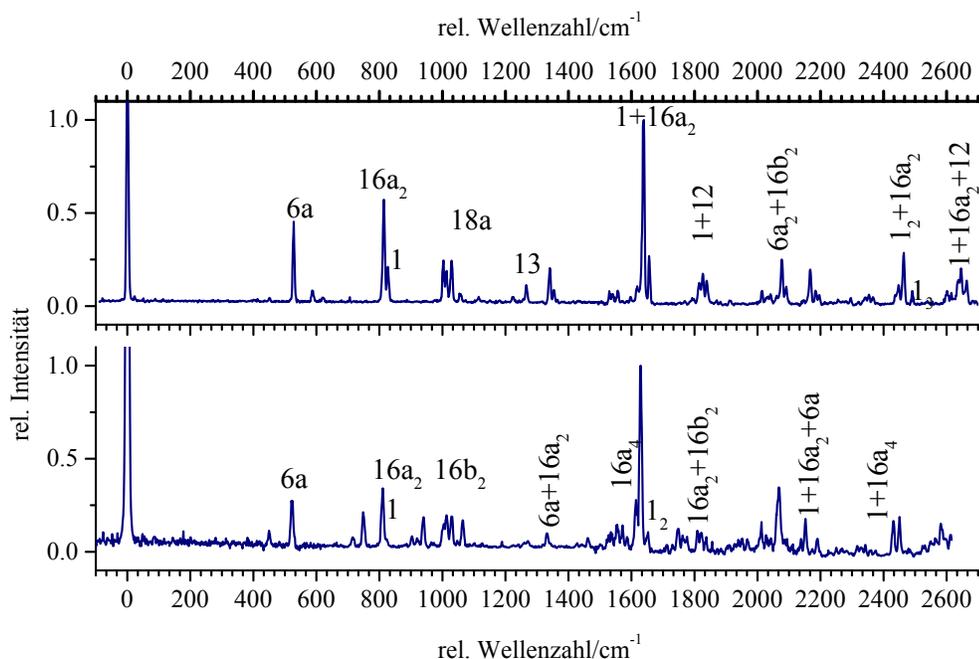


Abbildung 5.5: DF Spektren der 1_0^1 -Übergänge von *h*- und *d*₁-Phenol bei +774 (oben) und +780 cm^{-1} (unten)

Zwischen den beiden hier untersuchten Isotopomeren ergibt sich ein Unterschied im Intensitätsmuster durch die Dominanz der Bande bei 1629 cm^{-1} ($1+16a_2$) im Spektrum des deuterierten Phenols. In diesem Spektrum ist auch der Grundton der Mode 1 nicht zu erkennen, was allerdings auch an dem schlechteren Signal/Rauschen-Verhältnis dieses Spektrums liegen kann. Ebenso wird die Kombinationsbande $1+16a_4$ im Spektrum des deuterierten Phenols mit einer höheren relativen Intensität gefunden. Hier zeigt sich erneut, daß im *d*₁-Phenol die Kopplung des $16a_2$ Zustands mit dem 1_1 -Zustand noch stärker ist als im *h*-Phenol.

5.2.5 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des Übergangs bei $+374\text{ cm}^{-1}$ von *h*-Phenol

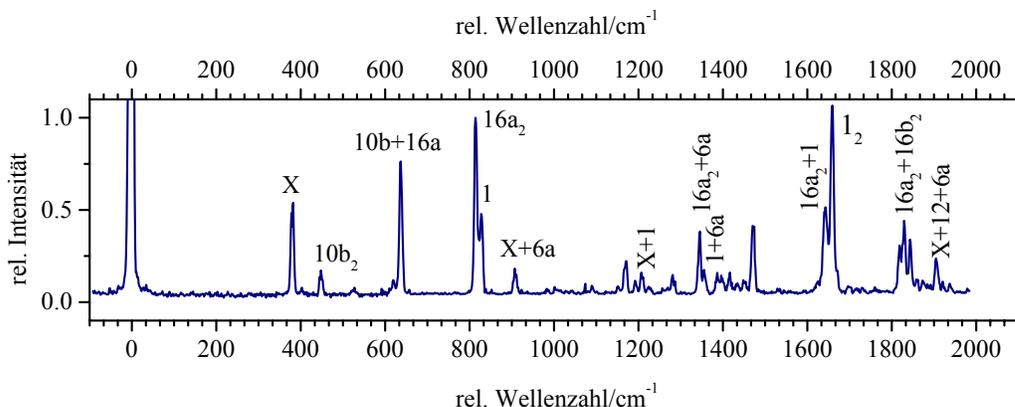


Abbildung 5.6: DF Spektrum des Übergangs bei $+374\text{ cm}^{-1}$ von *h*-Phenol

Das in Abbildung 5.6 dargestellte DF Spektrum des *h*-Phenol Übergangs bei 374 cm^{-1} enthält einige sehr intensive Banden. Dies sind vor allem die Banden bei 380 , 637 , 815 und 1659 cm^{-1} . Durch Vergleich mit den Frequenzen der bisher zugeordneten Banden ergibt sich für die Bande bei 635 cm^{-1} die Kombinationsbande der Moden $10b$ und $16a$, für die Bande bei 815 cm^{-1} eine Zuordnung zum Oberton der $16a$ -Schwingung, und die Bande bei 1659 cm^{-1} wird als der Oberton der Mode 1 interpretiert. Neben dem intensiven Oberton der Mode $16a$ sind noch Kombinationsbanden von $16a_2$ mit den Schwingungen $6a$, 1 , 12 , $16b_2$ und $18a$ bei 1345 , 1643 , 1819 , 1830 und 1844 cm^{-1} zu beobachten. Dies legt eine Zuordnung des angeregten S_1 -Zustands zu $16a^2$ nahe. Bemerkenswert ist die mehr als doppelt so hohe Intensität der Bande des Obertons der Mode 1 verglichen mit der Kombinationsbande $16a_2+1$. Für dieses Bandenpaar ist das Intensitätsverhältnis umgekehrt zu dem im DF Spektrum der 1 Schwingung gefundenen. Damit wird die starke Kopplung der Schwingungszustände 1 und $16a_2$ im elektronischen Grundzustand des Phenols noch einmal unterstrichen.

Für die mit „X“ markierte Bande bei 380 cm^{-1} kommt als Zuordnung zur Fundamentalen einer totalsymmetrischen Schwingung nur die Mode 15 in Frage, deren Frequenz zu 393 cm^{-1} (B3LYP) bzw. 404 cm^{-1} (MP2) berechnet wird. Diese Schwingung wird in keinem der anderen DF-Spektren von *h*-Phenol beobachtet, und es ist unwahrscheinlich, daß diese ebene Biegeschwingung gerade im Spektrum des Obertons der Mode $16a$ mit einer so hohen Intensität auftritt. Die einzige niederfrequente *out-of-plane* Schwingung, die bislang noch nicht in einem DF Spektrum zugeordnet wurde, ist die Torsionsschwingung der OH-Gruppe. Deren Frequenz liegt nach IR-Messungen von Bist *et al.* [75] bei 309 cm^{-1} . Für eine Zuordnung zum symmetrieverbotenen Grundton der Torsionsschwingung liegt die Fre-

quenz von 380 cm^{-1} zu hoch, für eine Zuordnung zum ersten Oberton, der symmetrieeerlaubt wäre, viel zu niedrig. Die Zuordnung der Bande bei 380 cm^{-1} bleibt also offen.

5.2.6 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Übergänge bei +934 und +1 280 cm^{-1} von *h*-Phenol

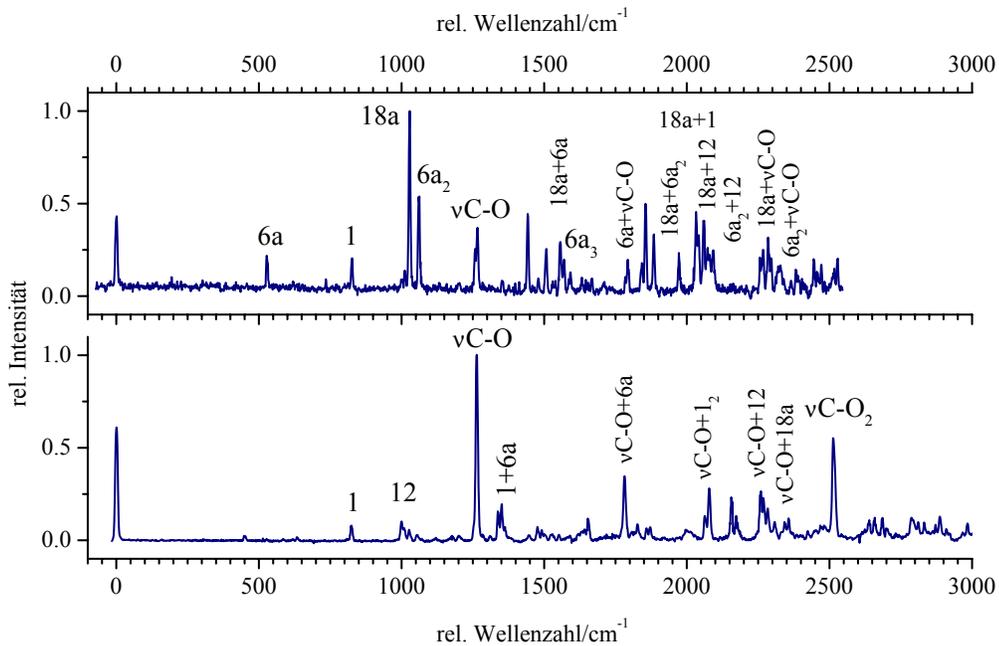


Abbildung 5.7: DF Spektren der Übergänge bei + 934 (oben) und 1280 cm^{-1} (unten) von *h*-Phenol

Die intensivste Bande im DF Spektrum des Übergangs bei $+934\text{ cm}^{-1}$ von *h*-Phenol (vgl. Abbildung 5.7 oben) wird bei 1028 cm^{-1} beobachtet und ist der Schwingung 18a zugeordnet. Hinzu kommen die Fundamentalen und Kombinationsbanden, wie z. B. 6a, 12, 16b₂, 6a₂ und $\nu\text{C-O}$, welche bereits das Spektrum des elektronischen Ursprungs geprägt haben. In den Kombinationsbanden der Schwingung 18a mit den Moden 6a, 1, 12, $\nu\text{C-O}$ und den Obertönen der Moden 6a und 16b erkennt man erneut das DF Spektrum des elektronischen Ursprungs aufgebaut auf der Mode 18a wieder. Demzufolge wird die Bande bei $+934\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum von Phenol dem $18a_0^1$ -Übergang zugeordnet. Der Oberton der Mode 6a bei 1061 cm^{-1} stellt die zweitstärkste Bande im DF-Spektrum dar, und überhaupt fallen Kombinationsbanden der Mode 6a hier sowohl durch Häufigkeit als auch durch Intensität auf. Übergänge aus dem $18a^1$ -Zustand in Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands mit mindestens einem Quant in der 6a-Schwingung scheinen also mindestens ebenso wahrscheinlich wie Übergänge in Zustände, die Anregungen der 18a-Schwingung enthalten.

Das in Abbildung 5.7 unten dargestellte DF-Spektrum des Übergangs von *h*-Phenol bei $1\,280\text{ cm}^{-1}$ wird dominiert durch Kombinationsbanden der C–O-Streckschwingung ($\nu\text{C–O}$) und besonders deren Fundamentaler bei $1\,264\text{ cm}^{-1}$, welche die intensivste Bande in diesem Spektrum ist. Der erste Oberton der C–O Streckschwingung bei $2\,516\text{ cm}^{-1}$ hat ca. die Hälfte der Intensität des Grundtons.

5.3 Vergleich der Schwingungsfrequenzen von *h*- und *d*₁-Phenol

Die Schwingungsfrequenzen von *h*-Phenol sind bereits oft publiziert worden [84, 83, 65]. Hier sind sie für *d*₁-Phenol zu Vergleichszwecken berechnet worden und in Tabelle 5.1 zusammen mit den berechneten Schwingungsfrequenzen von *h*-Phenol aufgelistet.

Die Auslenkungsvektoren der berechneten Normalmoden sind schematisch in Abbildung 5.8 skizziert.

Die größten Unterschiede in den berechneten Frequenzen der beiden Isotopomere treten naturgemäß in den Schwingungen auf, an denen das H-bzw. D-Atom die größten Auslenkungen erfährt. Dies sind vor allem die Torsion, die C–OH- und COH-Biegeschwingungen 15 und $\delta\text{C–OH}$ und die O–H-Streckschwingung. Aber auch für die Ringschwingungen 1 und 6a wird eine Deuterierungsverschiebung von durchschnittlich -4 cm^{-1} in Grund- und angeregtem Zustand berechnet und für die *out-of-plane*-Schwingung 10b ein Anstieg um 3 cm^{-1} im Grundzustand und eine Frequenzerniedrigung im angeregten Zustand. Diese berechneten Deuterierungsverschiebungen der Frequenzen stimmen mit den beobachteten Werten überein. In Tabelle 5.2 sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen des *S*₁-Zustands für beide Isotopomere des Phenols aufgelistet. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands sind in Tabelle B.1 im Anhang zu finden.

Tabelle 5.1: Berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) von *h*- und *d*₁-Phenol

Mode	<i>S</i> ₀				<i>S</i> ₁			
	B3LYP		MP2		CAS(8,7)		CAS(8,7)	
	6-311G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31G(d,p)		6-31G(d,p)	
	<i>h</i> [65]	<i>d</i> ₁	<i>h</i> [65]	<i>d</i> ₁	<i>h</i> [5]	<i>d</i> ₁	<i>h</i> [5]	<i>d</i> ₁
10b	222	224	216	219	249	256	180	173
τ OH/D	352	269	260	187	280	198	252	196
15	393	387	404	385	433	411	419	399
16a	407	422	395	394	436	436	275	273
16b	496	518	507	506	564	564	450	336
6a	521	530	529	524	565	559	509	504
6b	617	632	622	622	667	667	586	584
4	674	700	382	382	731	731	341	450
11	730	762	723	723	785	785	493	538
10a	785	824	799	799	843	843	539	489
1	801	826	826	820	874	865	825	818
17b	845	983	833	892	904	904	616	616
17a	917	957	884	833	982	982	594	594
5	941	886	892	884	1012	1012	704	704
12	983	1014	1007	1008	1072	1072	1039	1038
18a	1012	1050	1044	1044	1100	1100	971	972
18b	1063	1108	1093	1101	1153	1158	1018	1064
9b	1151	1183	1176	1176	1184	1203	1251	1255
9a	1160	1196	1190	1190	1266	1267	1232	1232
δ COH/D	1166	937	1216	947	1278	1001	1286	961
14	1337	1365	1458	1450	1360	1323	1869	1865
13 (ν C–O)	1238	1298	1302	1296	1388	1386	1379	1375
3	1318	1348	1360	1337	1481	1460	1455	1424
19b	1457	1505	1500	1490	1611	1599	1527	1516
19a	1481	1542	1533	1530	1649	1647	1564	1563
8b	1574	1648	1648	1642	1743	1736	1679	1672
8a	1586	1665	1622	1660	1762	1761	1705	1703
7a	3085	3163	3209	3190	3322	3322	3350	3350
7b	3093	3184	3218	3209	3340	3340	3360	3360
20b	3107	3192	3231	3218	3351	3351	3376	3376
20a	3064	3207	3190	3231	3366	3366	3385	3385
2	3114	3215	3238	3238	3375	3375	3399	3399
ν O–H/O–D	3675	2783	3883	2827	4199	3058	4196	3056

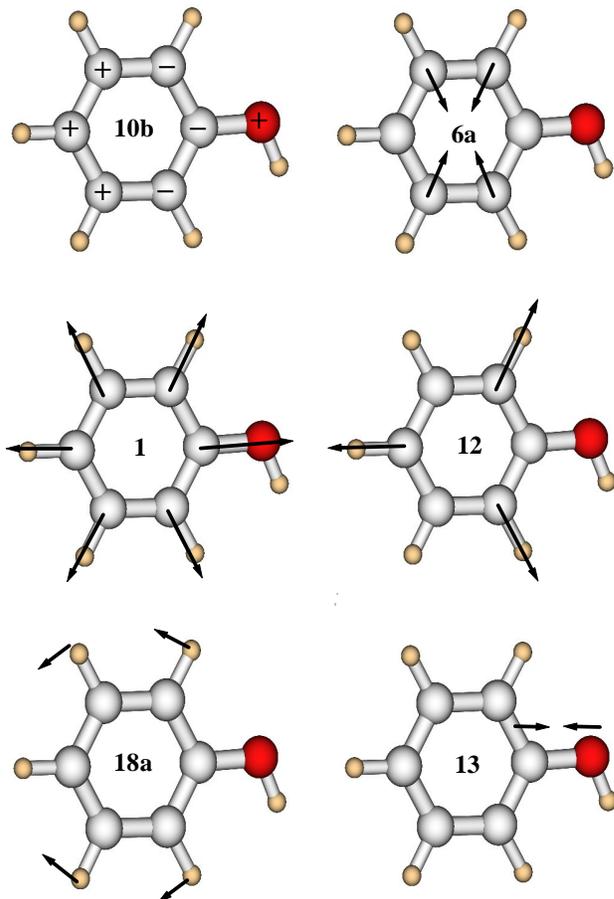


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung einiger Normalmoden von Phenol in der Nomenklatur nach Varsanyi [37]

Tabelle 5.2: Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des S_1 -Zustands von h - und d_1 -Phenol

Mode	h -Phenol	d_1 -Phenol
10b	162	160
16a	187	
6a	476	473
1	774	780
18a	934	
$\nu\text{C-O}$	1280	

5.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Phenol

Für die Simulation und Analyse der DF-Spektren des h -Phenols werden die DF-Spektren des elektronischen Ursprungs, des Obertons der Mode 10b ($+324\text{ cm}^{-1}$), der Moden 6a ($+476\text{ cm}^{-1}$), 18a ($+934\text{ cm}^{-1}$) und der C–O-Streckschwingung ($+1280\text{ cm}^{-1}$) verwendet. Wegen der starken Kopplung der Zustände 1_1 und $16a_2$ in den Spektren der Übergänge 1_0^1 und $16a_0^2$ werden diese nicht verwendet. Da nicht zu erwarten ist, daß das harmonische Modell hier eine sinnvolle Beschreibung liefert, werden diese beiden Spektren nicht berücksichtigt.

In Abbildung 5.9 sind die simulierten Spektren im Vergleich mit den gemessenen Spektren dargestellt.

Wie schon von Schumm [5, 86] diskutiert, fehlen in den simulierten Spektren des Phenols Übergänge, die die Mode 6a enthalten. Dies fällt insbesondere im simulierten Spektrum des elektronischen Ursprungs von (h - und d_{1-}) Phenol auf. Die der Mode 12 zugeordnete Bande erhält zuviel Intensität, ebenso die Kombinationsbanden mit der Mode 12. Im simulierten DF-Spektrum des $6a_0^1$ -Übergangs sind die Banden, welche der Mode 6a, deren Kombination mit der Mode 12 sowie die Bande der CO-Streckschwingung zugeordnet sind, enthalten. Die zum ersten Oberton der 6a-Schwingung gehörende Bande wird aber mit äußerst geringer Intensität simuliert.

Der simultane Fit erfolgt unter Berücksichtigung der experimentell gefundenen Änderung der Rotationskonstanten [78]. Ein Fit ohne Berücksichtigung der Rotationskonstantenänderung liefert zwar einen geringeren Endfehler in den Linienintensitäten ($\chi^2=2.93$), führt aber nur zu einer geringen Verbesserung in den Änderungen der Rotationskonstanten, vgl. Tabelle 5.3.

In den Fit gehen 168 experimentelle Linienintensitäten ein. Für die Korrektur der S_1 -Geometrie wurden die Schwingungen 6a, 1, 12, 18a und ν C–O benutzt. Die Intensitäten dieser DF-Spektren werden mit einem Gesamtfehler von $\chi^2=5.47$ reproduziert. Auch nach erfolgtem Fit werden die Banden des Obertons der Mode 6a vor allem in den Spektren der Übergänge $6a_0^1$ und $18a_0^1$ noch mit zu geringer Intensität berechnet. Der Hauptanteil in der verbleibenden Abweichung von den experimentellen Linienintensitäten kann auf Banden zurückgeführt werden, die den Obertönen der Moden 16a und 16b bzw. Kombinationsbanden damit zugeordnet sind. Diese erhalten vermutlich eine erhöhte Intensität aus der Kopplung mit den Moden 1 bzw. 12. Derartige anharmonische Effekte können nicht durch das in der Simulation verwendete harmonische Modell wiedergegeben werden.

Nicht richtig simuliert werden kann auch nach erfolgtem Fit die der Kombination von 10b und 16a zugeordnete Bande im DF-Spektrum des Obertons der 10b-Schwingung.

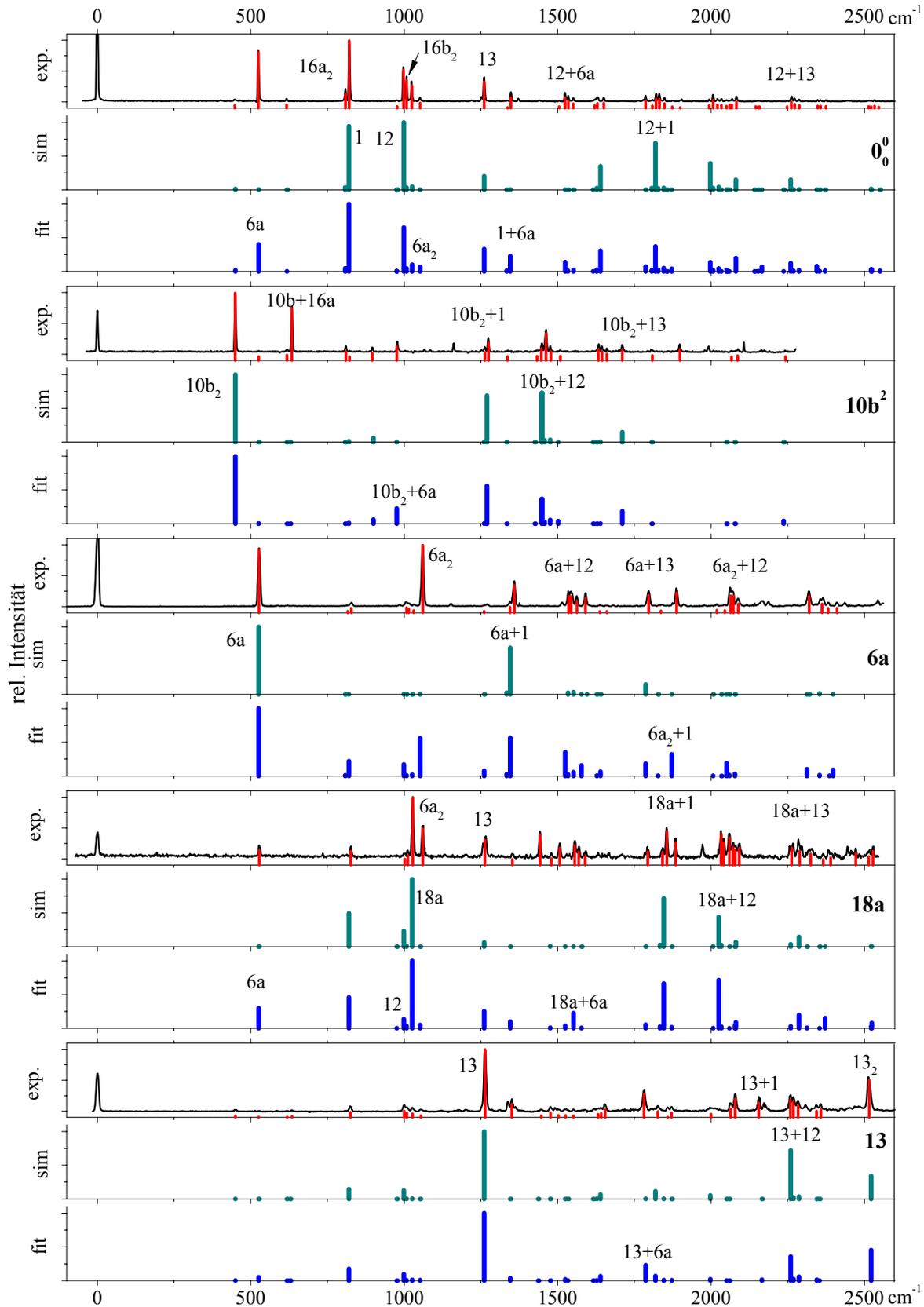


Abbildung 5.9: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von h -Phenol: In der obersten Spur ist jeweils das experimentelle Spektrum, darunter das simulierte Spektrum und darunter wiederum das nach dem Fit erhaltene DF Spektrum angegeben.

Für Phenol kann man die molekulare Symmetriegruppe G_4 annehmen (aufgrund einer Drehbarkeit der OH-Gruppe mit geringer Barriere). Diese ist isomorph zur Punktgruppe C_{2v} . In dieser Symmetrie hätten die Schwingungen 10b und 16a die Symmetrien b_1 und a_2 und die Kombinationsbande hätte $a_2 \otimes b_1 = b_2$ -Symmetrie und wäre demnach in diesem vibronischen Spektrum symmetrieverboten.

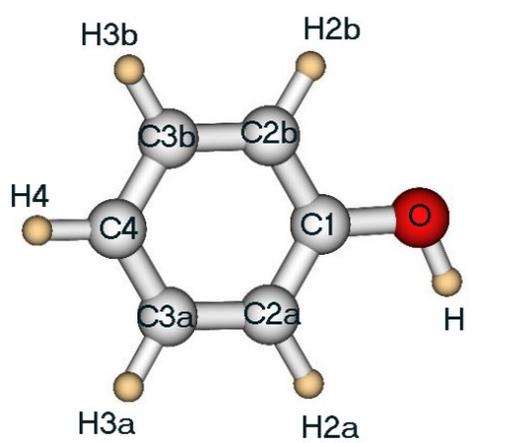


Abbildung 5.10: Numerierung der Atome im Phenolmolekül

Für die nach dem Fit erhaltene Geometrieänderung von Phenol ergibt sich eine Ringaufweitung, die etwas geringer als die durch die CASSCF-Rechnung erhaltene ist: Der mittlere C–C-Abstand erhöht sich um 2.9 statt 3.6 pm. Die Verkürzung der C–O-Bindungslänge ist nach erfolgtem Fit mit -1.7 pm fast dreimal so stark wie nach den CASSCF-Rechnungen. Die C–H-Abstände und der O–H-Abstand werden vom Fit gegenüber den *ab initio* Rechnungen nicht verändert.

In Tabelle 5.4 sind die finalen Fitparameter aufgeführt. Der finale Auslenkungsparameter einer Mode ist der Faktor, mit dem der Eigenvektor dieser Mode multipliziert wird, bevor er zur berechneten Geometrie des S_1 -Zustands hinzuaddiert wird. Ein Fitparameter von 0.0682 bedeutet also, daß um das 0.0682-fache dieser Mode ausgelenkt wurde.

Der größte Unterschied zwischen einem Fit mit und ohne Rotationskonstanten liegt in der Auslenkung entlang der Mode 1. Wird mit Berücksichtigung der Rotationskonstanten gefittet, so wird entlang dieser Mode weniger stark ausgelenkt, wodurch sich die etwas geringere Korrektur der Ringaufweitung erklären läßt.

Tabelle 5.3: Geometrieänderung von *h*-Phenol.

„Fit“ kennzeichnet die aus einem Fit auf die Linienintensitäten erhaltene Geometrieänderung, „Fit(Rot)“ markiert die Ergebnisse eines Fits unter Berücksichtigung der experimentellen Rotationskonstanten. Für die Numerierung der Atome, s. Abbildung 5.10 auf Seite 65.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS(8,7)	CAS(8,7)	Fit	Fit(Rot)	CAS(8,7)	Fit	Fit(Rot)
C–OH	135.7	135.1	133.5	134.0	-0.6	-2.2	-1.7
C ₁ –C _{2a}	140.0	142.7	141.5	142.3	2.7	1.5	2.3
C ₁ –C _{2b}	139.3	143.0	141.1	141.9	3.7	1.8	2.6
C _{2a} –C _{3a}	139.8	143.3	141.8	142.2	3.5	2.0	2.4
C _{2b} –C _{3b}	139.3	143.4	142.0	142.6	4.1	2.7	3.3
C _{3a} –C ₄	139.2	143.4	142.5	142.9	4.2	3.3	3.7
C _{3b} –C ₄	139.8	143.2	142.5	142.8	3.4	2.7	3.0
C–C _{mittel}	138.6	143.2	141.9	142.5	3.6	2.4	2.9
C _{2a} –H _{2a}	107.5	107.2	107.4	107.4	-0.2	0.0	0.0
C _{2b} –H _{2b}	107.7	107.5	107.1	107.1	-0.2	-0.6	-0.6
C _{3a} –H _{3a}	107.6	107.3	107.2	107.2	-0.3	-0.4	-0.4
C _{3b} –H _{3b}	107.6	107.3	107.2	107.2	-0.3	-0.4	-0.4
C ₄ –H ₄	107.5	107.4	107.3	107.4	-0.1	-0.2	-0.1
C–H _{mittel}	107.6	107.3	107.3	107.3	-0.2	-0.3	-0.3
O–H	94.3	94.3	94.2	94.2	0.0	0.0	0.0
Rotationskonstanten/MHz							
<i>A</i>	5 674.1	5 351.9	5 373.2	5 337.3	-322.2	-300.9	-336.8
<i>B</i>	2 631.7	2 577.0	2 653.6	2 633.4	-54.7	21.9	1.7
<i>C</i>	1 797.8	1 739.4	1 776.4	1 763.4	-58.4	-21.4	-34.5
exp. [78]							
<i>A</i>	5 650.5	5 313.6			-336.9		
<i>B</i>	2 619.2	2 620.5			1.3		
<i>C</i>	1 789.9	1 756.1			-33.8		

Tabelle 5.4: Finale Fitparameter für *h*-Phenol

Mode	Fit	Fit(Rot)
6a	0.0682	0.0563
1	0.0306	0.0109
12	0.0275	0.0180
18a	0.0377	0.0226
ν C–O	0.0085	0.0066
χ^2	2.93	5.47
σ_{red}	0.13	0.18

Als zusätzlicher Test für die Güte der Simulation und die Übereinstimmung mit experimentellen Befunden werden mit der aus dem Fit erhaltenen Geometrie des *h*-Phenols einige DF-Spektren des *d*₁-Isotopomers simuliert. Diese sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die so berechneten Linienintensitäten des *d*₁-Phenols haben eine Abweichung von $\chi^2=3.92$ von den experimentellen Linienintensitäten. Dieser Wert erscheint zunächst erstaunlich, da er unterhalb der finalen Fehlerquadratsumme des gefitteten *h*-Phenols liegt. Es gilt aber zu berücksichtigen, daß im Falle des *d*₁-Phenols nur drei Spektren und damit weniger Linienintensitäten, nämlich 77, beitragen. Die reduzierte Standardabweichung ist $\sigma_{red}=0.23$ und damit schlechter als das Fitergebnis für *h*-Phenol. Die Änderung der Rotationskonstanten allerdings ergibt verglichen mit den experimentellen Werten [88] einen Fehler von $\chi^2=649$. Betrachtet man jedoch die einzelnen Werte (s. Tabelle 5.5), so läßt sich erkennen, daß diese Abweichung nahezu ausschließlich von einem 3% großen Fehler in der *A*-Konstanten herührt.

Die Fehler in den Linienintensitäten liegen auch hier wie für das undeuterte Phenol in der Hauptsache bei den Intensitäten der Banden der Obertöne der Moden 16a und 16b, sowie deren Kombinationsbanden. Bemerkenswert ist auch, daß die größere Intensität der Banden mit Anteil der 6a-Schwingung im deuterierten Phenol durch die Simulation (mit gefitteter *h*-Phenolgeometrie) reproduziert wird.

Tabelle 5.5: Geometrieänderung von *d*₁-Phenol.
„*h*-Fit“ ist die aus dem Fit des *h*-Phenols erhaltene Geometrie

Rotations konstanten/MHz	<i>S</i> ₀		<i>S</i> ₁		<i>S</i> ₁ - <i>S</i> ₀	
	CAS(8,7)		CAS(8,7)	<i>h</i> -Fit	CAS(8,7)	<i>h</i> -Fit
<i>A</i>	5 635.4		5 317.6	5 322.7	-317	-332.1
<i>B</i>	2 538.9		2 487.2	2 555.0	-52	2.5
<i>C</i>	1 750.3		1 694.6	1 726.4	-55	-32.3
exp.[88]						
<i>A</i>	5 608.2		5 275.7		-322.6	
<i>B</i>	2 528.0		2 530.5		2.6	
<i>C</i>	1 742.7		1 711.3		-31.5	
Abstand des Sauerstoffatoms zu den Hauptträgheitsachsen/pm						
	<i>S</i> ₀		<i>S</i> ₁		<i>S</i> ₁ - <i>S</i> ₀	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Fit	5.5	227.4	5.7	226.1	0.2	-1.3
exp.[88]	8.7	220.7	10.1	219.0	1.4	-1.7

Aus rotationsaufgelösten Fluoreszenzmessungen verschiedener Isotopomere des Phenols von Schmitt und Ratzer [88] sind die Änderungen einiger Bindungslängen nach elektronischer Anregung bekannt. So wird z. B. die O-H-Bindung als im elektronisch angeregten Zu-

stand um 2 pm gegenüber dem elektronischen Grundzustand verlängert gefunden. Da in den dispergierten Fluoreszenzspektren keine Bande eindeutig der O–H-Streckschwingung zugeordnet werden kann, ist eine Verwendung der O–H-Streck schwingung im Fit nicht sinnvoll. Ohne diese Auslenkungsordinate verwenden zu können, ist auch keine Anpassung des O–H-Abstands durch den Fit möglich. Die Änderung des Abstands des Sauerstoffatoms zu den Hauptträgheitsachsen nach dem Fit und aus den rotationsaufgelösten Experimenten ist in Tabelle 5.5 aufgeführt. Das Fitergebnis der Änderung des ohnehin schon geringen Abstands zur *a*-Achse zeigt eine deutliche Abweichung von der experimentell gefundene Änderung. Die Änderung des Abstands zur *b*-Achse ist dagegen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

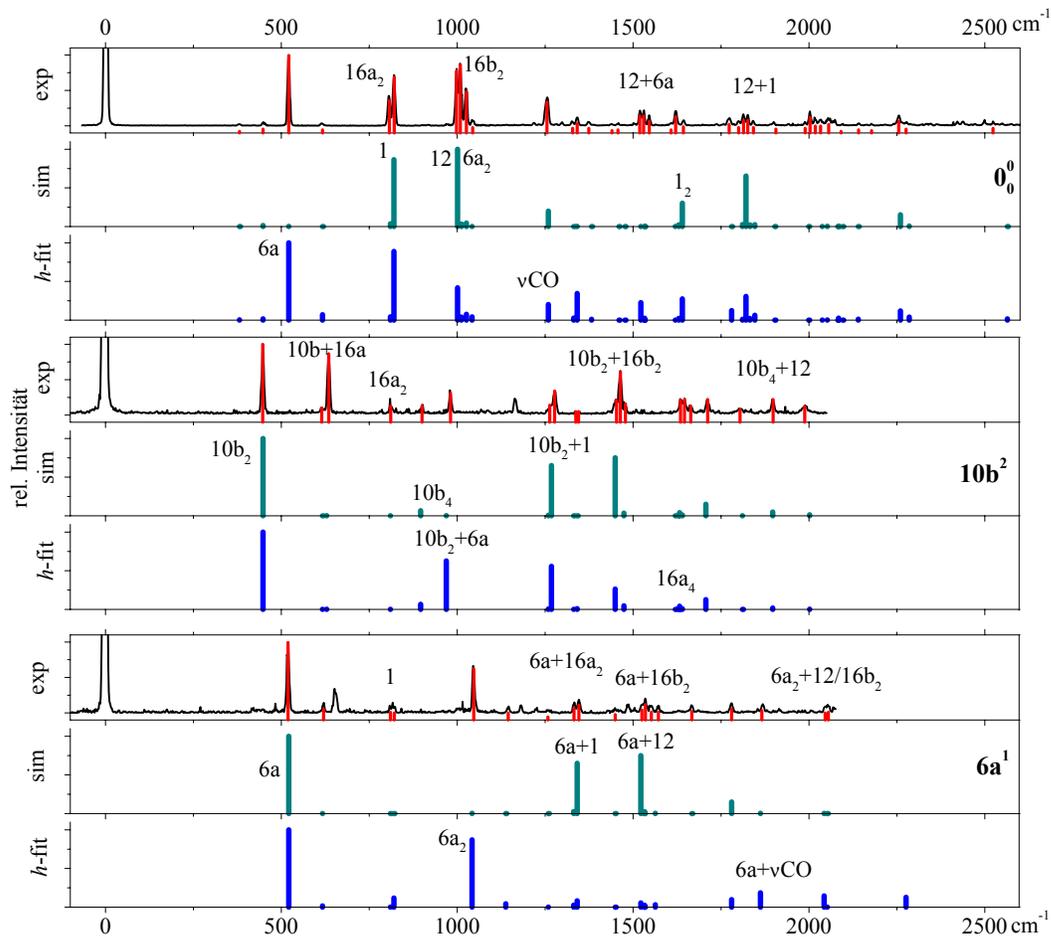


Abbildung 5.11: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von d_1 -Phenol

Kapitel 6

Benzonitril

6.1 Einleitung

Fluoreszenzspektren von Benzonitril wurden erstmalig 1987 von Kobayashi und Kajimoto publiziert [89, 90]. Sie ordneten einige Banden des Fluoreszenzanregungsspektrums zu. Vom elektronischen Ursprung und den Übergängen bei $+517$ und $+703 \text{ cm}^{-1}$ stellten sie außerdem dispergierte Fluoreszenzspektren vor und ordneten die vibronischen Banden den Übergängen 1_0^1 und $6b_0^1$ zu. Die Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands sind durch die IR- und Ramanarbeiten von Green und Harrison [91] bekannt. Von Mordzinski *et al.* [92] wurde berichtet, daß in den Emissionsspektren des Benzonitrils die scharfen Strukturen auf einem breiten unstrukturierten Untergrund saßen. Sie erklärten diese Beobachtung durch duale Fluoreszenz. Theoretischen Untersuchungen von Sobolewski und Domcke [93, 94] zufolge, kommt diese duale Fluoreszenz durch einen RICT (Rehybridization by intramolecular charge transfer) zustande. Sie finden in ihren CASPT2/DZP Rechnungen einen tief liegenden Charge-Transfer-Zustand, in dem die Cyanogruppe in der Ebene geknickt und das Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist, weil zusätzliche Ladung vom aromatischen Ring hierauf transferiert ist.

Von Sakota *et al.* [95] wurden dispergierte Fluoreszenzspektren des elektronischen Ursprungs und der Übergänge bei $+514$, $+703$ und $+942 \text{ cm}^{-1}$ mit besserer Auflösung (16 cm^{-1}) und zu Vergleichszwecken mit der gleichen Auflösung wie in der Arbeit von Mordzinski *et al.* (55 cm^{-1} Auflösung) aufgenommen. Es stellte sich heraus, daß die von Mordzinski beobachteten breiten Strukturen durch nicht aufgelöste dicht beieinander liegende (bei 16 cm^{-1} Auflösung) scharfe Banden zustande kamen.

Die von Sakota *et al.* getroffene Zuordnung einiger Banden stehen allerdings im Widerspruch mit der in dieser Arbeit vorgestellten Spektren, s.u.

Die Geometrie von Benzonitril wurde experimentell mittels Mikrowellenspektroskopie im elektronischen Grundzustand [96] ermittelt und durch rotationsaufgelöste R2PI (Resonance enhanced two photon ionization)-spektroskopie die Struktur des ersten elektronisch angeregten Zustands untersucht [97]. Mithilfe eines als CARF (correlation automated rotational fitting procedure) bezeichneten Algorithmus wurden die Rotationsübergänge interpretiert. Danach bleibt die C_{2v} -Symmetrie des Benzonitrilmoleküls bei elektronischer Anregung erhalten. Durch Modellrechnungen wurde ein mit den Rotationsspektren in Einklang stehender Strukturvorschlag ermittelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung durch Franck-Condon-Analyse der dispergierten Fluoreszenzspektren von Benzonitril untersucht. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von Helm *et al.* [97] ist in Tabelle 6.3 zu finden.

6.2 *Ab initio* Rechnungen an Benzonitril

Die Berechnungen des elektronischen Grundzustands von Benzonitril wurden auf MP2-Niveau und mit dem Dichtefunktional B3LYP durchgeführt, beide mit dem Basissatz 6-311G(d,p). Für den elektronischen Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand wurden CASSCF-Rechnungen unter Verwendung des Basissatzes cc-pVDZ gemacht. Der aktive Raum umfaßt acht Elektronen in acht Orbitalen. Hierbei handelt es sich um die sechs π -Orbitale des aromatischen Rings und zwei π -Orbitale der CN-Gruppe gleicher Symmetrie. Auf allen Niveaus wurden Normalkoordinatenanalysen basierend auf optimierten Geometrien durchgeführt. Im Fall der CASSCF-Rechnungen wurde für beide elektronische Zustände des Benzonitrils die Punktgruppe C_{2v} angenommen. Die berechneten Frequenzen der Normalmoden sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Abbildung 6.1 stellt schematisch die Formen der wichtigsten hier diskutierten Moden dar.

Die elektronische Anregungsenergie wird auf CASSCF-Niveau unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung zu $36\,161\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Um die dynamische Korrelation mitzuberücksichtigen, wurden in den CASSCF-optimierten Geometrien die Energien zusätzlich mit der CASPT2-Methode errechnet. Hier ergibt sich ein $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ -Abstand von $35\,036\text{ cm}^{-1}$. Der elektronische Übergang ist entlang der kurzen Molekülachse polarisiert (*b*-Typ). Der experimentelle Wert [97] liegt bei $36\,512.9\text{ cm}^{-1}$. Die Energiedifferenz zwischen dem $S_1(^1B_2)$ - und dem $S_2(^1A_1)$ -Zustand in der optimierten Geometrie des $S_1(^1B_2)$ -Zustands wird auf CASSCF-Niveau zu $23\,306$ und auf CASPT2-Niveau zu $18\,746\text{ cm}^{-1}$ berechnet. Die berechnete Geometrie für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände wird in Abschnitt 6.4 zusammen mit den Ergebnissen der Franck-Condon-Analyse diskutiert.

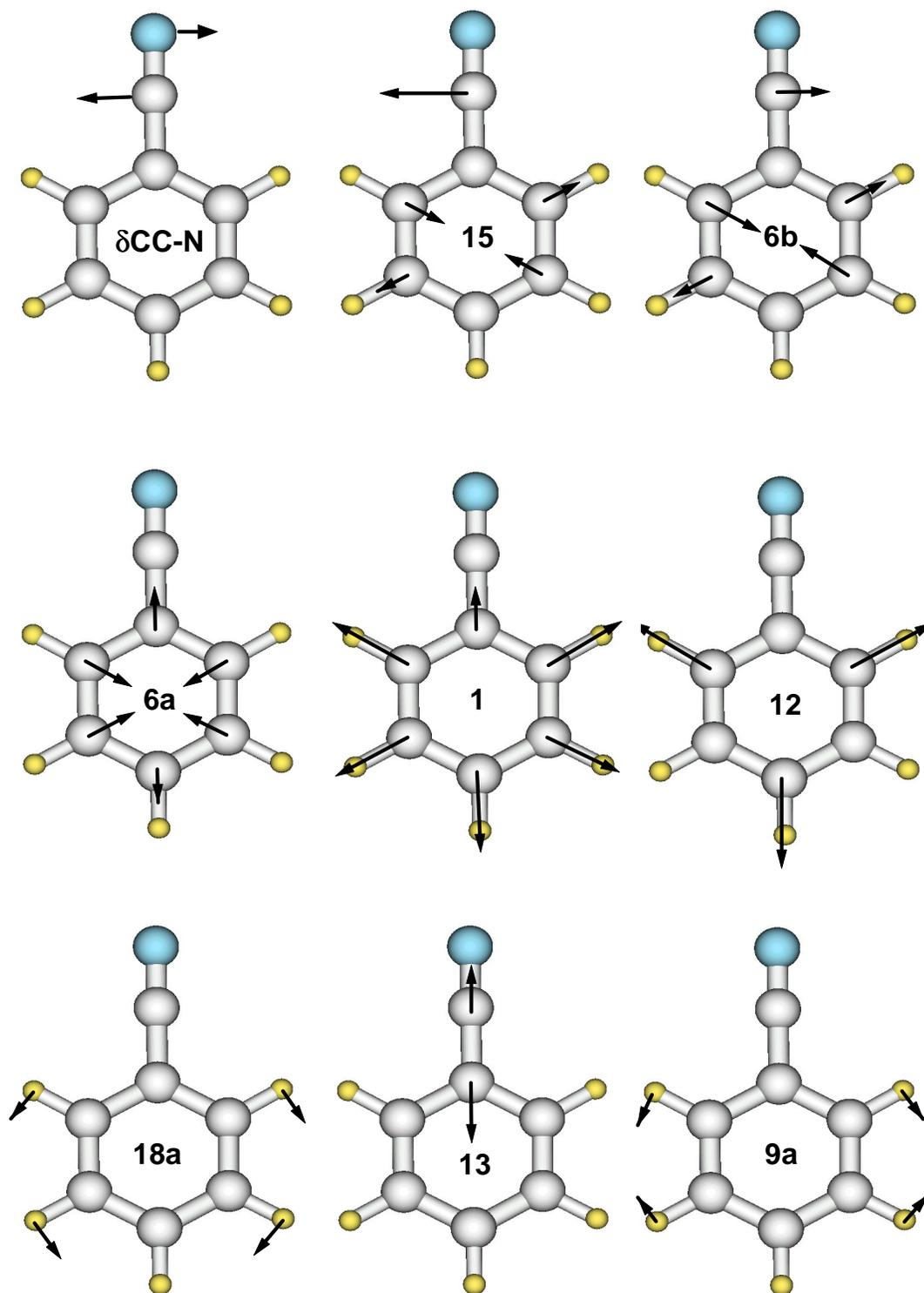


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einiger Schwingungen von Benzonitril in der Nomenklatur nach Varsanyi [37]

Tabelle 6.1: Berechnete und experimentelle IR-Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Benzonitril

Mode	S_0				S_1
	IR/Raman [91]	B3LYP 6-311G(d,p)	MP2 6-311G(d,p)	CASSCF(8,8) cc-pVDZ	CASSCF(8,8) cc-pVDZ
10b	141	146	140	146	118
$\delta\text{CC-N}$	158	169	161	183	178
16b	372	392	363	369	303
16a	399	408	383	426	298
6a	462	466	459	486	447
4	542	575	451	536	508
15	544	571	549	610	631
6b	620	640	630	672	580
γCCN	687	706	552	713	437
11	757	780	730	776	577
1	762	773	767	805	750
10a	845	859	833	865	624
17b	922	946	906	943	655
17a	975	989	915	992	712
5	990	1015	881	1017	734
12	1002	1016	1009	1062	1024
18a	1029	1049	1049	1099	977
18b	1076	1104	1102	1150	1021
9b	1162	1187	1185	1200	1232
9a	1179	1201	1202	1263	1239
13 ($\nu\text{C-CN}$)	1192	1221	1222	1278	1254
14	1287	1477	1441	1313	1847
3	1335	1355	1338	1434	1392
19b	1448	1321	1478	1567	1486
19a	1496	1524	1520	1621	1532
8b	1580	1617	1623	1714	1634
8a	1602	1644	1648	1743	1681
$\nu\text{C-N}$	2244	2339	2187	2498	2413
20a	3033	3172	3210	3342	3362
7b	3030	3182	3219	3353	3370
7a	3051	3190	3227	3363	3380
20b	3087	3199	3234	3373	3387
2	3081	3202	3239	3376	3394

6.3 Fluoreszenzspektren von Benzonitril

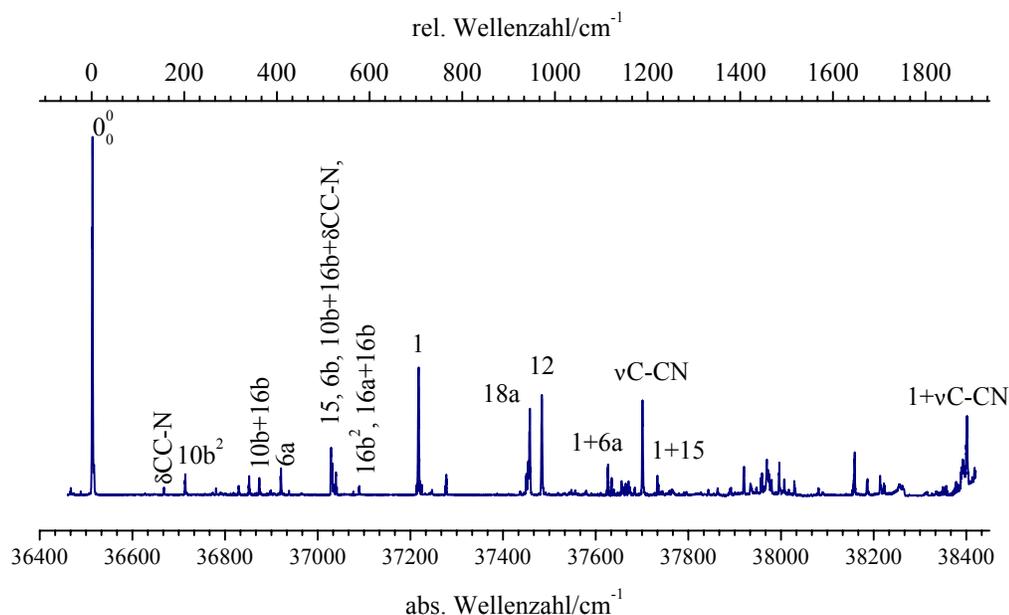


Abbildung 6.2: LIF-Spektrum von Benzonitril. Die Übergänge, von denen DF-Spektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung markiert.

Abbildung 6.2 zeigt das laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektrum von Benzonitril. Die mittels dispergierter Fluoreszenzspektroskopie analysierten Banden sind durch ihre Zuordnung markiert. Eine Zusammenfassung der Bandenzuordnung des S_1 -Zustands wird nach der Diskussion der DF-Spektren in Abschnitt 6.3.8 angegeben.

6.3.1 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs von Benzonitril

Das in Abbildung 6.3 dargestellte DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von Benzonitril zeigt zwei starke Banden bei 459 und 1006 cm^{-1} , welche den Schwingungen 6a und 12 zugeordnet werden. Diese beiden Schwingungen tauchen in den verschiedensten Kombinationsbanden wieder auf. Die Bande bei 1197 cm^{-1} läßt sich durch die C–CN-Streckschwingung erklären. Eine Bande, die der Ringatmungsschwingung 1 zuzuordnen ist, wird mit sehr geringer Intensität bei 766 cm^{-1} beobachtet. Bemerkenswert sind noch die beiden Banden bei 546 und 629 cm^{-1} . Sie werden den Schwingungen 15 und 6b zugeordnet. Beide Schwingungen sind b_2 -symmetrisch und damit im 0_0^0 -Spektrum wegen der C_{2v} -Symmetrie des Benzonitrilmoleküls symmetrieverboten. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Banden ist eine Herzberg-Teller-Kopplung des S_0 - und S_1 -Zustands über

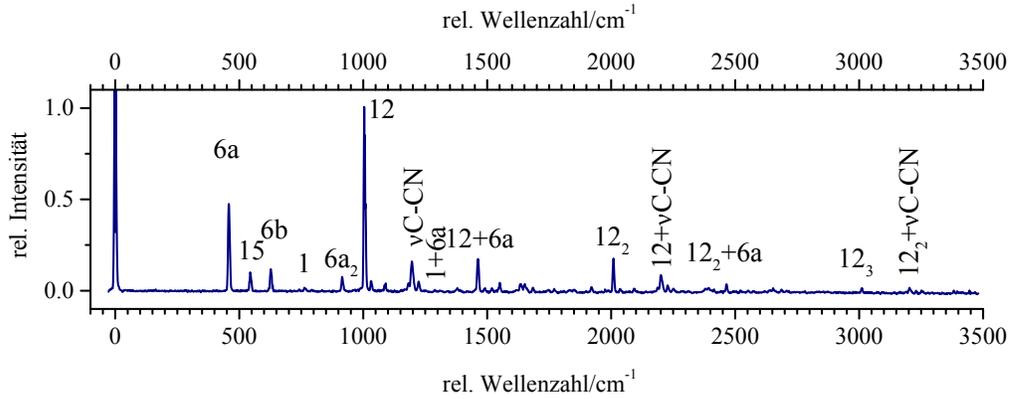


Abbildung 6.3: DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von Benzonitril

diese Schwingungen. Auch diese Schwingungen tauchen im 0_0^0 -Spektrum mehrfach wieder als Kombinationsbanden mit totalsymmetrischen Schwingungen auf, besonders in Kombination mit der Mode 12.

6.3.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +155 und +201 cm^{-1} von Benzonitril

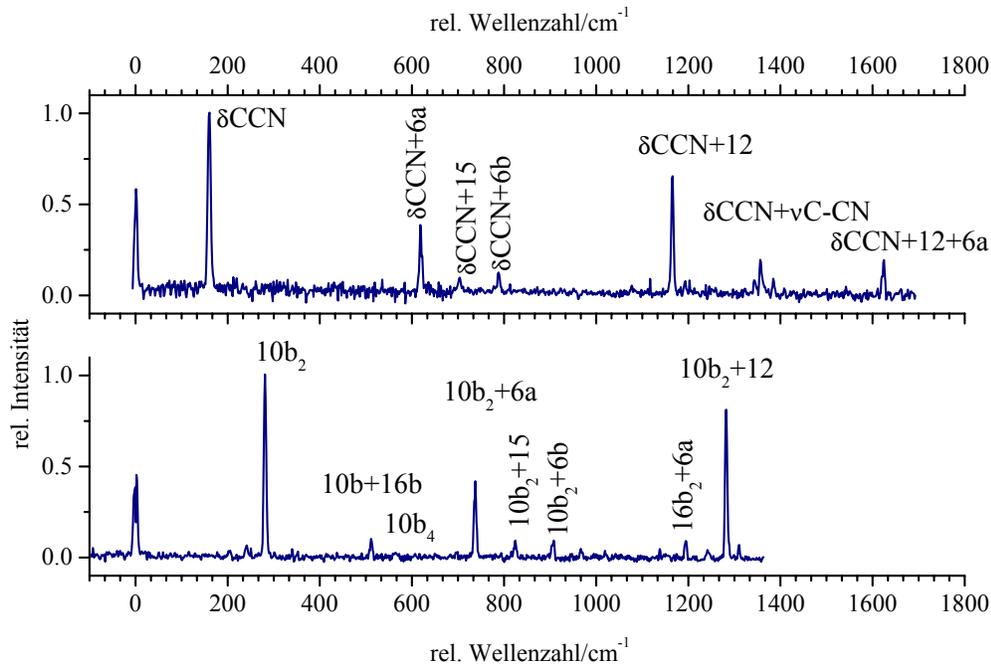


Abbildung 6.4: DF-Spektren der Banden bei +155 und +201 cm^{-1} von Benzonitril

Das DF-Spektrum der Bande bei +155 cm^{-1} ist in Abbildung 6.4 oben dargestellt. Die

stärkste Bande liegt bei 160 cm^{-1} und ist der CC–N *in-plane* Knickschwingung zugeordnet. Auf dieser Schwingung baut sich der Rest des Spektrums aus den Kombinationsbanden mit den Moden 6a, 12, 6b und der C–CN-Streckschwingung auf. Demzufolge handelt es sich bei der S_1 -Bande bei $+155\text{ cm}^{-1}$ um den Übergang $\delta\text{CC–N}_0^1$.

Die einzige andere so niederfrequente Schwingung ist die *out-of-plane* Bewegung 10b.

Im DF-Spektrum der Bande bei $+201\text{ cm}^{-1}$ wird der Oberton dieser Mode der intensivsten Bande bei 282 cm^{-1} zugeordnet. Auch hier lassen sich die weiteren Banden dieses DF-Spektrums hauptsächlich als Kombinationsbanden mit diesem Oberton erklären, z. B. $10b_2+6a$ bei 737 cm^{-1} oder $10b_2+12$ bei 1282 cm^{-1} . Daraus ergibt sich für die S_1 -Bande bei $+201\text{ cm}^{-1}$ eine Zuordnung zum Oberton der 10b Schwingung.

6.3.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei + 705, + 1 188 und +1 890 cm^{-1} von Benzonitril

Das DF-Spektrum der Bande bei $+705\text{ cm}^{-1}$ ist in Abbildung 6.5 oben zu sehen. Es ist geprägt von Banden, an denen die Mode 1 beteiligt ist. Die stärkste Bande bei 766 cm^{-1} ist die Fundamentale der Mode 1, die zweitstärkste Bande bei 1775 cm^{-1} ist der Kombination von 1 und 12 zugeordnet. Darüber hinaus werden noch Banden beobachtet, die der Schwingung 6a, dem Oberton der Mode 16b und der C–CN-Streckschwingung zugeordnet sind, sowie deren Kombinationsbanden mit der Mode 1. Der angeregte Übergang wird als 1_0^1 zugeordnet, in Übereinstimmung mit Ref. [89], [90] und [95]. Die CASSCF-berechnete S_1 -Frequenz liegt bei 750 cm^{-1} ; das entspricht einem Fehler von ca. 5%.

Die mittlere Spur der Abbildung 6.5 zeigt das DF-Spektrum der Bande bei $+1188\text{ cm}^{-1}$. Dieses Spektrum ist sehr bandenreich und nicht so offensichtlich durch eine Schwingung geprägt wie die vorher besprochenen DF-Spektren vibronischer Banden. Die am häufigsten auftretenden Moden dieses DF-Spektrums sind Mode 6a und die C–CN-Streckschwingung. Der Fundamentalen von Mode 6a wird die intensivste Bande bei 456 cm^{-1} zugeordnet. Bis hin zu vier Quanten lassen sich auch deren Obertöne identifizieren. Die Fundamentalbande der C–CN-Streckschwingung liegt bei 1197 cm^{-1} . Eine weitere intensive Bande, die einer Fundamentalschwingung zugeordnet wird, liegt bei 1007 cm^{-1} (Mode 12). Nahezu alle anderen Banden lassen sich durch Kombinationen dieser Schwingungen untereinander und mit der Mode 6a erklären. Auffällig ist die recht hohe Intensität einer Bande bei 1185 cm^{-1} . Der Vergleich mit den berechneten Schwingungsfrequenzen zeigt, daß in diesem Frequenzbereich nur eine totalsymmetrische Schwingung liegt: 9a. Eine sinnvolle Kombination von

¹ Der vibronische Übergang in eine b_2 -symmetrische Mode ist in einem C_{2v} -symmetrischen Molekül symmetrieverboten. Da die Bande bei $+155\text{ cm}^{-1}$ nur schwach ist, ist eine Zuordnung zum $\delta\text{CC–N}_0^1$ -Übergang dennoch sinnvoll.

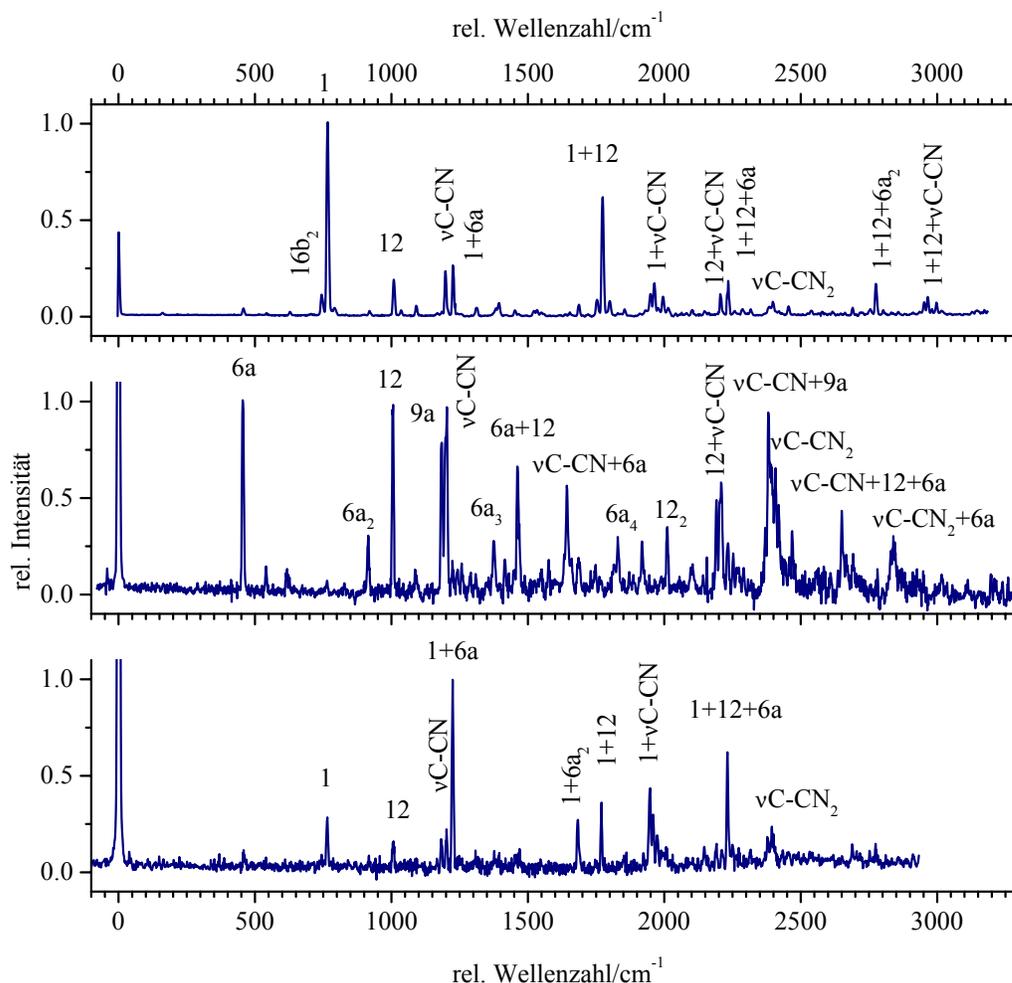


Abbildung 6.5: DF-Spektren der Banden bei +705, +1 188 und +1 890 cm^{-1} von Benzonitril

out-of-plane-Schwingungen lässt sich für diese Frequenz nicht finden. Die Kombinationsbande der Moden 18a und der *in-plane* CC–N-Biegeschwingung läge nach den bisher zugeordneten Frequenzen bei 1 194 cm^{-1} . Diese Kombination hätte b_2 -Symmetrie und wäre symmetrieverboten. Daher wird der Zuordnung zur 9a-Schwingung der Vorzug gegeben. Diese Zuordnung ist in Einklang mit der Zuordnung, die Green und Harrison [91] für die Bande bei 1 179 cm^{-1} im IR-Spektrum getroffen haben. Die Mode 9a taucht auch als Kombinationsbande mit der Mode 12 und der C–CN-Streckschwingung auf. Letztere hat (sogar) eine höhere Intensität als der Oberton der C–CN-Streckschwingung. Für die Zuordnung der angeregten S_1 -Schwingung gibt es daher zwei Möglichkeiten: 9a oder $\nu\text{C-CN}$. Für diese beiden Schwingungen liegt die berechnete CASSCF-Frequenz nahe am experimentellen Wert. Da die C–CN-Streckschwingung in allen Kombinationsbanden die höhere Intensität aufweist, erscheint eine Zuordnung zu $\nu\text{C-CN}_0^1$ wahrscheinlicher.

Das nach Anregung des bei $+1890\text{ cm}^{-1}$ liegenden Übergangs erhaltene DF-Spektrum von Benzonitril ist in Abbildung 6.5 unten dargestellt. Der S_1 -Frequenz nach handelt es sich bei dem angeregten Übergang um $1_0^1\nu\text{C-CN}_0^1$ ($705+1\ 188=1\ 893$). Die Kombination $1+\nu\text{C-CN}$ ist auch im DF-Spektrum zu finden, wenn auch nicht mit besonders hoher Intensität. Dieses Spektrum besteht aber hauptsächlich aus Kombinationsbanden mit der Mode 1, von denen die Kombination $1+6a$ die anderen Banden deutlich an Intensität überragt. In diesem Spektrum ist also nicht der Diagonalübergang der wahrscheinlichste, sondern ein Übergang in eine Kombination aus totalsymmetrischen Moden, von denen eine auch im S_1 -Zustand angeregt ist.

6.3.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei $+408$ und $+1\ 114\text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

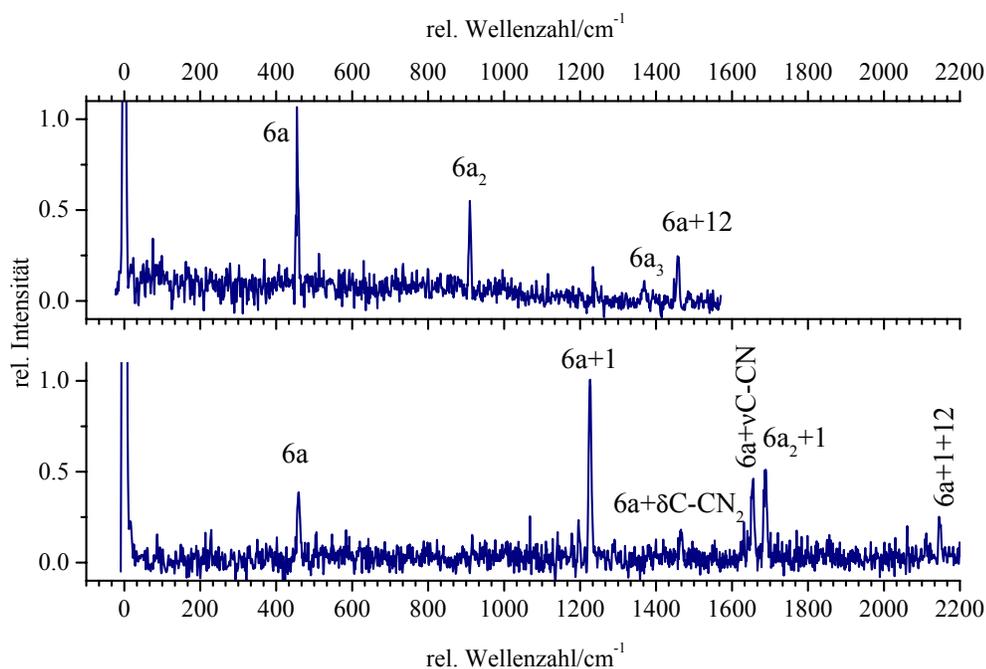


Abbildung 6.6: DF-Spektren der Banden bei $+408$ und $+1\ 114\text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

In Abbildung 6.6 sind die DF-Spektren der Banden bei $+408$ und $+1\ 114\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In beiden Spektren sind — schon wegen der schlechten Qualität — nur wenige Banden zu erkennen. Es handelt sich hierbei durchweg um Kombinationsbanden mit der Mode 6a bzw. um deren Fundamentale. Die Bande bei 408 cm^{-1} wird daher dem $6a_0^1$ -Übergang zugeordnet. Gemäß den S_1 -Frequenzen der bisher zugeordneten Banden im LIF-Spektrum von Benzonitril ist für die S_1 -Bande bei $1\ 114\text{ cm}^{-1}$ eine Zuordnung zu der Kombination von 6a

und 1 anzunehmen ($408 + 707 = 1113$). Die Dominanz der Banden, welche zur Kombination $6a+1$ gehören in diesem DF-Spektrum unterstützt diese Zuordnung.

6.3.5 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei $+941$ und $+971 \text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

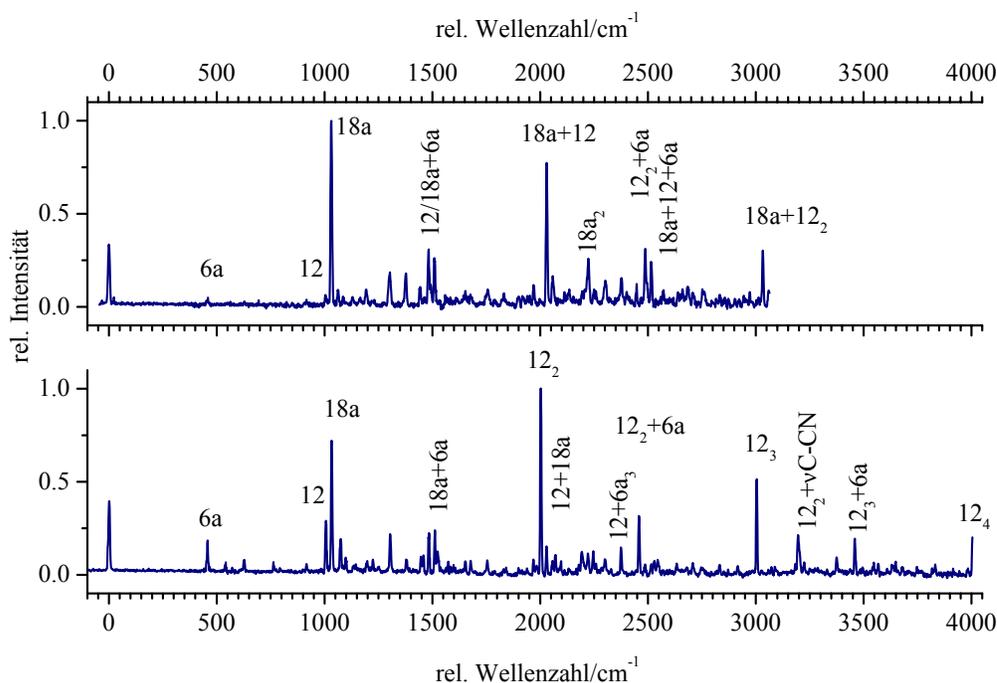


Abbildung 6.7: DF-Spektren der Banden bei $+941$ und $+971 \text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

Beide in Abbildung 6.7 dargestellte DF-Spektren weisen intensive Banden auf, die den Moden 12 und 18a bzw. deren Kombinationsbanden zugeordnet sind. Im Spektrum des Übergangs bei $+971 \text{ cm}^{-1}$ ist die Fundamentale der Mode 18a sehr intensiv. Die Mode 12 zeigt eine Progression von einem Grundton mittlerer Intensität über einen sehr starken ersten Oberton, der die intensivste Bande im Spektrum darstellt, und zu dem zweiten und dritten Oberton hin wieder abnimmt. Die stärkste Bande im Spektrum des Übergangs bei $+941 \text{ cm}^{-1}$ liegt bei 1032 cm^{-1} und ist der 18a Schwingung zugeordnet. Bei 2031 cm^{-1} liegt die Kombinationsbande $18a+12$ mit ebenfalls recht hoher Intensität, bei 3033 cm^{-1} die deutlich schwächere Kombinationsbande $18a+12_2$. Da in beiden Spektren beide Moden mit hoher Intensität vertreten sind, fällt eine Zuordnung der Banden bei 941 und 971 cm^{-1} im LIF-Spektrum von Benzonitril zu je einer dieser beiden Schwingungen nicht leicht. Kobayashi und Kajimoto [90] ordnen die Banden bei 946 und 973 cm^{-1} in ihrem LIF-Spektrum in der Reihenfolge 12 und 18a zu. Sakota *et al.* [95] finden im DF-Spektrum des Übergangs bei 942 cm^{-1} eine

Progression aufgebaut auf dem Oberton der Mode 12, deren stärkste Bande die 12_3 ist und ordnen den angeregten Schwingungszustand des S_1 -Zustands deswegen 12^1 zu. Basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen DF-Spektren wird diese Zuordnung geändert. Wegen der Progression der Mode 12 im DF-Spektrum der Bande bei 971 cm^{-1} und der intensiven Fundamentalen der 18a im Spektrum der Bande bei $+941\text{ cm}^{-1}$ wird die S_1 -Frequenz 941 cm^{-1} der 18a-Schwingung zugeordnet, während die Mode 12 im S_1 -Zustand bei 971 cm^{-1} liegt. In den CASSCF-Rechnungen wird die Schwingungsfrequenz der Mode 18a ebenfalls niedriger als die der Mode 12 bestimmt. Aus der Intensitätsverteilung der beiden DF-Spektren läßt sich auf eine Kopplung der Schwingungen 12 und 18a im Benzonitril im ersten elektronisch angeregten Zustand schließen.

6.3.6 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden um 520 cm^{-1} von Benzonitril

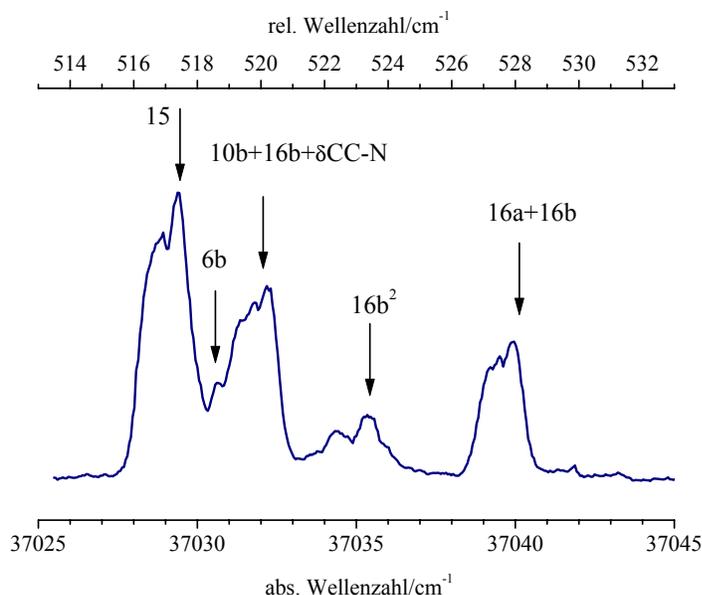


Abbildung 6.8: Ausschnitt des LIF-Spektrums von Benzonitril im Bereich um 520 cm^{-1} . Die Pfeile markieren die Anregungswellenlänge (in rel. Wellenzahlen) für die DF-Spektren.

In dem in Abbildung 6.8 dargestellten Ausschnitt des LIF-Spektrums von Benzonitril sind vier Banden zu sehen. Eine weitere Bande ist nur als Schulter erkennbar. Nur die Bande bei $+522\text{ cm}^{-1}$ hat eine Halbwertsbreite von ca. 2.4 cm^{-1} , die den Halbwertsbreiten der anderen Banden des LIF-Spektrums entspricht (2.3 bis 2.6 cm^{-1}). Die Banden bei $+515$, $+518$ und $+526\text{ cm}^{-1}$ hingegen sind mit 1.6 cm^{-1} Halbwertsbreite um 30% schmaler. Von allen Übergängen um 520 cm^{-1} des Benzonitrils sind dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen worden. Sie sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

Das DF-Spektrum der Bande bei $+515\text{ cm}^{-1}$ zeigt ein Bandenpaar von einer sehr intensiven Bande und einer Bande geringerer Intensität. Die starke Bande bei 547 cm^{-1} wird der Mode 15 zugeordnet, die schwächere Bande der Mode 6b. Eine weitere starke Banden liegt bei 1005 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die Mode 12. Auf dieser Schwingung aufgebaut wiederholt sich das ganze Spektrum noch einmal. Wegen der Intensität der Bande der Mode 15 wird diese als die angeregte S_1 -Schwingung angesehen. Offensichtlich spielt die Mode 12 auch bei der Fluoreszenz aus dem 15^1 -Zustand eine bedeutende Rolle. Da der Übergang in diese Mode auch im Spektrum des elektronischen Ursprungs die höchste Wahrscheinlichkeit zeigt, findet die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung offenbar zu großen Teilen entlang dieser Bewegung statt.

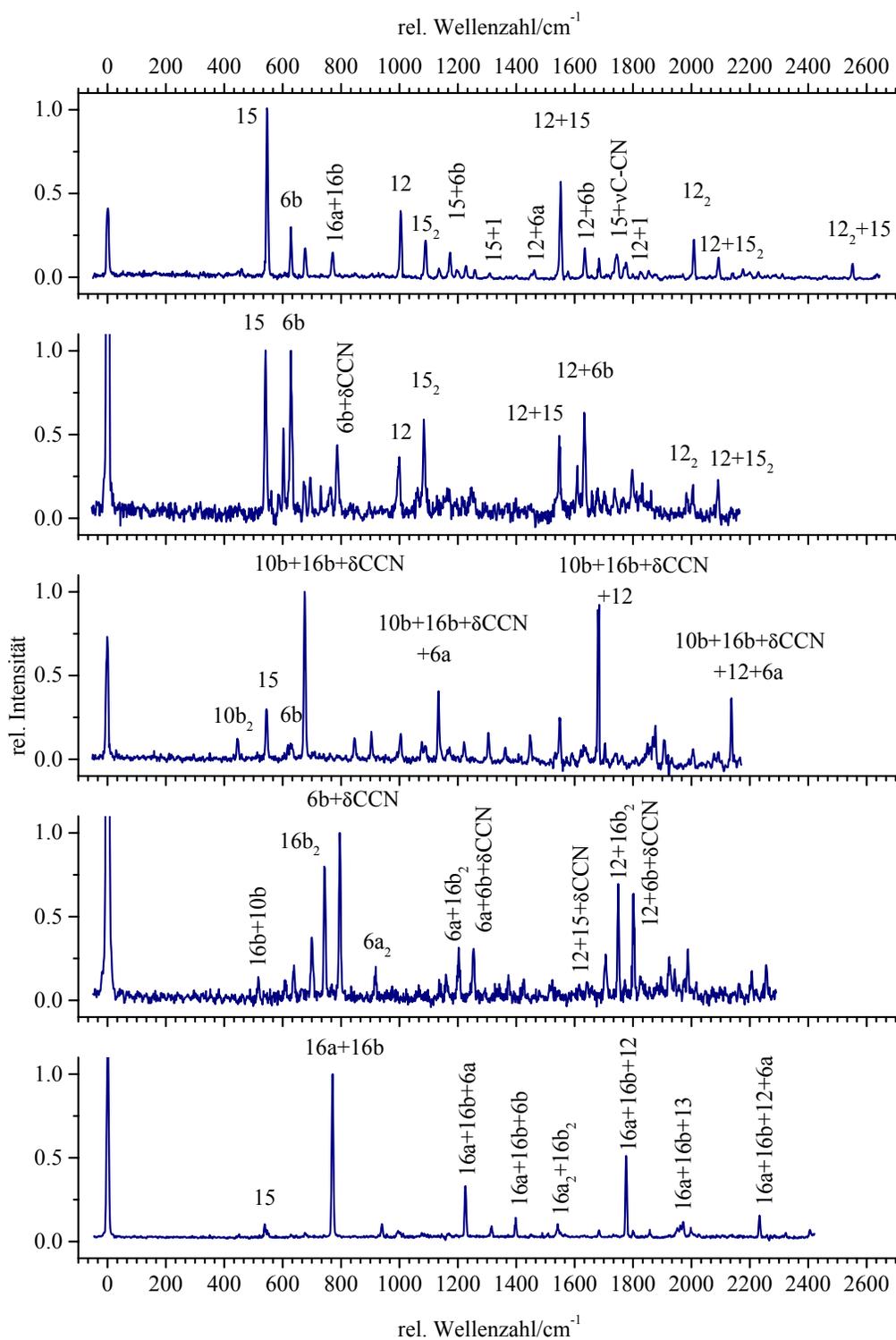


Abbildung 6.9: Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +515, +517, +518, +522 und +526 cm^{-1} (von oben nach unten) von Benzonitril

Das DF-Spektrum der im Ausschnitt des LIF-Spektrums nur als Schulter zu erkennenden S_1 -Bande bei $+517\text{ cm}^{-1}$ ist in der zweiten Spur von Abbildung 6.9 zu sehen. Auch hier taucht die Mode 15 mit einer beträchtlichen Intensität auf. Von gleich hoher Intensität wie die Bande der Mode 15 ist die der 6b-Schwingung zugeordnete Bande bei 630 cm^{-1} . Auch in diesem Spektrum werden Übergänge in Schwingungszustände beobachtet, in denen die Mode 12 mit ein bis zwei Quanten angeregt ist. Da sowohl die 15- als auch die 6b-Schwingung eine intensive Fundamentalbande zeigt, kommen beide für die Zuordnung der S_1 -Frequenz von $+517\text{ cm}^{-1}$ in Frage. Die eben getroffene Zuordnung der S_1 -Bande bei $+515\text{ cm}^{-1}$ zur Mode 15 und eine Zuordnung der S_1 -Bande bei $+517\text{ cm}^{-1}$ zur Mode 6b ist wegen des Auftretens der Schwingung 6b im Spektrum der S_1 -Bande bei 515 cm^{-1} wahrscheinlicher als die umgekehrte Alternative. Beide Bewegungen scheinen aber im Benzonitril nicht unabhängig voneinander zu sein. Die mittlere Spur in Abbildung 6.9 zeigt das DF-Spektrum, das nach Anregung des Übergangs bei $+518\text{ cm}^{-1}$ erhalten wurde. Für die stärkste Bande in diesem Spektrum läßt sich keine Zuordnung zu dem Grundton einer totalsymmetrischen Schwingung treffen. Auch die Frequenzen der Obertöne von *out-of-plane*-Schwingungen stimmen nicht mit der beobachteten Frequenz von 676 cm^{-1} überein, noch läßt sich eine passende Kombination zweier verschiedener Schwingungen finden, die diese Frequenz hat. Eine Kombination von je einem Quant aus drei verschiedenen Schwingungen, die dieser Frequenz entspricht ist $10b+16b+\delta C-CN$. Diese Kombination ist außerdem noch in der Kombination mit der Mode 6a, 12, $\nu C-CN$ und der Kombination $6a+12$ zu finden. Die Kombination mit der Mode 12 ist hiervon die intensivste Bande und nahezu von gleicher Intensität wie die Bande bei 676 cm^{-1} . Eine Zuordnung des angeregten Übergangs zu $10b_0^1 16b_0^1 \delta CC-N_0^1$ ist plausibel, auch wenn hierbei drei Schwingungen gleichzeitig angeregt werden. Die Summe der beobachteten S_1 -Frequenzen dieser Schwingungen von $101\text{ cm}^{-1}+261\text{ cm}^{-1}+155\text{ cm}^{-1}=517\text{ cm}^{-1}$ ist fast die gemessene S_1 -Frequenz von 518 cm^{-1} .²

Im DF-Spektrum der Bande bei $+522\text{ cm}^{-1}$ wird eine sich wiederholende Bandensequenz beobachtet. Die intensivste Bande der ersten Gruppe bei 795 cm^{-1} läßt sich durch die Kombination der 6b-Schwingung mit der $C-CN$ *in-plane* Biegeschwingung erklären. Für die Zuordnung der zweitintensivsten Bande bei 745 cm^{-1} ergibt sich der Oberton der Mode 16b. Die schwächere Bande bei 701 cm^{-1} wird der Kombination der Mode 15 mit der $C-CN$ *in-plane* Biegeschwingung zugeordnet. Die zweite Gruppe liegt bei $1160, 1202$ und

² Die S_1 -Frequenz der Mode 16b wurde wie folgt bestimmt: In dem DF-Spektrum einer Bande bei $+362\text{ cm}^{-1}$ ist im Bereich bis ca. 1000 cm^{-1} nur eine Bande bei 515 cm^{-1} zu erkennen. Diese läßt sich der Kombination $10b+16b$ zuordnen. Da dies die einzige beobachtete Bande in diesem allerdings sehr veräuschten Spektrum ist, wird auch die angeregte S_1 -Schwingung die $10b+16b$ -Kombination sein. Die Frequenz der $10b^1$ ist aufgrund des Spektrums bei 201 cm^{-1} bekannt. Für die Frequenz der $16b^1$ -Schwingung ergibt sich so rechnerisch $362-\frac{201}{2}=261$.

1 254 cm^{-1} und stellt die Kombination mit der Mode 6a dar. Die dritte Gruppe wird bei 1 706, 1 749 und 1 803 cm^{-1} beobachtet und der Kombination mit der Mode 12 zugeordnet. In der zweiten Gruppe haben die den Kombinationen $6b+\delta C-CN$ und $16b_2$ zugeordneten Banden etwa die gleiche Intensität, in der dritten Gruppe ist die Bande mit dem Oberton der $16b$ -Schwingung etwas stärker. Auf der Kombination von $6a+12$ ist eine vierte Gruppe bei 2 164, 2 208 und 2 258 cm^{-1} aufgebaut. Aufgrund der S_1 -Frequenzen kommt die Kombination $6b+\delta C-CN$ nicht als Zuordnung der angeregten S_1 -Schwingung in Frage. Hingegen entspricht die Frequenz des Obertons der Mode $16b$ im ersten elektronisch angeregten Zustands mit $2 \cdot 261 \text{ cm}^{-1} = 522 \text{ cm}^{-1}$ genau der gemessenen. Da die $16b_2$ -Bande im DF-Spektrum auch eine hohe Intensität hat, wird die Bande bei $+522 \text{ cm}^{-1}$ dem Übergang $16b_0^2$ zugeschrieben.

Die mit Abstand intensivste Bande des in Abbildung 6.9 unten dargestellten DF-Spektrums der Bande bei $+522 \text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum von Benzonitril wird bei 771 cm^{-1} beobachtet. Aus dem Vergleich mit den berechneten Schwingungsfrequenzen, sowie den von Green und Harrison [91] veröffentlichten IR-Frequenzen läßt sich diese Bande der Kombination der Schwingungen $16a$ und $16b$ zuordnen. Diese Kombination wird bei $1 226 \text{ cm}^{-1}$ als Kombination mit der Schwingung $6a$, bei $1 777 \text{ cm}^{-1}$ in einer starken Bande als Kombination mit der Schwingung 12 und bei $2 234 \text{ cm}^{-1}$ als Kombination mit beiden Moden $6a$ und 12 erneut beobachtet. Die Kombination $16a+16b$ wird auch dem angeregten Schwingungszustand des S_1 -Zustands zugeordnet.

Mit Ausnahme der Bande bei 522 cm^{-1} sind alle Banden in dem in Abbildung 6.8 gezeigten Ausschnitt des LIF-Spektrums von Benzonitril Übergängen in Schwingungen bzw. Kombinationen zugeordnet, die b_2 -symmetrisch sind. Nur der Oberton der $16b$ -Schwingung ist totalsymmetrisch. In einem C_{2v} -symmetrischen Molekül wie Benzonitril muß ein vibronischer Übergang aus dem schwingungslosen Grundzustand in b_2 -Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustands z -polarisiert sein, d.h. entlang der langen Molekülachse (a -Typ Übergang). Diese Übergänge sind symmetrieverboten. Die symmetrieerlaubten Übergänge in a_1 -Zustände sind in dieser Symmetrie b -Typ, also y -polarisiert (entlang der kurzen Achse in der Ringebene). Die Banden, welche Übergängen in b_2 -Zustände zugeordnet sind, sind schmaler als die anderen im LIF-Spektrum beobachteten und dispergierten Banden, die Übergängen in a_1 -Zustände zugeordnet sind. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich hierbei um einen anderen Übergangstyp mit einer anderen Bandenkontur handelt. Die Auflösung des LIF-Spektrums reicht allerdings nicht aus, um dies genauer zu untersuchen. Da es sich um symmetrieverbotene Übergänge handelt, erreichen sie ihre Intensität vermutlich aus vibronischer Kopplung höherer elektronischer Zustände [98].

6.3.7 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+1\,220\text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

Das dispergierte Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+1\,220\text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Ausgehend von der S_1 -Frequenz des angeregten Zustands kommen Kombinationen der Mode 1 mit allen in Abschnitt 6.3.6 diskutierten S_1 -Schwingungszuständen um $+520\text{ cm}^{-1}$ in Frage. Die Kombinationen mit den Moden 15 oder 6b ergeben hiervon die Frequenzen, welche am nächsten am experimentellen Wert liegen. Die intensiven Banden bei $1\,308$ und $2\,306\text{ cm}^{-1}$ in diesem DF-Spektrum sind den Kombinationen 1+15 und 1+15+12 zugeordnet. Die Kombinationsbande 1+15+12+6a wird bei $2\,765\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bei 542 und 762 cm^{-1} liegen die Fundamentalen der Schwingungen 15 und 1. Bei 627 cm^{-1} erscheint schwächer die Bande der Mode 6b. Da die Schwingung 15 (in Kombination mit der Mode 1 und weiteren Kombinationen) in diesem Spektrum eine weitaus größere Rolle spielt als die Mode 6b, wird der angeregte S_1 -Schwingungszustand als 1+15 zugeordnet.

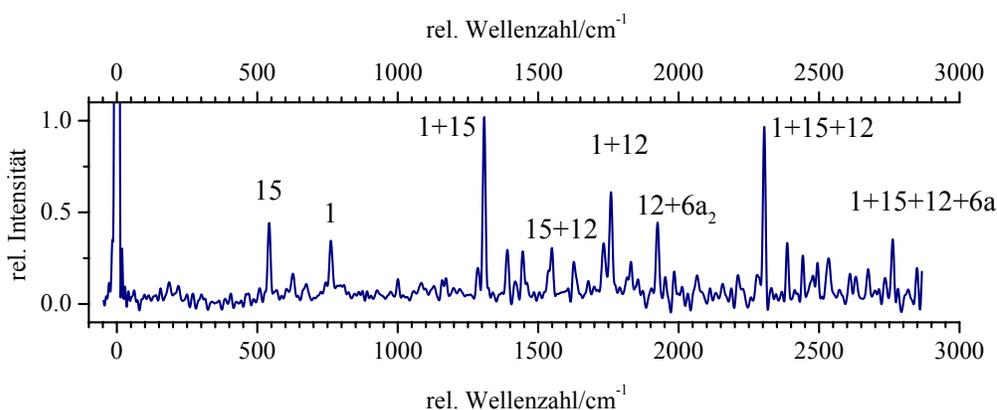


Abbildung 6.10: DF-Spektrum der Bande bei $1\,220\text{ cm}^{-1}$ von Benzonitril

6.3.8 Zuordnung der Banden im LIF-Spektrum von Benzonitril

In Tabelle 6.2 ist die Zuordnung der für die DF-Spektren angeregten Schwingungszustände zusammengefaßt. In der Spalte „Zuordnung nach Frequenz“ sind die Zuordnungen aufgeführt, die sich rechnerisch aus zuvor bestimmten S_1 -Frequenzen ergeben.

Tabelle 6.2: Zuordnung der Banden im LIF-Spektrum von Benzonitril (Abbildung 6.2)

Frequenz		Zuordnung		Frequenz		Zuordnung	
/ cm ⁻¹	nach DF	nach Frequenz		/ cm ⁻¹	nach DF	nach Frequenz	
155	$\delta\text{CC}-\text{N}_0^1$			1222		$1_0^1 6b_0^1$	
201	$10b_0^2$			1227		$1_0^1 16a_0^2$	
362	$10b_0^1 16b_0^1$			1231		$1_0^1 16a_0^1 16b_0^1$	
515	15_0^1			1407		1_0^2	
517	$6b_0^1$			1456		$18a_0^1 15_0^1$	
518	$10b_0^1 16b_0^1 \delta\text{CC}-\text{N}_0^1$			1459		$18a_0^1 6b_0^1$	
522	$16b_0^2$			1462		$18a_0^1 16a_0^2$	
526	$16b_0^1 16a_0^1$			1466		$18a_0^1 16a_0^1 16b_0^1$	
564		$10b_0^3 16b_0^1$		1483		$12_0^1 15_0^1$	
705	1_0^1			1494		$12_0^1 16a_0^2 /$	
941	$18a_0^1$					$12_0^1 16a_0^1 16b_0^1$	
971	12_0^1			1646		$1_0^1 18a_0^1$	
1114	$1_0^1 6a_0^1$			1673		$1_0^1 12_0^1$	
1126		$12_0^1 \delta\text{CC}-\text{N}_0^1$		1700		$\nu\text{C}-\text{CN}_0^1 15_0^1$	
1143		$18a_0^1 10b_0^2$		1702		$\nu\text{C}-\text{CN}_0^1 6b_0^1$	
1171		$12_0^1 10b_0^2$		1710		$\nu\text{C}-\text{CN}_0^1 16a_0^2$	
1188	$\nu\text{C}-\text{CN}_0^1$			1880		$18a_0^2$	
1220	$1_0^1 15_0^1$			1890	$1_0^1 \nu\text{C}-\text{CN}_0^1$		

6.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Benzonitril

Für die Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren des Benzonitrils wurden das Spektrum des elektronischen Ursprungs und die Spektren der Übergänge $\delta\text{CC}-\text{N}_0^1$, $10b_0^2$, $6a_0^1$, 1_0^1 , $18a_0^1$, 12_0^1 , $1_0^1 6a_0^1$, $\nu\text{C}-\text{CN}_0^1$ und $1_0^1 \nu\text{C}-\text{CN}_0^1$ berücksichtigt. Alle Spektren der Übergänge um $+520 \text{ cm}^{-1}$, sowie das des Übergangs $1_0^1 15_0^1$ sind vom Fit ausgenommen worden. Von diesen Spektren ist anzunehmen, daß sie zu stark durch nicht-Franck-Condon-Effekte beeinflusst sind, und somit keinen sinnvollen Beitrag zum Franck-Condon-Fit leisten könnten.

6.4.1 Diskussion der simulierten Spektren ohne Fit

Die simulierten Spektren vor und nach dem Fit sind im Vergleich mit den experimentellen Spektren in Abbildung 6.11 dargestellt. Im Fall des Benzonitrils zeigen bereits die mit der unkorrigierten CASSCF-Geometrie simulierten Spektren eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen DF-Spektren.³ Die größten Abweichungen sind im Spektrum des elektronischen Ursprungs zu finden. Man erkennt, daß die Intensität der Mode 1 zu hoch berechnet wird. Vergleicht man die CASSCF-berechneten Rotationskonstanten mit den experimentellen Werten von Helm *et al.* [97], so erkennt man, daß nur die Änderung der *A*-Konstante falsch berechnet wird. Hier wird also die Aufweitung des aromatischen Rings überschätzt. Die Ringatmungsschwingung 1 ist genau diese Koordinate. Da die Geometrieänderung entlang der Ringaufweitung zu stark berechnet wird, erhält auch die Mode 1 eine zu hohe Intensität in den simulierten Spektren. Im Gegensatz zu Phenol wird die Mode 6a zwar mit zu geringer Intensität wiedergegeben, aber ist bereits im simulierten Spektrum zu erkennen. Auch die C–CN-Streckschwingung taucht im simulierten Spektrum auf, wenn auch mit etwas zu hoher Intensität. Daraus läßt sich auf eine qualitativ richtige Beschreibung der Änderung des C–CN-Abstands schließen. Die Abweichungen der Intensitäten von Mode 6a und der C–CN-Streckschwingung zu den experimentellen Intensitäten gehen in verschiedene Richtungen. Dies führt möglicherweise zu einer Fehlerkompensation und die Änderungen der *B*- und *C*-Rotationskonstanten werden im Vergleich zum Experiment richtig berechnet.

Wie erwartet sind in den simulierten Spektren nur (in C_{2v}) symmetrieerlaubte Übergänge zu erkennen. Die Banden der Moden 15 und 6b, sowie deren Kombinationsbanden im Spektrum des elektronischen Ursprungs werden nicht reproduziert. Da diese Banden, wie schon erwähnt, ihre Intensität vermutlich durch Herzberg-Teller-Kopplung erhalten, werden sie im Fit nicht berücksichtigt.

Im simulierten Spektrum des $1_0^1\nu\text{C-CN}_0^1$ -Übergangs treten sowohl die Mode 1 als auch die C–CN-Streckschwingung zu stark auf. Dies ist eher als Überbewertung des Diagonalübergangs aufzufassen als eine hier deutlich hervortretende Überschätzung der Intensität der einzelnen Moden 1 und $\nu\text{C-CN}$ der angeregten Kombination. Die Abweichungen zum experimentellen Spektrum sind wohl eher noch in der unterschätzten Intensität der Banden mit 6a-Beteiligung zu sehen, hierunter vor allem die Kombinationsbande 1+6a.

³ Die Summe der Fehlerquadrate bei der Berechnung der Linienintensitäten mit den CASSCF-Geometrien beträgt $\chi^2=137$. Für Phenol ist dieser Wert fast 300 mal so hoch. Zum Vergleich: Die Endwerte der Fits sind $\chi^2=14.29$ für Benzonitril und $\chi^2=5.47$ für Phenol.

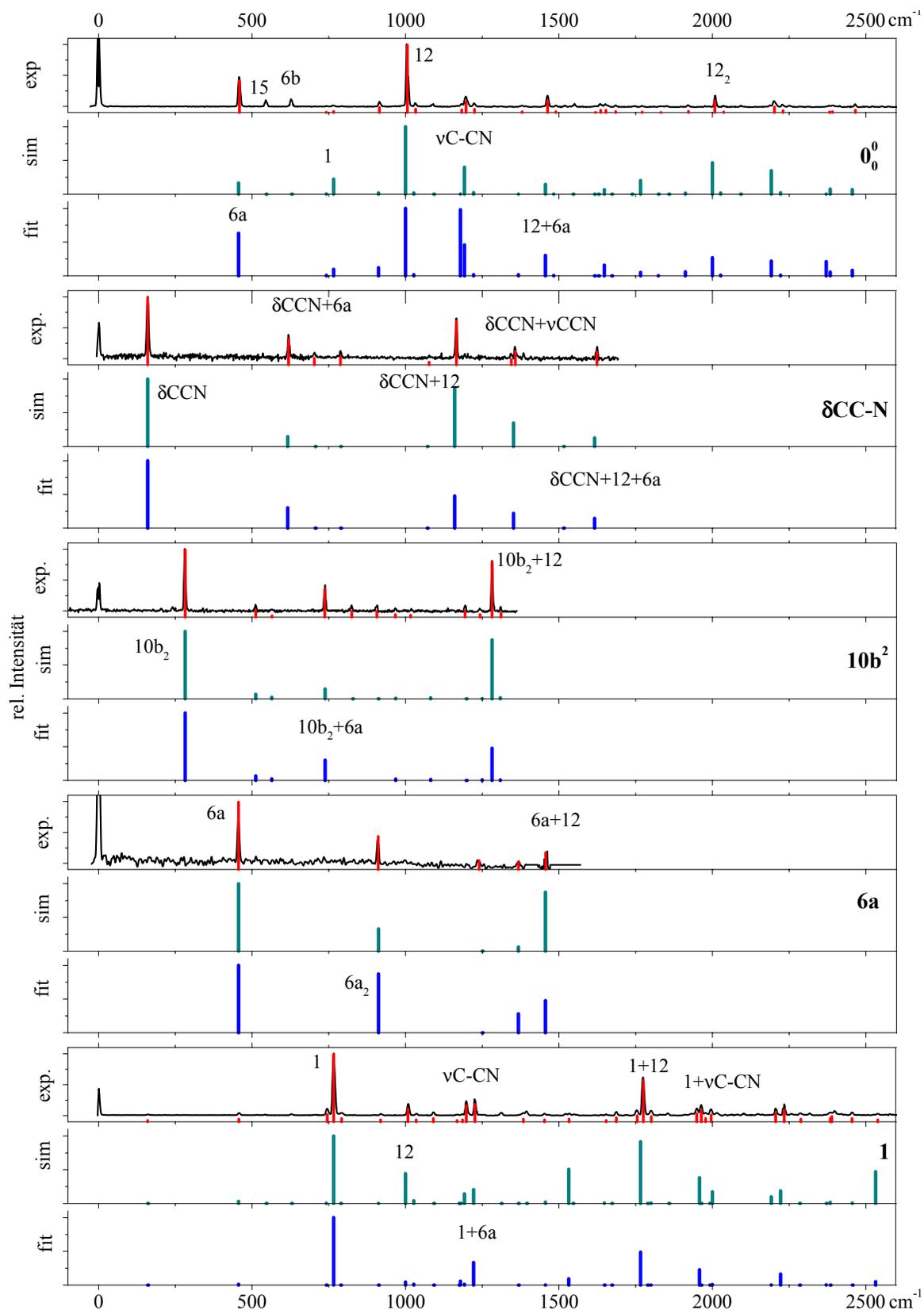


Abbildung 6.11: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Benzonitril

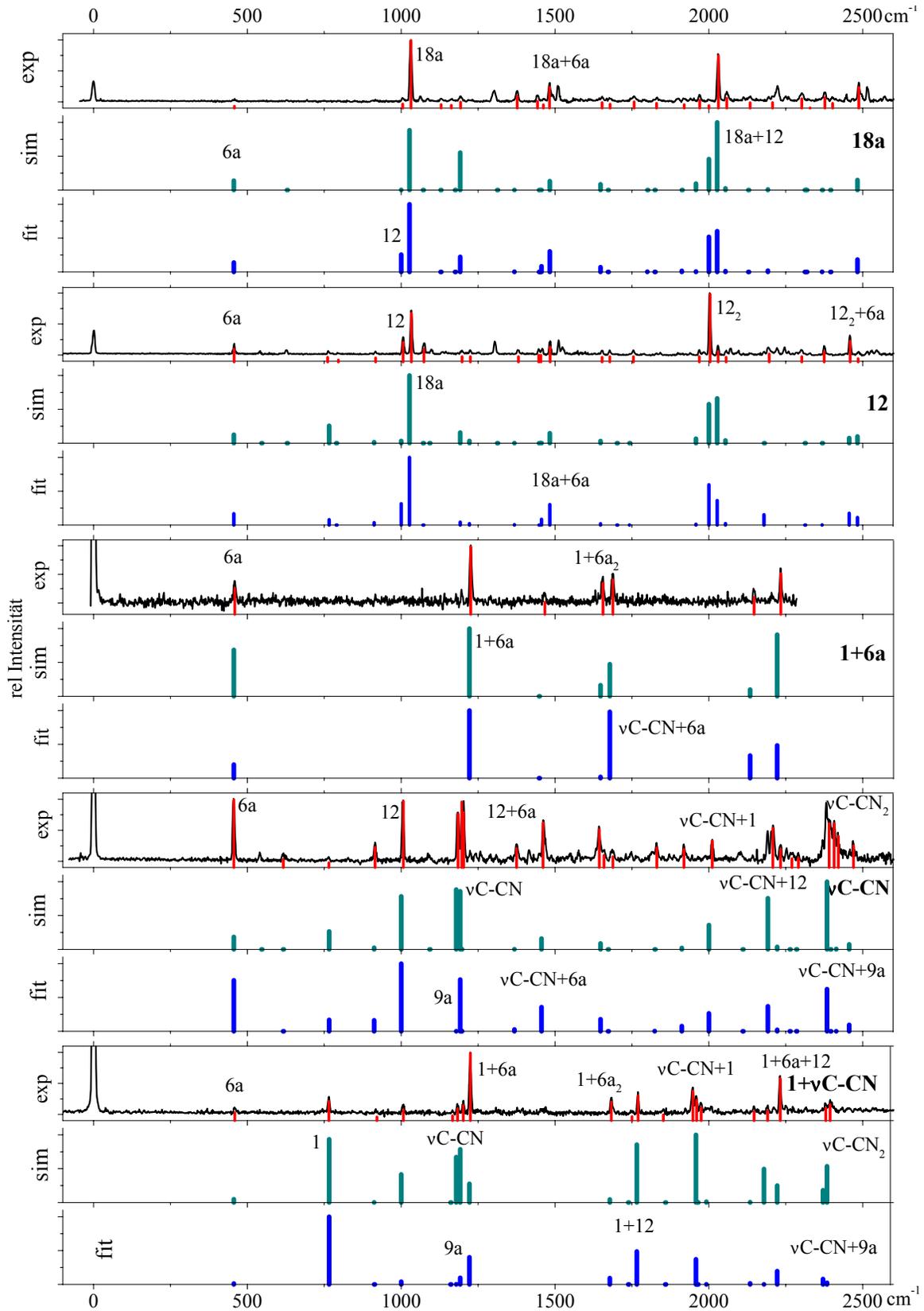


Abbildung 6.11: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Benzonitril (Fortsetzung)

Tabelle 6.3: Geometrieänderung von Benzonitril.
Für die Numerierung der Atome siehe Abbildung 6.12.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS(8,8)	CAS(8,8)	Fit	Fit(rot)	CAS(8,8)	Fit	Fit(rot)
C-CN	144.7	142.3	142.6	142.2	-2.3	-2.0	-2.5
C ₁ -C ₂	140.2	144.3	144.4	144.4	4.1	4.2	4.2
C ₂ -C ₃	139.6	143.4	142.1	141.2	3.9	2.5	1.6
C ₃ -C ₄	139.8	143.0	142.8	142.8	3.2	3.0	3.0
C-C _{mittel}	139.9	143.6	143.1	142.8	3.7	3.2	2.9
C ₂ -H ₂	108.0	107.9	107.9	108.0	-0.2	-0.1	0.0
C ₃ -H ₃	108.1	107.9	108.0	108.1	-0.2	-0.1	0.0
C ₄ -H ₄	108.2	107.9	107.9	107.9	-0.2	-0.3	-0.3
C-H _{mittel}	108.1	107.9	107.9	108.0	-0.2	-0.1	-0.1
C-N	114.8	115.2	115.3	115.3	0.5	0.5	0.5
com-CN	199.2	200.9	201.9	201.5	1.7	2.7	2.2
Rotationskonstanten/MHz							
<i>A</i>	5 655.0	5 422.9	5 465.0	5 471.3	-232.1	-190.0	-183.7
<i>B</i>	1 541.2	1 503.2	1 497.3	1 504.1	-38.0	-43.9	-37.1
<i>C</i>	1 211.1	1 177.0	1 175.3	1 179.8	-34.1	-35.8	-31.3
exp. [96, 97]							
Bindungslänge/pm							
com-CN	198.0	200.0			2.0		
C-C _{mittel}	139.7	143.3			3.6		
C-H _{mittel}	107.9	107.5			-0.4		
C-N	115.9	115.9			0.0		
Rotationskonstanten/MHz							
<i>A</i>	5 655.2	5 471.5			-183.7		
<i>B</i>	1 546.9	1 510.5			-36.3		
<i>C</i>	1 214.4	1 182.4			-32.0		

In den Simulationen der DF-Spektren, die den S_1 -Schwingungen 18a und 12 zugeordnet sind, ist die experimentell gefundene Kopplung der Moden 12 und 18a bereits angedeutet. Der Duschinskymatrix (vgl. Tabelle 6.4) läßt sich entnehmen, daß beide Schwingungen im angeregten Zustand linear kombinieren. Die Normalkoordinaten 12 und 18a setzen sich beide im angeregten Zustand zu fast gleichen Teilen aus den Moden 12 und 18a zusammen. Die Mode mit der niedrigeren Frequenz hat etwas mehr 18a-Charakter, die mit der höheren Frequenz enthält mehr Anteil an der Mode 12. In dieser Frequenzreihenfolge sind auch die S_1 -Banden zugeordnet. In Tabelle 6.4 sind auch die Hauptkomponenten der Moden 9a und $\nu\text{C-CN}$ aufgeführt. Diese beiden Bewegungen sind ebenfalls im S_1 -Zustand gemischt, jedoch lange nicht so stark wie die Moden 12 und 18a. Der Beitrag der Normalkoordinate 9a zur Mode $\nu\text{C-CN}$ im angeregten Zustand ist eine Erklärung für das intensive Auftreten von Banden im Spektrum des $\nu\text{C-CN}_0^1$ -Übergangs, welche zu Zuständen mit 9a-Anteil gehören⁴.

Auch zwischen den Normalmoden 15 und 6b kommt es zu einer Duschinskyrotation. Diese Normalkoordinaten haben im S_1 -Zustand nur noch knapp drei Viertel ihres ursprünglichen Charakters. In den DF-Spektren dieser Schwingungszustände — die allerdings in der Analyse nicht berücksichtigt werden — ist vor allem ein hoher Anteil der Mode 15 im DF-Spektrum des $6b_0^1$ -Übergangs zu erkennen.

Tabelle 6.4: Auszüge aus der Duschinskymatrix von Benzonitril. Angegeben sind die Betragsquadrate der jeweiligen Matrixelemente.

S_0	S_1	15	6b	18a	12	9a	$\nu\text{C-CN}$
15		0.737	0.256				
6b		0.260	0.737				
12				0.453	0.544		
18a				0.519	0.435		
9a						0.700	0.298
$\nu\text{C-CN}$						0.288	0.674

⁴ Vielleicht sollte man in solchen Fällen nicht von einem X_0^1 -Übergang sprechen, sondern von einem $X_0^a Y_0^b$ -Übergang, wobei a und b die Anteile der S_0 -Normalmoden X und Y an der S_1 -Normalkoordinate X bedeuten.

6.4.2 Diskussion der Fitergebnisse

Für den Fit sind sechs Moden berücksichtigt worden: 6a, 1, 12, 18a, $\nu\text{C-CN}$ und 9a. Das sind alle Moden mit a_1 -Symmetrie, die in den experimentellen Spektren eine Rolle spielen. Aus den zehn (s. o.) im Fit berücksichtigten DF-Spektren sind insgesamt 193 Linienintensitäten in den Fit eingegangen.

Tabelle 6.5: finale Fitparameter für Benzonitril

Mode	Fit	Fit(rot)
6a	0.0303	0.0248
1	-0.0108	0.0262
18a	-0.0184	0.0297
12	-0.0191	-0.0160
9a	0.0666	0.1130
$\nu\text{C-CN}$	-0.0219	-0.0331
χ^2	10.94	14.29
σ_{red}	0.24	0.27

In Tabelle 6.3 sind die Geometrieänderungen aufgelistet, die ohne und mit Berücksichtigung der Rotationskonstanten während des Fits erhalten werden. Bereits ohne die Rotationskonstanten in den Fit aufzunehmen wird eine Verbesserung der Änderungen der Rotationskonstanten gegenüber der CASSCF-Rechnung erreicht. Die A -Konstantenänderung kommt nahe an den experimentellen Wert, die C -Konstante wird kaum verändert. Für die B -Konstante läßt sich eine geringe Verschlechterung feststellen. Der mittlere C–C-Abstand weitet sich nach dem Fit etwas weniger auf, wodurch sich die bessere Übereinstimmung in der A -Rotationskonstante erklären läßt. Schaut man sich die Änderungen auf den einzelnen C–C-Abständen an, so fällt auf, daß der C_1 - C_2 -Abstand, der die größte Aufweitung erfährt, kaum korrigiert wird. Die Verlängerung der C_3 - C_4 -Abstände wird etwas geschwächt und die der C_2 - C_3 -Abstände deutlich verringert. Demnach werden gemäß dem Fit nach elektronischer Anregung das C_1 - und das C_4 -Atom von der b -Achse weggedrückt. Erheblich größer ist aber wohl der Effekt der weniger stark verkürzten C–CN-Bindung auf die Unterschiede in der Rotationskonstante B .

Werden die experimentellen Rotationskonstanten im Fit mitberücksichtigt, so ergibt sich eine noch geringere Aufweitung des aromatischen Ringes. Besonders die Vergrößerung des C_2 - C_3 -Abstands ist weniger stark. Dadurch ist der Abstand der C_3 -Atome und des Atoms C_4 von der b -Achse in der so erhaltenen S_1 -Geometrie geringer als nach einem reinen Fit auf experimentelle Linienintensitäten, und die B -Konstante wird beim Übergang vom S_0 - in den S_1 -Zustand weniger verringert. Vor allem aber bleibt die Verkürzung der Bindung zum Substituenten C_1 - C_5 fast so stark wie *ab initio* berechnet.

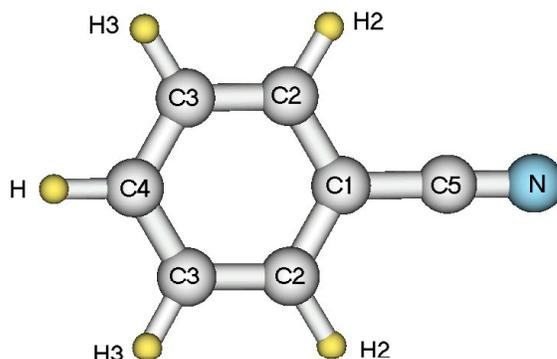


Abbildung 6.12: Numerierung der Atome im Benzonitrilmolekül

Der Restfehler in den Linienintensitäten ist nach einem Fit unter Einbeziehung der experimentellen Rotationskonstanten mit einem χ^2 von 14.29 schlechter als das Ergebnis des reinen Intensitätsfits ($\chi^2=10.94$). Der Hauptunterschied in den finalen Fitparametern liegt in der Korrektur entlang der Mode 9a, welche beim Fit mit Rotationskonstanten deutlich größer ist. Demzufolge wird diese Mode mit höherer Intensität berechnet, was sich besonders im Spektrum des $\nu\text{C-CN}_0^1$ -Übergangs und des elektronischen Ursprungs bemerkbar macht. Entlang der C-CN-Streckschwingung wird weniger stark ausgelenkt und deren Intensität wird in denselben Spektren als schwächer berechnet.

Nach erfolgtem Fit sind in den DF-Spektren der 12_0^1 und $18a_0^1$ -Übergänge auch die Anteile der jeweils anderen Mode 18a und 12 zu erkennen.

Helm *et al.* [97] schlagen auf der Basis von Modellrechnungen Bindungslängenänderungen vor. Diese Modellrechnungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

In der experimentellen S_0 - bzw. S_1 -Geometrie wurde ausgehend von Benzol ein H-Atom durch die Cyanogruppe ersetzt. Dann wurde der Abstand des C-Atoms der Cyanogruppe zum Massenschwerpunkt des Moleküls variiert bis eine minimale Abweichung der Rotationskonstanten dieser Geometrie zu den experimentellen Werten erreicht wurde. Der C-N-Abstand innerhalb der Cyanogruppe wurde unverändert gehalten. Der so erhaltene S_0 -Abstand com-CN weicht 0.1 pm vom experimentellen Wert aus den Mikrowellenmessungen [96] ab⁵. Für den S_1 -Zustand wird so eine Vergrößerung des com-CN-Abstands erhalten, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die durchschnittliche Verlängerung der C-C-Bindungen des aromatischen Rings. Dieses Resultat wird als Indiz für eine hauptsächlich am Benzolring lokalisierte Anregung gewertet.

⁵ com: Center Of Mass=Massenschwerpunkt

Vergleicht man diese Bindungslängenänderungen mit den hier vorgestellten Werten aus *ab initio*-Rechnungen und Fit, so ähneln diese am meisten den *ab initio* Resultaten. Da die *ab initio* Rechnungen aber die experimentelle Änderung der Rotationskonstanten und die Linienintensitäten schlechter reproduzieren, ist den Fitergebnissen (aus dem Fit inkl. Rotationskonstanten) der Vorzug zu geben, zumal die Berechnungen in Ref. [97] von einer auf den Benzolring beschränkten Anregung ausgehen (und dies auch als Ergebnis erhalten).

Kapitel 7

p-Cyanophenol

7.1 Einleitung

p-Cyanophenol ist auch unter dem Namen *p*-Hydroxybenzonnitril bekannt. Beide Namen machen deutlich, daß es sich bei diesem Molekül sowohl um ein Homologes des Phenols als auch des Benzonnitrils handelt. Diese einfacheren verwandten Moleküle sind in den Kapiteln zuvor besprochen worden. Hier soll nun ein aromatisches Molekül untersucht werden, das beide funktionelle Gruppen hat. Dabei soll sich auch zeigen ob, bzw. inwieweit sich Ähnlichkeiten mit einem oder beiden der einfach substituierten Moleküle erkennen lassen.

Einen Vergleich mit Phenol gibt es in der Literatur. Studien in Bezug auf die Acidität im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand sind in [99, 100] veröffentlicht. Der K_a -Wert für die Protonabspaltung von *p*-Cyanophenol ist hiernach für beide elektronische Zustände in Lösung um eine Größenordnung höher als der von Phenol [100].

Schwingungsfrequenzen des Grundzustands von *p*-Cyanophenol wurden von Varsanyi [37] aufgeführt und sind ebenfalls theoretisch diskutiert worden [101]. Eine Studie der Acidität von *p*-Cyanophenol mittels CASSCF-Rechnungen in Grund- und erstem angeregten Zustand wurde von Granucci *et al.* publiziert [99]. Ein Wert von $36\,350\text{ cm}^{-1}$ wird hierin für den experimentellen elektronischen Ursprung in der Gasphase zitiert. In Ref. [102] wird gezeigt, daß diese Bande einem vibronischen Übergang zugeordnet werden muß, vgl. auch weiter unten.

Kürzlich wurden von Küpper und Schmitt [103] rotationsaufgelöste LIF-Spektren von *p*-Cyanophenol aufgenommen, so daß auch für dieses Molekül experimentelle Rotationskonstanten zum Vergleich vorliegen.

7.2 Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen

Ab initio Rechnungen auf Møller-Plesset- (MP2, frozen core) Niveau, mit dem Dichtefunktional B3LYP (jeweils 6-311G(d,p) Basissatz) und auf CASSCF-Niveau (6-31G(d,p) Basissatz) wurden für den elektronischen Grundzustand durchgeführt. Der S_1 -Zustand wurde ebenfalls mit der CASSCF-Methode berechnet. Es wurde angenommen, daß das *p*-Cyanophenolmolekül in beiden elektronischen Zuständen planar ist.

Der aktive Raum der CASSCF-Rechnungen enthält zehn Elektronen in neun Orbitalen (10,9). Das sind alle fünf besetzten und die vier unbesetzten Orbitale niedrigster Energie mit a'' -Symmetrie.

Die harmonischen Frequenzen der berechneten Schwingungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Schwingungen, die nur als Linearkombination der von Varsanyi [37] vorgeschlagenen Normalmoden dargestellt werden können, sind in Tabelle 7.1 gekennzeichnet. Die Auslenkungsvektoren, welche in Ref. [37] dargestellt sind, zeigen Ring-Substituent-Schwingungen wie die ebenen Biegeschwingungen 9b/15 und die Streckschwingungen 7a/13, welche an beiden Gruppen Auslenkungen haben. Die berechneten Normalmoden zeigen aber, daß diese Bewegungen auf je eine funktionelle Gruppe konzentriert sind, da die unterschiedlichen Massen und Kraftkonstanten der beiden funktionellen Gruppen zur Aufhebung jeglicher Entartung führt.

Ein theoretischer Wert für die $S_1(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$ -Anregungsenergie ergibt sich nach den CASSCF(10,9)-Rechnungen zu $37\,580\text{ cm}^{-1}$ ohne und zu $36\,438\text{ cm}^{-1}$ mit Korrektur der Nullpunktschwingungsenergie. Mit zusätzlichen CASPT2-Rechnungen auf den CASSCF-optimierten Strukturen erhält man einen Wert von $33\,873\text{ cm}^{-1}$. Diese Werte sind nahe am experimentell gefundenen elektronischen Ursprung von $35\,548\text{ cm}^{-1}$. Granucci *et al.* [99] veröffentlichten vertikale Anregungsenergien von (CASSCF) $39\,750\text{ cm}^{-1}$ und (CASPT2) $36\,920\text{ cm}^{-1}$. In dieser Arbeit wurde auch die $S_2(^1A') \leftarrow S_1(^1A')$ -Energiedifferenz berechnet, allerdings vertikal in der CASSCF-optimierten Geometrie des S_1 -Zustands. Mit CASSCF erhält man einen Wert von $15\,998\text{ cm}^{-1}$, und mit CASPT2 ergeben sich $11\,030\text{ cm}^{-1}$ Energiedifferenz.

Tabelle 7.1: Berechnete und beobachtete Frequenzen (in cm^{-1}) von *p*-Cyanophenol

	S_0						S_1
	IR [37]	DF	MP2	B3LYP	CASSCF(10,9)	CASSCF(10,9)	
			6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	
11	158	104	102	106	111	87	
$\delta\text{CC-N}$		149	150	157	171	168	
10b	268	263	248	265	266	226	
τOH	663		290	379	308	262	
16a		402	391	417	435	282	
$\delta\text{CO-H}^{(a)}$			401	405	436	421	
6a	438	413	413	419	442	412	
16b	483	467	404	485	551	360	
γCCN		547	532	568	452	449	
$\delta\text{C-CN}^{(a)}$	548	543	547	569	613	592	
6b	650	653	659	665	709	671	
12		701	709	711	753	734	
4			503	728	724	513	
10a			782	815	841	551	
17a	968		812	848	993	629	
1		843	845	851	894	853	
17b	836		866	952	860	591	
5	948		900	975	973	652	
18a	1 013	1 027	1 027	1 028	1 105	1 055	
18b	1 107	1 101	1 122	1 128	1 189	1 136	
9a	1 169	1 127	1 194	1 191	1 289	1 253	
$\delta\text{C-OH}$	1 221	1 169	1 215	1 198	1 289	1 253	
$\nu\text{C-CN}^{(a)}$	1 194	1 207	1 228	1 226	1 322	1 298	
$\nu\text{C-OH}^{(a)}$	1 230	1 280	1 315	1 306	1 425	1 407	
3	1 287	1 301	1 336	1 324	1 453	1 426	
14	1 330		1 438	1 368	1 712	1 836	
19b	1 444		1 480	1 465	1 533	1 497	
8a	1 612		1 549	1 544	1 861	1 778	
8b	1 589		1 635	1 619	1 824	1 719	
19a	1 513		1 671	1 655	1 686	1 633	
$\nu\text{C-N}$	2 225		2 192	2 335	2 566	2 547	
$\nu\text{C-H}$			3 199	3 160	3 328	3 354	
$\nu\text{C-H}$			3 225	3 191	3 359	3 385	
$\nu\text{C-H}$			3 231	3 198	3 361	3 387	
2			3 241	3 205	3 378	3 400	
$\nu\text{O-H}$			3 877	3 826	4 184	4 186	

^{a)}diese Schwingungen sind Linearkombinationen der Varsanyimoden 9b/15 bzw. 7a/13, vgl. Text.

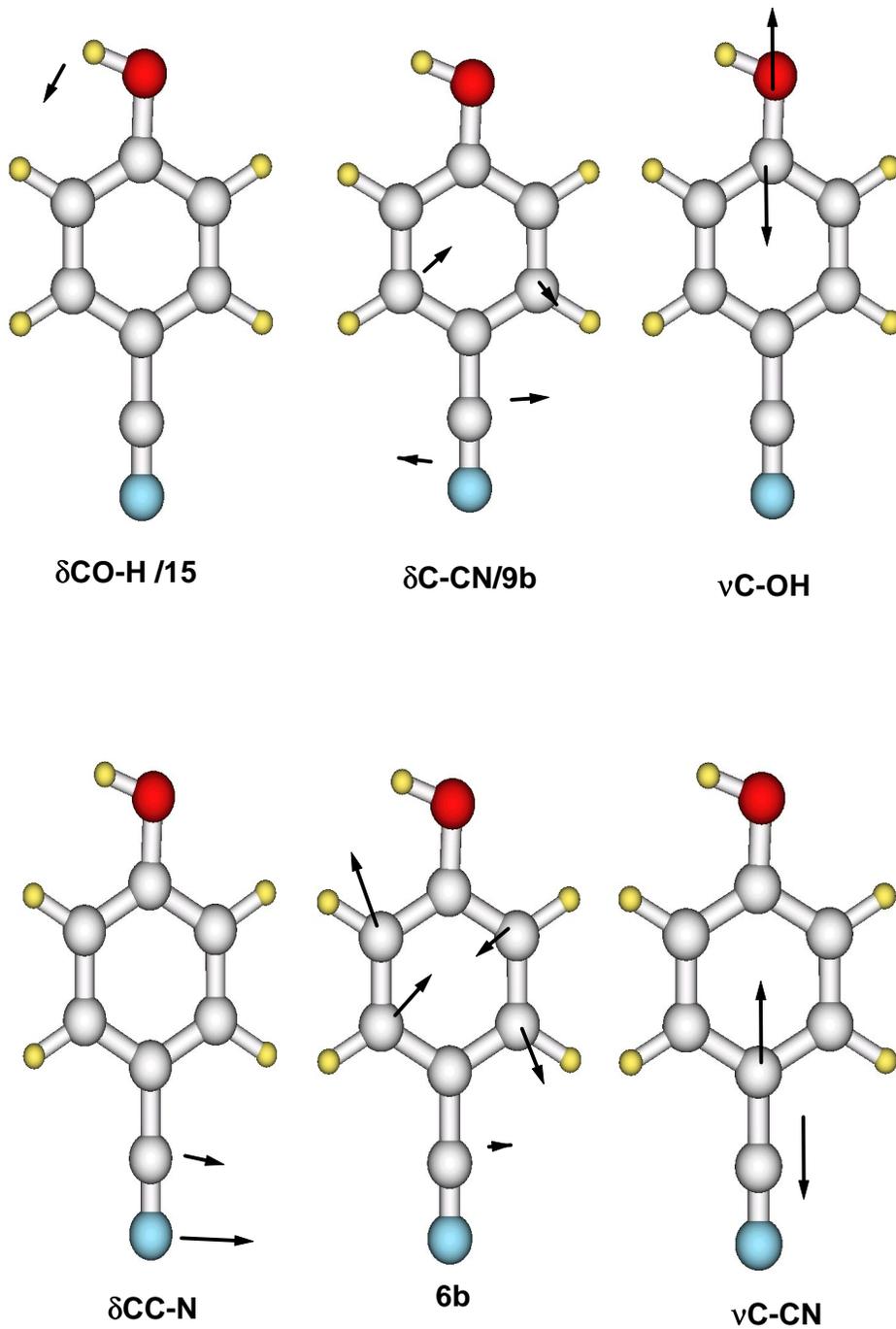


Abbildung 7.1: Auslenkungsvektoren einiger Normalmoden von *p*-Cyanophenol

7.3 Diskussion der Fluoreszenzspektren von *p*-Cyanophenol

Der Laser wurde in dem Frequenzbereich von 34 500 bis 37 000 cm^{-1} (290 bis 270 nm) duchgestimmt. Der elektronische Ursprung des Moleküls ist anhand der LIF-Spektren zu 35 548 cm^{-1} bestimmt worden. Dies ist die niedrigstfrequente Bande, vgl. Abbildung 7.2. Durch die hochauflösenden Experimente von Küpper und Schmitt [103] ist dieser Wert bestätigt worden.

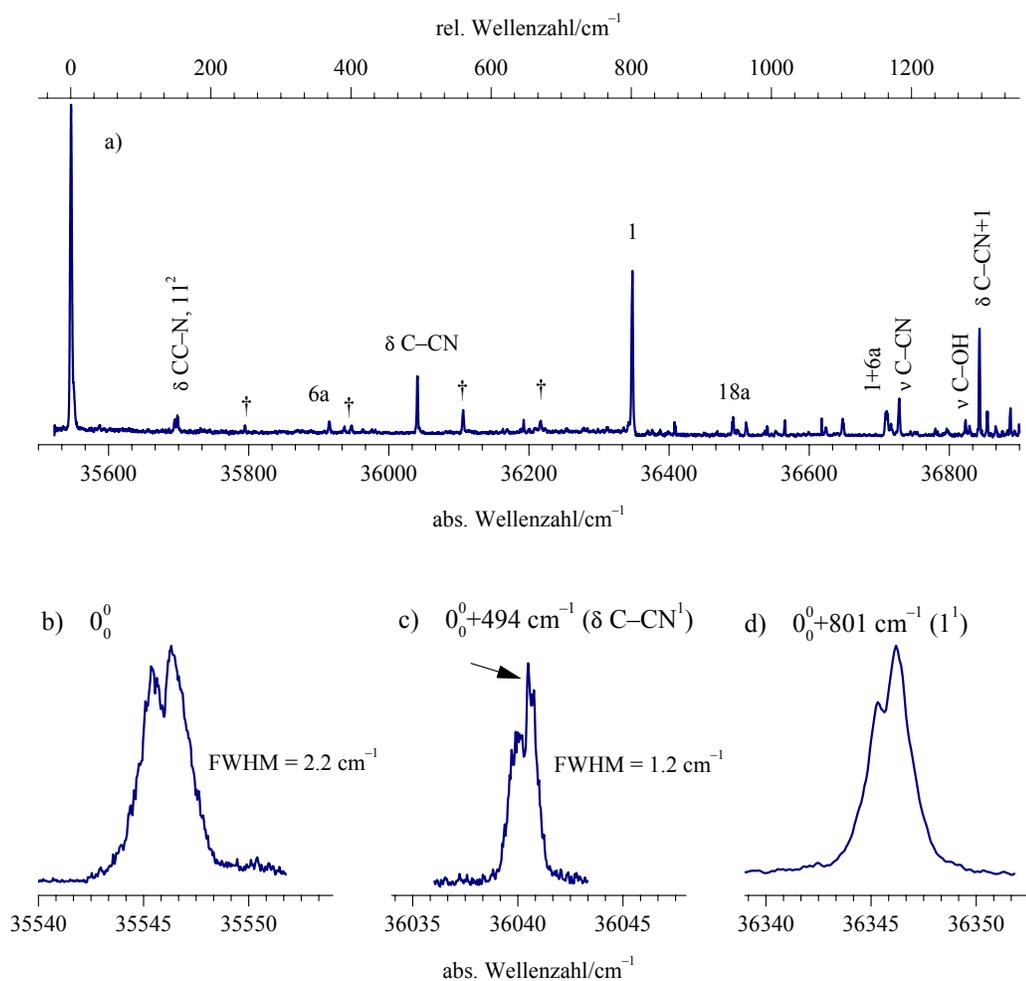


Abbildung 7.2: LIF-Spektrum von *p*-Cyanophenol. Die mit † markierten Banden stammen von Clustern des *p*-Cyanophenols.

Im Gegensatz hierzu ist der erste Übergang, welcher im (1+1)-R2PI Spektrum gefunden wurde bei $+801 \text{ cm}^{-1}$, von dem in dieser Arbeit gefundenen elektronischen Ursprung [104]. Daher kann man annehmen, daß die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Ursprung

und dem Ionisierungspotential größer ist als die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregungsenergie (vgl. [72]). Aufgrund dieser Werte liegt die Ionisierungsenergie zwischen $71\,090$ und $72\,454\text{ cm}^{-1}$.

Mit Ausnahme einiger weniger Banden bei $+494$, $+801$, $+1\,182$, und $+1\,297\text{ cm}^{-1}$ werden nur schwache Übergänge mit einer relativen Intensität unter 10% der Intensität des elektronischen Ursprungs im LIF-Spektrum beobachtet. Neben dem DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs wurde auch das Fluoreszenzlicht nach Anregung der vibronischen Übergänge bei $+148$, $+152$, $+494$, $+801$, $+944$, $+1\,165$, $+1\,182$, $+1\,277$, und $+1\,297\text{ cm}^{-1}$ dispergiert und aufgenommen. Die Interpretation des LIF-Spektrums erfolgt nach der Diskussion der DF-Spektren des elektronischen Ursprung und der vibronischen Übergänge.

7.3.1 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs

Das dispergierte Fluoreszenzspektrum, welches nach Anregung des elektronischen Ursprungs von *p*-Cyanophenol erhalten wurde, ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Die erste Bande kann als schwacher Übergang bei 149 cm^{-1} gefunden werden. Neben dem angeregten Übergang gibt es nur ein intensives Signale bei 843 cm^{-1} in diesem Spektrum. Eine genauere Betrachtung (vgl. die vergrößerte Darstellung in Abbildung 7.3 unten) läßt eine große Anzahl sehr schwacher Banden zwischen 500 und 700 cm^{-1} sowie oberhalb $1\,000\text{ cm}^{-1}$ erkennen.

Die Schwingungen des Grundzustands sind zugeordnet worden durch Vergleich mit den harmonischen Frequenzen, die auf MP2/6-311G(d,p) und B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau berechnet worden sind.

Die erste Bande im Spektrum bei 149 cm^{-1} ist der CC-N *in-plane* Biegeschwingung ($\delta_{\text{CC-N}}$, vgl. Abbildung 7.1) zugeordnet. Diese Schwingung ist als die ebene Schwingung mit der niedrigsten Frequenz berechnet worden. Die Bande bei 413 cm^{-1} kann leicht als Mode 6a identifiziert werden, da ihre Frequenz nahe am berechneten Wert liegt, vgl. Tabelle 7.1. Verglichen mit monosubstituierten aromatischen Molekülen ist diese Mode wegen der zweiten funktionellen Gruppe in *para*-Position zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Der Unterschied ist aber im Vergleich zu Phenol (526 cm^{-1} [83, 65]) größer als die Differenz zum Benzonitrilwert (456 cm^{-1}). Weiter zeigen alle *ab initio*-Ergebnisse, daß die Moden, welche zu 547 und 659 cm^{-1} (MP2/6-311G(d,p)) berechnet werden, Beiträge von der Aromat-CN-Biegeschwingung ($\delta_{\text{C-CN}}$) und der ebenen Ringdeformationsschwingung 6b haben. Die experimentellen Werte sind 543 und 653 cm^{-1} . Die zweite intensive Bande im DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs liegt bei 843 cm^{-1} und wird der Ringatmungsschwingung 1 zugeordnet. Eine weitere charakteristische Aromatenschwingung, Mode 12, ist basierend auf den *ab initio* Rechnungen der Bande bei 702 cm^{-1} zugeordnet.

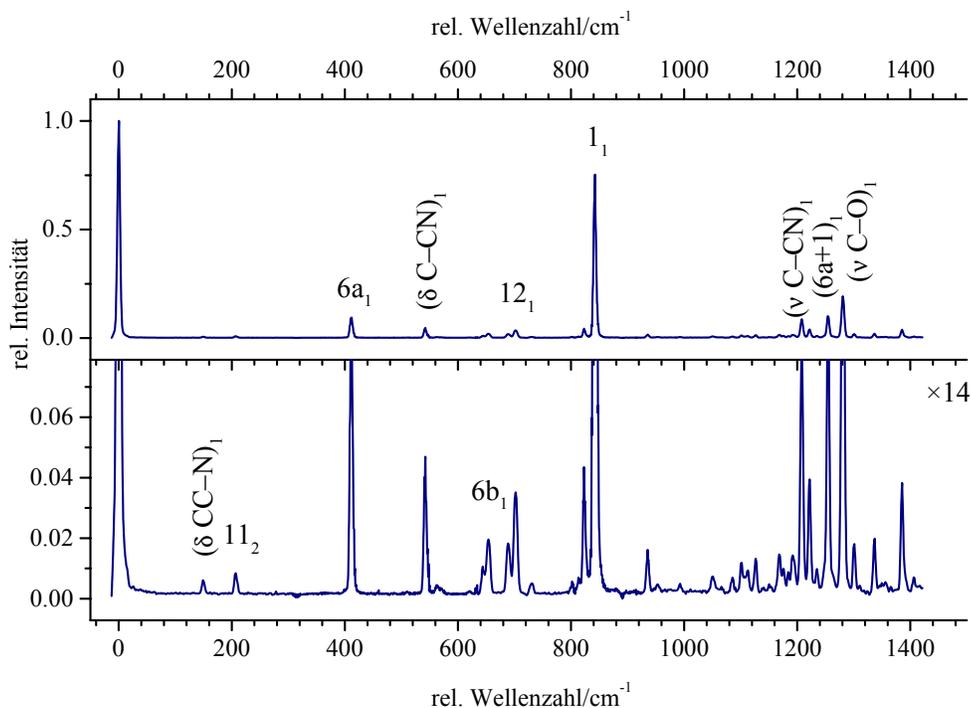


Abbildung 7.3: DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von *p*-Cyanophenol. In der unteren Spur ist eine 14-fache Vergrößerung des Spektrums dargestellt, um auch schwächere Banden in diesem Spektrum erkennbar zu machen.

Weitere starke Banden sind nur noch wenige zu finden, und zwar zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} . Die Bande bei 1207 cm^{-1} kann der Ring-Substituent-Streckschwingung $\nu\text{C-CN}$ zugeschrieben werden, der Übergang bei 1255 cm^{-1} ist offensichtlich die Kombinationsbande der Moden $6a$ und 1 und die Bande bei 1280 cm^{-1} ist der zweiten Ring-Substituent-Streckschwingung $\nu\text{C-OH}$ zugeordnet.

Die verbleibenden Banden werden ausgehend von niederfrequenten Moden zugeordnet: Die erste Bande im Spektrum bei 149 cm^{-1} wird der $\delta\text{CC-N}$ Mode zugeordnet. Der nächste Übergang (208 cm^{-1}) kann nur der erste Oberton der *out-of-plane* Mode 11 sein (berechnet 102 cm^{-1}). Die Banden bei 563 und 690 cm^{-1} sind Kombinationsbanden der Mode $\delta\text{CC-N}$ mit der $6a$ bzw. $\delta\text{C-CN}$. Der erste Oberton der $6a$ -Schwingung wird bei 823 cm^{-1} beobachtet und die Kombinationsbande mit der ebenen Biegeschwingung $\delta\text{C-CN}$ bei 957 cm^{-1} . Die Linien bei 1086 und 1101 cm^{-1} im Spektrum werden als $\delta\text{C-CN}_2$ und $18b$ zugeordnet.

Eine Reihe von Signalen unter 1000 cm^{-1} kann nur als Kombinationsbanden von zwei nicht ebenen Schwingungen ($10b$, $16a$, $16b$, und γCCN) erklärt werden, s. Tabelle B.3 im Anhang. Die berechneten Frequenzen wurden hier herangezogen, um mögliche Kombinationen zu finden.

7.3.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Übergänge bei +148 und +152 cm^{-1} von *p*-Cyanophenol

Die DF-Spektren der Übergänge bei +148 und +152 cm^{-1} wurden nur bis ca. 600 cm^{-1} aufgenommen. Das Signal/Rausch-Verhältnis in diesen Spektren ist sehr schlecht und der gemessene Bereich sollte genügen, um niederfrequente Schwingungen zu identifizieren und eine Zuordnung des angeregten Übergangs treffen zu können.

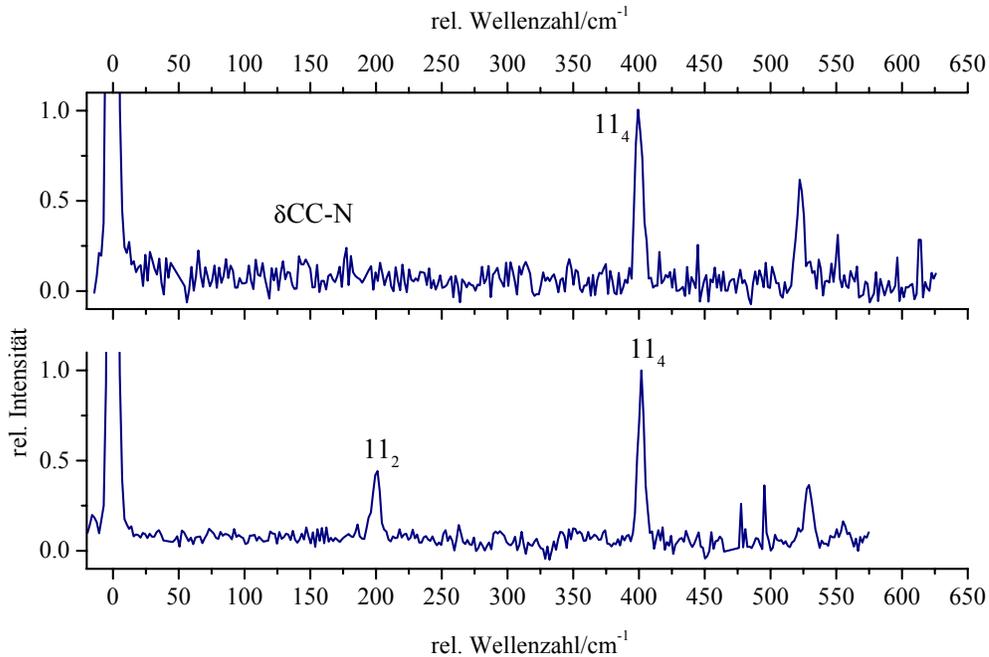


Abbildung 7.4: DF-Spektren der Übergänge bei + 148 (oben) und +152 cm^{-1} (unten) von *p*-Cyanophenol

In beiden DF-Spektren wird bei 404 cm^{-1} ein Übergang beobachtet, welcher dem dritten Oberton der Mode 11 zugeordnet wird. Im Spektrum der Bande bei 152 cm^{-1} ist außerdem der erste Oberton bei 202 cm^{-1} zu erkennen. Eine weitere schwache Bande im Spektrum des Übergangs bei +148 cm^{-1} ist die CC-N-Knickschwingung bei 149 cm^{-1} . In beiden Spektren erscheint außerdem eine Bande bei 523 cm^{-1} , die nicht zugeordnet werden kann.

7.3.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Übergänge bei +494 und +801 und +1 297 cm^{-1} von *p*-Cyanophenol

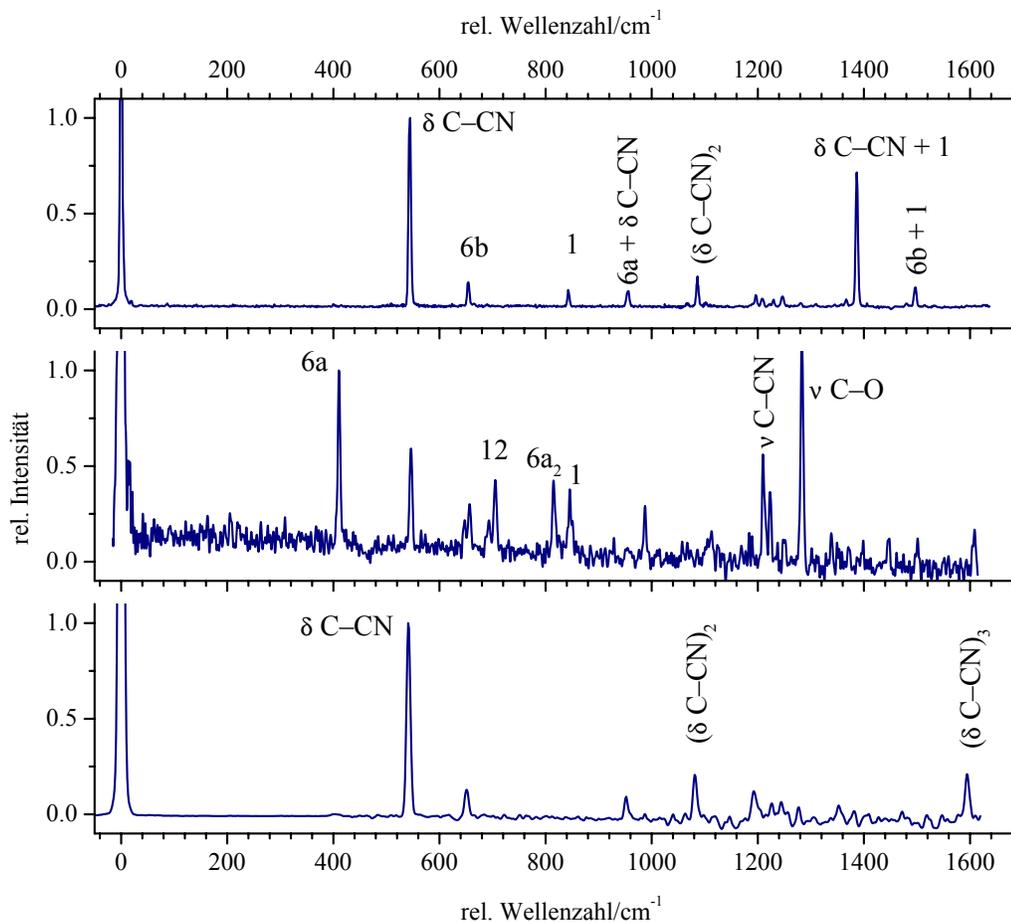


Abbildung 7.5: DF-Spektren der Banden bei +494 (oben), +801 (Mitte) und +1 297 cm^{-1} (unten) von *p*-Cyanophenol

Das Spektrum der Bande bei +494 cm^{-1} in Abbildung 7.5 oben wird dominiert durch Fluoreszenz in Kombinationsbanden mit Anteil der Moden $\delta\text{C-CN}$ und 6b. Die Ringatmungsschwingung 1 ist nur sehr schwach.

Obwohl die Bande bei +801 cm^{-1} die zweitintensivste im LIF-Spektrum ist, ist deren DF-Spektrum schwach – mit einem Resonanzpeak, der viel stärker ist als jede Bande. Demzufolge kann keine eindeutige Zuordnung des angeregten vibronischen Übergangs aufgrund der „propensity rule“ getroffen werden. Anhand der CASSCF-Rechnungen des S_1 -Zustands kann die Bande bei 801 cm^{-1} dem 1^1 -Zustand zugeordnet werden, auch wenn das Signal der Mode 1 bei 842 cm^{-1} eher schwach ist und z. B. Mode 6a sehr intensiv ist, vgl. Abbildung 7.5 Mitte. Die größte Intensität in diesem Spektrum hat die der C–O-Streckschwingung

zugeordnete Bande. Die Bande der C–CN-Streckschwingung ist hier etwa halb so intensiv. Auch in diesem Spektrum ist bei 542 cm^{-1} deutlich eine Bande der C–CN-Biegeschwingung zu sehen. Die Bande bei $+801\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum wurde in Zitat [60], angegeben in [99] fälschlich als der elektronische Ursprung von *p*-Cyanophenol zugeordnet (s. o.).

Das DF-Spektrum der $+1\ 297\text{ cm}^{-1}$ -Bande zeigt hauptsächlich Übergänge, an denen die C–CN-Biegeschwingung beteiligt ist. Der vibronisch angeregte Zustand wird als $(\delta\text{CCN}+1)^1$ zugeordnet, basierend auf den Fundamentalfrequenzen des S_1 -Zustands.

7.3.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +944, +1 165 und +1 182 cm^{-1}

In Abbildung 7.6 sind die dispergierten Fluoreszenzspektren der vibronischen Banden bei +944, +1 165 und +1 182 cm^{-1} von *p*-Cyanophenol dargestellt. In den Spektren der Banden bei +944 und +1 182 cm^{-1} ist der Bereich bis 200 bzw. 500 cm^{-1} nicht dargestellt. Dieser Bereich entspricht der ersten Gitterposition des Monochromatorgitters für die Dispersion. Außer der Anregungslinie ist in den zugehörigen CCD-Bildern keine Bande zu erkennen, mit der Bilder nachfolgender Gitterpositionen überlappt werden könnten. Deswegen ist eine genaue Angabe der Frequenzen der in anderen Gitterpositionen aufgenommenen Banden nicht ohne weiteres möglich. Die spektrale Lage der Banden des DF-Spektrums wurde so gewählt, daß möglichst viele Frequenzen mit bereits bekannten Frequenzen aus anderen DF-Spektren des gleichen Moleküls (in sinnvoller Weise) übereinstimmen und die Verschiebung nicht allzu groß ist.

Im DF-Spektrum der Bande bei $+944\text{ cm}^{-1}$ fällt ein Bandenpaar auf, das sich wiederholt. Das erste und intensivste Auftreten dieser beiden Banden ist bei $1\ 027$ und $1\ 092\text{ cm}^{-1}$ und wird der Mode 18a und dem Oberton der C–CN-Biegeschwingung zugeordnet. Bei 1865 und 1928 cm^{-1} sind, ebenfalls intensiv, die jeweiligen Kombinationsbanden mit der Mode 1 zu beobachten. Darüberhinaus sind noch die schwächeren Kombinationsbanden mit der 6a-Schwingung bei $1\ 437$ und $1\ 502\text{ cm}^{-1}$ und die Kombinationen $18a+1+6a$ und $\delta\text{C–CN}_2+1+6a$ bei $2\ 275$ und $2\ 338\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Ausgehend von der Intensität der Banden im DF-Spektrum kämen sowohl die Mode 18a als auch der Oberton $\delta\text{C–CN}^2$ für den angeregten Schwingungszustand in Frage. Letztere sollte aber eine Frequenz von 988 cm^{-1} haben ($2*494\text{ cm}^{-1}$). Deswegen und wegen der etwas größeren Intensität der Bande der Mode 18a wird die vibronische Bande bei $+944\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum von *p*-Cyanophenol dem Übergang $18a_0^1$ zugeordnet. Die mit CASSCF berechnete S_1 -Frequenz liegt mit $1\ 055\text{ cm}^{-1}$ ca. 10% zu hoch und damit im Fehlerbereich dieser Methode. Die Zuordnung wird noch dadurch unterstützt, daß nach den Rechnungen keine andere Fundamentalschwingung oder Kombina-

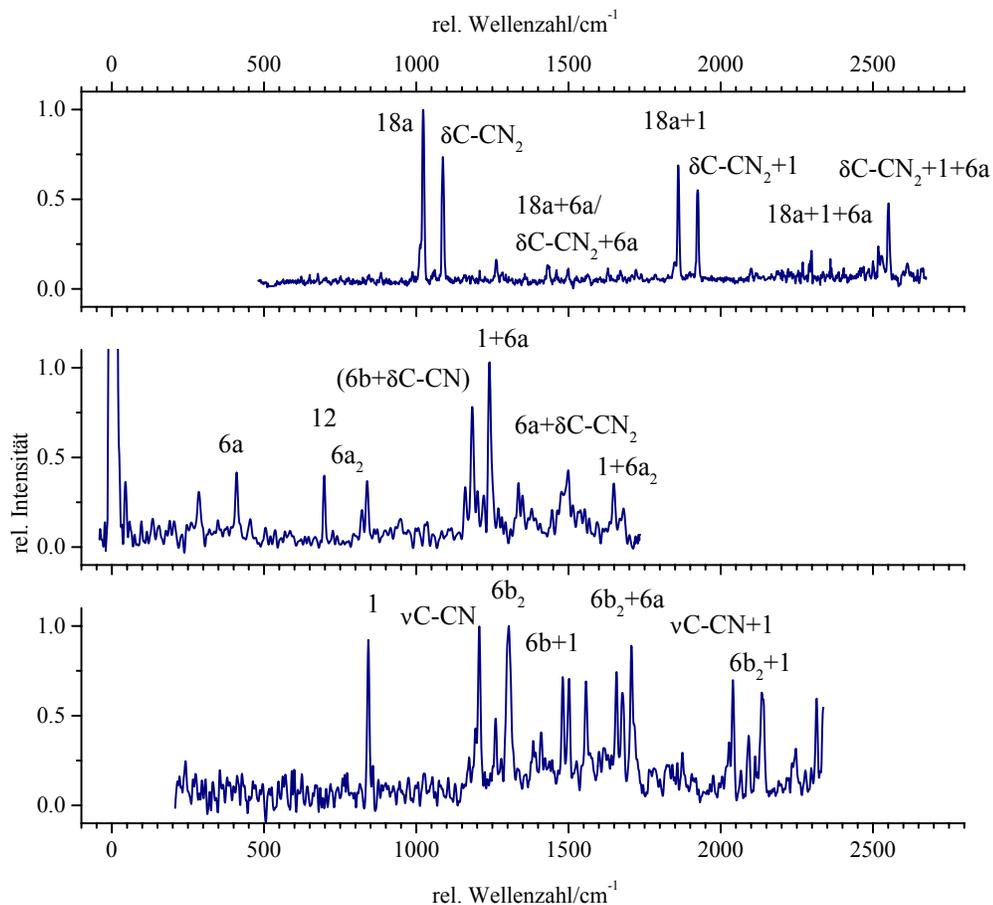


Abbildung 7.6: DF-Spektren der Banden bei +944 (oben), +1165 (Mitte) und +1182 cm⁻¹ (unten)

tion besser (mit bis zu 10% Abweichung) mit der gemessenen Frequenz übereinstimmt.

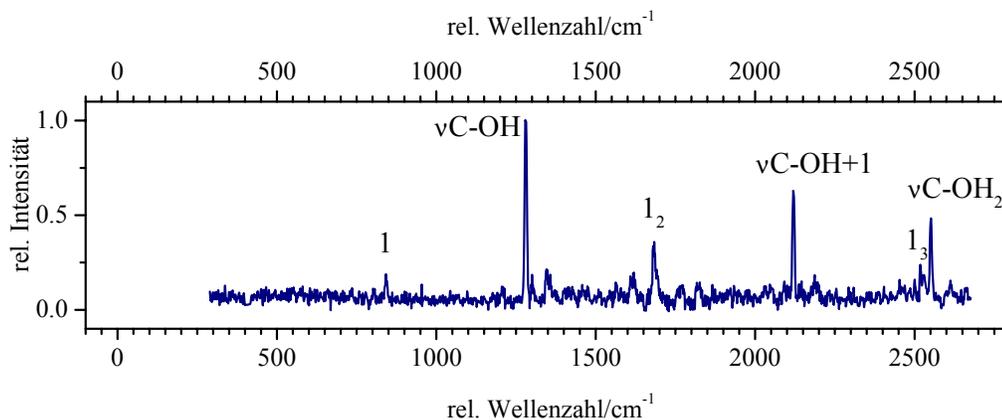
Das Spektrum der vibronischen Bande bei +1165 cm⁻¹ weist vor allem Banden auf, in welchen die Mode 6a involviert ist. Die Zuordnung der stärksten Bande dieses Spektrums bei 1248 cm⁻¹ ist allerdings nicht ganz eindeutig. Für diese Frequenz kommen nach Vergleich mit den Frequenzen der bislang zugeordneten Grundzustandsbanden zwei Möglichkeiten in Betracht: 12+ $\delta\text{C-CN}$ und 1+6a. Die erste dieser beiden Möglichkeiten stimmt besser mit den bisher gefundenen Frequenzen überein. Da aber die Mode 6a in den anderen intensiven Banden dieses DF-Spektrums vermehrt auftaucht, erscheint die Zuordnung zur zweiten Möglichkeit 1+6a sinnvoller. In der zweitintensivsten Bande dieses Spektrums allerdings erscheint wieder die $\delta\text{C-CN}$ -Schwingung in Kombination mit der Mode 6b. Geht man davon aus, daß der angeregte Schwingungszustand mit dem zur intensivsten Bande im Spektrum gehörenden Schwingungszustand des Grundzustands korreliert, so müßte die Bande bei 1165 cm⁻¹ der Übergang $1_0^1 6a_0^1$ oder $12_0^1 \delta\text{C-CN}_0^1$ sein. Danach müßte entweder der $6a_0^1$ -Übergang bei

369 cm^{-1} oder der 12_0^1 -Übergang bei 671 cm^{-1} liegen. Im LIF-Spektrum ist nur eine Bande bei 369 cm^{-1} zu finden. (Die Banden im Bereich um 671 cm^{-1} stammen von Clustern des *p*-Cyanophenols.) Diese Bande ist also dem $6a_0^1$ -Übergang zuzuordnen und die Bande bei 1165 cm^{-1} dem Übergang in die Kombination 1+6a, da es wahrscheinlicher ist, daß die in der Kombinationsbande auftauchenden Moden auch als Fundamentale beobachtet werden können.

Das DF-Spektrum der Bande bei 1182 cm^{-1} enthält neben einer intensiven Bande der Mode 1 starke Banden, die der C–CN-Streckschwingung und deren Kombinationen zugeordnet sind, sowie Kombinationsbanden der Mode 6b. Der Oberton dieser Schwingung, $6b_2$, bei 1307 cm^{-1} ist die intensivste Bande im Spektrum, die Bande bei 1207 cm^{-1} ($\nu\text{C–CN}$) ist nur wenig schwächer. Von der Frequenz her kann es sich bei dem angeregten Übergang sowohl um $\nu\text{C–CN}_0^1$ als auch um $6b_0^2$ handeln. Im letzteren Fall wäre es bemerkenswert, daß die Fundamentale $6b_0^1$ nicht im LIF-Spektrum beobachtet wird. Im verwandten Molekül Benzotrinitril liegt bei ähnlicher Frequenz (1188 cm^{-1}) die C–CN-Streckschwingung des S_1 -Zustands. Besonders auch im Hinblick darauf, daß wegen des fehlenden ersten Teils dieses Spektrums keine genaue Aussage über die Bandenlagen gemacht werden kann, ist keine eindeutige Zuordnung des angeregten Übergangs möglich, eine Zuordnung zu $\nu\text{C–CN}_0^1$ erscheint aber am wahrscheinlichsten.

7.3.5 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum der Bande bei +1277 cm^{-1}

Das in Abbildung 7.7 gezeigte DF-Spektrum der Bande bei +1277 cm^{-1} weist nahezu ausschließlich Übergänge in Schwingungszustände auf, die die Mode 1 oder die CO-Streckschwingung oder beide beinhalten. In abklingender Intensität sind vor allem die Banden $\nu\text{C–OH}$, $\nu\text{C–OH}+1$ und $\nu\text{C–OH}_2$ zu erkennen. Der angeregte Übergang wird deshalb zu $\nu\text{C–OH}_0^1$ bestimmt. Demnach hat die C–OH-Streckschwingung von *p*-Cyanophenol im S_1 -Zustand mit 1277 cm^{-1} nahezu die gleiche Frequenz wie die C–OH-Streckschwingung von Phenol mit 1280 cm^{-1} .

Abbildung 7.7: DF-Spektrum der Bande bei $+1277 \text{ cm}^{-1}$ von *p*-Cyanophenol

7.3.6 Zuordnung der Schwingungen des ersten elektronisch angeregten Zustands

In Tabelle 7.2 ist die Zuordnung der S_1 -Banden zusammengefaßt.

Aufgrund der DF-Spektren der Banden bei $+148$ und $+152 \text{ cm}^{-1}$ werden diese Übergänge als $\delta\text{CC-N}_0^1$ und 11_0^2 zugeordnet. Das DF-Spektrum des letztgenannten Übergangs zeigt deutlich einen Peak, der dem Oberton der Mode 11 im Grundzustand zugeordnet werden muß. Für die Zuordnung des anderen Übergangs gibt es keine andere Möglichkeit, da es keine weiteren niederfrequenten Schwingungen gibt, wie die Rechnungen zeigen.

Die Bande bei $+494 \text{ cm}^{-1}$ ist der C–CN-Biegeschwingung zugeordnet. Dieser Übergang hat eine ungewöhnlich geringe Halbwertsbreite, nur halb so viel wie die der anderen beobachteten vibronischen Übergänge, siehe Abbildung 7.2b-d. Die Halbwertsbreite der Banden in den Abbildungen 7.2b) und d), welche hauptsächlich *b*-Typ-Übergänge zu sein scheinen, ist 2.2 cm^{-1} , während sie nur 1.2 cm^{-1} für den Übergang bei 494 cm^{-1} beträgt. Der schmale Zacken (durch einen Pfeil gekennzeichnet) könnte als der Q-Zweig eines *a*-Typ-Rotationsübergang interpretiert werden. Solch ein Übergang ist am wahrscheinlichsten, wenn eine vibronische Kopplung mit einem höheren angeregten elektronischen Zustand auftritt. Die Symmetrie der beobachteten Mode kann als verschieden von denen, welche *b*-Typ Rotationsbandenkontur zeigen, angenommen werden. Die $\delta\text{C-CN}$ -Schwingung ist asymmetrisch in Bezug auf die lange *a*-Achse des *p*-Cyanophenolmoleküls.

Von ihren DF-Spektren und den Frequenzen (verglichen mit den CASSCF-Rechnungen) her lassen sich die Banden bei $+944$, $+1165$, und $+1277 \text{ cm}^{-1}$ als Übergänge $18a_0^1$, $6a_0^1 1_0^1$, und νCOH_0^1 bestimmen. Die Bande bei 369 cm^{-1} wird dem $6a_0^1$ -Übergang zugeordnet, da diese Frequenz der Differenz der Frequenzen des $6a_0^1 1_0^1$ und 1_0^1 -Übergangs nahe ist. Die Bande bei $+1297 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich durch ihre Frequenz zum $1_0^1 \delta\text{C-CN}_0^1$ -Übergang. Diese

Zuordnung wird durch das DF-Spektrum noch unterstützt.

Tabelle 7.2: Zuordnung der Schwingungen des S_1 -Zustands von *p*-Cyanophenol

Frequenz/ cm ⁻¹	Zuordnung nach DF-Spektrum	Zuordnung nach Frequenz	CASSCF (10,9)
148	$\delta\text{C-C-N}$		168
152	11^2		174
369		6a	412
494	$\delta\text{C-CN}$		592
801	1		853
944		18a	1 055
1 165	1+6a		1 265
1 182	$\nu\text{C-CN}$		1 298
1 277	$\nu\text{C-OH}$		1 407
1 297	1+ $\delta\text{C-CN}$		1 445

Es ist bemerkenswert, daß Moden wie $\delta\text{C-CN}$ und 6b, welche das Molekül „asymmetrisch“ gegenüber der berechneten Geometrie verformen, sowohl im Absorptionsspektrum als auch in den Emissionsspektren vergleichsweise stark auftreten. Dies könnte eine Geometrieänderung nach elektronischer Anregung andeuten, die einem Knick der CN-Gruppe in der Ebene in Richtung eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms entspräche.

7.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von *p*-Cyanophenol

Den CASSCF-Rechnungen zufolge beträgt die Aufweitung des aromatischen Rings nach elektronischer Anregung 3 bis 4 pm pro Bindung, vgl. Tabelle 7.3. Im Gegensatz zur $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Bindung, welche im S_1 -Zustand 2 pm kürzer wird, verändert sich der C-O-Abstand nach den Rechnungen nahezu nicht. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen der CASSCF-Rechnungen für Phenol [84], wonach sich auch hier die C-O-Bindungslänge kaum verändert. Anhand der experimentellen Rotationskonstanten [78] und der in Kapitel 5 diskutierten Franck-Condon-Analyse sollte man aber eine deutliche Bindungsverkürzung erwarten. *p*-Cyanophenol ist in *para*-Position mit einer Cyanogruppe substituiert und damit ebenso dem Benzonitril verwandt. Für beide Moleküle wird auf CASSCF-Niveau eine Verkürzung der C-CN-Bindung um 2.3 (Benzonitril) bzw. 2.0 pm (*p*-Cyanophenol) berechnet. Diese Verkürzung wird für Benzonitril durch den Fit nur wenig auf -2.5 pm Verkürzung erhöht. Es ist also zu erwarten, daß die Änderung dieser Bindungslänge nach elektronischer Anregung auch für *p*-Cyanophenol durch den Fit wenig beeinflusst wird.

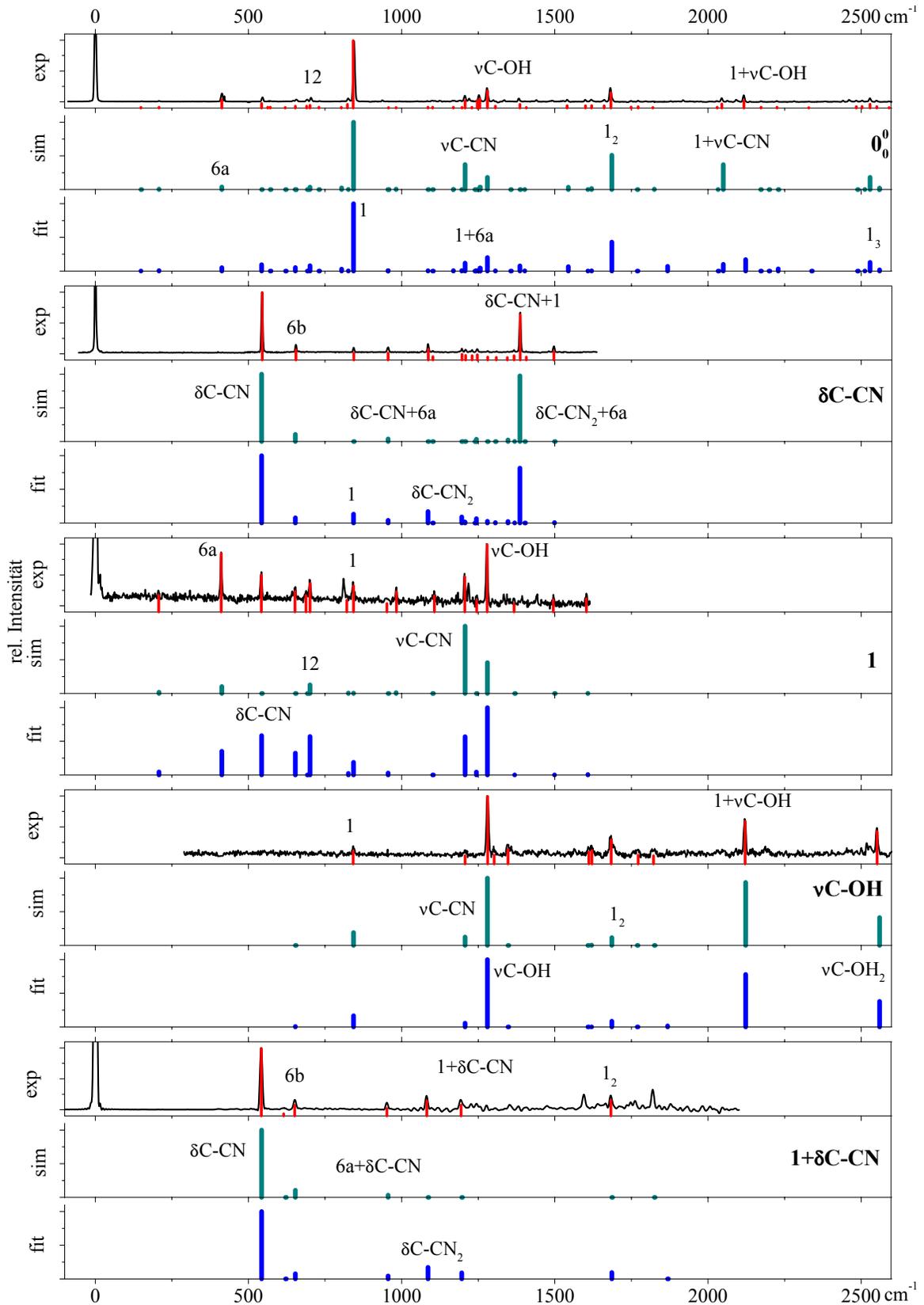
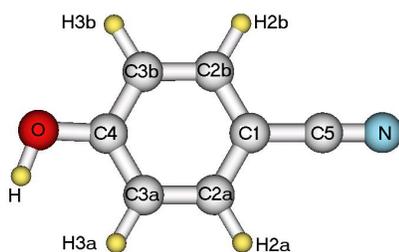


Abbildung 7.8: Vergleich der simulierten und experimentellen DF-Spektren von *p*-Cyanophenol

Abbildung 7.9: Numerierung der Atome in *p*-CyanophenolTabelle 7.3: Geometrieänderung von *p*-Cyanophenol. Für die Numerierung der Atome vergleiche Abbildung 7.9.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS(10,9)	CAS(10,9)	Fit	Fit(rot)	CAS(10,9)	Fit	Fit(rot)
C–CN	144.3	142.3	144.2	143.2	-2.0	-0.2	-2.4
C ₁ –C _{2a}	139.7	144.2	142.6	142.4	4.5	2.9	2.7
C ₁ –C _{2b}	140.3	144.1	143.3	142.4	3.8	3.0	2.1
C _{2a} –C _{3a}	139.4	143.0	142.3	142.1	3.7	2.9	2.7
C _{2b} –C _{3b}	138.8	143.2	143.0	141.9	4.4	4.2	3.1
C _{3a} –C ₄	139.4	142.6	142.6	143.3	3.2	3.2	3.9
C _{3b} –C ₄	139.8	142.2	142.4	142.4	2.4	2.6	2.6
C–C _{mittel}	139.6	143.2	142.7	142.4	3.7	3.1	2.9
C _{2a} –H	107.4	107.2	107.1	107.1	-0.2	-0.3	-0.3
C _{2b} –H	107.4	107.2	107.1	107.2	-0.3	-0.3	-0.2
C _{3a} –H	107.7	107.4	107.4	107.4	-0.2	-0.3	-0.3
C _{3b} –H	107.4	107.2	107.2	107.1	-0.2	-0.2	-0.3
C–H _{mittel}	107.5	107.2	107.2	107.2	-0.2	-0.3	-0.3
C–OH	135.0	134.8	134.6	134.3	-0.2	-0.4	-0.7
O–H	94.3	94.3	94.3	94.3	0.0	0.0	0.1
C–N	114.6	115.1	115.6	115.3	0.4	1.0	0.7
Rotationskonstanten /MHz							
<i>A</i>	5 645.9	5 355.1	5 421.4	5 340.0	-290.8	-224.5	-305.9
<i>B</i>	991.4	976.8	970.8	991.7	-14.6	-20.6	0.3
<i>C</i>	843.3	826.1	823.3	836.4	-17.2	-20.0	-6.9
exp [103]							
<i>A</i>	5 611.7	5 305.9			-305.9		
<i>B</i>	990.1	990.3			0.2		
<i>C</i>	841.7	834.9			-6.8		

Die Franck-Condon-Analyse der DF-Spektren des *p*-Cyanophenols umfaßt die Spektren des elektronischen Ursprungs sowie die der vibronischen Banden bei +494, +801, +1 277 und +1 297 cm^{-1} . Davon gehen 97 Intensitäten in den Fit ein. Alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten DF-Spektren werden nicht berücksichtigt, da deren Zuordnung zum angeregten Schwingungszustand des S_1 -Zustands nicht gesichert ist. Abbildung 7.8 zeigt die simulierten DF-Spektren im Vergleich mit den gemessenen.

Das Spektrum des elektronischen Ursprungs wird insoweit bereits ohne Fit reproduziert, als daß die Mode 1 dieses Spektrum dominiert und sowohl der intensive Grundton als auch die Progression in den ersten und zweiten Oberton erfolgreich simuliert werden. Die Mode 6a spielt im 0_0^0 -Spektrum des *p*-Cyanophenols eine weitaus geringere Rolle als bei Phenol oder auch Benzonitril und wird auch mit eher geringer Intensität simuliert. Hier spiegelt sich die in den CASSCF-Rechnungen gefundene Aufweitung des aromatischen Rings wieder. Für die Streckschwingungen Ring-Substituent liegt die größere Intensität den Simulationen zufolge in der C–CN-Streckschwingung, während experimentell die C–OH-Streckschwingung die höhere Intensität im DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs hat. Das läßt sich so verstehen, daß nach den Rechnungen die C–O-Bindung keinerlei Änderung nach elektronischer Anregung erfährt, die C–CN-Bindung aber als 2 pm verkürzt berechnet wird, vgl. Tabelle 7.3.

Das DF-Spektrum der C–CN-Biegeschwingung hat bereits ohne Fit große Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, ebenso das aus Anregung der C–OH-Streckschwingung erhaltene Spektrum und das der Kombination $1+\delta\text{C–CN}$. In letzterem fällt nur die etwas zu geringe Intensität der Obertöne der Moden $\delta\text{C–CN}$ und 1 auf.

Die größten Unterschiede zwischen den ungefiteten simulierten und den experimentellen DF-Spektren sind im DF-Spektrum des 1^1 -Zustands zu erkennen. Wieder wird die Intensität der C–CN-Streckschwingung im Vergleich zur C–OH-Streckschwingung als zu hoch berechnet. Außerdem wird die Mode 6a in diesem Spektrum, wo sie deutliche Intensität zeigt, unterschätzt. Das gleiche gilt für die Mode $\delta\text{C–CN}$.

Vergleicht man die berechneten Rotationskonstanten mit den experimentellen Werten, so sieht man, daß die Änderung der *A*-Konstanten gut, die der *B*- und *C*-Konstanten weniger gut durch die CASSCF-Rechnung beschrieben werden. Die Fehler sind denen in den CASSCF-Rechnungen am Phenol vergleichbar. Entsprechend sind auch die Intensitäten der Aromatenschwingungen im Vergleich zu den Streck- oder Biegeschwingungen viel besser reproduziert.

Die im Fit benutzen Moden sind die „totalsymmetrischen“ Schwingungen 6a, 1, 12 und 18a, wie auch in den bisher besprochenen Molekülen, und beide Ring-Substituent-Streckschwingungen. Da die Biegeschwingungen $\delta\text{C–CN}$ und 6b im *p*-Cyanophenol sowohl

in Absorption als auch in Emission eine Rolle spielen, sind sie ebenfalls verwendet worden. Diese Schwingungen verzerren das Molekül zwar in „asymmetrischer“ Weise gegenüber der langen a -Achse, sind aber wegen der geringeren C_s -Symmetrie im Gegensatz zum Benzotrifil in vibronischen Spektren symmetrieerlaubt.

Sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung der experimentellen Rotationskonstanten während des Fits läßt sich für p -Cyanophenol eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Linienintensitäten erreichen. Werden die Rotationskonstanten vernachlässigt, wird sogar eine halb so große Abweichung (χ^2) erreicht. Da die experimentellen Rotationskonstanten die tatsächliche Geometrieänderung vorgeben, kann eine schlechtere Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Linienintensitäten nur auf Fehler in dem zur Berechnung dieser Intensitäten verwendeten Modell zurückzuführen sein.

Die Auslenkung entlang der zur Geometriekorrektur herangezogenen Normalkoordinaten ist in den beiden Fitmöglichkeiten für die meisten Moden verschieden, s. Tabelle 7.4. Nur die C–CN-Streckschwingung und die Mode 18a werden in ähnlichem Maße ausgelenkt. Entlang der C–OH-Streckschwingung wird in beiden Fällen nur in geringem Maße korrigiert.

Tabelle 7.4: finale Fitparameter von p -Cyanophenol

Mode	Fit	Fit(rot)
6a	-0.0262	0.0581
12	-0.0544	-0.0047
1	0.0166	0.0123
18a	-0.0371	-0.0528
ν C–CN	0.0333	0.0330
ν C–OH	-0.0061	-0.0012
δ C–CN	0.0266	-0.0418
6b	0.0356	0.0128
χ^2	0.80	1.24
σ_{red}	0.09	0.12

Gemeinsamkeiten gibt es hinsichtlich der Geometrieänderung bei den C–H- und O–H-Bindungslängen, welche gegenüber der *ab initio* Rechnung kaum verändert werden. Der mittlere C–C-Abstand im aromatischen Ring wird nach beiden Fitergebnissen etwas weniger erhöht als nach der CASSCF-Rechnung, die Verteilung auf die einzelnen Bindungslängen variiert aber. Die markantesten Unterschiede sind in den Substituentenbindungen zu finden. Während gemäß dem Fit ohne Berücksichtigung der Rotationskonstanten die C–CN-Bindung nach elektronischer Anregung nahezu unverändert bleibt (0.2 pm Verkürzung), ergibt der Fit mit Rotationskonstanten, daß die C–CN-Bindung stärker verkürzt wird als nach den CASSCF-Rechnungen. Bei der C–OH-Bindung sind die Verhältnisse anders. Der reine

Intensitätsfit ergibt eine doppelt so große Verringerung des C–O-Abstands, der Fit inklusive Rotationskonstanten führt zu einer deutlicheren Verkürzung der C–O-Bindung von 0.7 pm als *ab initio* berechnet. In allen Fällen wird auch die C–N-Bindung verlängert, am stärksten nach Korrekturen ohne Verwendung der Rotationskonstanten.

Vergleicht man die gefundenen Geometrieänderungen mit den verwandten Molekülen Phenol und Benzonitril, so scheint *p*-Cyanophenol „dazwischen“ zu liegen¹. Alle drei Moleküle erfahren nach elektronischer Anregung eine Aufweitung des aromatischen Rings, die aber geringer ist als auf CASSCF-Niveau berechnet. Die C–O-Bindungsverkürzung ist bei Phenol ausgeprägter als bei *p*-Cyanophenol, aber für beide Moleküle stärker als *ab initio* gefunden. Die Verkürzung der C–CN-Bindung im *p*-Cyanophenol ist, vergleichbar der im Benzonitril, etwas deutlicher als nach den CASSCF-Rechnungen. Der „Benzonitrilteil“ von *p*-Cyanophenol zeigt also eine ähnliche und der „Phenolteil“ eine geringere Substituentenbindungsverkürzung als das jeweils verwandte Molekül. Die Verwandtschaft zum Benzonitril ist also hier etwas ausgeprägter. Benzonitril und *p*-Hydroxybenzonitril (*p*-Cyanophenol) ist außerdem gemeinsam, daß nur eine schwache Bande im LIF-Spektrum beobachtet wird, die der Mode 6a im S_1 -Zustand zuzuordnen ist. Der Übergang in den $6a^1$ -Schwingungszustand ist also für diese beiden Moleküle im Gegensatz zu Phenol in Absorption wenig wahrscheinlich.

p-Cyanophenol ist in beiden elektronischen Zuständen acider als Phenol [100]. Die größere Acidität beider Substanzen im elektronisch angeregten Zustand gegenüber dem elektronischen Grundzustand steht im Einklang mit der für Phenol gefundenen Verlängerung der O–H-Bindung nach elektronischer Anregung [88]. Für beide Moleküle wird auch nach erfolgtem Fit keine Änderung der O–H-Bindungslänge gefunden. Da keine Banden beobachtet werden können, die der O–H-Streckschwingung eindeutig zugeordnet werden können, kann diese auch nicht als Fitparameter verwendet werden.

Alle die DF-Spektren, die aufgrund ihrer nicht eindeutigen S_1 -Zuordnung nicht in den Fit eingegangen sind, haben eine ungewöhnlich hohe Aktivität der Biegeschwingungen δb und $\delta C-CN$ gemeinsam. Ungewöhnlich zumindest, wenn man die hier bevorzugte Zuordnung akzeptiert. Der Fit ohne Integration der Rotationskonstante führt zu einer Struktur, in der die Cyanogruppe nicht mehr linear, sondern leicht geknickt (176.8°) ist, deren Rotationskonstanten aber mehr vom Experiment abweichen als die der CASSCF-Rechnung. Eine versuchsweise Integration dieser Spektren ($+944$, $+1\ 165$ und $+1\ 183\ \text{cm}^{-1}$) in den Fit resultierte in einer S_1 -Geometrie des *p*-Cyanophenols, in welcher die C–CN-Gruppe mit einem Winkel

¹ Die Auslenkungen entlang der verwendeten Normalkoordinaten sind nicht vergleichbar. Neben einer anderen Auswahl der verwendeten Moden ist die Form der Bewegung aufgrund der *para*-Substitution geändert.

bis zu 175° geknickt war. Außerdem war der Benzolring in Richtung 6b-Koordinate verzerrt. Die experimentellen Rotationskonstanten wurden in *diesem* reinen Intensitätsfit aber nahezu richtig wiedergegeben. Allerdings erschienen die Banden der Mode 6b und deren Kombinationsbanden in den simulierten Spektren mit viel zu hoher Intensität. Es handelt sich hier also um keine sinnvolle Lösung. Aber aufgrund der Rotationskonstanten ist eine geknickte Struktur nicht auszuschließen. Auch in den anderen DF-Spektren ist die Häufigkeit und Intensität der Banden der Biegeschwingungen zu bemerken. Diese wird allerdings in den Simulationen reproduziert, ohne die Geometrie des *p*-Cyanophenolmoleküls zu stark zu verzerren. Möglicherweise kommt der starke Anteil an Biegeschwingungen vor allem in den vorher vom Fit ausgenommenen DF-Spektren durch Kopplung mit einem höheren elektronisch angeregten Zustand zustande, der eine geknickte Minimumenergiestruktur besitzt. Die in dieser Hinsicht besser untersuchten Moleküle Aminobenzonitril (ABN) und Dimethylaminobenzonitril (DMABN) sind bekannt für intramolekularen Ladungstransfer. Obwohl die Hydroxylgruppe ein schlechterer Elektronendonator ist als die NR_2 -gruppe ($\text{R}=\text{H},\text{Me}$), könnte eine geringe Erhöhung der Elektronendichte an der Cyanogruppe zu einer Verbiegung der linearen Geometrie führen (rehybridized intramolecular charge transfer, RICT [105]). Solche Kopplungen und Ladungstransferzustände gehen aber über das hier verwendete Franck-Condon-Modell zur Berechnung vibronischer Spektren hinaus.

Kapitel 8

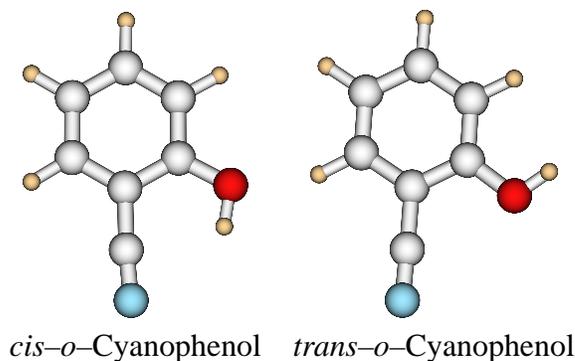
o-Cyanophenol

8.1 Einleitung

Im Vergleich zu dem im vorherigen Kapitel diskutierten *p*-Cyanophenol kommen beim *o*-Cyanophenol neben der elektronischen Beeinflussung der dort in *para*-Stellung zueinander befindlichen funktionellen Gruppen noch sterische Aspekte hinzu. Wegen der räumlichen Nähe der beiden funktionellen Gruppen kann es hier zu einer Wechselwirkung zwischen der Elektronen donierenden CN- und Elektronen akzeptierenden OH-Gruppe kommen, z. B. in Form einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. *o*-Cyanophenol kann in zwei Formen auftreten: eine *cis*-Form, in welcher die Hydroxylgruppe zur Cyanogruppe zeigt, und eine *trans*-Form, in der sie wegzeigt, s. Abbildung 8.1.

Mit Hilfe der Laserspektroskopie im Überschalldüsenstrahl, welche es ermöglicht, unter anderen Bedingungen nicht stabile Spezies wie wasserstoffbrückengebundene Cluster oder Radikale zu untersuchen [106, 107], sollte zwischen zwei solchen Rotameren unterschieden werden können. Die gehinderte Rotation der OH-Gruppe ist durch die Expansion in den Überschalldüsenstrahl abgekühlt, und beide möglichen Formen können nebeneinander existieren.

Von Broquier *et al.* gibt es Fluoreszenzspektren von *o*-Cyanophenol, sowie von seinen Wasser- und Methanolclustern mit ein oder zwei Lösemittelmolekülen [108]. Durch den Vergleich von FDIR (Fluoreszenz Dip IR)-Spektren mit *ab initio* Rechnungen des Grundzustands sind die Strukturen der Cluster zugeordnet und das betreffende Rotamer des Monomers bestimmt worden. Von zwei Übergängen des Monomers sind dort auch dispergierte Fluoreszenzspektren gezeigt. Die Zuordnung der Fluoreszenzspektren wird jedoch durch die Untersuchungen in dieser Arbeit und Ref. [109] in Frage gestellt.

Abbildung 8.1: Die zwei Rotamere von *o*-Cyanophenol

8.2 Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen

Um die beobachteten Frequenzen des Grundzustands zuordnen zu können, wurden *ab initio* Rechnungen auf Møller-Plesset (MP2, frozen core)-Niveau und Dichtefunktionalrechnungen mit dem B3LYP-Funktional für den elektronischen Grundzustand durchgeführt. Der verwendete Basissatz ist 6-311G(d,p). Mit der CASSCF-Methode (cc-pVDZ-Basissatz) wurden der S_0 - und der S_1 -Zustand berechnet. Es wurde eine planare Geometrie in beiden elektronischen Zuständen angenommen. Der aktive Raum umfaßt mit zehn Elektronen in neun Orbitalen die π -Orbitale des aromatischen Rings und der Cyanogruppe sowie das nichtbindende Orbital des Sauerstoffatoms mit a'' -Symmetrie.

8.2.1 Stabilisierungs- und Anregungsenergie

Gemäß den MP2-Rechnungen wird das *cis*-*o*-Cyanophenol im elektronischen Grundzustand 767 cm^{-1} stabiler als die *trans*-Form gefunden. Mit B3LYP beträgt dieser Energieunterschied 891 cm^{-1} . Dies kann auf eine schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden, bei der die OH-Gruppe in Richtung CN-Gruppe zeigt. Dementsprechend wird der C-C-N-Winkel des *cis*-Rotamers als etwas kleiner gefunden als der der *trans*-Struktur (*cis*: MP2 175.9° , B3LYP 176.3° ; *trans*:MP2 178.7° , B3LYP 178.5°). Die Cyanogruppe ist also weniger linear.

Die berechnete $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsenergie für das *cis*-Rotamer ist $35\,693 \text{ cm}^{-1}$ auf CASSCF(10,9)-Niveau, korrigiert um die Nullpunktsschwingung. Für *trans*-*o*-Cyanophenol beträgt dieser Wert $35\,737 \text{ cm}^{-1}$. Mit zusätzlichen CASPT2-Rechnungen in den CASSCF-optimierten Strukturen liegen die Anregungsenergien bei $32\,310$ bzw. $32\,675 \text{ cm}^{-1}$. Granucci *et al.* [99] erhalten vertikale Übergangsenergien von $38\,916 \text{ cm}^{-1}$ (CASSCF) und $35\,270 \text{ cm}^{-1}$ (CASPT2). Von Berechnungen der *trans*-Form wird dort nichts berichtet.

8.2.2 Berechnete Normalmoden

In Tabelle 8.1 sind die berechneten harmonischen Frequenzen aus den MP2- und DFT-Rechnungen für den elektronischen Grundzustand und die CASSCF-Resultate für den ersten elektronisch angeregten Zustand aufgelistet. Die CASSCF-Frequenzen des Grundzustands sind ebenfalls angegeben. Die größten Unterschiede in den berechneten Frequenzen zwischen den beiden Rotameren zeigen die Torsionschwingungen der OH-Gruppen. Die ebenen Ringschwingungen haben in beiden Rotameren nahezu die gleichen Frequenzen, während vor allem die ebenen Biegeschwingungen der Substituenten sich noch unterscheiden. Das steht im Einklang mit den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der beiden funktionellen Gruppen in den beiden Rotameren. In der *cis*-Form liegt eine (schwache) intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vor. Dadurch wird die Torsion der OH-Gruppe erschwert, und die Frequenz erhöht sich gegenüber dem *trans*-Rotamer. Gleiches gilt, wenn auch weniger ausgeprägt, für die ebene Biegeschwingung der Hydroxylgruppe $\delta\text{C-OH}$. Die Frequenz der CC-N-Biegeschwingung wird für das *cis*-Rotamer niedriger berechnet als für die *trans*-Form. Das steht ebenfalls in Einklang mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung im *cis-o*-Cyanophenol. Hierdurch wird Elektronendichte von der Cyanogruppe in Richtung Wasserstoffatom abgezogen und die C-N-Bindung geschwächt. Folglich ist die Kraftkonstante niedriger und damit auch die Frequenz der CC-N-Biegeschwingung.

Eine schematische Darstellung der weiter unten diskutierten Normalschwingungen ist in Abbildung 8.2 zu sehen. Die Moden 15 und 9b, welche in symmetrischen *ortho-di-light*-Aromaten symmetrische und antisymmetrische Biegeschwingungen der Substituenten gegen den Ring sind [37], spalten hier wegen des Massenunterschieds der funktionellen Gruppen in eine Biegeschwingung der COH-Gruppe ($\delta\text{C-OH}$) und der CCN-Gruppe ($\delta\text{C-CN}$) auf. Um Verwechslungen mit der Knickschwingung $\delta\text{CC-N}$ der Cyanogruppe vorzubeugen, werden aber dennoch die Bezeichnungen 15 für $\delta\text{C-OH}$ und 9b für $\delta\text{C-CN}$ verwendet. Die Moden 7a und 13 (symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen der Substituenten) werden zu den Streckschwingungen der jeweiligen funktionellen Gruppe $\nu\text{C-CN}$ und $\nu\text{C-OH}$. Die C-CN-Streckschwingung hat nach den *ab initio* Rechnungen außerdem Beiträge einer CO-H-Knickschwingung.

Tabelle 8.1: Berechnete Frequenzen (in cm^{-1}) von *cis*- und *trans*-*o*-Cyanophenol.

Mode	S_0				S_1			
	B3LYP		MP2		CAS(10,9)		CAS(10,9)	
	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
10b	132	128	127	121	136	131	107	103
$\delta\text{CC-N}$	141	154	133	146	159	168	157	165
10a	236	237	220	221	245	246	195	194
τOH	435	359	342	263	353	288	382	334
16b	403	402	379	374	389	383	287	286
15	390	375	384	369	415	400	399	386
γCCN	511	509	485	479	498	495	440	431
9b	474	471	466	461	511	503	491	479
16a	588	591	570	577	569	574	409	402
6a	569	567	561	559	601	600	563	562
6b	614	611	602	599	661	658	647	643
4	749	752	423	411	750	752	526	530
1	740	740	737	737	771	772	737	737
11	771	764	750	740	781	777	591	568
17b	965	957	834	812	882	870	621	607
12	859	857	851	850	923	924	897	896
17a	877	856	893	883	970	965	672	645
5	995	989	900	894	1007	1001	752	745
18b	1052	1062	1054	1062	1095	1102	1036	1040
18a	1117	1115	1113	1112	1173	1176	1120	1128
9a	1179	1186	1179	1183	1263	1267	1241	1245
$\delta\text{CO-H}$	1199	1192	1200	1196	1283	1279	1259	1253
$\nu\text{C-CN}$	1247	1232	1257	1241	1358	1339	1346	1330
$\nu\text{C-OH}$	1280	1293	1293	1312	1385	1392	1372	1367
3	1338	1329	1357	1334	1450	1442	1431	1424
14	1373	1359	1452	1450	1577	1569	1827	1831
19b	1498	1485	1501	1487	1656	1664	1540	1535
19a	1516	1535	1526	1540	1738	1733	1601	1604
8a	1615	1628	1632	1644	1816	1823	1713	1729
8b	1657	1648	1669	1658	1853	1847	1776	1762
$\nu\text{C-N}$	2321	2340	2186	2191	2544	2559	2506	2530
$\nu\text{C-H}$	3177	3158	3215	3197	3329	3307	3350	3335
$\nu\text{C-H}$	3190	3181	3225	3219	3336	3330	3362	3352
$\nu\text{C-H}$	3201	3192	3237	3227	3338	3339	3367	3363
2	3206	3205	3243	3242	3366	3357	3381	3378
$\nu\text{O-H}$	3765	3831	3823	3876	4124	4161	4104	4143

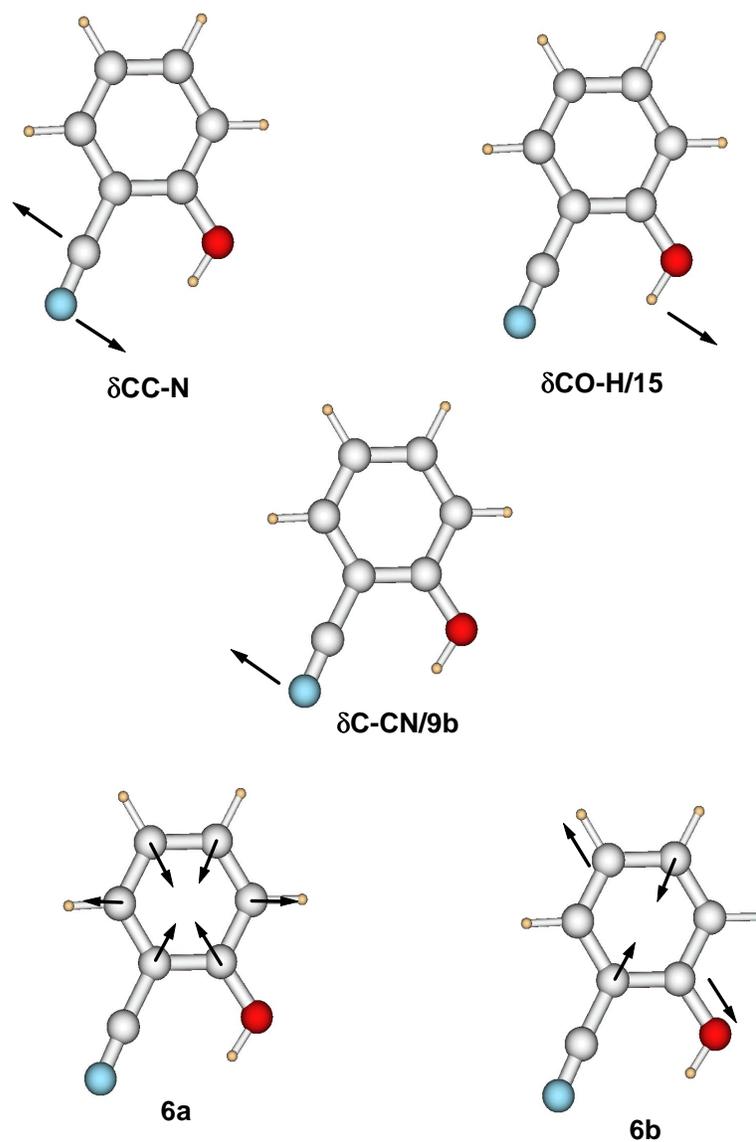


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Auslenkungsvektoren einiger Normalmoden von *o*-Cyanophenol

8.3 Fluoreszenzspektren von *o*-Cyanophenol

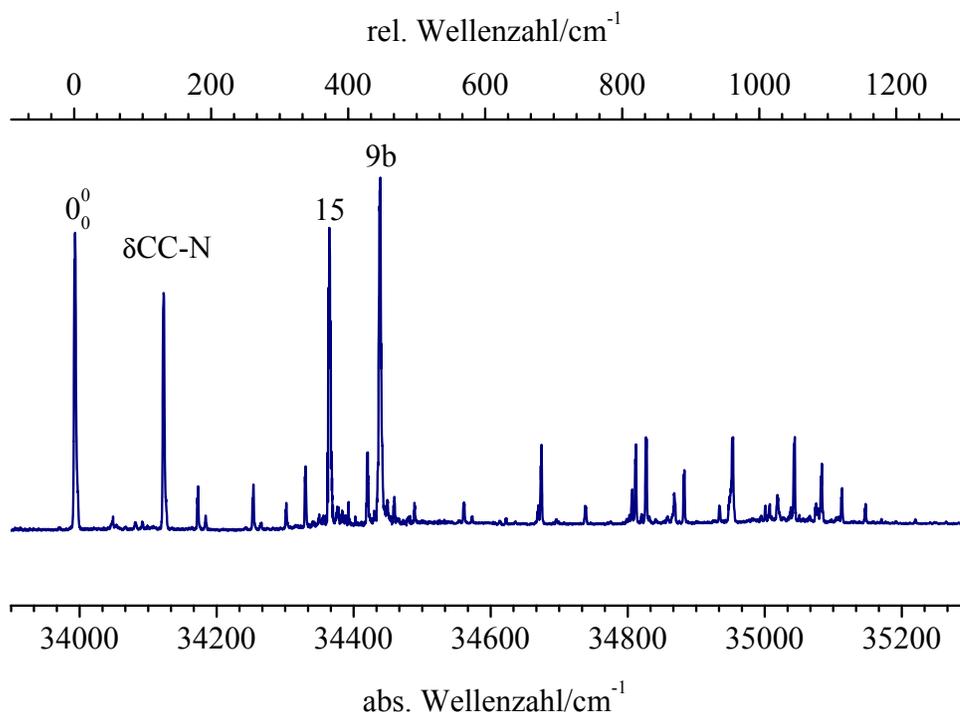


Abbildung 8.3: Fluoreszenzanregungsspektrum von *o*-Cyanophenol. Die angeregten Übergänge für die DF-Spektren sind durch ihre Zuordnung markiert.

Abbildung 8.3 zeigt das laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektrum (LIF) von *o*-Cyanophenol von 33 900 bis 35 300 cm^{-1} . Die mittels dispergierter Fluoreszenzspektroskopie untersuchten Übergänge sind durch ihre Zuordnung gekennzeichnet. Der elektronische Ursprung wird bei 33 954 cm^{-1} gefunden. Das ist die langwelligste Bande im Spektrum. Broquier *et al.* [108] berichten von einem elektronischen Ursprung bei 33 967 cm^{-1} .

8.3.1 Dispergierte Fluoreszenzspektren

Die dispergierten Fluoreszenzspektren der Banden bei 0, +128, +371 und +445 cm^{-1} relativ zum elektronischen Ursprung von *o*-Cyanophenol sind in Abbildung 8.4 zu sehen. Die intensivste Bande im Spektrum des elektronischen Ursprungs bei 464 cm^{-1} wird der C-CN-Biegeschwingung 9b zugeordnet. Die $\delta\text{CC-N}$ -Knickschwingung und deren erster Oberton werden als die niederfrequentesten Banden in diesem Spektrum bei 134 cm^{-1} und 269 cm^{-1} beobachtet. Weitere intensive Banden sind der Kombination der Moden 9b und $\delta\text{CC-N}$ bei 598 cm^{-1} , den Streckschwingungen $\nu\text{C-CN}$ (1262 cm^{-1}) und $\nu\text{C-OH}$ (1312 cm^{-1}) sowie ihren Kombinationsbanden mit den Biegeschwingungen zugeordnet.

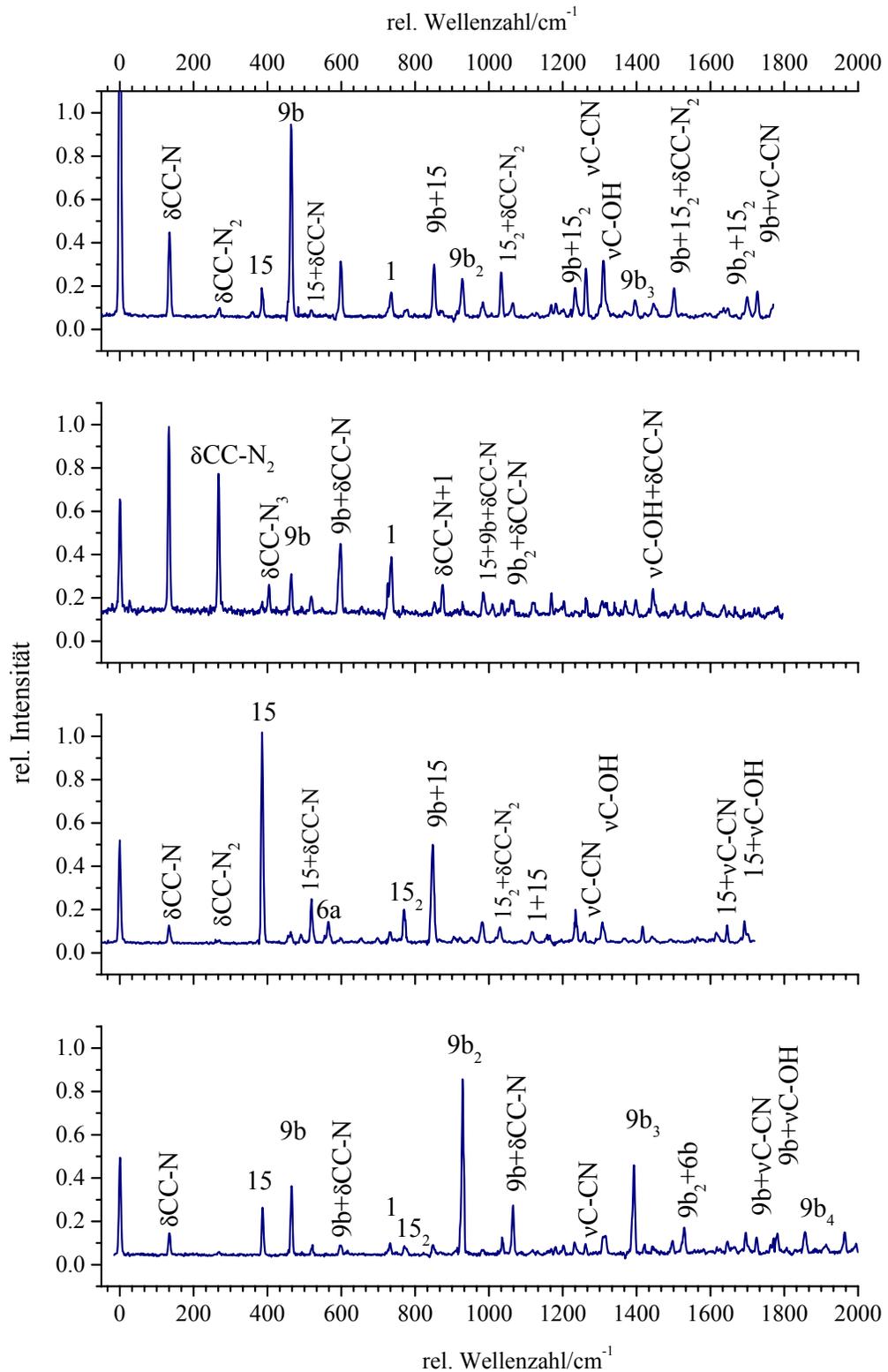


Abbildung 8.4: DF-Spektren der Banden bei 0_0^0 , +128, +371 und +445 cm^{-1} von *o*-Cyanophenol (von oben nach unten). Die wichtigsten Banden sind durch ihre Zuordnung gekennzeichnet.

Das DF-Spektrum, aufgenommen nach Anregung des Übergangs bei $+128\text{ cm}^{-1}$ relativ zum elektronischen Ursprung, zeigt eine sehr intensive Bande bei 134 cm^{-1} , die $\delta\text{CC-N}$ -Schwingung. Der erste Oberton dieser Schwingung bei 269 cm^{-1} ist ebenfalls sehr intensiv und der zweite Oberton (404 cm^{-1}) kann auch beobachtet werden. Ausgehend von der „propensity rule“ kann die Bande bei 128 cm^{-1} der $\delta\text{CC-N}$ -Mode des S_1 -Zustands zugeordnet werden. Neben zahlreichen Kombinationsbanden der $\delta\text{CC-N}$ -Schwingung treten noch die Fundamentale der Moden 9b und 1 (735 cm^{-1}) und deren Kombinationsbanden in diesem DF-Spektrum auf.

Das bei $+371\text{ cm}^{-1}$ erhaltene DF-Spektrum wird von der Mode 15 ($\delta\text{C-OH}$) dominiert. Die Fundamentale bei 386 cm^{-1} stellt die intensivste Bande dieses Spektrums dar, und nahezu alle anderen Übergänge mit einiger Intensität lassen sich als Kombinationsbanden mit der Mode 15 erklären. Die schwächeren Banden stammen von der $\delta\text{CC-N}$ -Knickschwingung, den Streckschwingungen oder auch der Mode 6a.

Im DF-Spektrum der Bande bei $0_0^0 + 445\text{ cm}^{-1}$ fällt besonders die Progression der Mode 9b auf. Der erste Oberton dieser Schwingung ist fast doppelt so intensiv wie der Grundton. Der zweite und dritte Oberton sind mit abklingender Intensität zu finden. Außerdem werden Kombinationsbanden mit der Mode 9b beobachtet. Die anderen Banden können wie in den Spektren zuvor zugeordnet werden.

In Ref. [108] wird von einer Bande bei 117 cm^{-1} im Spektrum des elektronischen Ursprungs berichtet. Sie wird der $\delta\text{CC-N}$ -Knickschwingung zugeordnet und mit dem angeregten Schwingungszustand der Bande bei 129 cm^{-1} im LIF-Spektrum korreliert. Im Spektrum der Bande bei 129 cm^{-1} wiederum wird in Ref. [108] als stärkstes Signal nach der Resonanzlinie eine Bande bei 130 cm^{-1} gefunden und einer *out-of-plane* Bewegung (in Varsanyi's Nomenklatur 10b) zugeordnet.

In den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen DF-Spektren des *o*-Cyanophenols wird in keinem Spektrum eine Bande bei 117 cm^{-1} beobachtet, sondern sowohl im Spektrum des elektronischen Ursprungs als auch im DF-Spektrum der S_1 -Bande bei $+128\text{ cm}^{-1}$ wird einer Bande bei 134 cm^{-1} die $\delta\text{CC-N}$ -Knickschwingung zugeordnet.¹

¹ Auffällig ist, daß der in Ref. [108] angegebene elektronische Ursprung auch um 13 cm^{-1} von dem in dieser Arbeit gefundenen Wert abweicht. Die Bande bei 117 cm^{-1} läge also relativ zu dem hier gefundenen Ursprung bei 130 cm^{-1} . Ebenso liegen die meisten der in jener Arbeit [108] aufgeführten beobachteten Grundzustandsfrequenzen 13 bis 18 cm^{-1} niedriger als die in dieser Arbeit gemessenen Schwingungsfrequenzen. Da es sich um relative Frequenzen handelt, kann es sein, daß diese Unterschiede durch die Differenzbildung mit einem um 13 cm^{-1} abweichenden Wert für den elektronischen Ursprung zustande kommen.

8.4 Interpretation des LIF-Spektrums

Basierend auf den dispergierten Fluoreszenzspektren können die Banden des LIF-Spektrums bei +128, +371 and +445 cm^{-1} den Übergängen $\delta\text{CC-N}_0^1$, 15_0^1 , und $9b_0^1$ zugeordnet werden. Es ist zu bemerken, daß die Fluoreszenz in die korrespondierende Fundamentalmode oder den betreffenden Oberton viel größer ist als der resonante Übergang². Im Fall des 9b-Spektrums ist der erste Oberton sogar die intensivste Bande.

Anhand der Unterschiede in den berechneten Schwingungsfrequenzen läßt sich eine Zuordnung zu einem der beiden Rotamere nur im Hinblick auf die ebenen Biegeschwingungen der Substituenten treffen. Die berechneten Frequenzen der Moden $\delta\text{CC-N}$ und 15 der *cis*-Form liegen näher an den gemessenen Werten. Die ebenen Biegeschwingungen sind die Moden, welche die DF-Spektren dominieren.

Außerdem wird die *cis*-Struktur als im Grundzustand stabiler berechnet. In der Arbeit von Broquier *et al.* [108] wird ebenfalls das *cis*-Rotamer favorisiert. Die dort veröffentlichten IR-UV-Doppelresonanzspektren des elektronischen Ursprungs und der Bande bei +128 cm^{-1} zeigen eine Bande bei der gleichen Frequenz. Diese ist der OH-Streckschwingung zugeordnet. Wegen der Rotverschiebung der Frequenz dieser Bande gegenüber der OH-Streckschwingungsfrequenz im Phenol wird von einer (schwachen) intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung ausgegangen, die nur in der *cis*-Form möglich ist. Die dort veröffentlichten Messungen an Wasser- und Methanolkomplexen des *o*-Cyanophenols lassen sich ebenfalls nur mit einer *cis*-Struktur in Einklang bringen.

Aufgrund der berechneten Anregungsenergien für beide Formen ist anzunehmen, daß das *trans*-Rotamer im gleichen Spektralbereich absorbiert und in den weniger intensiven Banden des LIF-Spektrums in Abbildung 8.3 zu finden ist.

Die DF-Spektren werden dominiert von Banden, die Biegeschwingungen oder Kombinationen damit zugeordnet sind. Von daher kann man annehmen, daß sich die Geometrie des *o*-Cyanophenols nach Anregung vom S_0 - in den S_1 -Zustand in Richtung einer gewinkelten Cyanogruppe verändert. In den CASSCF-Rechnungen wird eine solche Änderung allerdings nicht gefunden.

² Es sei hier noch einmal erwähnt, daß die Intensität der Resonanzlinie trotz Hintergrundkorrektur durch Streulicht verfälscht ist und mit einer zu hohen Intensität erscheint.

8.5 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von *o*-Cyanophenol

In der Analyse werden alle vier gemessenen DF-Spektren des *o*-Cyanophenols betrachtet. Es wird davon ausgegangen, daß es sich um das *cis*-Rotamer handelt, wie durch die IR-UV-Messungen von Broquier *et al.* [108] gezeigt. Der Vergleich der simulierten DF-Spektren mit den gemessenen ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Obwohl die CASSCF-Rechnungen keinerlei Hinweis auf eine in der Cyanogruppe gebogene Struktur des *o*-Cyanophenols im angeregten Zustand geben, vgl. Tabelle 8.3, sind doch im simulierten ungefiteten Spektrum des elektronischen Ursprungs die Banden der Moden 15 und 9b zu erkennen. Mit viel größerer Intensität wird aber die Bande der Mode 1 berechnet. Wiederum ist also durch die CASSCF-Rechnung eine Aufweitung des aromatischen Ringes nach π - π^* -Anregung vorhergesagt worden, erkennbar an der Erhöhung des mittleren C-C-Abstandes um 3.5 pm. Für die Länge der C-CN-Bindung wird auf CASSCF-Niveau eine deutliche Verkürzung um 2.2 pm gefunden und die Bande der C-CN-Streckschwingung wird auch mit recht hoher Intensität simuliert. Die Intensitäten der Moden 1 und ν C-CN werden *ab initio* zu hoch berechnet, während die der Biegeschwingungen weit unterschätzt werden. So fehlt im Spektrum des δ CC-N₀¹-Übergangs der Oberton der Mode δ CC-N fast völlig, und im Spektrum des 9b₀¹-Übergangs hat die Progression der Mode 9b ihr Maximum nicht auf dem ersten Oberton sondern auf dem Grundton.

Für den Fit wurden die Koordinaten der Biegeschwingung δ CC-N, 15 und 9b, sowie die Mode 1 und die beiden Streckschwingungen ν C-CN und ν C-OH als Auslenkungs koordinaten zugelassen. Die Anzahl der effektiven Datenpunkte aus den vier DF-Spektren ist 101. Der verbleibende Fehler in den Linienintensitäten nach erfolgtem Fit ist $\chi^2=1.01$. Die finalen Fitparameter sind in Tabelle 8.2 aufgelistet.

Tabelle 8.2: Finale Fitparameter für *o*-Cyanophenol

Mode	Auslenkung
δ CC-N	-0.0826
15	-0.0193
9b	-0.0467
1	0.0092
ν C-CN	0.0075
ν C-OH	0.0182
χ^2	1.01
σ_{red}	0.10

Die geringste Korrektur ist entlang der C–CN-Streckschwingung nötig. Die C–O-Bindung wird um 1.8 pm gegenüber der CASSCF-berechneten S_1 -Geometrie verkürzt, die Gesamtverkürzung nach elektronischer Anregung also etwa verdoppelt. Die höchsten Auslenkungen erfolgen entlang den Moden 9b und δ_{CC-N} . Entlang der δ_{C-OH} -Normalkoordinate wird nur wenig ausgelenkt, die Änderung des C–O–H-Winkels bleibt also gering. Die Änderung im C–C–N-Winkel ist dafür umso deutlicher. Die Auslenkung entlang der CCN-Biegeschwingungen führt dazu, daß die Intensitätsverteilung über die Banden von Biegeschwingungen in den DF-Spektren dem experimentellen Befund nahezu gleich kommt. Bezüglich der Geometrie bewirkt diese Verzerrung einen Winkel von 176.4° in der Cyano-Gruppe, das ist eine dreimal so starke Verzerrung wie *ab initio* berechnet. Das Stickstoffatom zeigt in Richtung des H-Atoms der Hydroxylgruppe. Der N...H-Abstand wird gemäß dem Fitergebnis drastisch um 9.6 pm kürzer. Zusätzlich wird der OH...N-Winkel um 2.6° größer. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke wird also nach elektronischer Anregung stärker.

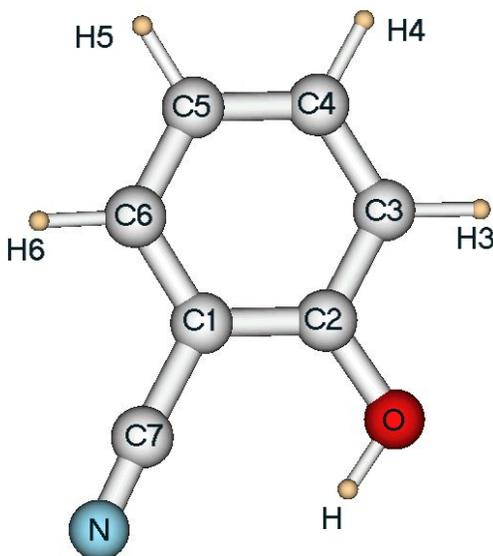


Abbildung 8.5: Numerierung der Atome im *cis-o*-Cyanophenol

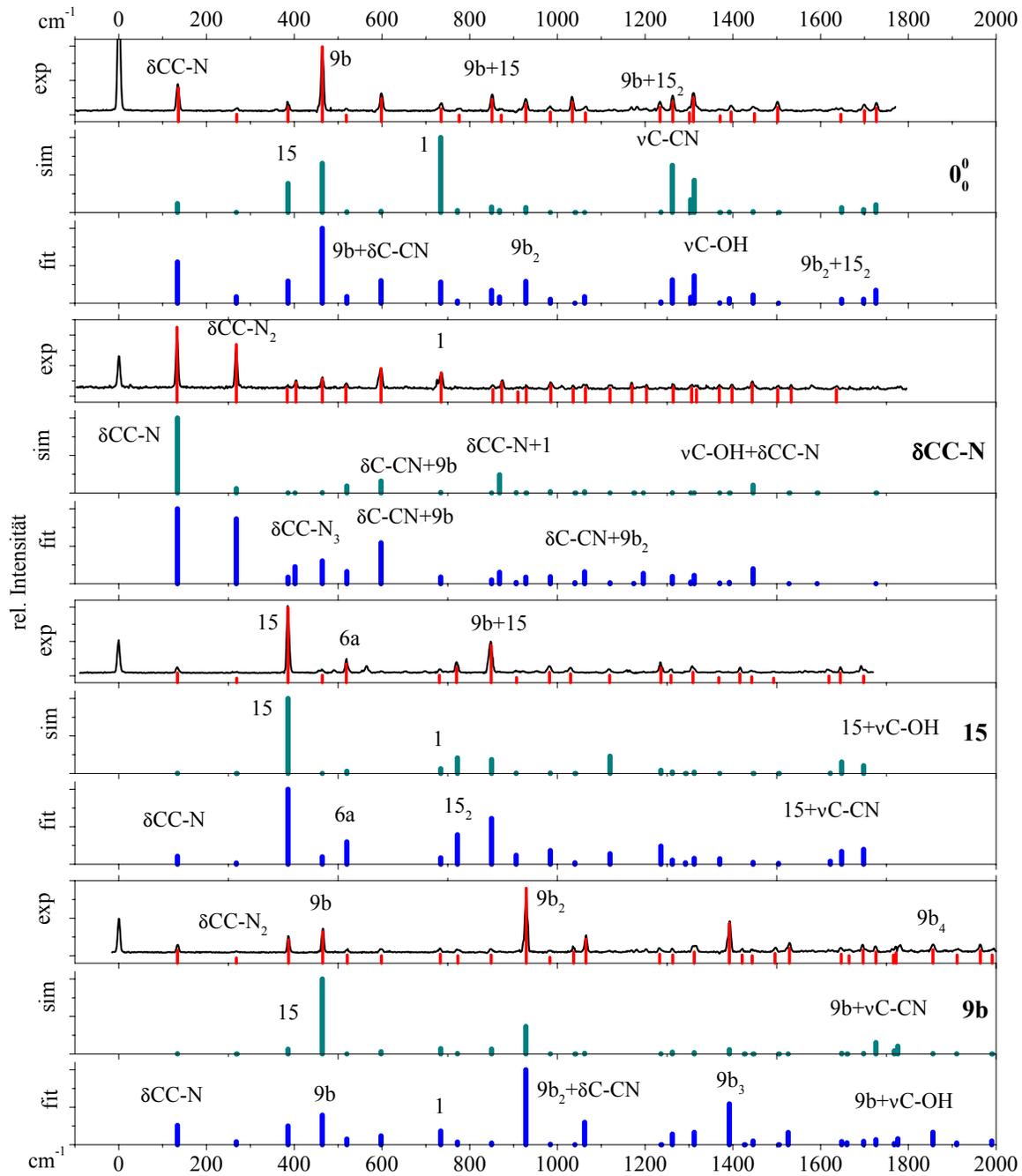


Abbildung 8.6: Vergleich der simulierten mit den gemessenen DF-Spektren von *o*-Cyanophenol

Tabelle 8.3: Geometrieänderung von *o*-Cyanophenol. Für die Numerierung der Atome, s. Abbildung 8.5.

Abstand/ pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$	
	CAS(10,9)		CAS(10,9)	Fit	CAS(10,9)	Fit
C–CN	144.4		141.8	141.8	-2.5	-2.5
C ₁ –C ₂	140.0		144.5	144.1	4.5	4.0
C ₂ –C ₃	140.1		142.4	142.6	2.4	2.5
C ₃ –C ₄	139.0		143.2	143.3	4.1	4.2
C ₄ –C ₅	140.3		142.5	142.5	2.1	2.2
C ₅ –C ₆	138.8		143.6	144.0	4.7	5.1
C ₆ –C ₁	140.7		143.7	143.8	3.0	3.2
C–C _{mittel}	139.8		143.3	143.4	3.5	3.5
C ₃ –H ₃	108.0		107.8	107.9	-0.2	-0.1
C ₄ –H ₄	108.2		107.9	107.9	-0.3	-0.3
C ₅ –H ₅	108.1		108.0	108.0	0.0	0.0
C ₆ –H ₆	108.0		107.2	108.0	-0.8	-0.1
C–H _{mittel}	108.1		107.7	107.9	-0.4	-0.1
C–O	134.5		133.6	132.6	-0.9	-1.8
O–H	94.8		94.9	94.8	0.1	0.0
C–N	114.9		115.4	115.5	0.6	0.7
H...N	282.8		280.8	273.1	-2.0	-9.6
Winkel/°						
C–C–N	177.4		177.1	176.3	-0.2	-1.1
C–O–H	111.7		111.8	112.4	0.1	0.7
O–H...N	133.0		134.3	135.7	1.3	2.6
Rotations- konstanten/MHz						
<i>A</i>	3 019.8		2 984.1	3 058.8	-35.7	38.1
<i>B</i>	1 510.7		1 467.5	1 455.0	-43.2	-56.5
<i>C</i>	1 006.9		983.7	986.0	-23.2	-21.4

Kapitel 9

Chlorbenzol

9.1 Einleitung

Das $S_1 \leftarrow S_0$ (${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$) System von Chlorbenzol ist bereits früh mittels UV-Absorptions-Spektroskopie erforscht worden. Cvitas and Hollas [110] führten eine Untersuchung der Rotationsbandenkontur durch und berichteten von zwei weiteren Banden im Spektrum, die b_2 -Symmetrie haben. Das Auftreten dieser symmetrieverbotenen Übergänge wurde einer Herzberg-Teller-Kopplung zwischen dem 1B_2 -Zustand und dem (optisch erlaubtem) ${}^1E_{1u}$ Zustand zugeschrieben. Eine detaillierte Zuordnung der *in-plane* und *out-of-plane* Moden für beide Zustände S_0 und S_1 , basierend auf Infrarot- und UV-Absorptionsmessungen, wurde von Bist *et al.* [111] publiziert.

Untersuchungen von Chlorbenzol im Molekularstrahl wurden mit „resonance enhanced multiphoton ionization“ (REMPI)-Spektroskopie durchgeführt [112], ebenso Photoelektronen- und „Zero Kinetic Energy“ (ZEKE)-Spektren über verschiedene Niveaus des S_1 -Zustands, siehe [113, 114, 115] und Referenzen dort. Fluoreszenzmessungen an Chlorbenzol sind in Ref. [116] publiziert worden.

Uskola *et al.* studierten die Bande der Mode 19a im elektronischen Grundzustand mit Hilfe von rotationsaufgelöster Diodenlaser-Spektroskopie und führten B3LYP-Rechnungen (aug-cc-VDZ Basissatz) durch, um die untersuchte Normalmode zu identifizieren [117]. In einer frühen theoretischen Arbeit wurden tief liegende Tripletzustände von Chlorbenzol untersucht [118]. Eine neuere Arbeit von Sobolewski und Domcke [119] enthält Studien über die konische Durchschneidung von Singulettzuständen auf CASSCF- und CASPT2-Niveau.

9.2 Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen

Ab initio Rechnungen für den elektronischen Grundzustand wurden auf Møller-Plesset (MP2, frozen core) und B3LYP-Niveau unter Verwendung des Basissatzes 6-311G(d,p) durchgeführt. Für die CASSCF-Rechnungen wurden an allen Atomen diffuse Funktionen hinzugefügt (6-31++G(d,p)-Basissatz). Grund- und angeregter Zustand sind in C_s -Symmetrie berechnet worden, obwohl anzunehmen ist, daß Chlorbenzol die höhere C_{2v} -Symmetrie hat. Die CASSCF-Rechnungen sind in einem aktivem Raum von acht Elektronen in sieben Orbitalen ausgeführt worden. Dieser umfaßt die π -Orbitale des Benzolrings und das nichtbindende Orbital gleicher Symmetrie am Chloratom.

Der Energieunterschied zwischen dem $S_0(^1A_1)$ - und dem $S_1(^1B_2)$ -Zustand ist zu $36\,833\text{ cm}^{-1}$ berechnet worden, Nullpunktschwingungskorrektur eingeschlossen. Zusätzliche MP2-Korrekturen auf die CASSCF-optimierten Strukturen mit der CASOVB-MP2 Methode ergaben $38\,848\text{ cm}^{-1}$ Anregungsenergie. Mit CASPT2 erhält man eine Anregungsenergie von $35\,884\text{ cm}^{-1}$. Der experimentelle Wert von $37\,052\text{ cm}^{-1}$ liegt zwischen den berechneten Anregungsenergien [112, 113]. CASSCF- bzw. CASPT2-Rechnungen des $S_2(^1A_1)$ -Zustands in der CASSCF-optimierten Geometrie des S_1 -Zustands ergaben einen Energieabstand der Zustände S_1 und S_2 von $19\,993$ bzw. $20\,777\text{ cm}^{-1}$.

In Tabelle 9.1 sind die berechneten harmonischen Frequenzen der MP2- und DFT-Rechnungen für den Grundzustand und die CASSCF-Resultate für den ersten angeregten Zustand aufgeführt. Die CASSCF-Frequenzen des Grundzustands sind ebenfalls angegeben, um die Abweichung der Methode von den experimentellen Frequenzen abzuschätzen. Eine schematische Darstellung der wichtigsten im Folgenden diskutierten Bewegungen ist in Abbildung 9.1 zu finden. Die Mode 13 ist die Bewegung, welche den meisten C-Cl-Streckschwingungscharakter hat. Wegen der großen Masse des Chloratoms erfährt auch der aromatische Ring viel Auslenkung. Auch die Moden 6a, 1 und 18a haben Streckschwingungsanteil, da das Chloratom bei diesen Bewegungen kaum ausgelenkt wird.

Die CASSCF-berechnete Geometrie von Chlorbenzol ist in Tabelle 9.5 auf Seite 144 angegeben und wird in Abschnitt 9.4 zusammen mit den Ergebnissen der Franck-Condon-Analyse diskutiert.

Tabelle 9.1: Berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Chlorbenzol. Die Werte für das ^{37}Cl -Isotopomer sind angegeben, sofern sie sich von denen des ^{35}Cl -Isotopomer unterscheiden.

Mode	S_0						S_1		
	Exp. [111]	B3LYP		MP2		CAS(8,7)		CAS(8,7)	
		^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl
10b	197	187		183		204		118	
15	295	298	296	296	293	317	315	307	304
16a	403	417		394		433		284	
6a	417	414	407	422	416	443	436	412	406
16b	467	480		441		513		272	
6b	615	628		617		661		587	
4	684	703		365		726		474	
1	707	708	707	718	716	753	751	709	706
11	741	754		718		767		551	
10a	831	841		816		856		574	
17b	922	917		855		933		640	
17a	962	978		904		997		659	
5	981	1003		897		1028		719	
12	1004	1016		1004		1064		1028	
18b	1068	1098		1098		1101		1015	
18a	1026	1043		1044		1149		970	
13 ($\nu\text{C-Cl}$)	1093	1098	1097	1129	1128	1177	1176	1131	1130
14	1272	1183		1181		1191		1848	
9a	1153	1197		1199		1271		1241	
9b	1167	1318		1326		1311		1253	
3	1327	1343		1474		1443		1401	
19b	1447	1478		1445		1577		1503	
19a	1482	1509		1508		1622		1540	
8b	1598	1624		1631		1718		1649	
8a	1586	1628		1632		1725		1659	
7a	3031	3169		3209		3344		3365	
7b	3067	3178		3218		3355		3376	
20a	3082	3191		3230		3368		3386	
20b	3096	3202		3237		3380		3399	
2	3054	3204		3240		3383		3404	

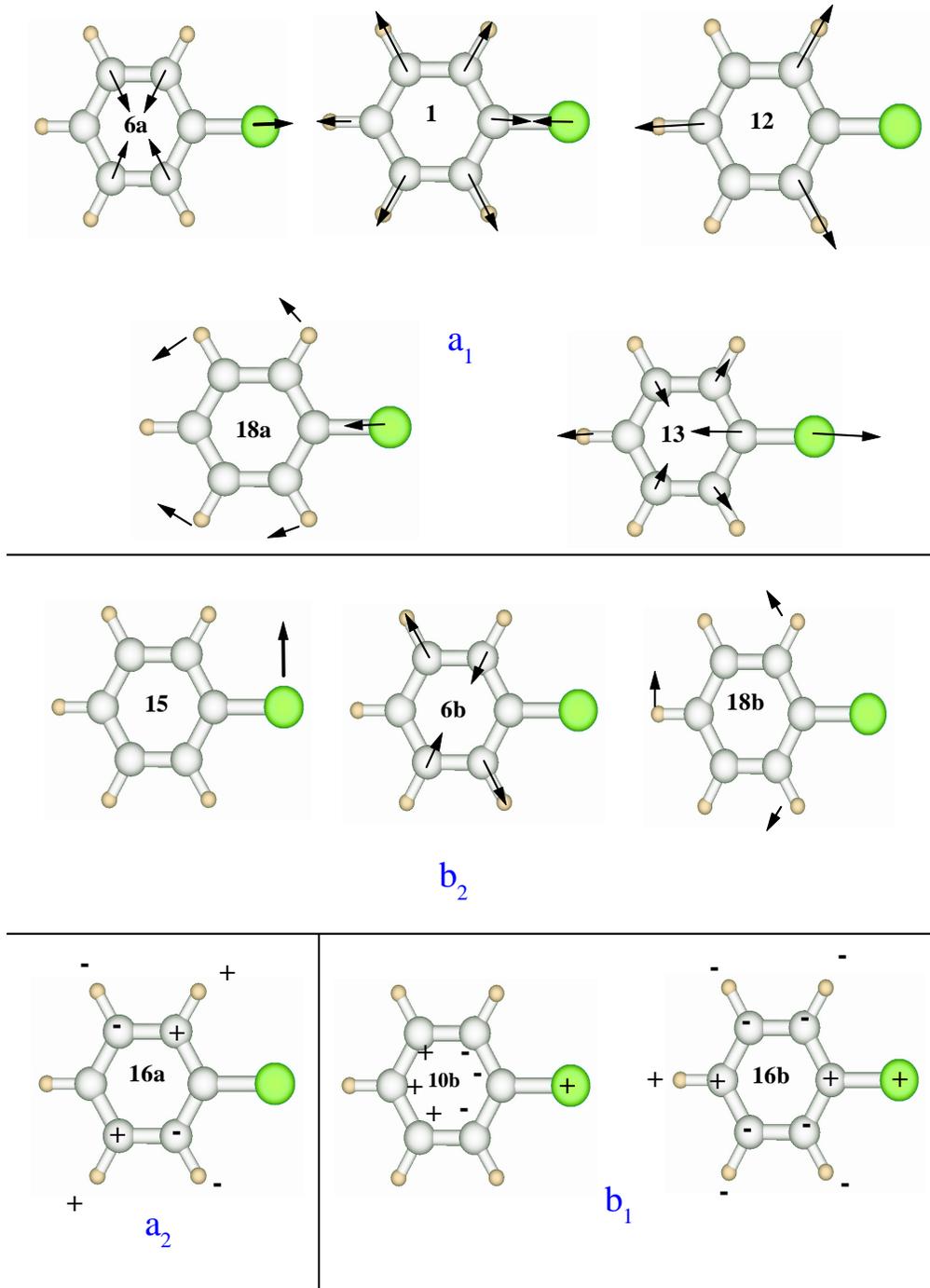


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung einiger Normalschwingungen von Chlorbenzol

9.3 Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol

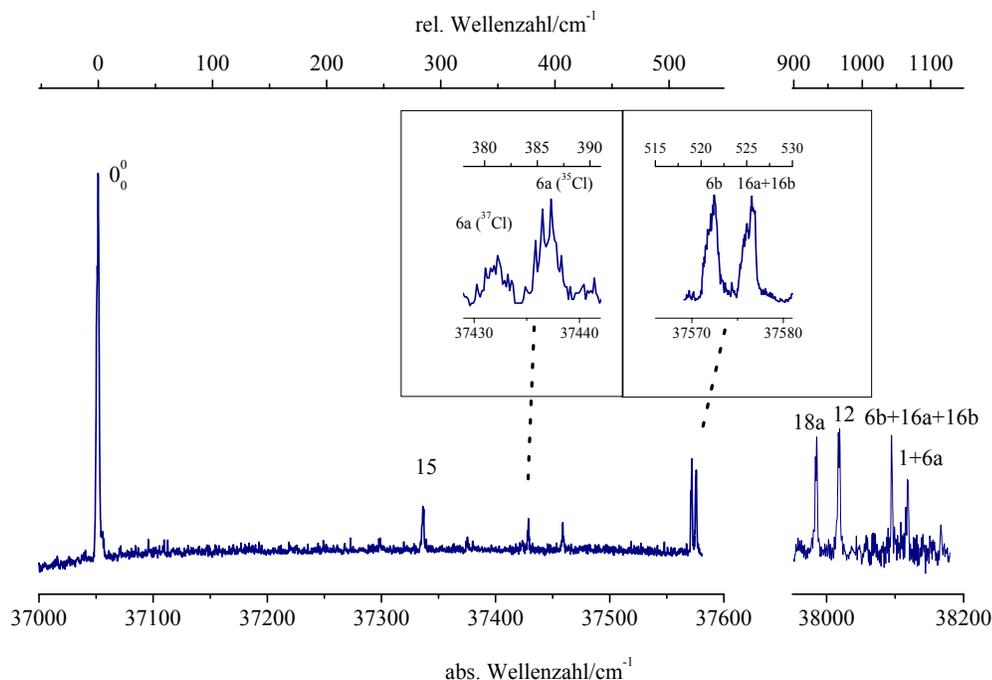


Abbildung 9.2: Fluoreszenzanregungsspektrum von Chlorbenzol. Der Ausschnitt zeigt die Banden bei +380, +384, +521 und +526 cm^{-1} , vgl. Text .

Abbildung 9.2 zeigt das laserinduzierte Fluoreszenzspektrum von Chlorbenzol. Die Übergänge, von denen Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung markiert. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen die Banden bei ca. 380 und 521 cm^{-1} , welche weiter unten diskutiert werden. In dem nicht dargestellten Bereich wurden keine Banden beobachtet.

9.3.1 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs

Das dispergierte Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs von Chlorbenzol ist in Abbildung 9.3 oben dargestellt. Wie erwartet wird das Spektrum von vibronischen Banden mit a_1 -Symmetrie (totalsymmetrisch) dominiert. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die intensive Bande bei 615 cm^{-1} , welche der Mode 6b zugeordnet wird, in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (MP2: 617 cm^{-1}) und früheren Experimenten aus der Literatur. Die 6b-Schwingung hat b_2 -Symmetrie und ist (obwohl in der Ebene) symmetrieverboten in

einem C_{2v} -symmetrischen Molekül. Die dennoch beobachtete Intensität dieses Übergangs lässt sich durch eine Herzberg-Teller-Kopplung von S_0 - und S_1 -Zustand, induziert durch die 6b-Schwingung, erklären.

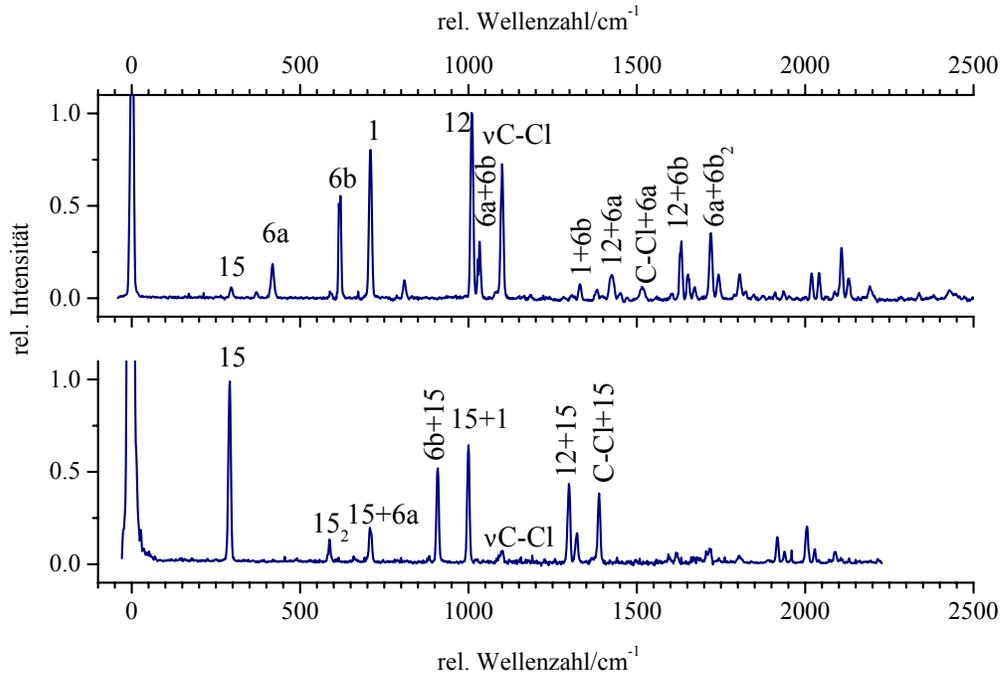


Abbildung 9.3: DF-Spektren des elektronischen Ursprungs (oben) und der Bande bei $+288 \text{ cm}^{-1}$ (unten) von Chlorbenzol

9.3.2 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+288 \text{ cm}^{-1}$

Die intensivste Bande im dispergierten Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+288 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 9.3 unten wird bei 291 cm^{-1} beobachtet und der *in-plane* Biegeschwingung 15 zugeordnet. Darum wird auch die Bande bei 288 cm^{-1} der Mode 15 im S_1 -Zustand zugeordnet. Andere Banden in diesem DF Spektrum können Moden 1, 12, 6b, $\nu\text{C-Cl}$ und deren Kombinationsbanden mit Mode 15 zugeordnet werden.

Auch die Schwingung 15 hat b_2 -Symmetrie und der vibronische Übergang 15_0^1 ist im C_{2v} -symmetrischen Chlorbenzolmolekül symmetrieverboten. Vermutlich erlangt der vergleichsweise intensive Übergang ebenfalls Intensität aus vibronischer Kopplung.

9.3.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +380 und +384 cm^{-1}

Die Spektren dieser Banden in Abbildung 9.4 sehen sich recht ähnlich. Darum und wegen der ähnlichen Frequenz im S_1 -Zustand wird darauf geschlossen, daß beide Banden vom gleichen Übergang, aber von verschiedenen Isotopomeren ^{35}Cl und ^{37}Cl von Chlorbenzol, stammen. Das Intensitätsverhältnis dieser Banden im LIF Spektrum in Abbildung 9.2 stimmt gut mit dem natürlichen Häufigkeitsverhältnis der Isotope ^{37}Cl und ^{35}Cl von 1:3 überein. Das R2PI-Spektrum in Ref. [115] zeigt nur eine Bande an dieser spektralen Position.

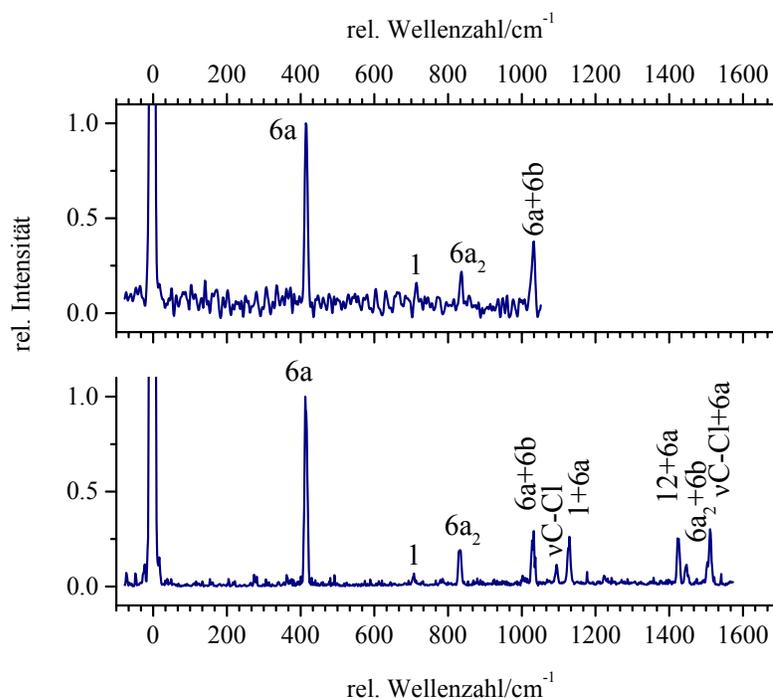


Abbildung 9.4: DF-Spektren der Bande bei 380 (oben) und 384 cm^{-1} (unten) von Chlorbenzol

Die stärkste Bande in den DF-Spektren bei 415 cm^{-1} ist der Mode 6a zugeordnet. Demzufolge werden die Banden bei 380 und 384 cm^{-1} den Schwingungen 6a des ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomers im S_1 -Zustand zugeordnet, vgl. Tabelle 9.2 auf Seite 140. Mode 6a zeigt auch nach den CASSCF-Rechnungen eine Isotopenverschiebung von 5 cm^{-1} . Weitere Banden der DF-Spektren können als Kombinationsbanden mit den Moden 6b, 1, 12 und $\nu\text{C-Cl}$ erklärt werden, wie in den oben diskutierten DF Spektren.

9.3.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +521 und +526 cm^{-1}

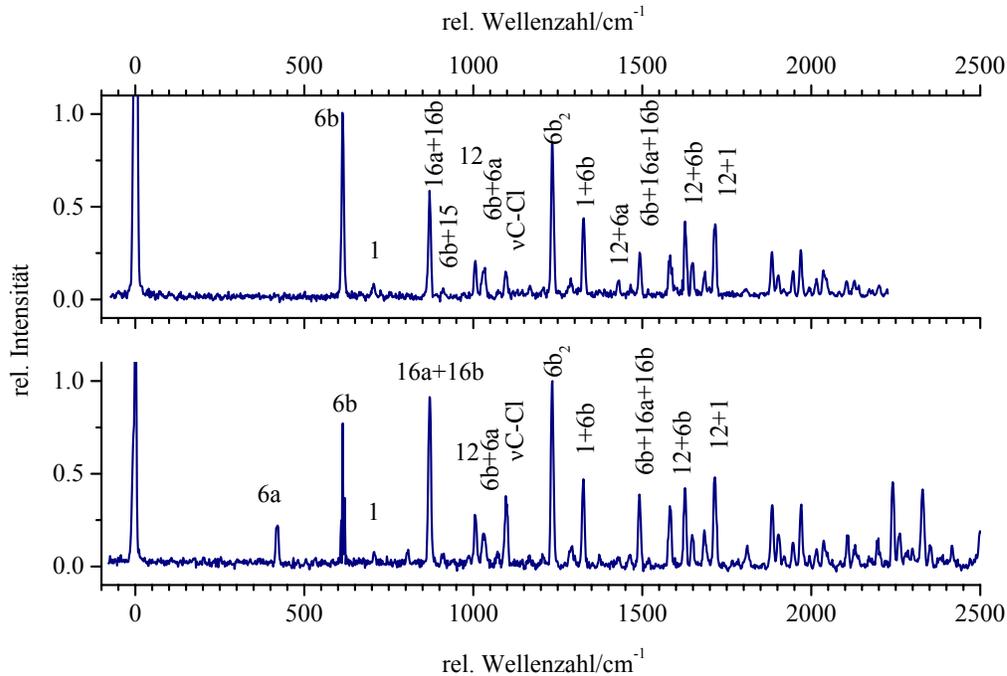


Abbildung 9.5: DF-Spektren der Banden bei +521 (oben) und +526 cm^{-1} (unten) von Chlorbenzol

Das Bandenpaar oberhalb 520 cm^{-1} ist bereits in der Literatur diskutiert worden. Cvitas und Hollas [110] bestimmten die angeregten Schwingungszustände der Übergänge bei +521 cm^{-1} und +526 cm^{-1} als b_2 -symmetrisch durch die Untersuchung der Rotationsbandenkontur. Eine b_2 -Mode in diesem Frequenzbereich ist die Mode 6b. Diese wurde der Bande bei +521 cm^{-1} zugeordnet. Wie auch schon im DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs kann die Intensität der 6b-Bande durch Herzberg-Teller-Kopplung des S_0 -Zustands mit dem S_1 -Zustand entlang dieser Mode erklärt werden. Jain und Bist [111] bekräftigten diese Zuordnung und schlugen vor, daß die Bande bei +526 cm^{-1} ein Übergang in die Kombination der Moden 16a und 16b sei. Diese Kombination hat ebenfalls b_2 -Symmetrie. Die vergleichsweise hohe Intensität dieser Bande wurde durch eine starke Fermiresonanz des $16a^1 16b^1$ -Zustands mit dem $6b^1$ -Zustand erklärt. Miller *et al.* [115] nahmen ZEKE-Spektren des Kations über verschiedene Level des S_1 -Zustands von Chlorbenzol auf. Die ZEKE-Spektren über die Level bei 521 cm^{-1} und 526 cm^{-1} weisen das gleiche Frequenzmuster auf mit nur einem geringen Unterschied in der Intensität der Banden, welche 6b und 16a+16b zugeordnet sind.

In Rahmen dieser Arbeit wurden dispergierte Fluoreszenzspektren von beiden Übergängen aufgenommen, dargestellt in Abbildung 9.5. Die intensivsten Banden im oberen Spektrum sind der Mode 6b und ihrem ersten Oberton zugeordnet. Weitere Banden sind Kombinationen der Mode 6b mit anderen Schwingungen, die bereits aufgeführt wurden (1, 12...). Zu bemerken ist die recht starke Bande bei 871 cm^{-1} . Diese wird der Kombinationsbande 16a+16b zugeordnet. Das untere Spektrum zeigt eine Reihe von Banden an derselben Position wie im Spektrum der Bande bei 521 cm^{-1} mit dergleichen Zuordnung. Das Intensitätsmuster der beiden in Abbildung 9.5 dargestellten DF-Spektren ist ebenfalls gleich mit Ausnahme der Banden, die der Mode 6b und der Kombination 16a+16b zugeordnet sind. Im Spektrum der Bande bei $+521\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum von Chlorbenzol ist die Bande der Mode 6b intensiver, im Spektrum der Bande bei $+526\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum ist es die Kombinationsbande 16a+16b. Ausserdem wird eine Bande bei 420 cm^{-1} beobachtet. Ihre Frequenz ist die von Mode 6a.

Eine Zuordnung der Banden bei $+521\text{ cm}^{-1}$ und $+526\text{ cm}^{-1}$ des LIF-Spektrums zu verschiedenen Isotopomeren des Chlorbenzols kann ausgeschlossen werden. Aufgrund der Massenauflösung sollten die REMPI-Spektren der Literatur [112, 113, 115] frei sein von Banden des anderen Isotopomers. So ist auch von dem Bandenpaar bei $+380/+384\text{ cm}^{-1}$ nur eine Bande in diesen REMPI-Spektren zu erkennen. Auch ist die Intensität der beiden Banden im LIF Spektrum gleich, anstelle eines zu erwartenden Verhältnisses von 3:1, wie für das Bandenpaar bei $+380/+384\text{ cm}^{-1}$ gefunden wurde, vgl. Abbildung 9.2. Darüberhinaus ist die Mode 6a die einzige Schwingung, für die sich nach CASSCF-Rechnungen eine deutliche Isotopenverschiebung ergibt. Mode 6b und die Kombination der Moden 16a und 16b stellen sich als die schlüssigeren Zuordnungen für die Banden bei $+521\text{ cm}^{-1}$ und $+526\text{ cm}^{-1}$ heraus. Die Fermiresonanz zwischen diesen beiden Zuständen muß sehr stark sein, wie auch schon in Ref. [115] erwähnt. Die hier getroffene Zuordnung der beiden angeregten Übergänge basiert einzig auf dem Intensitätsverhältnis der Banden bei 615 und 871 cm^{-1} in Abbildung 9.5 oben und unten. Es wird gemäß der „propensity rule“¹ angenommen, daß der Übergang in den zum angeregten Schwingungszustand korrespondierende Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands intensiver ist als andere Übergänge.

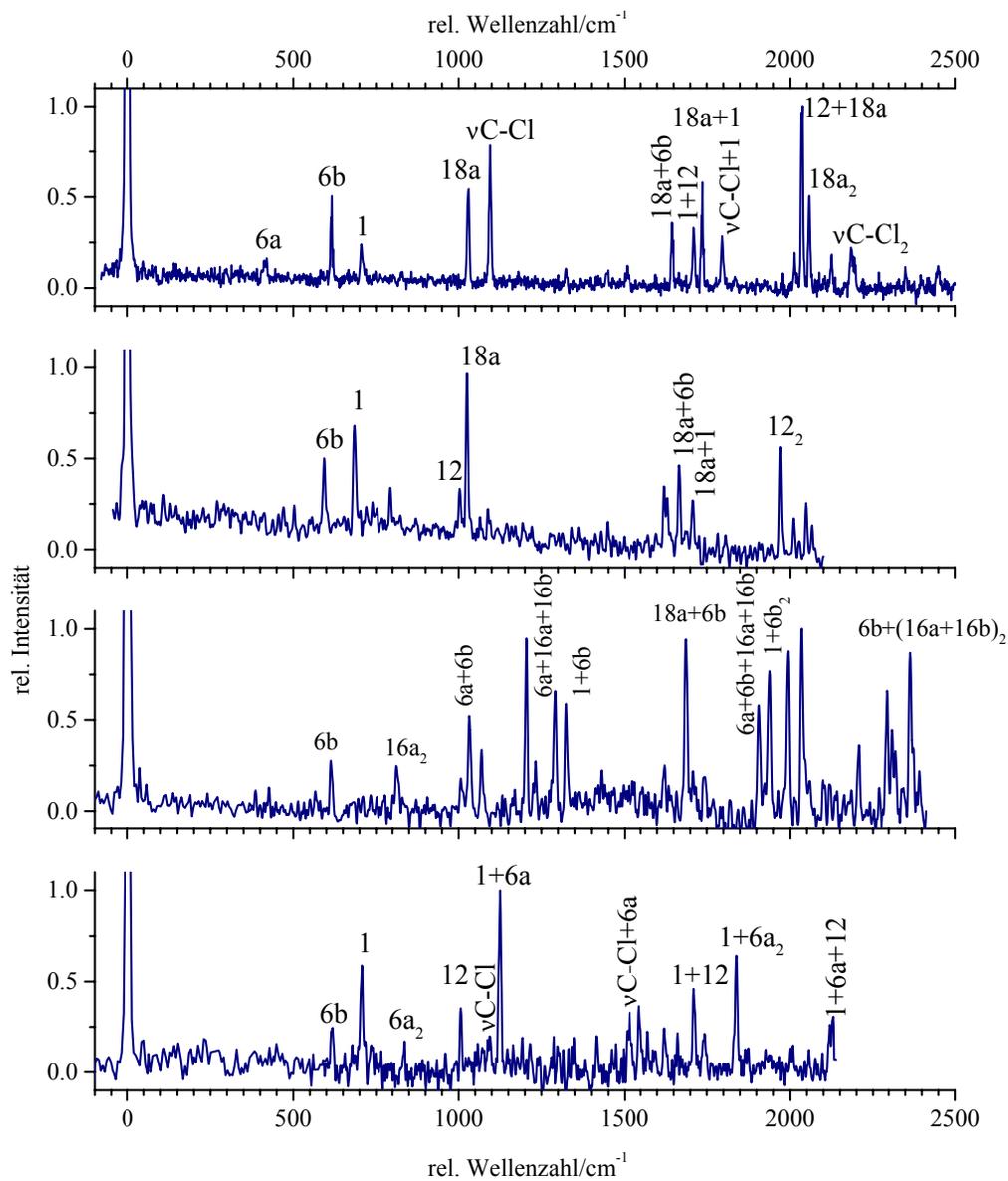


Abbildung 9.6: DF-Spektren der Bande bei (von oben nach unten) +934, +966, +1 045 und +1 068 cm^{-1} von Chlorbenzol

9.3.5 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +934, +966, +1 045 und +1 068 cm⁻¹

Die Spektren der Übergänge bei +934, +966, +1 045 und +1 068 cm⁻¹ sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Die intensivste Bande im oberen Spektrum ist die Bande bei 2 035 cm⁻¹. Sie wird der Kombination der Moden 12 und 18a zugeordnet. Mode 12 wird in diesem Spektrum nicht als Fundamentalbande beobachtet, aber die Fundamentalmode 18a tritt als recht intensive Bande bei 1 029 cm⁻¹ auf. Die Bande bei 1 095 cm⁻¹ ist der C–Cl-Streckschwingung zugeordnet. Andere Banden lassen sich als Kombinationen der Schwingungen 6a, 6b, 12, 1, 18a und ν C–Cl interpretieren.

Im Spektrum der Bande bei +934 cm⁻¹ werden neben einer intensiven Bande der C–Cl-Streckschwingung vor allem die Mode 18a und deren Kombinationsbanden beobachtet. Die intensivste Kombinationsbande ist der Kombination 18a+12 zugeordnet. Das durch Anregung des Übergangs bei +966 cm⁻¹ erhaltene DF-Spektrum weist ebenfalls intensive Banden von Übergängen in Zustände mit angeregter 18a-Schwingung auf. Die intensivste Bande liegt bei 1 029 cm⁻¹ und ist der Fundamentalbande der Mode 18a zugeordnet. Außerdem werden bei 1 002 und 1 998 cm⁻¹ die Fundamentalbande und der erste Oberton der Mode 12 beobachtet. Die Bande des ersten Obertons ist etwa doppelt so intensiv wie die Fundamentalbande.

Für die Zuordnung der Banden bei +934 und +966 cm⁻¹ im LIF- bzw. REMPI-Spektrum von Chlorbenzol werden in Ref. [115] die Übergänge 12₀¹ und 18a₀¹ vorgeschlagen. In den CASSCF-Rechnungen liegt die Mode 18a aber bei einer niedrigeren Frequenz als Mode 12. Von daher wird die Zuordnung gegenüber Ref. [115] vertauscht, und die Banden bei +934 und +966 cm⁻¹ werden in der Reihenfolge 18a und 12 zugeordnet. Wegen der intensiven Fundamental- und Kombinationsbanden beider Schwingungen in beiden Spektren kann mit Sicherheit von einer Mischung der Mode 12 mit der Mode 18a (und der C–Cl-Streckschwingung) im elektronisch angeregten Zustand gesprochen werden.

Die DF Spektren der Banden bei +1 045 und +1 068 cm⁻¹ sind in Abbildung 9.6 unten zu sehen.

Die Banden im Spektrum des Übergangs bei +1 045 cm⁻¹ sind hauptsächlich zu Kombinationsbanden zugeordnet. Diese enthalten besonders die Kombination 16a+16b und Mode 6b. Diese Beobachtung unterstützt die Zuordnung der Bande bei 1 045 cm⁻¹ zur Kombination der Banden bei 521 (6b) und 526 cm⁻¹ (16a+16b) durch Wright *et al.* [115].

Das in Abbildung 9.6 ganz unten dargestellte Spektrum enthält Banden der Moden 6b, 1,

¹ der diagonale X₁¹ Übergang ist der wahrscheinlichste, sofern keine starke S₀← S₁ Geometrieänderung erfolgt

12, ν C–Cl und deren Kombinationsbanden und Obertöne. Der stärkste Peak bei $1\,125\text{ cm}^{-1}$ ist der Kombination der Moden 1 und 6a zugeordnet. Die Bande der C–Cl-Streckschwingung bei $1\,092\text{ cm}^{-1}$ ist nur sehr schwach. Daher wird eine Zuordnung zu einer Kombination der Moden 1 und 6a zum angeregten Schwingungszustand angenommen, im Gegensatz zu Wright *et al.* [115], die den Übergang bei $+1\,068\text{ cm}^{-1}$ der C–Cl-Streckschwingung zuordnen.

Eine Zuordnung aller beobachteten Banden des elektronischen Grundzustands ist in Tabelle B.5 im Anhang zusammengefaßt.

9.3.6 Schwingungen des elektronisch angeregten Zustands

Gemäß den dispergierten Fluoreszenzspektren werden die Banden bei +288, +380, +384, +521, +526, +934, +966 und +1068 cm^{-1} den Übergängen 15_0^1 , $6a_0^1$ (^{35}Cl chlorbenzol), $6a_0^1$ (^{37}Cl chlorbenzol), $6b_0^1$, $16a_0^1 + 16b_0^1$, $18a_0^1$, 12_0^1 und $1_0^1 6a_0^1$ zugeordnet. Mit Ausnahme des letztgenannten Übergangs ist diese Zuordnung in Übereinstimmung mit der Literatur [111], [115]. Die Bande bei $1\,045\text{ cm}^{-1}$ kann nicht eindeutig zugeordnet werden, aber eine Kombination von $6b_0^1$ mit $16a_0^1 + 16b_0^1$ ist die wahrscheinlichste Möglichkeit. Eine Zusammenfassung der Zuordnung der S_1 -Banden ist in Tabelle 9.2 angegeben.

Tabelle 9.2: Zuordnung der beobachteten Frequenzen (in cm^{-1}) des ersten elektronisch angeregten Zustands von Chlorbenzol.

Frequenz / cm^{-1}	Zuordnung
288	15
380	$6a\ ^{37}\text{Cl}$
384	$6a\ ^{35}\text{Cl}$
521	6b
526	$16a_0^1 16b_0^1$
934	18a
966	12
1 045	$(6b_0^1 16a_0^1 16b_0^1)$
1 068	$1_0^1 6a_0^1$

Es ist bemerkenswert, daß die C–Cl-Streckschwingung nicht im LIF-Spektrum zugeordnet werden konnte, möglicherweise, weil sie eine zu geringe Intensität hat. An dieser Stellen ließe sich über einen schnellen Verlustkanal wie z. B. $S_1 \rightarrow T_1$ spekulieren. Dies erklärte auch die insgesamt schwache Fluoreszenz von Chlorbenzol.

9.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol

Die Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol erstreckt sich über die DF-Spektren des elektronischen Ursprungs und der Übergänge $6a_0^1$, $18a_0^1$, 12_0^1 und $1_0^1 6a_0^1$. Hiervon gehen insgesamt 66 Linienintensitäten in den Fit ein. Die DF-Spektren der anderen Übergänge wurden nicht berücksichtigt, da die dort beobachteten Intensitäten vermutlich durch Fermiresonanz beeinflusst sind bzw. es sich um Übergänge handelt, die nicht symmetrieerlaubt sind und die ihre Intensität aus vibronischer bzw. Herzberg-Teller-Kopplung erhalten. Außerdem wurden alle Banden der DF-Spektren ausgeschlossen, die in der Punktgruppe C_{2v} nicht symmetrieerlaubt sind. Die erhaltenen simulierten Spektren sind in Abbildung 9.7 im Vergleich mit den experimentellen DF-Spektren dargestellt. Die senkrechten Linien in der Spur der experimentellen Spektren markieren die im Fit berücksichtigten Linienintensitäten.

In den ungefiteten simulierten Spektren ist im Gegensatz zum Experiment die Mode 6a mit zu geringer Intensität berechnet. Gleiches gilt für die C–Cl-Streckschwingung im Spektrum des elektronischen Ursprungs. In den simulierten Spektren der Übergänge $18a_0^1$ und 12_0^1 sind mit hoher Intensität die Banden der Übergänge in Schwingungszustände zu erkennen, in denen die jeweils andere Schwingung (also 12 und 18a) angeregt ist. Die Moden 12 und 18a sind demnach im angeregten Zustand gemischt, was sich auch an der Duschinsky-matrix ablesen läßt, vgl. Tabelle 9.3. Allerdings ist die experimentell gefundene Mischung weniger deutlich als sie in den simulierten Spektrum erscheint. Der berechnete Anteil der C–Cl-Streckschwingung an der Mode 18a des S_1 -Zustands kann als Erklärung für deren starkes Auftreten im simulierten und experimentellen Spektrum dienen.

Tabelle 9.3: Auszüge aus der Duschinsky-matrix von Chlorbenzol. Angegeben sind die Quadrate der jeweiligen Matrixelemente.

S_0	S_1	18a	12	$\nu\text{C-Cl}$
	12	0.525	0.473	
	18a	0.380	0.423	0.183
	$\nu\text{C-Cl}$	0.074	0.094	0.808

Nach erfolgtem Fit (Fit1) lassen sich die fünf berücksichtigten verwendeten DF-Spektren mit einer verbleibenden Abweichung $\chi^2=2.82$ reproduzieren. Ein anderer Fit (Fit2), bei dem der Startwert von Mode 6a ein anderes Vorzeichen hat, führt zu einem geringfügig größeren Restfehler von $\chi^2=3.03$. Die berechneten Intensitäten sind im Vergleich zu den gemessenen Werten für Banden der Mode 12 zu hoch. Außerdem wird das Verhältnis der Intensitäten

von Banden der Mode 1 mit solchen des ersten Obertons von Mode 6a im Spektrum des $1_0^1 6a_0^1$ -Übergangs nicht richtig wiedergegeben.

Tabelle 9.4: Finale Fitparameter für Chlorbenzol

Mode	Fit1	Fit2
6a	0.0744	-0.0119
1	0.0052	0.0129
18a	-0.0239	-0.0238
12	-0.0539	-0.0550
$\nu\text{C-Cl}$	0.0017	0.0030
χ^2	2.82	3.03
σ_{red}	0.21	0.22

In Tabelle 9.4 sind die finalen Fitparameter für Chlorbenzol aufgeführt. Die größte Auslenkung erfolgt bei Fit1 entlang der Mode 6a, während die C–Cl-Streckschwingung und die Ringatmungsschwingung 1 nur geringfügig zur Anpassung der berechneten Intensitäten an die gemessenen beitragen. Die stärkere Verkürzung der C–Cl-Bindungslänge wird hier also hauptsächlich durch die 6a-Verzerrung herbeigeführt und sicher auch durch Auslenkungen entlang der Mode 18a. Der Duschinskymatrix (Tabelle 9.3) ist zu entnehmen, daß Mode 18a zur Linearkombination der C–Cl-Streckschwingung im S_1 -Zustand beiträgt. In Fit2 wird entlang der 6a-Koordinate weniger und in anderer Richtung ausgelenkt. Dagegen ist der Anteil der Moden 1 und $\nu\text{C-Cl}$ an der Geometrieverzerrung doppelt so groß wie im ersten Fit.

In der durch Fit1 erhaltenen Geometrie des S_1 -Zustands ist die C–Cl-Bindung des Chlorbenzolköls um fast einen Picometer mehr verkürzt als nach der *ab initio* Rechnung. Die Aufweitung des aromatischen Rings, erkennbar an der Änderung des mittleren C–C-Abstands, ist mit 2.6 pm auf zwei Drittel der CASSCF-berechneten Aufweitung verringert worden. Diese Unterschiede zwischen der *ab initio* berechneten und durch den Fit1 erhaltenen Geometrieänderung sind vergleichbar mit den für Phenol erhaltenen Ergebnissen, s. Kapitel 5, S. 66.

Der zweite Fit bewirkt auch eine nur wenig geringere Rücknahme in der durch die CASSCF-Rechnung gefundenen Aufweitung des aromatischen Rings. Der größte Unterschied zum ersten Fit liegt in der Änderung der C–Cl-Bindungslänge. Im Gegensatz zu den Resultaten der CASSCF-Rechnung und dem ersten Fit wird diese Bindung nicht kürzer sondern länger.

Hinsichtlich der Rotationskonstanten sind die größten Auswirkungen des zweiten Fits fast nur auf die *A*-Konstante beschränkt, während der erste Fit die *B*- und *C*-Konstante betrifft. Die für Chlorbenzol nach beiden Fitmöglichkeiten erhaltenen Änderungen der Rotationskonstanten unterscheiden sich von denen, die Cvitas und Hollas [110] aufgrund einer Analyse

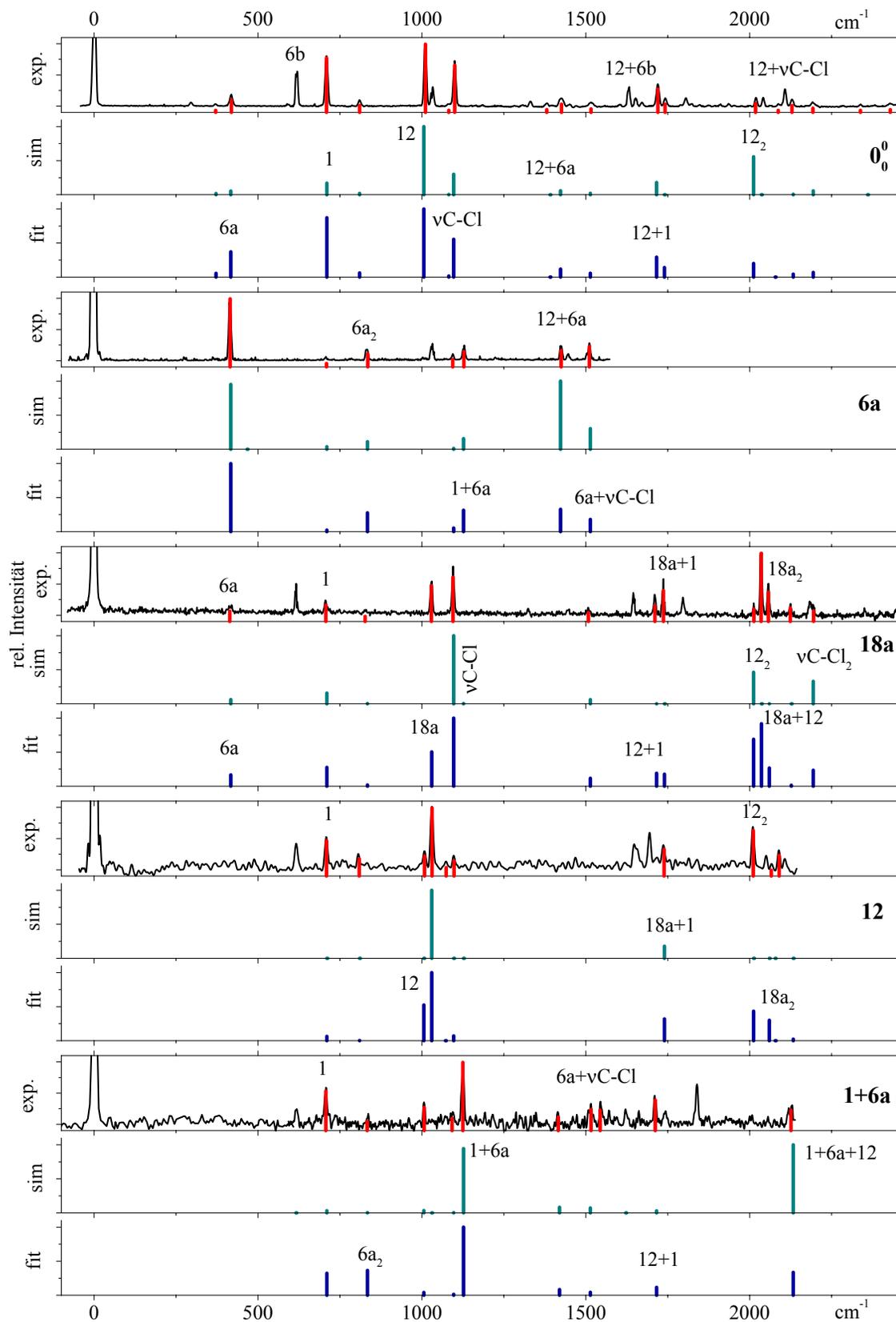


Abbildung 9.7: Vergleich der simulierten und experimentellen Fluoreszenzspektren von Chlorbenzol aus Fit1

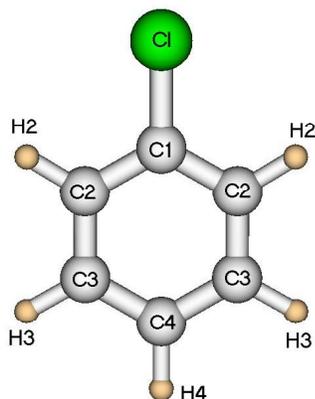


Abbildung 9.8: Numerierung der Atome in Chlorbenzol

Tabelle 9.5: Geometrieänderung von Chlorbenzol.

Für die Numerierung der Atome vgl. Abbildung 9.8.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS(8,7)	CAS(8,7)	Fit1	Fit2	CAS(8,7)	Fit	Fit2
C_1-Cl	174.7	173.1	172.3	174.9	-1.5	-2.4	0.2
C_1-C_2	139.3	143.2	141.6	142.1	3.9	2.3	2.8
C_2-C_3	139.6	143.4	141.7	142.3	3.8	2.2	2.7
C_3-C_4	139.5	143.2	142.6	142.4	3.7	3.0	2.9
$C-C_{mittel}$	139.4	143.2	141.9	142.2	3.9	2.6	2.9
C_2-H_2	107.4	107.2	107.0	107.0	-0.2	-0.3	-0.3
C_3-H_3	107.5	107.3	107.2	107.2	-0.2	-0.3	-0.3
C_4-H_4	107.5	107.3	107.3	107.3	-0.2	-0.3	-0.3
$C-H_{mittel}$	107.5	107.2	107.2	107.2	-0.2	-0.3	-0.3
Rotationskonstanten/MHz							
A	5 687.5	5 398.4	5 395.1	5 451.4	-289.1	-292.4	-236.1
B	1 568.8	1 536.9	1 580.1	1 534.3	-31.9	11.3	-34.5
C	1 229.6	1 196.3	1 222.2	1 197.3	-33.3	-7.5	-32.3
exp.							
A	[120]	[110]					
A	5 669.0	5 387.3			-281.7		
B	1 575.7	1 567.9			-7.8		
C	1 232.8	1 214.5			-18.3		

der Rotationsbandenkontur des elektronischen Ursprungs von Chlorbenzol vorschlagen, vgl. Tabelle 9.5 und aus welchen sie auf eine Verringerung des C–Cl-Abstands um 4 pm schließen, wenn der Rest des Moleküls benolanzug ist. Das ist auch in der durch Fit1 erhaltenen Geometrieänderung von Chlorbenzol nicht der Fall.

Eine Entscheidung, welche der beiden gefundenen Lösungen der tatsächlichen Geometrieänderung nach elektronischer Anregung von Chlorbenzol am nächsten kommt, ist nicht durch den Vergleich der beiden Fitergebnisse allein zu treffen. Die Differenz im Restfehler ist zu gering, um als Kriterium zu dienen. In der Darstellung der gefitteten simulierten Spektren im Vergleich mit den experimentellen Spektren (Abbildung 9.7) sind keine Unterschiede zwischen den beiden Fitergebnissen zu erkennen. (Das Ergebnis von Fit1 ist abgebildet.) Hier hilft der Vergleich der erhaltenen Fitergebnisse mit denen der beiden anderen monosubstituierten Benzolderivate, die in dieser Arbeit behandelt worden sind: Phenol und Benzotrill. Wegen der hierfür vorliegenden experimentellen Rotationskonstantenänderungen aus hochauflösenden Messungen waren die Fitresultate eindeutig. Sowohl für Phenol als auch für Benzotrill wird eine Verkürzung der Ring-Substituent-Bindung gefunden, die stärker ist als *ab initio* berechnet. Für Benzotrill ist der Unterschied zur Rechnung nicht so stark, für Phenol ist er deutlich. Der Einfluß des Fits auf die Rotationskonstanten beschränkt sich bei Benzotrill im wesentlichen auf die *A*-Konstante. Bei Phenol wird die *A*-Konstantenänderung etwas weniger korrigiert als bei Benzotrill. Von den beiden Fitergebnissen für Chlorbenzol werden in Fit2 die Änderungen der Rotationskonstante *B* und *C* kaum verändert, in Fit1 aber deutlich. Letzterer (Fit1) ist also am besten vergleichbar mit den Resultaten des reinen Intensitätsfits an Phenol. Überträgt man den dort gemachten Fehler in der resultierenden S_1 -Geometrie (im Vergleich zum Fit mit Rotationskonstanten) auf Chlorbenzol, so läßt sich eine Geometrieänderung abschätzen, die eine geringere Ringaufweitung enthält als die CASSCF-Rechnung ergibt, aber noch etwas größer ist als die durch den Fit erhaltene, und eine Verkürzung der C–Cl-Bindung, die deutlicher ist als *ab initio* berechnet, aber unterhalb der Bindungsverkürzung des Fitergebnisses liegt. Insgesamt ergäben sich so Änderungen der Rotationskonstanten, die den von Cvitas und Hollas [110] vorgeschlagenen Werten vergleichbar wären. Geht man davon aus, daß durch die CASSCF-Rechnungen die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung zumindest tendenziell richtig wiedergegeben wird, kommt Fit2 nicht in Frage. Eine Verlängerung der C–Cl-Bindung nach elektronischer Anregung, wie sie durch Fit2 gefunden wird, ist auch deshalb nicht wahrscheinlich, weil weder für Phenol noch für Benzotrill eine Verlängerung der Bindung zum Substituenten gefunden wird.

Kapitel 10

p-Chlorphenol

10.1 Einleitung

p-Chlorphenol ist, ebenso wie andere Halophenole, ein häufiges Thema in frühen experimentellen Arbeiten. Hauptsächlich wurden davon Raman- und IR-Spektren in Lösung aufgenommen [121, 122, 123, 124]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Zierkiewicz *et al.* [125] wurden FT-IR-Spektren von *p*-Chlorphenol und *p*-Bromphenol in Tetrachlormethan und Cyclohexan gemessen. Die molekulare Geometrie und Schwingungen der beiden Moleküle wurden im elektronischen Grundzustand auf MP2- und DFT-Niveau berechnet. Hirokawa haben auf CASSCF(10,8/6–31G(d))-Niveau die Energien und Geometrien aller fünf Chlorphenole berechnet [126].

Berichte über experimentelle Untersuchungen von *p*-Chlorphenol in der Gasphase oder im Überschalldüsenstrahl sind selten. Tembreull *et al.* veröffentlichten Mehrphotonenionisations-(MPI)-spektren von verschiedenen Halophenolen [127]. Der elektronische Ursprung wurde bei $34\,822\text{ cm}^{-1}$ gefunden [128]. Fluoreszenzspektren von *p*-Chlorphenol sind in Ref. [129] veröffentlicht.

10.2 Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen

Ab initio Rechnungen für den elektronischen Grundzustand sind auf Møller-Plesset (MP2, frozen core)-Niveau und mit dem Dichtfunktional B3LYP durchgeführt worden. Der verwendete Basissatz ist 6–311G(d,p). Die CASSCF-Rechnungen (6–31G(d,p) Basissatz) sind in einem aktiven Raum von zehn Elektronen in acht Orbitalen durchgeführt worden. Dieser aktive Raum beinhaltet die π -Orbitale des Benzolrings und die nichtbindenden Orbitale der gleichen Symmetrie, die vornehmlich am Sauerstoff- und Chloratom lokalisiert sind.

Die $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsenergie ist inklusive der Nullpunktschwingungskorrektur zu $36\,709\text{ cm}^{-1}$ berechnet worden. Eine zusätzliche MP2-Korrektur der Energien in den CASSCF-optimierten Strukturen (mit der CASOVB-MP2-Methode) ergibt $39\,300\text{ cm}^{-1}$ Anregungsenergie. Hirokawa erhalten mit skaliertem (0.9115 für den S_0 -Zustand und 0.9035 für den S_1 -Zustand) Nullpunktschwingungsenergie einen ähnlichen Wert von $36\,692\text{ cm}^{-1}$ Anregungsenergie.

In Tabelle 10.4 sind u. a. die berechneten Geometrien von *p*-Chlorphenol im S_0 - und S_1 -Zustand aufgeführt. Sie werden in Abschnitt 10.4 mit der Analyse der Fluoreszenzspektren diskutiert.

Tabelle 10.1 enthält die berechneten harmonischen Frequenzen für *p*-Chlorphenol. Eine schematische Darstellung der wichtigsten diskutierten Normalmoden ist in Abbildung 10.1 zu finden.

Tabelle 10.1: Berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von *p*-Chlorphenol. Frequenzen des ^{37}Cl -Isotopomers sind in Klammern angegeben, sofern sie sich von denen des ^{35}Cl -Isotopomers unterscheiden.

Mode	S_0			S_1		
	MP2 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G(d,p)	CAS(10,8) 6-31G(d,p)	CAS(10,8) 6-31G(d,p)		
11	121	(120)	125	137	(136)	94
τOH	253		340	275		269
$\delta\text{C-Cl}$	261	(259)	262 (260)	280 (278)		278 (276)
10b	303		326	355		225
6a	384	(378)	379 (373)	404 (398)		373 (368)
16a	401		424	437		256
$\delta\text{CO-H}$	421		426 (425)	453		434
16b	499		513	579		343
6b	642		649	687		611
12	660	(657)	643 (640)	692 (689)		664 (661)
4	358		702	729		435
10a	796		803	825		485
17b	766		835	848		544
1	837		838 (837)	881		838
5	842		929	957		622
17a	887		959	981		571
18a	1 020		1 023	1 096		1 011
18b	1 116		1 121	1 170		1 065
$\nu\text{C-Cl}$	1 133	(1 132)	1 099	1 179		1 130
9a	1 190		1 190	1 269		1 235
$\delta\text{C-OH}$	1 215		1 195	1 213		1 284
$\nu\text{C-OH}$	1 306		1 293	1 392		1 383
3	1 326		1 317	1 447		1 402
14	1 447		1 356	1 334		1 873
19b	1 471		1 460	1 559		1 471
19a	1 532		1 526	1 652		1 567
8b	1 640		1 631	1 730		1 665
8a	1 661		1 647	1 762		1 706
νCH	3 196		3 157	3 334		3 361
νCH	3 227		3 191	3 371		3 397
νCH	3 235		3 202	3 382		3 406
νCH	3 241		3 206	3 387		3 413
νOH	3 884		3 833	4 198		4 195

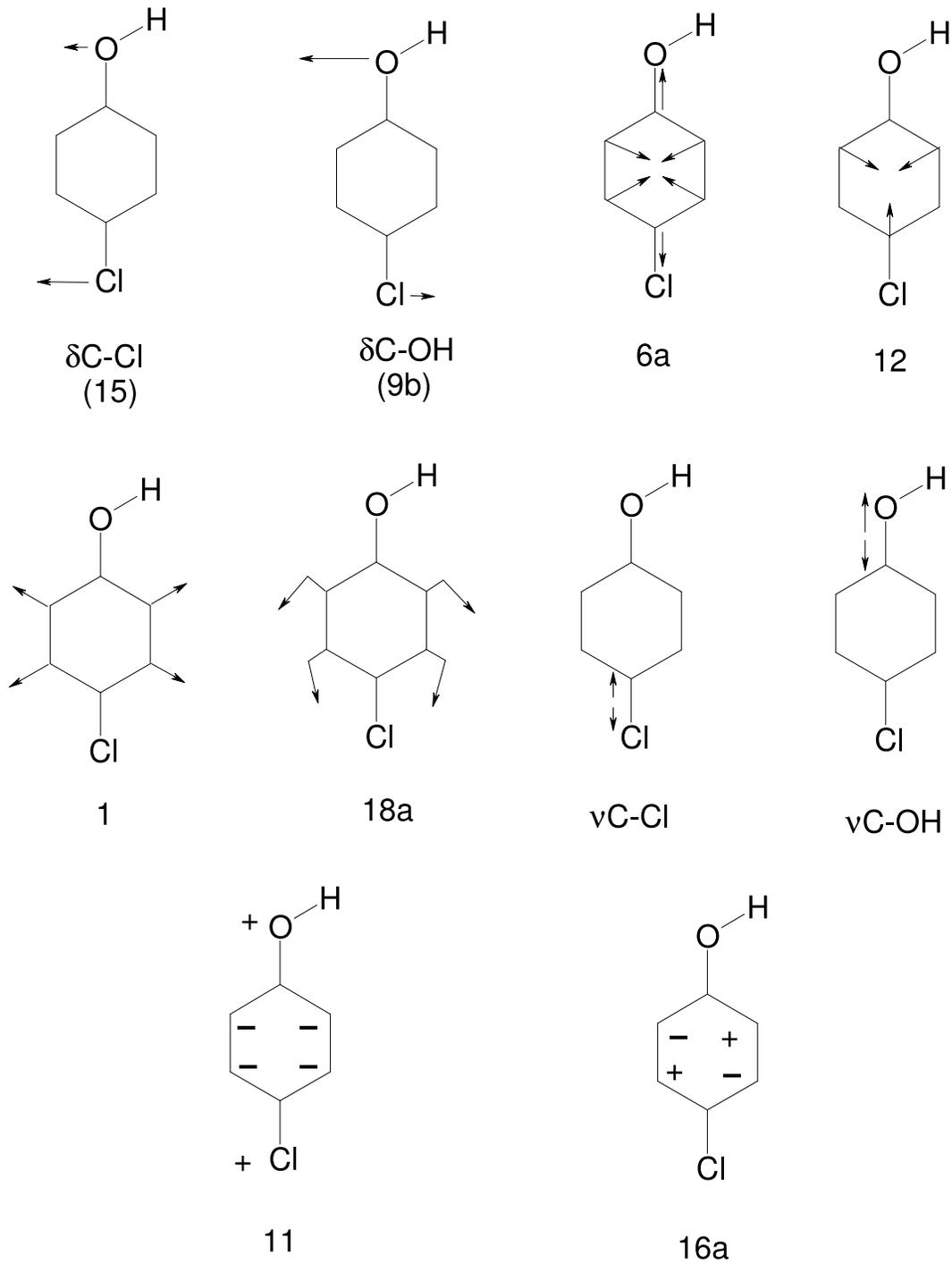


Abbildung 10.1: Schema der Auslenkungsvektoren einiger Normalmoden von *p*-Chlorphenol

10.3 Fluoreszenzspektren von *p*-Chlorphenol

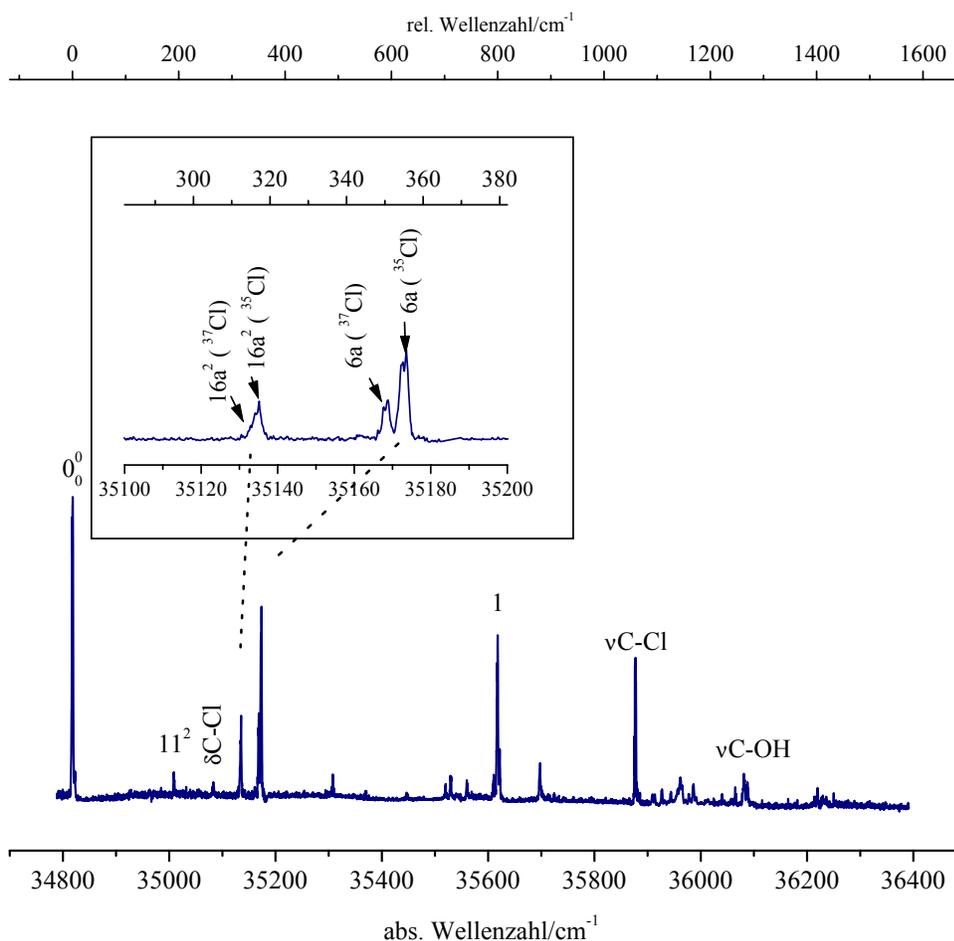


Abbildung 10.2: Fluoreszenzanregungsspektrum von *p*-Chlorphenol. Der Ausschnitt zeigt vergrößert die Banden bei 315, 317, 351 und 355 cm⁻¹, s. Text. Die Übergänge, von denen dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung markiert.

Abbildung 10.2 zeigt das laserinduzierte Fluoreszenzanregungsspektrum von *p*-Chlorphenol bis etwa 1600 cm⁻¹ oberhalb des elektronischen Ursprungs bei 34818 cm⁻¹. Die Übergänge, von denen dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung gekennzeichnet. Der Ausschnitt vergrößert die Bandenpaare bei 315 und 355 cm⁻¹ relativ zum elektronischen Ursprung, welche weiter unten diskutiert werden.

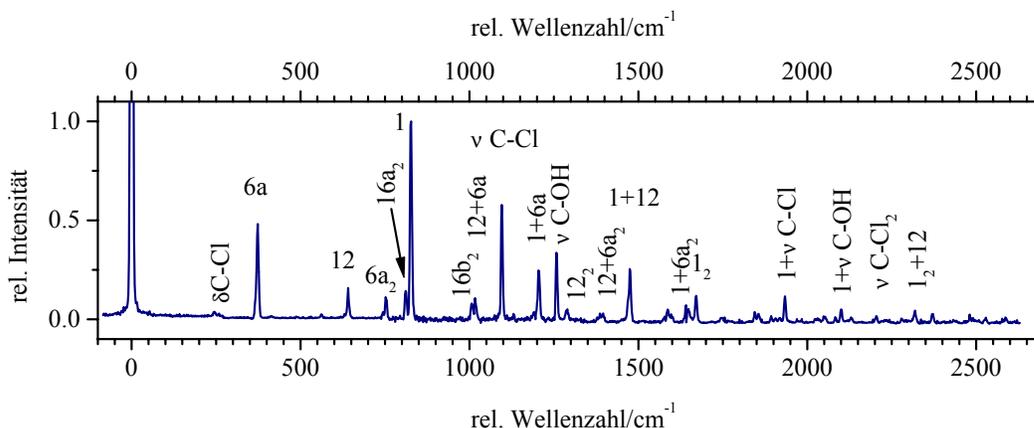


Abbildung 10.3: Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs von *p*-Chlorphenol

10.3.1 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs

Das dispergierte Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs von *p*-Chlorphenol ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Nahezu alle Banden lassen sich totalsymmetrischen Moden zuordnen. Die intensivste Bande hiervon liegt bei 827 cm^{-1} und wird als die Ringatmungsschwingung 1 interpretiert. Die Bande bei 373 cm^{-1} wird der Mode 6a und die beiden intensiven Banden bei 1096 und 1259 cm^{-1} werden den Streckschwingungen $\nu\text{C-Cl}$ und $\nu\text{C-OH}$ zugeordnet. Die verbleibenden Banden lassen sich als Kombinationsbanden der zuvor genannten Schwingungen erklären. Ausnahmen hiervon sind die Bande bei 811 cm^{-1} , welche dem Oberton der Mode 16a zugeordnet wird und weniger intensive Banden bei 244 , 257 und 420 cm^{-1} . Letztere werden dem ersten Oberton von Mode 11 und der C-Cl- bzw. C-OH-Biegeschwingung zugeordnet.

10.3.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +191 und +265 cm^{-1}

Das DF-Spektrum des Übergangs bei $+191\text{ cm}^{-1}$, dargestellt in Abbildung 10.4 oben, wird geprägt von einer Bande bei 244 cm^{-1} , welche wie im Spektrum des elektronischen Ursprungs dem Oberton der Mode 11 zugeordnet wird. Der dritte Oberton kann bei 490 cm^{-1} ebenfalls beobachtet werden. Die Bande bei 627 cm^{-1} wird einer Kombination der Mode 11 mit Mode 16b zugeordnet. Alle weiteren Banden können als Kombinationsbanden des ersten Obertons von Mode 11 mit den totalsymmetrischen Schwingungen erklärt werden, die auch schon das Spektrum des elektronischen Ursprungs dominiert haben. Demzufolge

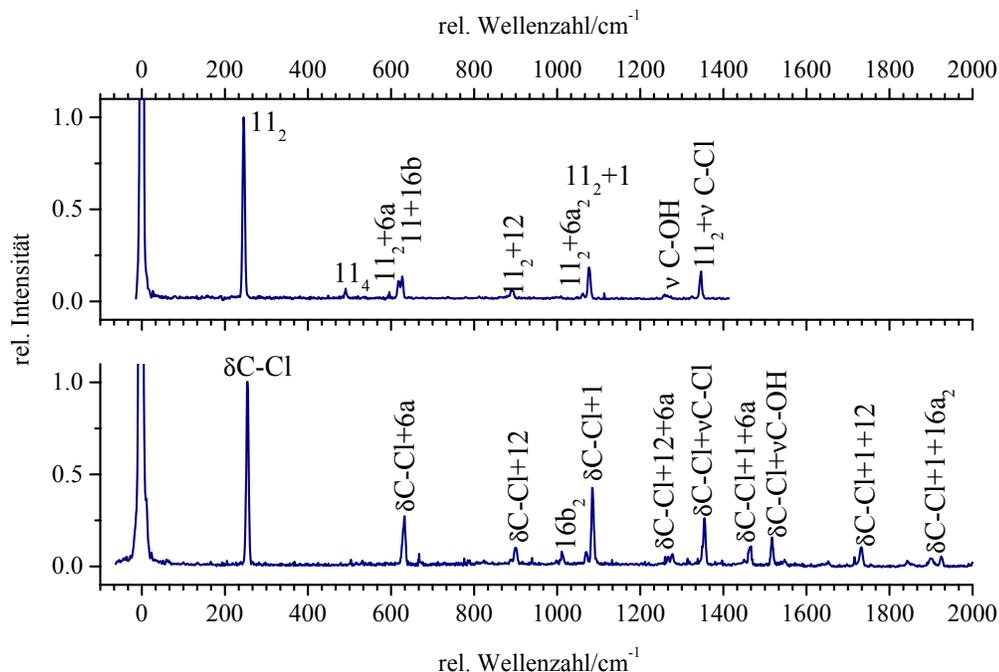


Abbildung 10.4: Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +191 (oben) und +265 cm^{-1} (unten) von *p*-Chlorphenol

wird die Bande bei +191 cm^{-1} im LIF-Spektrum dem Oberton der Mode 11 im S_1 -Zustand zugeordnet. Die CASSCF ((10,8)/6–31G(d,p))-berechnete Frequenz des 11_0^2 -Übergangs ist 188 cm^{-1} .

Mit einem ähnlichen Schema läßt sich das DF-Spektrum der Bande bei +265 cm^{-1} , dargestellt in Abbildung 10.4 unten, interpretieren. Die intensive Bande bei 254 cm^{-1} ist der ebenen C–Cl-Biegeschwingung zugeordnet. Die anderen Banden dieses Spektrums — mit Ausnahme einiger schwacher Banden — können auf Kombinationsbanden dieser Schwingung ($\delta\text{C-Cl}$) mit den Schwingungen 6a, 12, 1 usw. zurückgeführt werden. Die Bande bei 265 cm^{-1} im LIF-Spektrum wird deshalb dem $\delta\text{C-Cl}_0^1$ -Übergang zugeordnet in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 278 cm^{-1} .

10.3.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +351 und +355 cm^{-1}

Ein weiteres Bandenpaar im LIF-Spektrum wird bei ca. 350 cm^{-1} beobachtet, vgl. den vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 10.2. Die dispergierten Fluoreszenzspektren dieser Banden sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Die intensivsten Banden liegen bei 372/369 cm^{-1} und 751/740 cm^{-1} . Sie werden der Mode 6a und deren erstem Oberton zugeordnet. Im Spektrum

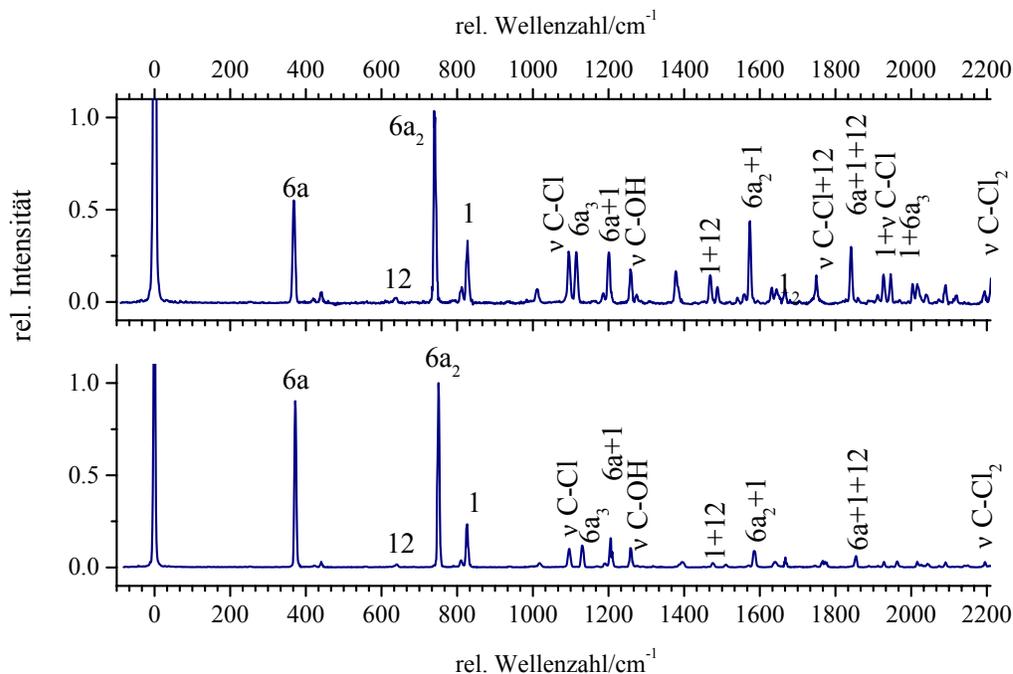


Abbildung 10.5: DF-Spektren der Banden bei 351 (oben) und 355 cm^{-1} (unten) von *p*-Chlorphenol

der Bande bei $+351 \text{ cm}^{-1}$ ist der erste Oberton intensiver als die Fundamentalbande der 6a-Schwingung, während im Spektrum der Bande bei $+355 \text{ cm}^{-1}$ beide Banden nahezu die gleiche Intensität aufweisen. Der zweite Oberton der Mode 6a kann bei $1131/1115 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Weitere Fundamentalbanden von signifikanter Intensität in diesen Spektren bei $640/637 \text{ cm}^{-1}$, 827 cm^{-1} , $1095/1096 \text{ cm}^{-1}$ und 1257 cm^{-1} sind den Moden 12, 1, $\nu\text{C-Cl}$ und $\nu\text{C-OH}$ zugeordnet. Die verbleibenden Banden in beiden Spektren stammen von Kombinationen dieser Schwingungen. Es ist wahrscheinlich, daß beide für diese DF-Spektren angeregten Übergänge $6a_0^1$ sind. Wie schon für Chlorbenzol diskutiert (s. Kapitel 9 S.135), können diese beiden sehr ähnlichen Spektren auf verschiedene Isotopomere zurückgeführt werden. Wieder wird das bei der niedrigeren Frequenz aufgenommene DF-Spektrum dem ^{37}Cl -Isotopomer zugeordnet. Die Erniedrigung der Frequenz von Mode 6a – in welcher das Chloratom große Auslenkungen erfährt – wird auch theoretisch in den (CASSCF)-Rechnungen für beide elektronischen Zustände gefunden, vgl. Tabelle 10.1. Die berechnete S_1 -Frequenz von Mode 6a ist ca. 5% zu hoch.

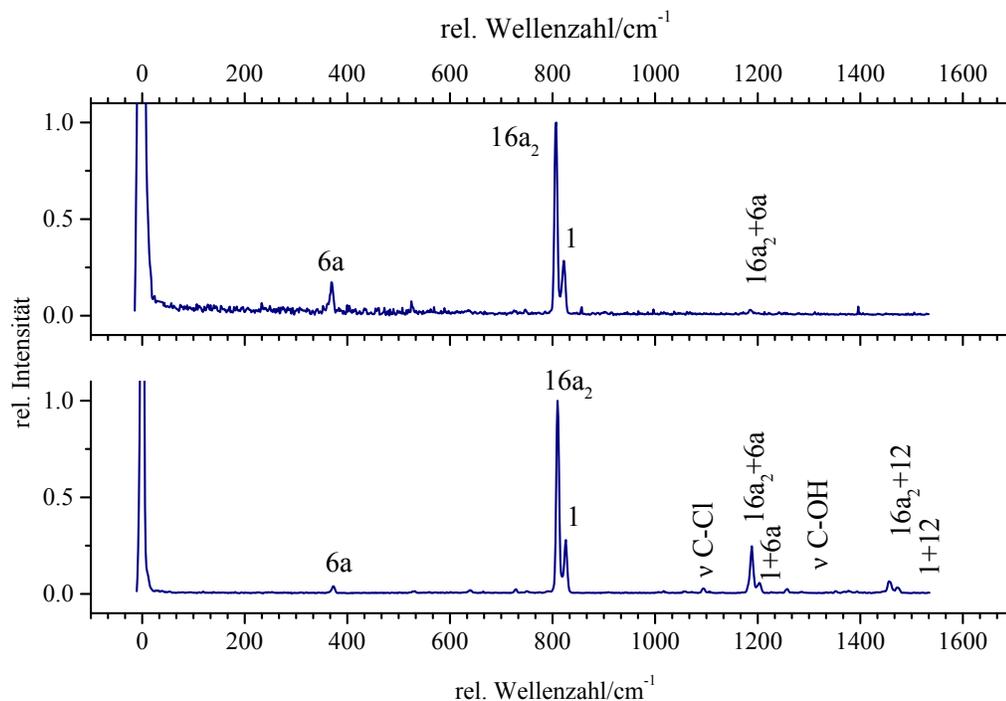


Abbildung 10.6: Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +315 (oben) und +317 cm^{-1} (unten) von *p*-Chlorphenol

10.3.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +315 und +317 cm^{-1}

Die dispergierten Fluoreszenzspektren der Banden bei +315 und +317 cm^{-1} sehen sich sehr ähnlich. Wegen des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses im Spektrum der Bande bei 315 cm^{-1} (Abbildung 10.6 oben) sind dort weniger Banden zu erkennen als in dem anderen DF-Spektrum (Abbildung 10.6 unten). Die bei weitem intensivste Bande dieser Spektren wird bei 811/807 cm^{-1} beobachtet. Im Vergleich mit den Rechnungen gibt es keine Schwingung, deren Fundamentalfrequenz in diesem Bereich liegt, zumal Mode 1 bereits den nebenliegenden Banden bei 827/822 cm^{-1} zugeordnet ist. Daher wird die Bande bei 807 bzw. 811 cm^{-1} dem ersten Oberton der *out-of-plane* Schwingung 16a zugeordnet. Die Bandenpaare 16a₂ und 1 werden auch in Kombination mit der Mode 6a bei 1 188 und 1 203 cm^{-1} beobachtet, sowie als Kombination mit Mode 12 bei 1457 cm^{-1} in Abbildung 10.6 oben und bei 1473 cm^{-1} in Abbildung 10.6 unten. Im oberen Spektrum ist eine ziemlich schwache Bande bei 1 186 cm^{-1} zu erkennen. Die Banden bei 372/369 cm^{-1} sind der Mode 6a zugeordnet. Diese Bande ist im unteren Spektrum etwas weniger intensiv als in Abbildung 10.6 oben. Wegen der Ähnlichkeit dieser beiden Spektren werden sie demselben Übergang aber verschiedenen Isotopomeren des *p*-Chlorphenols mit ³⁵Cl und ³⁷Cl zugeschrieben, vgl.

Abschnitt 10.3.3. Die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen im S_1 - und im S_0 -Zustand unterstützt diese Idee. Die Spektren mit der niedrigeren Frequenz werden dem schwereren Isotopomer zugeordnet. Wegen der großen Intensität des Obertons von Mode 16a dürfte es sich bei den angeregten Übergängen um $16a_0^2$ handeln.

10.3.5 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+799\text{ cm}^{-1}$

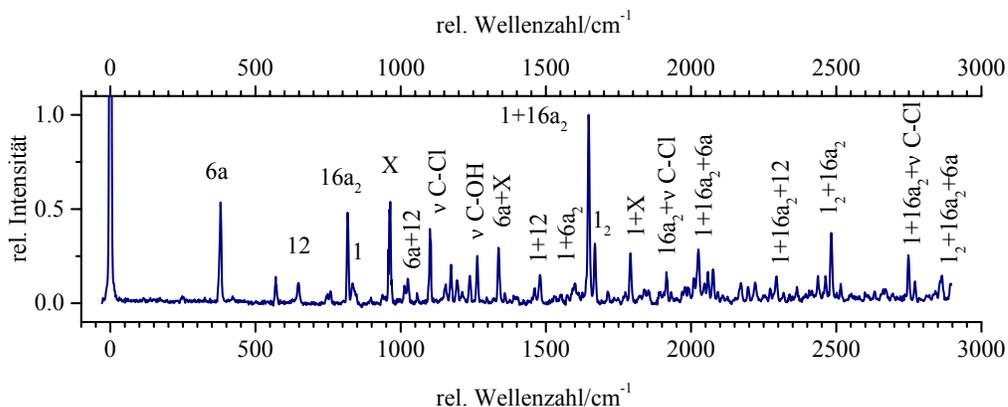


Abbildung 10.7: Dispergiertes Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+799\text{ cm}^{-1}$ von p -Chlorphenol

Abbildung 10.7 zeigt das dispergierte Fluoreszenzspektrum der Bande bei $+799\text{ cm}^{-1}$ von p -Chlorphenol. Die intensivste Bande in diesem Spektrum wird bei 1648 cm^{-1} beobachtet. Aufgrund ihrer Frequenz wird diese Bande der Kombination des ersten Obertons von Mode 16a mit Mode 1 zugeordnet. Die danebenliegende Bande bei 1670 cm^{-1} wird dem Oberton der Ringatmungsschwingung 1 zugeordnet. Deren Fundamentalbande bei 834 cm^{-1} ist eher schwach, wohingegen der Oberton von Mode 16a bei 818 cm^{-1} vergleichsweise intensiv ist. Weitere intensive Banden sind die der Mode 6a und der C-Cl- und C-OH-Streckschwingungen bei 380 , 102 und 1264 cm^{-1} . Die Bande bei 964 cm^{-1} kann nicht zugeordnet werden. Die Bezeichnung „X“ dient der Identifizierung von Kombinationsbanden hiermit: $6a+X$ bei 1338 cm^{-1} und $12+X$ bei 1792 cm^{-1} . Weitere recht intensive Banden können als Kombinationsbanden mit $1+16a_2$ erklärt werden, z.B. $1+16a_2+6a$ bei 2026 cm^{-1} , 1_2+16a_2 bei 2484 cm^{-1} und $1+16a_2+\nu\text{C-Cl}$ bei 2749 cm^{-1} . Die meisten der weniger intensiven Banden lassen sich als Kombinationsbanden der totalsymmetrischen Schwingungen 6a, 1, 12 oder $\nu\text{C-Cl}$ und des Obertons der Mode 16a zuordnen.

Die Zuordnung des angeregten Schwingungszustands des S_1 -Zustands ist komplizierter. Ausgehend von der intensivsten Bande im DF-Spektrum (Abb. 10.7) sollte man einen Übergang wie $1_0^1 16a_0^2$ für die $+799\text{ cm}^{-1}$ -Bande im LIF-Spektrum annehmen. Von den oben disku-

tierten Spektren in Abbildung 10.6 her ist die Frequenz des $16a_2$ -Zustands 317 cm^{-1} (für das häufigere ^{35}Cl -Isotopomer). Dies ergäbe 482 cm^{-1} für Mode 1 im S_1 -Zustand. Der CASSCF-berechnete Wert für Mode 1 liegt bei 838 cm^{-1} . Beachtet man die oben gefundenen Fehler von etwa 5% für die berechneten S_1 -Schwingungsfrequenzen, ist eine Zuordnung der Bande bei $+799\text{ cm}^{-1}$ zu $1_0^1 16a_0^2$ sehr unwahrscheinlich. Eine Zuordnung zur Fundamentalen der Mode 1 ist im Hinblick auf die Rechnungen wahrscheinlicher. Die hohe Intensität des Overtons von Mode 16a und der Kombinationsbande $1+16a_2$ in diesem DF-Spektrum dürfte von einer starken Kopplung der Schwingungszustände 1 und $16a_2$ im S_0 -Zustand herrühren. Die in Kapitel 5 diskutierten DF-Spektren von Phenol zeigen genau das gleiche Phänomen. In beiden Molekülen ist es bemerkenswert, daß bei Anregung des 1^1 -Zustands die Fluoreszenz in Zustände mit $16a_2$ -Anteil viel stärker ist als in solche, in denen die Schwingung 1 angeregt ist.

10.3.6 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei $+1069$ und $+1269\text{ cm}^{-1}$

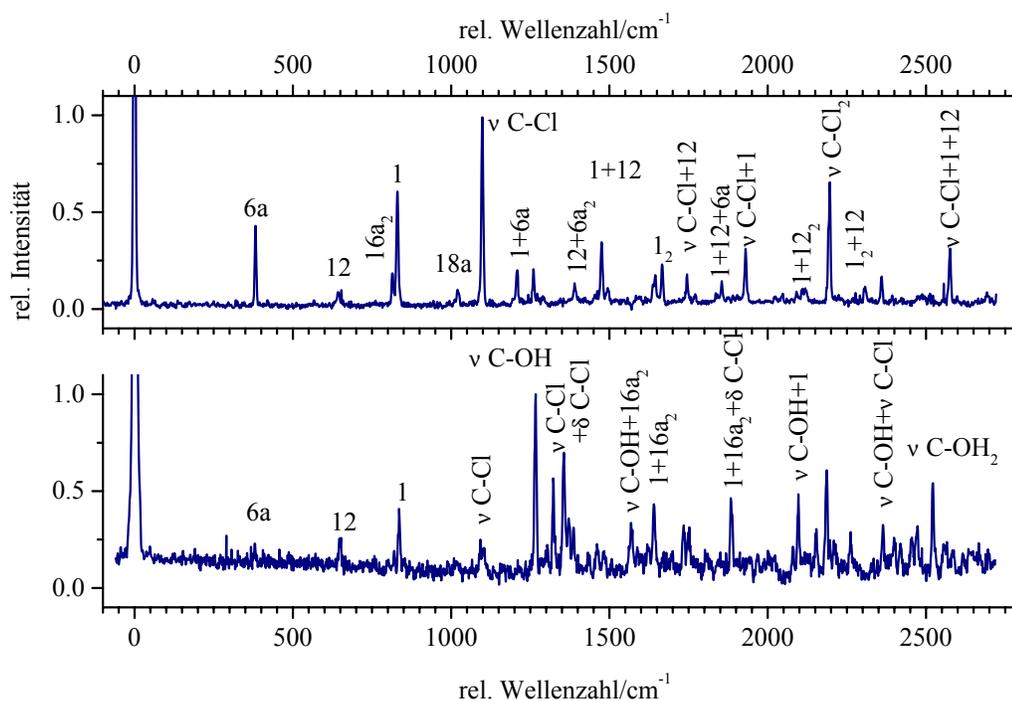


Abbildung 10.8: DF-Spektren der Banden bei 1069 (oben) und 1269 cm^{-1} (unten) von *p*-Chlorphenol

Das DF-Spektrum der Bande bei 1069 cm^{-1} in Abbildung 10.8 oben ist mit dem DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs insofern vergleichbar, als daß alle Banden zu total-

symmetrischen Schwingungen, deren Obertönen und Kombinationsbanden zugeordnet werden können. Die intensivste Bande in diesem DF-Spektrum liegt bei $1\,096\text{ cm}^{-1}$ und ist der C–Cl-Streckschwingung zugeordnet. Der Oberton dieser Schwingung bei $2\,196\text{ cm}^{-1}$ ist ebenfalls intensiv, ebenso die Banden der Moden 6a und 1. Besonders Mode 6a hat eine Auslenkung der C–Cl-Bindung (relativ zum aromatischen Ring), vgl. Abbildung 10.1. Diese Beobachtungen führen zu einer Zuordnung der Bande bei $1\,069\text{ cm}^{-1}$ zur C–Cl-Streckschwingung des S_1 -Zustands. Berücksichtigt man einen Fehler von +5% wie für Mode 6a, so stimmt der für die C–Cl-Streckschwingung des angeregten Zustands berechnete Wert von $1\,130\text{ cm}^{-1}$ mit dieser Zuordnung überein.

Das Spektrum der Bande bei $1\,269\text{ cm}^{-1}$, gezeigt in Abbildung 10.8 unten, ist weniger einfach. Auch hier gibt es Banden der Moden 6a, 12, 1, $\nu\text{C–Cl}$ und $\nu\text{C–OH}$. Die intensivste darunter liegt bei $1\,260\text{ cm}^{-1}$ und kann der C–OH-Streckschwingung zugeordnet werden. Dies und das Auftreten eines recht intensiven Obertons bei $2\,519\text{ cm}^{-1}$ legt eine Zuordnung der Bande bei $1\,269\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum zur C–OH-Streckschwingung des S_1 -Zustands nahe. Aber es sind auch zwei intensive Banden bei $1\,323$ und $1\,354\text{ cm}^{-1}$ zu finden, die nicht einfach durch Kombinationen mit der Mode $\nu\text{C–OH}$ erklärt werden können. Von der Frequenz her kann man sie als Kombinationsbanden des ersten Obertons von Mode 16a mit der C–Cl-Biegeschwingung und einer Kombinationsbande der C–Cl-Streckschwingung mit der C–Cl-Biegeschwingung zuordnen. Darauf aufbauend können andere Banden als Kombinationsbanden dieser drei Schwingungen ($\delta\text{C–Cl}$, 16a und $\nu\text{C–Cl}$) und den Moden 6a oder 1 erklärt werden, vgl. Tabelle B.6 im Anhang. Das Erscheinen des ersten Obertons von Mode 16a in diesem DF-Spektrum kann auf eine Fermiresonanz des angeregten Zustands mit dem der benachbarten Bande bei $1\,263\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum zurückgeführt werden, in welchem der erste Oberton der Mode 16a in Kombination mit Mode 1 als die stärkste Bande im Spektrum auftritt. Auffällig ist außerdem die Aktivität der C–Cl-Biegeschwingung im DF-Spektrum der C–OH-Streckschwingung.

Die Zuordnung der Banden des S_1 -Zustands ist in Tabelle 10.2 aufgeführt.

Tabelle 10.2: Zuordnung der beobachteten S_1 -Frequenzen (in cm^{-1}) von p -Chlorphenol

Frequenz	Zuordnung
191	11^2
265	$\delta\text{C-Cl}$
315	$16a^{37}\text{Cl}$
317	$16a^{35}\text{Cl}$
351	$6a^{37}\text{Cl}$
355	$6a^{35}\text{Cl}$
799	1
1 069	$\nu\text{C-Cl}$
1 269	$\nu\text{C-OH}$

10.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von p -Chlorphenol

In die Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von p -Chlorphenol gehen die DF-Spektren des elektronischen Ursprungs und der Übergänge 11_0^2 , $\delta\text{C-Cl}_0^1$, $6a_0^1$, $\nu\text{C-Cl}_0^1$ und $\nu\text{C-OH}_0^1$ ein. Hiervon werden insgesamt 116 Linienintensitäten berücksichtigt. Wie schon bei Phenol sind vor allem die Spektren der Übergänge $16a_0^2$ und 1_0^1 in ihrem Intensitätsmuster durch eine Kopplung des Obertons der Mode 16a mit der Mode 1 im elektronischen Grundzustand geprägt, die in dem der Analyse zugrunde liegenden harmonischen Modell nicht beschrieben werden kann. Deshalb werden diese beiden Spektren vom Fit ausgenommen.

Der Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren ist in Abbildung 10.10 dargestellt. Die Simulation der DF-Spektren ohne Fit ergibt im Einklang mit dem Experiment vor allem intensive Banden von totalsymmetrischen Moden, deren Kombinationsbanden und Obertönen, bzw. die Kombinationen dieser Banden mit dem zum angeregten Schwingungszustand korrespondierenden Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Schwingungszustände, in denen die Mode 6a mit wenigstens einem Quant angeregt ist, werden mit Ausnahme des DF-Spektrums des $6a_0^1$ -Übergangs, nur mit äußerst geringer Intensität erhalten, Kombinationsbanden mit der Mode 1 ein wenig zu stark im Vergleich mit den experimentellen Spektren. Es ist also anzunehmen, daß im Fit Mode 6a den größte Auslenkungsparameter darstellt.

Aus dem Fit ergeben sich wie auch schon im Fall des Chlorbenzols zwei Lösungen, deren Restfehler von $\chi^2=3.34$ (Fit1) und $\chi^2=3.33$ (Fit2) nahezu gleich sind. Die Unterschiede sind in der Darstellung der gefitteten simulierten DF-Spektren kaum erkennbar. In Abbildung 10.10 ist das Ergebnis von Fit1 präsentiert.

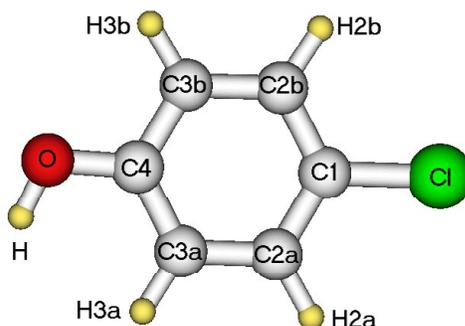
Tabelle 10.3: Finale Fitparameter für *p*-Chlorphenol

Mode	Fit1	Fit2
6a	0.0672	-0.0624
12	-0.0054	0.0143
1	-0.0334	-0.0322
18a	-0.0307	-0.0305
ν C-Cl	0.0104	0.0139
ν C-OH	-0.0057	-0.0057
χ^2	3.34	3.33
σ_{red}	0.18	0.18

Die verbleibenden Abweichungen nach erfolgtem Fit konzentrieren sich neben einer leichten Überbetonung der Mode 6a in den anderen Spektren auf das Spektrum des ν C-OH₀¹-Übergangs. Der Oberton der C-Cl-Streckschwingung erhält auch nach dem Fit kaum Intensität und alle Kombinationsbanden mit der C-Cl-Biegeschwingung werden auch nur mit äußerst geringer Intensität berechnet. Auch die Verwendung der C-Cl-Biegeschwingung als zusätzlicher Fitparameter ändert hieran nichts.

Den finalen Fitparametern in Tabelle 10.3 entnimmt man, daß der wesentliche Unterschied der beiden Fits in der Richtung der Moden 6a und 12 liegt. Die Auswirkungen der Fits auf die *ab initio* berechnete Geometrieänderung ist in beiden Fällen eine Reduktion der Ringaufweitung des Aromaten gegenüber der CASSCF-Rechnung. Im ersten Fit wird die Ringaufweitung von 3.6 pm auf 2.6 pm zurückgenommen, also doppelt soviel reduziert wie in Fit2 (3.0 pm mittlerer C-C-Abstand). Der zweite krasse Unterschied ist bei der Änderung der C-Cl-Bindungslänge zu finden. Während nach Fit1 eine viel stärkere Bindungsverkürzung nach elektronischer Anregung erhalten wird als durch die CASSCF-Rechnung vorhergesagt, ergibt Fit2 eine Verlängerung dieser Bindung um 1 pm. Dieser Unterschied in den beiden Fitergebnissen ist ähnlich dem für Chlorbenzol gefundenen, vgl. Kapitel 9. Die zweite Ring-Substituent-Bindung C-OH wird sowohl nach den *ab initio* Rechnungen als auch nach beiden Fits kürzer nach elektronischer Anregung. *Ab initio* berechnet ist diese Verkürzung mit -0.6 pm eher gering, nach Fit2 ist diese Änderung etwas mehr als verdoppelt (-1.4 pm) und nach Fit1 sogar mehr als verdreifacht (-2.1 pm). Da die Auslenkung entlang der C-OH-Streckschwingung in beiden Fits gleich ist, sind diese Unterschiede wohl eher auf die unterschiedlichen Verzerrungen entlang Mode 6a zurückzuführen.

Geht man davon aus, daß die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung durch die CASSCF-Rechnung zumindest tendenziell richtig beschrieben wird, ist Fit2 eine unwahrscheinlichere Möglichkeit als Fit1. Als weiterer Anhaltspunkt, welches der beiden Fitergebnisse die tatsächliche Geometrieänderung besser wiedergibt, soll der Vergleich mit ho-

Abbildung 10.9: Numerierung der Atome im *p*-Chlorphenolmolekül

mologen Molekülen dienen. Chlorbenzol lieferte auch zwei Fitergebnisse, von denen die Möglichkeit mit der verkürzten C–Cl-Bindung als die wahrscheinlichere angenommen wird. Einen besseren Hinweis erhält man aber aus der Betrachtung der Ergebnisse für Phenol (Kapitel 5) und *p*-Cyanophenol (Kapitel 7), von denen als zusätzliche experimentelle Daten die Änderungen der Rotationskonstanten bekannt sind.

Für diese beiden Moleküle wird eine Ringaufweitung gefunden, die geringer und eine Verkürzung der C–OH-Bindung, die stärker ist als *ab initio* berechnet. Der Abstand zum zweiten Substituenten (C–CN) im *p*-Cyanophenol nimmt nach den CASSCF-Rechnungen und gemäß dem Fitergebnis noch etwas stärker ab. Betrachtet man die aus den Fits von Phenol, *p*-Cyanophenol und *p*-Chlorphenol erhaltenen Änderungen der Rotationskonstanten, so ähnelt das Ergebnis von Fit1 —vor allem in Bezug auf die Änderung gegenüber den CASSCF-Rechnungen— mehr den Werten von *p*-Cyanophenol und Phenol, hier allerdings mehr dem Fitergebnis ohne zusätzliche Kontrolle durch die experimentellen Rotationskonstanten. Das Ergebnis von Fit2 ist eher vergleichbar mit den Rotationskonstantenänderungen, die aus dem reinen Intensitätsfit des *p*-Cyanophenols erhalten werden. Aus jenem Fit ergibt sich ein Abstand des Rings zum (zweiten) Substituenten, der zwar nicht größer ist als der im S_0 -Zustand, aber immerhin größer ist als *ab initio* berechnet.

Darum wird dem Ergebnis von Fit1 der Vorzug gegeben, wonach die Abstände des Rings zu beiden Substituenten im S_1 -Zustand kleiner sind als im S_0 -Zustand aber auch kleiner als in der CASSCF-berechneten Geometrie des S_1 -Zustands.

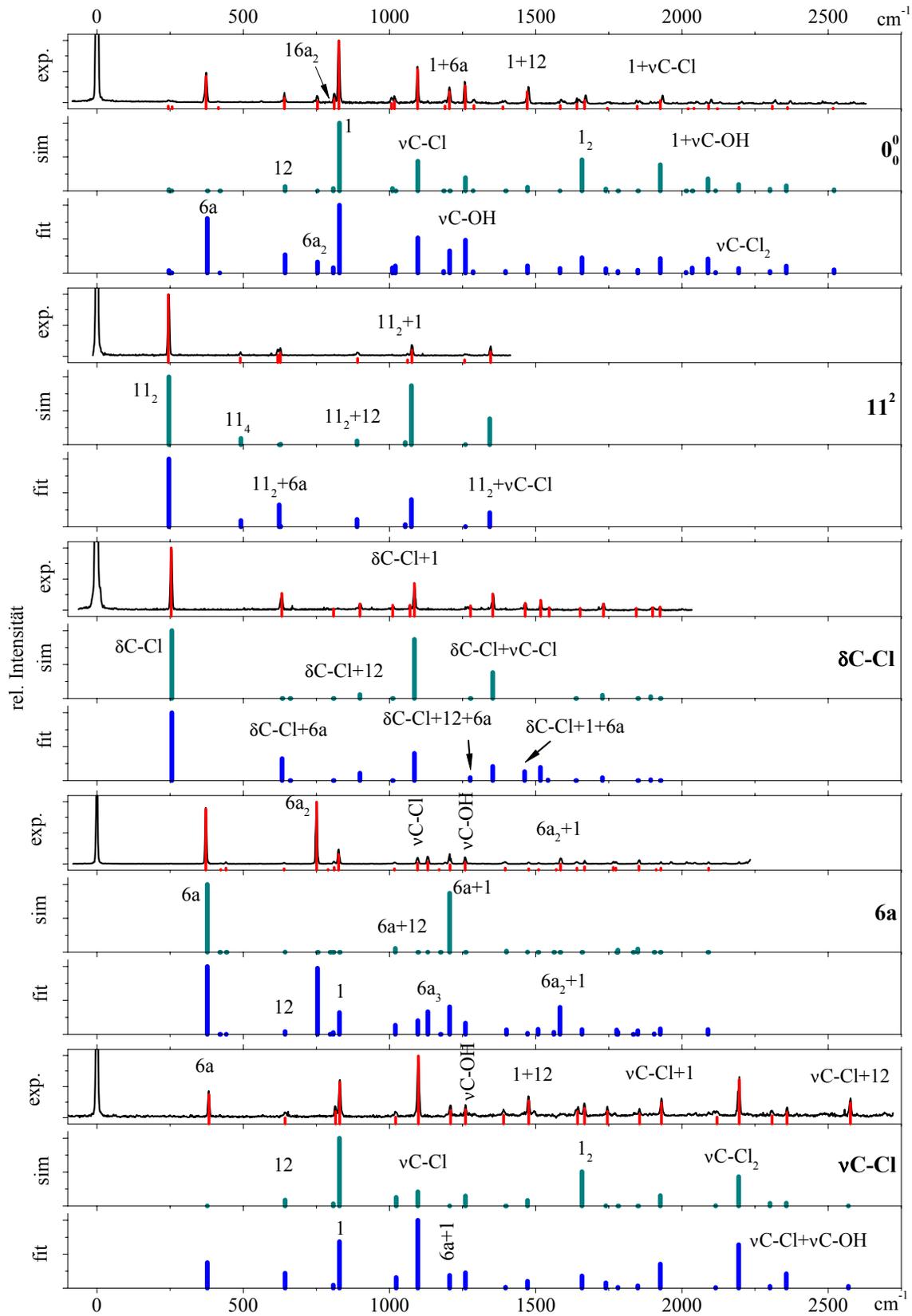


Abbildung 10.10: Vergleich der simulierten mit den experimentellen Fluoreszenzspektren von *p*-Chlorphenol

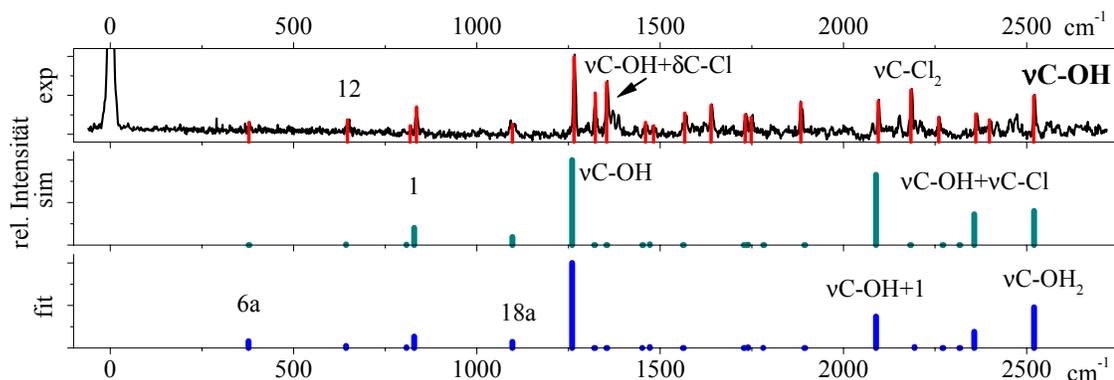


Abbildung 10.10: Vergleich der simulierten mit den experimentellen Fluoreszenzspektren von *p*-Chlorphenol (Fortsetzung)

Tabelle 10.4: Geometrieänderung von *p*-Chlorphenol

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS(10,8)	CAS(10,8)	Fit1	Fit2	CAS(10,8)	Fit1	Fit2
C-Cl	174.6	173.0	172.1	175.6	-1.6	-2.5	1.0
C ₁ -C _{2a}	138.9	143.1	141.6	142.1	4.2	2.7	3.2
C ₁ -C _{2b}	139.5	143.0	141.5	142.0	3.5	2.0	2.5
C _{2a} -C _{3a}	139.7	143.1	142.0	142.7	3.4	2.3	3.0
C _{2b} -C _{3b}	139.1	143.3	142.2	143.0	4.2	3.1	3.9
C _{3a} -C ₄	139.3	142.9	142.4	142.4	3.7	3.1	3.2
C _{3b} -C ₄	139.7	142.5	141.9	142.0	2.8	2.2	2.3
C-C _{mittel}	139.4	143.0	141.9	142.4	3.6	2.6	3.0
C _{2a} -H _{2a}	107.3	107.1	107.0	107.0	-0.2	-0.3	-0.3
C _{2b} -H _{2b}	107.4	107.1	107.0	107.0	-0.3	-0.3	-0.3
C _{3a} -H _{3a}	107.7	107.4	107.4	107.4	-0.3	-0.3	-0.3
C _{3b} -H _{3b}	107.4	107.2	107.1	17.1	-0.3	-0.3	-0.3
C-H _{mittel}	107.4	107.2	107.1	107.1	-0.3	-0.3	-0.3
C-O	135.4	134.8	133.3	134.0	-0.6	-2.1	-1.4
O-H	94.3	94.3	94.3	94.3	0.0	0.0	0.0
Rotationskonstanten/MHz							
<i>A</i>	5 660.0	5 328.8	5 354.5	5 442.8	-331.2	-305.5	-217.3
<i>B</i>	974.2	966.5	988.9	950.3	-7.6	14.7	-23.9
<i>C</i>	831.1	818.1	834.8	809.0	-13.0	3.7	-22.1

Kapitel 11

Resorcin

11.1 Einleitung

Erste Untersuchungen von Resorcin im Überschalldüsenstrahl wurden von Dunn *et al.* durchgeführt [130]. Sie beobachteten drei starke Banden in ihrem REMPI-Spektrum und ordneten sie den elektronischen Ursprüngen der drei möglichen Rotamere (A, B und C) von Resorcin zu. Melandri *et al.* nahmen Mikrowellenspektren aller drei Rotamere in einer Gaszelle bei 70°C auf [131]. Durch spektrales Lochbrennen konnten Gerhards *et al.* zeigen, daß nur die beiden stabilsten Rotamere (A und B) im Jet-Spektrum beobachtet werden können [132]. Die S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustände wurden auf CASSCF-Niveau berechnet. Die Frequenzen der OH-Streckschwingungen in allen drei elektronischen Zuständen S_0 , S_1 und D_0 wurden durch IR-PIRI-Spektroskopie (infrared-photo induced Rydberg ionization) [133] bestimmt. Fluoreszenzspektren von Resorcin sind erstmalig in Ref. [134] veröffentlicht worden.

Die für die Simulationen verwendeten Geometrien und Kraftkonstantenmatrizen stammen aus den CASSCF-Rechnungen von Schumm [5]. Von Schumm gibt es auch Simulationen der Absorptionsspektren der beiden Rotamere A und B [5]. Durch eine manuelle Verkürzung der C–O-Bindungslängen wurde die Übereinstimmung mit den REMPI-Spektren aus Ref. [132] gegenüber der reinen Simulation verbessert. Die Rotamere B und C sind auf CASSCF-Niveau als 85 bzw. 225 cm^{-1} weniger stabil als Rotamer A berechnet worden [5, 135].

Tabelle 11.1: Berechnete harmonische und experimentelle (IR) Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Resorcin

Mode	IR [136]	Resorcin A		Resorcin B	
		B3LYP 6-311G(d,p)	MP2	B3LYP 6-311G(d,p)	MP2
10b	245	224	200	222	192
10a	252	236	228	235	227
9a	360	332	330	334	332
$\tau\text{OH}_1/\tau\text{OH}_+$	387	337	247	336	249
$\tau\text{OH}_2/\tau\text{OH}_-$	460	358	271	342	260
16b	610	462	469	464	462
15	497	479	477	475	471
6b	528	529	524	530	525
6a	545	545	539	545	540
16a	680	628	592	630	595
4	740	685	384	681	360
11	775	755	724	741	710
1	800	757	751	754	749
17b	845	822	772	843	798
17a	930	846	807	820	778
5	962	958	877	944	864
7a	960	978	981	974	976
12	998	1 008	1 009	1 007	1 007
18a	1 082	1 097	1 098	1 106	1 107
9b	1 165	1 172	1 174	1 182	1 164
18b	1 145	1 180	1 190	1 156	1 183
$\delta\text{OH}_2/\delta\text{OH}_+$	1 225	1 204	1 218	1 217	1 229
$\delta\text{OH}_1/\delta\text{OH}_-$	1 295	1 231	1 247	1 236	1 256
13	1 310	1 335	1 344	1 333	1 348
3	1 380	1 348	1 362	1 343	1 347
14	1 285	1 379	1 463	1 375	1 462
19a	1 458	1 516	1 525	1 535	1 544
19b	1 485	1 535	1 541	1 519	1 525
8a	1 605	1 647	1 665	1 639	1 658
8b	1 620	1 661	1 679	1 666	1 684
7a	3 036	3 157	3 201	3 155	3 198
2	3 053	3 169	3 210	3 159	3 204
20b	3 064	3 179	3 220	3 184	3 226
20a	3 039	3 204	3 244	3 208	3 245
$\nu\text{OH}_1/\nu\text{OH}_-$	3 651	3 832	3 883	3 834	3 885
$\nu\text{OH}_2/\nu\text{OH}_+$	3 654	3 834	3 885	3 834	3 886

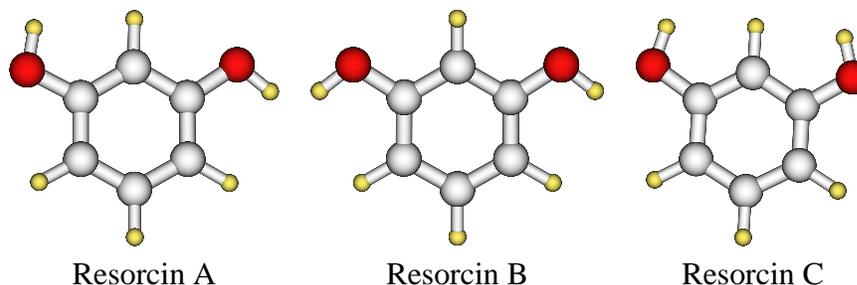


Abbildung 11.1: Die drei Rotamere von Resorcin.

Die Berechnungen des elektronischen Grundzustands wurden auf Møller-Plesset- (MP2, frozen core)-Niveau und mit dem Dichtefunktional B3LYP durchgeführt. Der verwendete Basissatz war 6-311G(d,p). Tabelle 11.1 enthält die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen der beiden stabilsten Resorcinrotamere A und B. Rotamer A ist auf MP2-Niveau 33 cm^{-1} stabiler als Rotamer B, nach den Dichtefunktionalrechnungen sind es 38 cm^{-1} . In Abbildung 11.2 sind schematisch die Auslenkungsvektoren einiger Normalschwingungen gezeichnet. Die berechneten Schwingungsfrequenzen der beiden Rotamere unterscheiden sich in den meisten Fällen nur um wenige cm^{-1} . Die größten Differenzen sind in den Torsions- und Biegeschwingungen der Hydroxylgruppen zu finden. Auch in den CH-*out-of-plane*-Bewegungen (17a, 17b, 5) ist der Unterschied etwas größer als in den meisten übrigen Schwingungen.

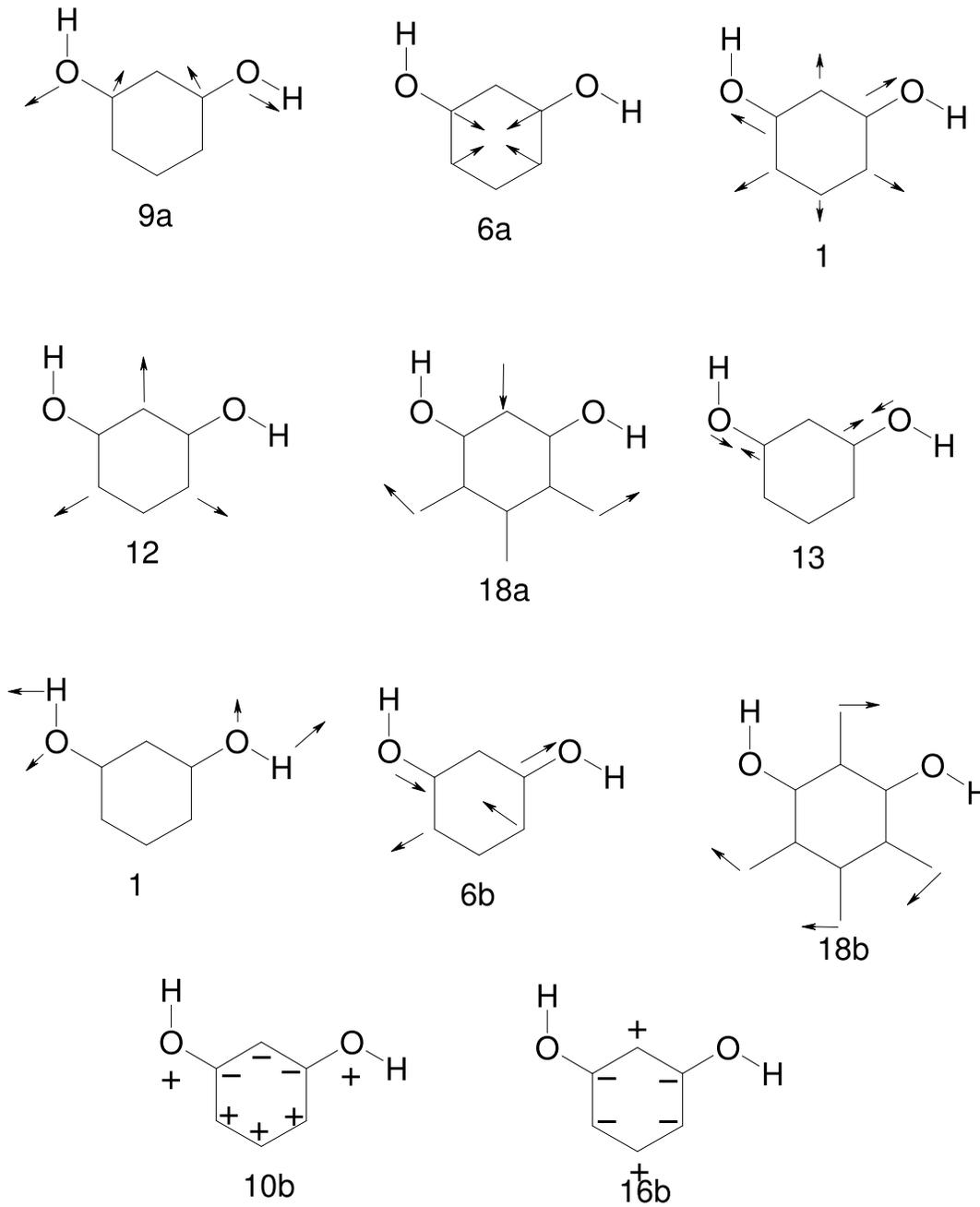


Abbildung 11.2: Schematische Darstellung der Auslenkungsvektoren einiger Normalschwingungen von Resorcin.

11.2 Fluoreszenzspektren von Resorcin

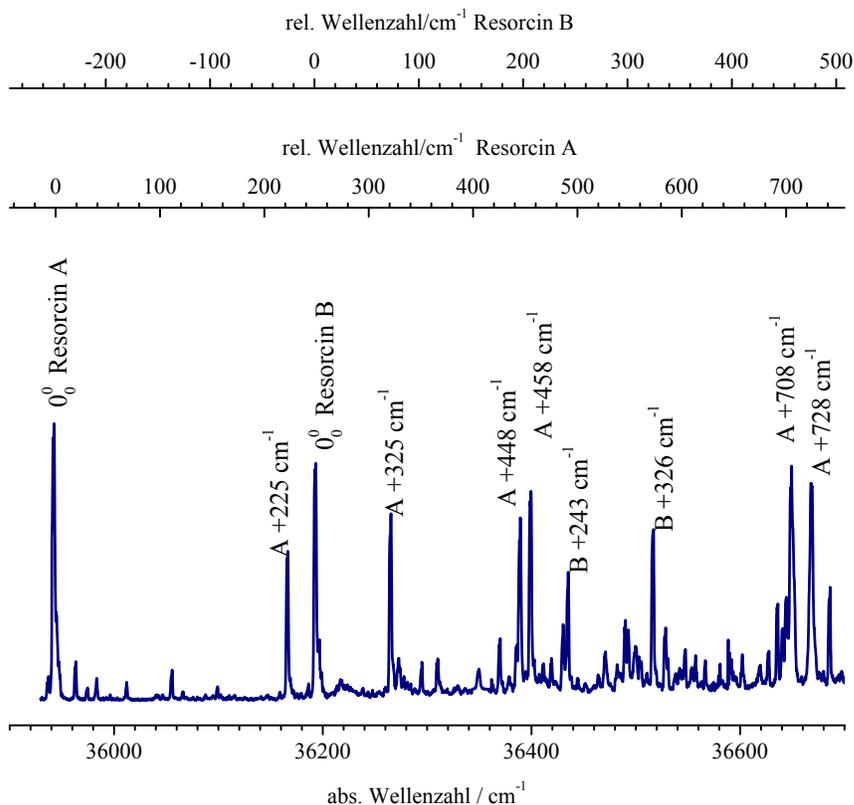


Abbildung 11.3: Laserinduziertes Fluoreszenzspektrum von Resorcin. Die für die DF-Spektren angeregten Übergänge sind durch ihre relative Frequenz markiert. Die meisten der schwächeren Banden stammen von Resorcin-Wasser-Clustern

In Abbildung 11.3 ist das laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Spektrum von Resorcin dargestellt. Die elektronischen Ursprünge der beide Rotamere sind mit A und B gekennzeichnet. Die Banden, von denen dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, sind durch ihre relative Frequenz markiert. Die Zuordnung zu den beiden Rotameren ist aus Referenz [132] übernommen worden. Die meisten intensiven Banden des LIF-Spektrums sind auch in dem REMPI-Spektrum von Gerhards *et al.* zu sehen [132]. Es können aber einige Banden mehr beobachtet werden als in dem REMPI-Spektrum aus Ref. [132]. Sie könnten von dem dritten Rotamer stammen oder von der Fragmentation der Wassercluster herrühren. Der Vergleich mit dem REMPI-Spektrum der Resorcin-Wasser-Cluster von Geppert *et al.* [137] zeigt, daß die schwachen Banden tatsächlich von Wasserclustern stammen.

11.2.1 Dispergierte Fluoreszenzspektren der elektronischen Ursprünge

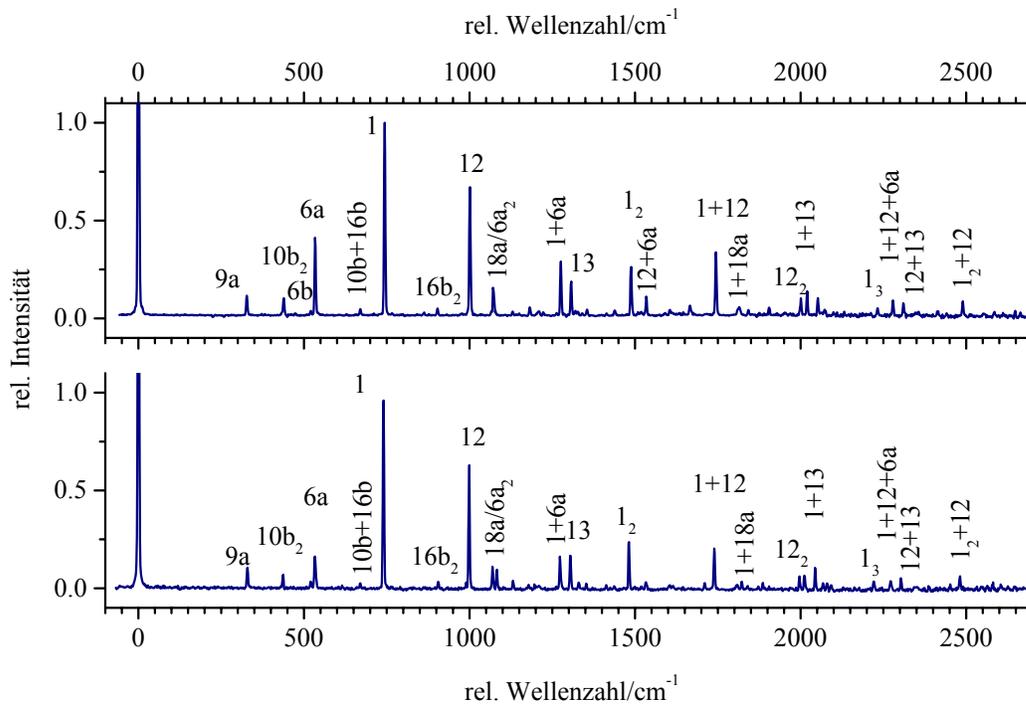


Abbildung 11.4: DF-Spektren der elektronischen Ursprünge von Resorcin A (oben) und Resorcin B (unten)

Die dispergierten Fluoreszenzspektren der elektronischen Ursprünge der beiden Rotamere sind in Abbildung 11.4 dargestellt. Sie sind sich sehr ähnlich. Die intensivsten Banden bei 745 (Rotamer B: 741) und 1 003 (998) cm^{-1} sind den Moden 1 und 12 zugeordnet. Der erste Oberton der Mode 1 wird bei 1 487 (1 482) cm^{-1} beobachtet und die Kombinationsbande der Moden 1 und 12 bei 1 745 (1 740) cm^{-1} . Die Bande bei 534 (533) cm^{-1} ist der Mode 6a zugeordnet. Sie ist im Spektrum von Rotamer A stärker als in dem von Rotamer B. Weitere starke Banden liegen bei 1 275 (1 273) und 1 308 (1 304) cm^{-1} . Sie werden der Kombinationsbande 1+6a und Mode 13 zugeordnet. Mode 6b wird bei 520 (521) cm^{-1} beobachtet und ist in beiden Spektren nur schwach. Diese Schwingung hat im C_{2v} -symmetrischen Rotamer B b_2 -Symmetrie und ist dort symmetrieverboten. Die Banden mit der niedrigsten Frequenz liegen bei 328 (329) und 440 (437) cm^{-1} und können der Mode 9a und dem ersten Oberton von Mode 10b zugeordnet werden. Das Spektrum von Rotamer A zeigt eine recht breite Bande bei 1 074 cm^{-1} . An dieser spektralen Position liegen im Spektrum des Rotamers B zwei Banden bei 1 070 und bei 1 083 cm^{-1} . Sie werden dem ersten Oberton von Mode 6a und der Fundamentalbande von Mode 18a zugeordnet. Für die Bande bei 1 074 cm^{-1}

im Spektrum des Rotamers A kann angenommen werden, daß es sich um beide Übergänge handelt, die nicht genügend aufgelöst werden, so daß eine breitere Bande zu beobachten ist. Nach den berechneten Schwingungsfrequenzen hat Mode 18a im Rotamer A eine niedrigere Frequenz als in Rotamer B, während die Frequenzen der 6a-Schwingungen in beiden Rotameren gleich berechnet ist. Damit liegt Mode 18a für Resorcin A ($1\,097\text{ cm}^{-1}$) näher am ersten Oberton der Mode 6a ($1\,090\text{ cm}^{-1}$) als für Resorcin B ($1\,106\text{ cm}^{-1}$).

11.2.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren vibronischer Banden

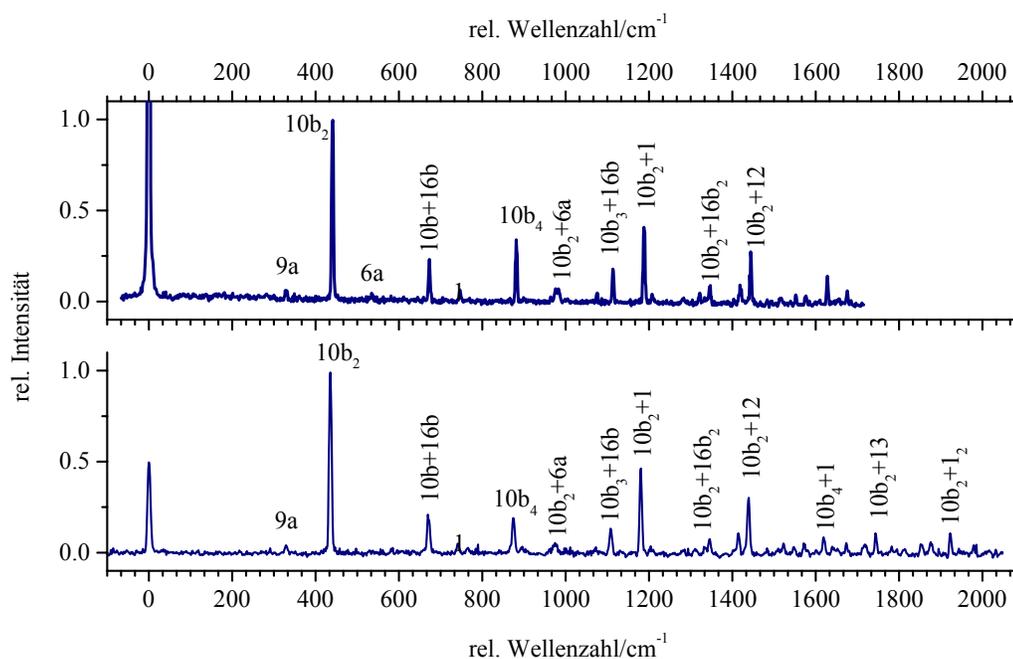


Abbildung 11.5: DF-Spektren der Bande bei $+225\text{ cm}^{-1}$ von Resorcin A (oben) und der Bande bei $+243\text{ cm}^{-1}$ von Resorcin B (unten)

In den dispergierten Fluoreszenzspektren der Banden bei 225 cm^{-1} (Resorcin A, Abbildung 11.5 oben) und bei 242 cm^{-1} (Resorcin B, Abbildung 11.5 unten) wird eine intensive Emission bei 441 cm^{-1} bzw. 436 cm^{-1} beobachtet. Keine der berechneten Frequenzen von ebenen Schwingungen stimmt hiermit überein. Darum werden diese Banden dem Oberton der Mode $10b$ zugeordnet. (Vgl. die $10b_2$ -Bande von Phenol bei 445 cm^{-1} in Kapitel 5). Andere intensive Banden sind Kombinationsbanden der Moden $10b$ und $16b$ bei 673 cm^{-1} , dem dritten Oberton von Mode $10b$ bei 883 cm^{-1} , der Kombinationsbande $10b_2+1$ bei $1\,187\text{ cm}^{-1}$ und der Kombinationsbande $10b_2+12$ bei $1\,444\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Wegen der Dominanz von Mode $10b$ bzw. ihres ersten Obertons in diesen Spektren, werden die Banden bei $A+225\text{ cm}^{-1}$ und $B+242\text{ cm}^{-1}$ im LIF-Spektrum dem ersten Ober-

ton von Mode 10b im S_1 -Zustand zugeordnet. Das bedeutet, daß die Frequenz der Mode 10b im S_1 -Zustand drastisch auf nahezu den halben Wert des S_0 -Zustands abnimmt. In den CASSCF-Rechnungen von Schumm [5] wird diese große Frequenzänderung ebenfalls gefunden. Aus den berechneten Kraftkonstanten und reduzierten Massen kann geschlossen werden, daß die geringere Frequenz im S_1 -Zustand in erster Linie auf die höhere reduzierte Masse im S_1 -Zustand zurückzuführen ist. Die Auslenkungsvektoren zeigen, daß die Amplitude der C–O-Bewegung aus der Aromatenebene heraus im S_1 -Zustand deutlich größer ist als im elektronischen Grundzustand. Das läßt sich durch eine Schwächung des π -Systems nach $\pi - \pi^*$ -Anregung und eine Verkürzung der C–O-Bindungslängen erklären.

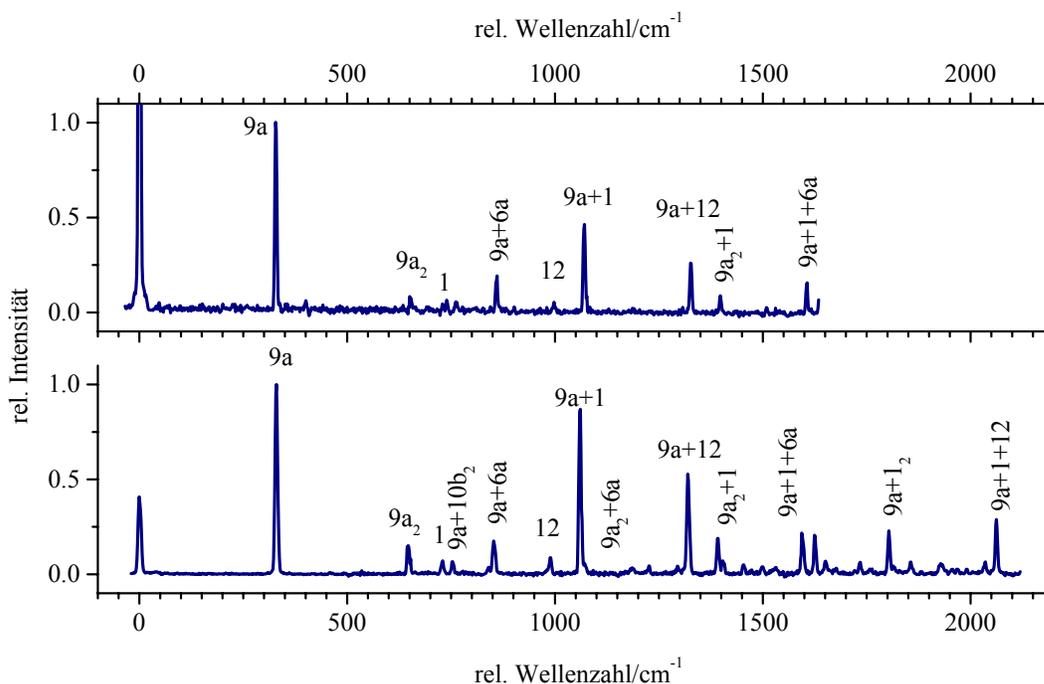


Abbildung 11.6: DF-Spektren der Bande bei $+325 \text{ cm}^{-1}$ von Resorcin A und (oben) der Bande bei $+326 \text{ cm}^{-1}$ von Resorcin B (unten)

Die intensivsten Banden im DF-Spektrum der Bande bei $A+325 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 11.6 oben und $B+326 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 11.6 unten werden bei 328 (330), 859 (854), 1070 (1070), 1327 (1321), 1399 (1402) und 1605 (1606) cm^{-1} beobachtet. Sie sind der Fundamentallbande von Mode 9a, deren erstem Oberton und den Kombinationsbanden 9a+6a, 9a+1, 9a+12, 9a₂+1 und 9a+1+6a zugeordnet. Daher werden die Banden bei $A+325 \text{ cm}^{-1}$ und $B+326 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 11.3 der Mode 9a im S_1 -Zustand zugeordnet. Die Frequenz von Mode 9a ändert sich bei elektronischer Anregung kaum, was ebenfalls theoretisch gefunden wurde [5].

Das in Abbildung 11.7 oben dargestellte Spektrum wurde aus der Anregung des Übergangs von Rotamer A bei $+448\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Es zeigen sich intensive Banden bei 473, 521 und 535 cm^{-1} , welche den Moden 15, 6b und 6a zugeordnet sind. Die dominierende Schwingung in diesem Spektrum ist die Mode 6b. Ihr erster Oberton wird bei $1\,043\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die Kombinationsbande mit Mode 6a bei $1\,054\text{ cm}^{-1}$ und die Kombinationsbande mit Mode 1 bei $1\,268\text{ cm}^{-1}$. Demnach ist die für dieses DF-Spektrum angeregte Schwingung Mode 6b des S_1 -Zustands. Mode 15 hat eine recht hohe Intensität im Vergleich zu den oben diskutierten Spektren.

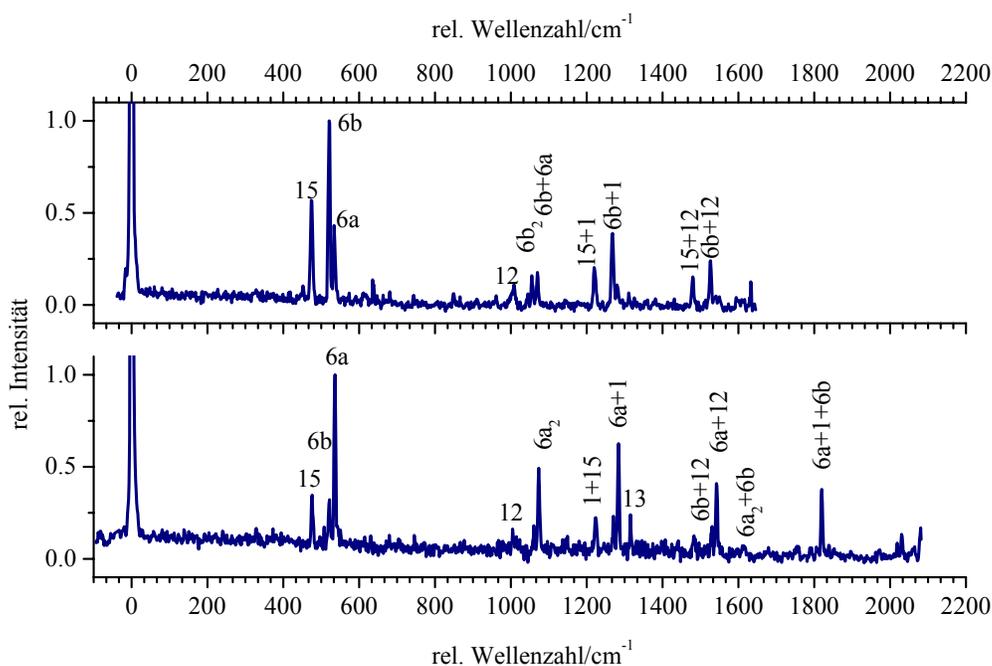


Abbildung 11.7: DF-Spektren der Banden bei $+448\text{ cm}^{-1}$ (oben) und $+458\text{ cm}^{-1}$ (unten) von Resorcin A

Das in Abbildung 11.7 unten dargestellte DF-Spektrum ist nach Anregung der Bande bei $+458\text{ cm}^{-1}$ von Rotamer A erhalten worden. Es wird dominiert von Übergängen in Zustände mit angeregter Mode 6a. Die Fundamentallande liegt bei 536 cm^{-1} , der erste Oberton bei $1\,075\text{ cm}^{-1}$. Kombinationsbanden werden bei $1\,529$, $1\,615$ und $1\,820\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und als $6a+12$, $6a_2+6b$ und $6a+13$ zugeordnet. Die Banden bei 476 und 521 cm^{-1} stammen von den Moden 15 und 6b wie im oberen Spektrum. Kombinationsbanden dieser Schwingungen werden auch beobachtet. Wegen der Dominanz von Mode 6a in diesem DF-Spektrum wird der angeregte Übergang als $6a_0^1$ interpretiert.

Die DF-Spektren der Banden von Resorcin A bei $+708\text{ cm}^{-1}$ und $+728\text{ cm}^{-1}$ sind in Abbildung 11.8 zu sehen. Sie sehen sich sehr ähnlich bis auf die Intensität weniger Banden.

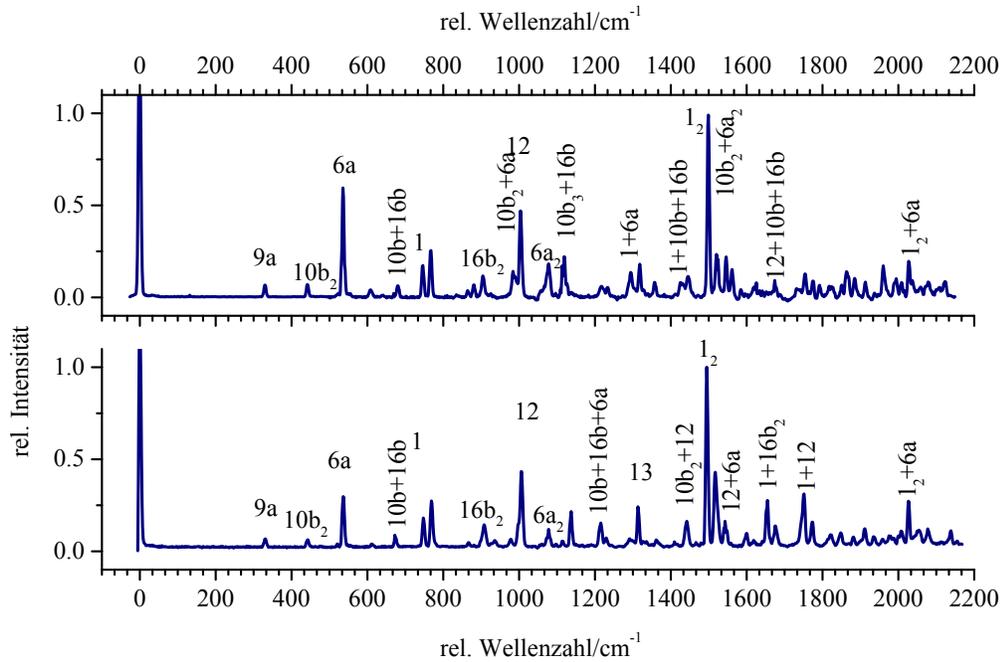


Abbildung 11.8: DF-Spektren der Banden bei $+708\text{ cm}^{-1}$ (oben) und $+728\text{ cm}^{-1}$ (unten) von Resorcin

Zuerst sollen die Banden beschrieben werden, die in beiden Spektren zu finden sind: Die Bande bei 1498 cm^{-1} wird dem ersten Oberton von Mode 1 zugeordnet, die Fundamentale liegt bei 747 cm^{-1} . Der erste Oberton der Ringatmungsschwingung 1 ist die bei weitem intensivste Bande in beiden Spektren. Daraus lässt sich vermuten, daß die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung hauptsächlich entlang dieser Koordinate verläuft. Kombinationsbanden von Mode 1 werden bei 1294 , 1824 , 1965 und 2030 cm^{-1} beobachtet und sind als $1+6a$, $1+6a+10b+16b$, $1+6a_2$ und 1_2+6a zugeordnet. Daneben wird Mode 6a bei 537 cm^{-1} , die Kombination $9a+10b_2$ bei 768 cm^{-1} , der erste Oberton der Mode 16b bei 906 cm^{-1} und Moden 12 und 13 bei 1004 und 1318 cm^{-1} beobachtet. Im unteren Spektrum ist die Kombinationsbande der Moden 1 und 12 bei 1749 cm^{-1} recht intensiv, wird aber nicht im oberen Spektrum beobachtet. Dagegen wird die Kombinationsbande $1+10b+16b$ bei 1429 cm^{-1} im Spektrum der Bande bei $+708\text{ cm}^{-1}$ von Resorcin A gefunden. Die Zuordnung einer der Banden bei $+708$ und $+728$ im LIF-Spektrum von Resorcin zum Übergang 1_0^1 ist plausibel, eine Entscheidung, welche der beiden Banden diesen Übergang darstellt, kann nicht getroffen werden. Eine Interpretation der zweiten Bande zu dem Übergang in eine Fundamentalschwingung oder einen ersten Oberton ist nicht möglich. Nur der Übergang in eine Kombination aus drei Schwingungen, die jeweils mit einem Quant angeregt sind, käme als Zuordnung in Betracht, z. B. $10b_0^1 9a_0^1 16b_0^1$. Aus der großen Ähnlichkeit der beiden Spektren

kann man auf eine starke Fermi-Resonanz zwischen den beiden um 20 cm^{-1} auseinander liegenden Übergängen schließen.

Die Zuordnung der im LIF-Spektrum beobachteten Banden ist in Tabelle 11.2 zusammengefaßt. Die Zuordnung der beobachteten Grundzustandsbanden ist in Tabelle B.7 im Anhang zu finden.

Tabelle 11.2: Zuordnung der beobachteten Frequenzen (cm^{-1}) des ersten elektronisch angeregten Zustands

Frequenz A / B	Zuordnung	CASSCF [5]
225 / 242	$10b^2$	298/298
325 / 326	9a	340/342
448	6b	507/507
458	6a	504/507
708	1*	
728	1*	759/756

* s. Text

Es gibt nur geringe Unterschiede in den DF-Spektren der beiden Rotamere A und B. Übergänge mit Beteiligung der Mode 6a sind im Spektrum des elektronischen Ursprungs von Rotamer A intensiver als im Spektrum von Rotamer B. Die DF-Spektren der Mode 9a unterscheiden sich in der Intensität der Kombinationsbande $9a+1$, welche im Spektrum von Rotamer B intensiver ist als im Spektrum von Rotamer A. Man könnte hieraus schließen, daß eine Geometrieänderung entlang Mode 6a für Rotamer A wichtiger ist, während für Rotamer B die Koordinate 9a von größerer Bedeutung ist. Im LIF-Spektrum sind die Banden der $9a_0^1$ -Übergänge aber gleich intensiv. Es werden keine Unterschiede in den DF-Spektren der beiden Rotamere gefunden, die sich auf die verschiedenen Molekülsymmetrien C_s für Resorcin A und C_{2v} für Resorcin B zurückführen lassen.

11.3 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Resorcin

11.3.1 Resorcin A

Die Franck-Condon-Analyse von Resorcin A erstreckt sich über die DF-Spektren des elektronischen Ursprungs und der Übergänge $10b_0^2$, $9a_0^1$, $6b_0^1$ und $6a_0^1$. Hieraus gehen 93 Datenpunkte in den Fit ein. Fitparameter sind die Moden 9a, 6a, 1, 18a, 12 und 13. In Abbildung 11.9 ist

der Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren dargestellt. Mit Ausnahme der Banden, die der Mode 6a oder deren Kombinationsbanden zugeordnet sind, ist schon in den simulierten ungefitteten Spektren eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erkennen. Im Spektrum des elektronischen Ursprungs ist außerdem die Intensität der Mode 12 etwas zu hoch. Ebenfalls nicht richtig wiedergegeben werden in dem Spektrum des $6a_0^1$ -Übergangs die Banden der Moden 6b und 15.

Der Restfehler nach erfolgtem Fit von $\chi^2=1.19$ beruht vornehmlich auf der Abweichung der berechneten Intensitäten dieser beiden Moden gegenüber den experimentellen Werten. Die größte Auslenkung im Fit ist entlang Mode 6a, wodurch alle Banden, die mit dieser Mode assoziiert sind, deutlich besser reproduziert werden als ohne Fit. Nur die Bande der 6a-Schwingung im Spektrum des $6b_0^1$ -Übergangs wird noch mit viel zu niedriger Intensität berechnet. Auf die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung wirkt sich der Fit wie folgt aus: Die CASSCF-berechnete Ringaufweitung wird von 3.4 pm auf 2.4 pm mittlere C–C-Bindungsverlängerung gemindert. Die C–O-Bindungsabstände werden hingegen mit -0.8 pm um mehr als das Doppelte kürzer als *ab initio* berechnet. Die C–H und O–H-Abstände werden durch den Fit nicht beeinflusst. In Tabelle 11.3 sind die Geometrieparameter für Resorcin A zusammengefaßt.

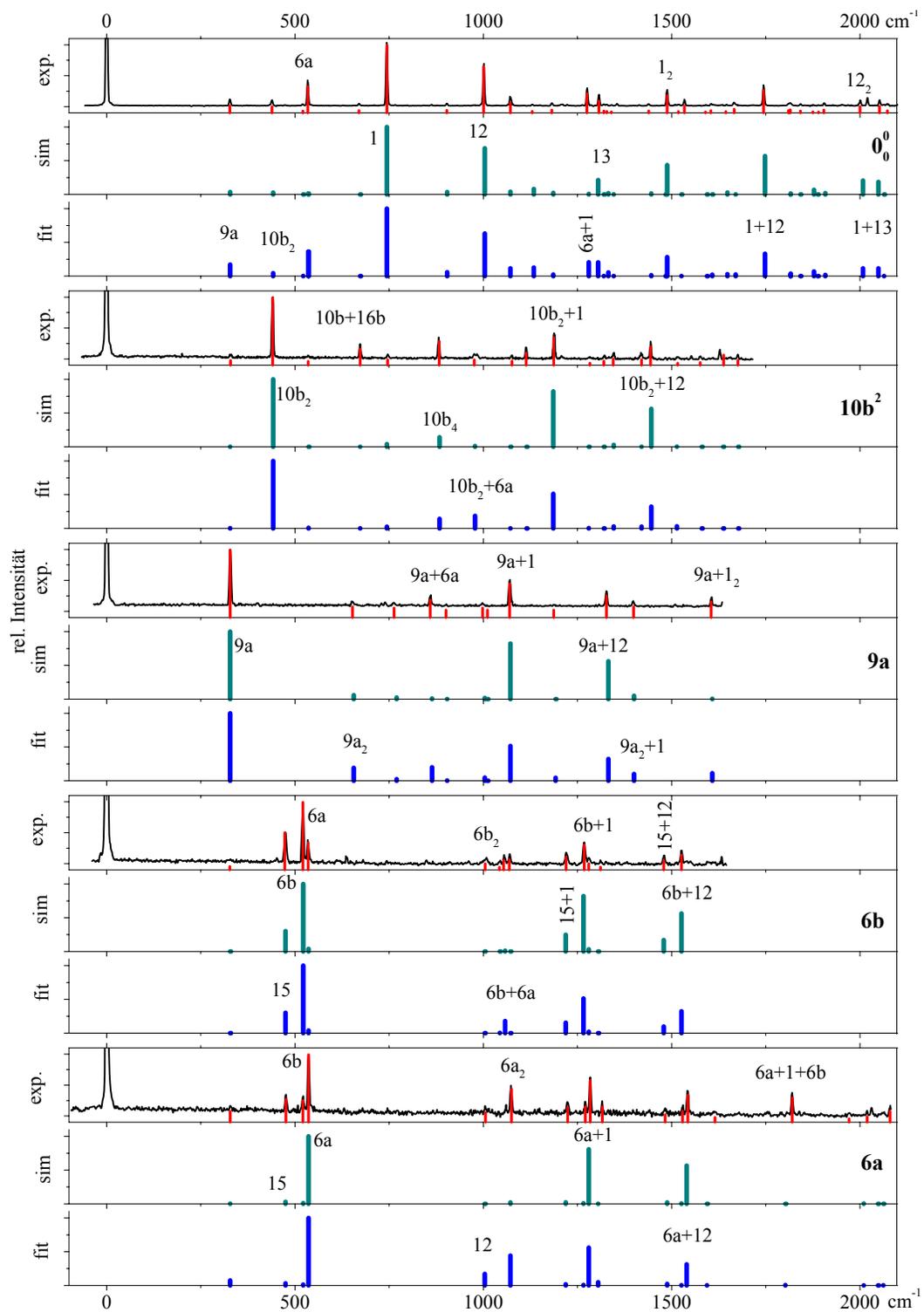


Abbildung 11.9: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Resorcin A

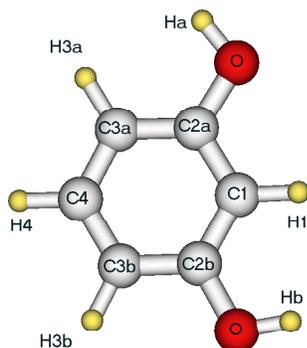


Abbildung 11.10: Numerierung der Atome im Resorcinmolekül

Tabelle 11.3: Geometrieränderung von Resorcin A.

Für die Numerierung der Atome s. Abbildung 11.10. Die CASSCF-berechneten Werte sind Ref. [5] entnommen.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$	
	CAS(10,8)	CAS(10,8)	Fit	CAS(10,8)	Fit	
C–OH _a	135.5	135.2	134.7	-0.3	-0.8	
C–OH _b	135.4	135.3	134.7	-0.2	-0.8	
C ₁ –C _{2a}	139.7	142.5	141.1	2.8	1.4	
C ₁ –C _{2b}	139.0	143.0	141.6	4.0	2.6	
C _{2a} –C _{3a}	139.1	143.0	142.2	4.0	3.1	
C _{2b} –C _{3b}	139.8	142.6	141.6	2.8	1.8	
C _{3a} –C ₄	139.9	143.3	142.6	3.5	2.7	
C _{3b} –C ₄	139.9	143.6	142.7	3.7	2.8	
C–C _{mittel}	139.6	143.0	142.0	3.4	2.4	
C ₁ –H ₁	107.6	107.3	107.2	-0.3	-0.4	
C _{3a} –H _{3a}	107.7	107.5	107.5	-0.2	-0.2	
C _{3b} –H _{3b}	107.4	107.2	107.2	-0.2	-0.2	
C ₄ –H ₄	107.5	107.1	107.1	-0.4	-0.4	
C–H _{mittel}	107.5	107.3	107.3	-0.2	-0.2	
O–H _a	94.3	94.3	94.3	0.0	0.0	
O–H _b	94.3	94.3	94.3	0.0	0.0	
Rotationskonstanten/MHz						
<i>A</i>	3 780.3	3 622.6	3 664.2	-157.7	-116.1	
<i>B</i>	1 841.8	1 801.2	1 835.0	-40.6	-6.8	
<i>C</i>	1 238.4	1 203.0	1 222.7	-35.4	-15.7	

Tabelle 11.4: Finale Fitparameter für Resorcin.

Mit „Arot“ ist der Fit des Rotamers B mit zusätzlicher Kontrolle durch die gefitteten Rotationskonstantenänderungen des A-Rotamers gekennzeichnet.

Mode	Resorcin A	Resorcin B	Resorcin B (Arot)
9a	-0.0302	-0.0326	-0.0346
6a	0.0690	0.0669	0.0731
1	-0.0263	-0.0162	-0.0252
18a	0.0136	0.0158	0.0221
12	0.0180	-0.0060	-0.0119
13	-0.0126	0.0093	0.0123
χ^2	1.19	0.42	0.50
σ_{red}	0.12	0.08	0.08

11.3.2 Resorcin B

Für die Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Resorcin B werden alle drei in dieser Arbeit vorgestellten DF-Spektren verwendet. Das entspricht 80 Datenpunkten für den Fit. Wie schon im Rotamer A liegen die größten Diskrepanzen zwischen ungefitteten simulierten DF-Spektren und dem Experiment in den Banden der Mode 6a, vgl. Abbildung 11.11. Ebenso ist für beide Rotamere Mode 6a der größte finale Fitparameter. Vergleicht man die finalen Fitparameter von Resorcin A und B in Tabelle 11.4, zeigt sich, daß die Unterschiede der beiden Rotamere auch hier nur gering sind. Sowohl die geringen Unterschiede in den DF-Spektren der beiden Rotamere als auch die nahezu gleichen CASSCF-berechneten Änderungen der Geometrie (und der Rotationskonstanten) nach elektronischer Anregung zeigen, daß die Orientierung der (zweiten) Hydroxylgruppe ohne Auswirkung auf die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung ist. Es läßt sich kein Unterschied in der sterischen Beeinflussung der vibronischen Aktivität durch die unterschiedliche Orientierung der Hydroxylgruppen in Resorcin A und B erkennen.

Die rechte Spalte in den Tabellen 11.4 und 11.5 gibt das Ergebnis des Fits von Resorcin B wieder, für den die aus der Anpassung von Rotamer A erhaltenen Änderungen der Rotationskonstanten berücksichtigt werden. Die finalen Auslenkungen dieses Fits sind sowohl mit denen des reinen Intensitätsfits von Rotamer B als auch mit den finalen Fitparametern von Resorcin A vergleichbar. Die Fehlerquadratsumme von $\chi^2=0.50$ macht deutlich, daß auch die Reproduktion der Linienintensitäten ähnlich gut ist wie im Fit ohne Vorgabe von Rotationskonstanten, für den ein Restfehler von $\chi^2=0.42$ resultiert. Für beide Rotamere des Resorcins werden vergleichbare Geometrieänderungen gefunden. Die Vorgabe der für Rotamer A erhaltenen Rotationskonstanten für die Anpassung des Rotamers B führt nur zu geringen

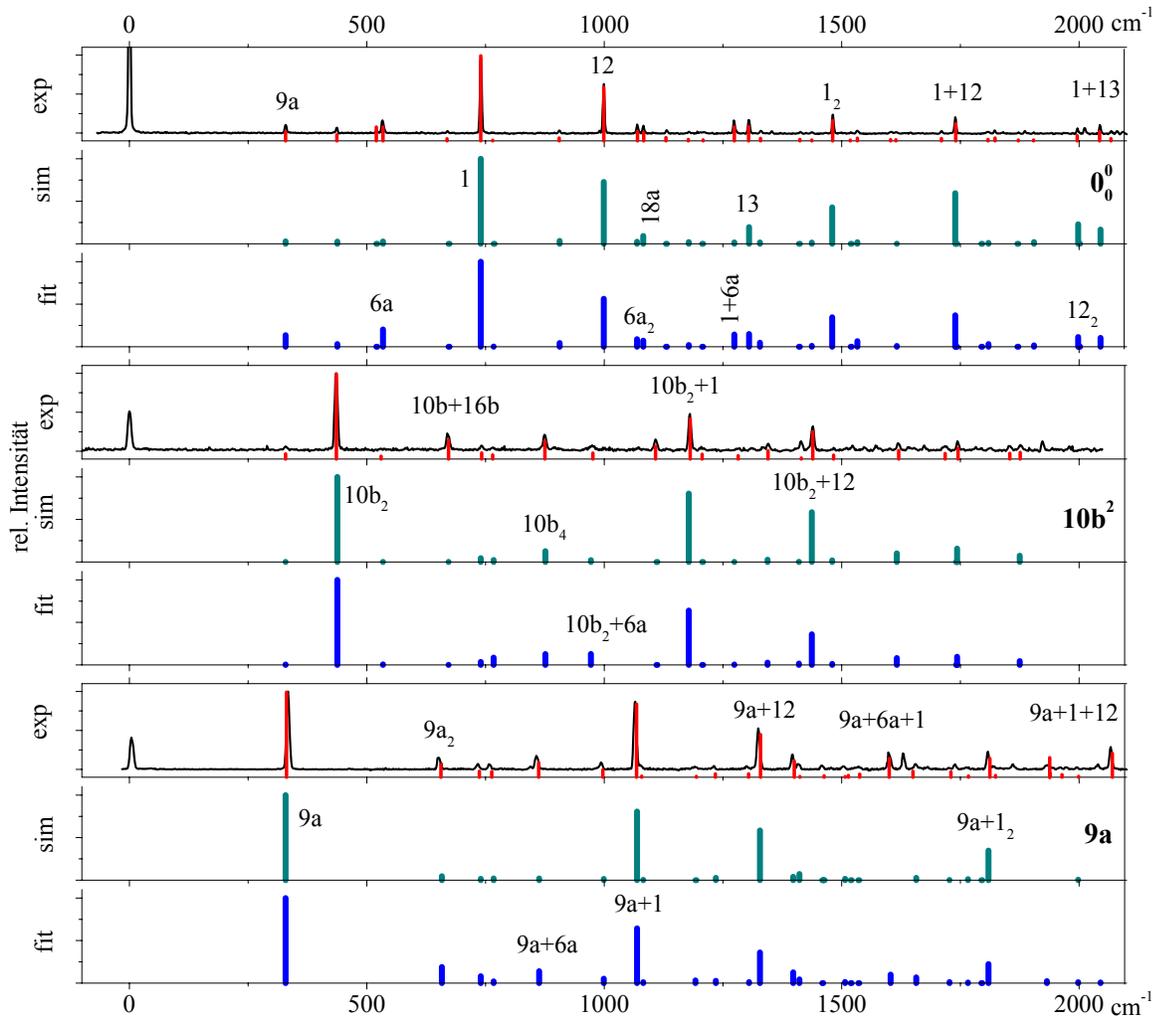


Abbildung 11.11: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Resorcin B

Differenzen in der Geometrieänderung. Lediglich die Aufweitung des aromatischen Rings ist nach dem Fit, der nur Linienintensitäten berücksichtigt, etwas größer und entsprechend kleiner werden die Rotationskonstanten A und B . Da für Resorcin A mehr Datenpunkte zur Verfügung stehen, ist das Fitergebnis dieses Rotamers verlässlicher, und die Vorgabe der erhaltenen Rotationskonstanten für das andere Rotamer sinnvoll. Nach den CASSCF-Rechnungen von Schumm ist die Geometrieänderung für beide Rotamere ähnlich. Dies wird durch die Fitergebnisse bestätigt: Beide Rotamere werden in ähnlicher Weise angepaßt und die erhaltene Geometrieänderung ist nahezu unabhängig von der Orientierung der Hydroxylgruppen.

Tabelle 11.5: Geometrieänderung von Resorcin B. Für die Numerierung der Atome s. Abbildung 11.10. Wegen der C_{2v} -Symmetrie entfällt die Unterscheidung durch a und b . Mit „Arot“ ist der Fit mit zusätzlicher Kontrolle durch die gefitteten Rotationskonstantenänderungen des A-Rotamers gekennzeichnet. Die CASSCF-berechneten Werte sind Ref. [5] entnommen.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$		
	CAS (10,8)	CAS (10,8)	Fit	Fit (Arot)	CAS (10,8)	Fit	Fit (Arot)
C–OH	135.5	135.2	134.9	134.8	-0.3	-0.6	-0.7
C ₁ –C ₂	139.3	142.7	141.7	141.5	3.4	2.5	2.3
C ₂ –C ₃	139.6	143.0	142.4	142.1	3.4	2.8	2.5
C ₃ –C ₄	139.4	143.4	142.3	141.8	4.0	2.9	2.5
C–C _{mittel}	139.4	143.0	142.1	141.8	3.6	2.7	2.4
C ₁ –H ₁	107.3	107.0	107.0	106.9	-0.3	-0.3	-0.4
C ₃ –H ₃	107.7	107.5	107.5	107.5	-0.2	-0.2	-0.2
C ₄ –H ₄	107.5	107.2	107.1	107.1	-0.3	-0.4	-0.5
C–H _{mittel}	107.5	107.3	107.2	107.2	-0.3	-0.3	-0.3
O–H	94.2	94.2	94.3	94.3	0.0	0.0	0.0
Rotationskonstanten/MHz							
<i>A</i>	3 782.5	3 624.9	3 652.6	3 666.4	-157.6	-129.9	-116.1
<i>B</i>	1 843.1	1 800.6	1 831.1	1 836.4	-42.5	-12.0	-6.7
<i>C</i>	1 239.3	1 203.0	1 219.7	1 219.7	-36.3	-19.6	-19.6

Kapitel 12

Anilin

12.1 Einleitung

Für diese Arbeit wurde Anilin als Beispiel für ein nicht-planares Molekül ausgewählt, dessen Geometrieänderung nach elektronischer Anregung sich vermutlich nicht auf die Ebene des aromatischen Rings beschränkt. Wegen der Vielfalt der bereits veröffentlichten Untersuchungen an Anilin sind genug Zusatzinformationen, wie experimentelle Rotationskonstanten, zum Vergleich mit den hier erhaltenen Ergebnissen vorhanden. Zusätzlich läßt sich am Anilin testen, wie weit das verwendete harmonische Modell ein Molekül beschreiben kann, in welchem eine so anharmonische Mode wie die Inversionsschwingung eine wichtige Rolle spielt und wieweit sich diese anharmonische Bewegung von den anderen (harmonischen) Schwingungen separieren läßt.

Spektroskopische Arbeiten, die Anilin zum Thema haben, sind äußerst zahlreich. An dieser Stelle sollen nur einige erwähnt werden, die sich mit Anilin in der Gasphase befassen. So gibt es von Brand *et al.* UV-Absorptionsspektren [138], und eine Zuordnung der meisten Banden unter der Annahme, daß das Anilinmolekül C_{2v} -symmetrisch ist. Fluoreszenzspektren von Anilin, sowohl Fluoreszenzanregungsspektren als auch SVLF (Single Vibronic Level Fluoreszenz)-Spektren in einer Gasszelle sind schon früh von Quack und Stockburger [139] sowie von Chernoff und Rice [140] veröffentlicht worden. Auffällig war bereits dort die hohe Aktivität der Inversionsschwingung der Aminogruppe. Diese Mode ist auch der meist untersuchte Aspekt bei Anilin.

Von Fluoreszenzanregungsspektren von Anilin im Überschalldüsenstrahl ist von Mikami *et al.* berichtet worden. Eine Bande bei 352 cm^{-1} mit einer Dublettstruktur wird dort der Fundamentalen einer nichttotalsymmetrischen Mode — der Inversionsschwingung — zugeordnet.

Aus Mikrowellenmessungen an Anilin und dessen Isotopomeren ist die Struktur bekannt [141]. Demnach bilden die Ebene der Aminogruppe und die Ebene des aromatischen Rings einen Winkel von $\phi=38^\circ$. Anilin läßt sich im elektronischen Grundzustand durch ein Doppelminimumpotential beschreiben, in dessen Minima die Aminogruppe pyramidal angeordnet ist. Die Tunnelaufspaltungen verschiedener Moden des Anilins sind von Fehrensens mit hochauflösender Infrarotspektroskopie bestimmt worden [142].

In einer Arbeit von Hollas *et al.* [143] z. B. wird über die Inversionspotentialfunktion im elektronisch angeregten Zustand berichtet. Sie haben verschiedene Übergänge angeregt, in denen die Inversionsschwingung mit unterschiedlich vielen Quanten im elektronischen Grundzustand oder elektronisch angeregten Zustand angeregt ist, und davon dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen. Hieraus wurden die Frequenzen der Grundtöne und mehrerer Obertöne der Inversionsschwingung in beiden elektronischen Zuständen bestimmt und die Potentialbarriere für die Inversion im elektronisch angeregten Zustand abgeschätzt. Hiernach sollte Anilin im S_1 -Zustand planar sein. Außerdem wird die durch Mikami getroffene Zuordnung der Bande der Inversionsschwingung revidiert und durch spätere dispergierte Fluoreszenzspektren [144] von zwei Übergängen um 352 cm^{-1} eine Zuordnung zu den Übergängen in die Obertöne der *out-of-plane* Schwingungen 10b und 16a getroffen.

Sinclair und Pratt [145] haben rotationsaufgelöste Messungen an Anilin und dem Anilin-Argon-Komplex durchgeführt. Die große Abnahme des Trägheitsdefekt bei Übergang in den ersten elektronisch angeregten Zustand deutet darauf hin, daß die (schwingungsgemittelte) Struktur von Anilin im S_1 -Zustand planar ist.

Theoretisch wurde die Inversionsbarriere im S_1 -Zustand von Jiang und Lin auf CIS-Niveau berechnet [146] und von López-Tócon *et al.* wurden ebenfalls auf CIS-Niveau mit den Basissätzen 6-31G(d), 6-31+G(d) und 6-31G(d,p) anharmonische Potentiale gerechnet und an experimentelle (ro)vibronische Daten angefitet [147]. Danach sei Anilin im elektronisch angeregten Zustand nahezu planar, wenn auf Schwingungsdaten gefittet wird, wohingegen eine deutliche nicht planare Geometrie ($\phi=30^\circ$) in besserer Übereinstimmung mit den Rotationskonstanten sei.

In der Literatur sind zwar dispergierte Fluoreszenzspektren verschiedener vibronischer Übergänge von Anilin zu finden [139, 148, 144], dennoch wurden im Rahmen dieser Arbeit DF-Spektren von Anilin gemessen. Diese Spektren haben eine höhere Auflösung als die in der Literatur dargestellten Spektren und liefern aufgrund der verwendeten Aufnahmetechnik (vgl. Kapitel 4) verlässlichere Intensitätswerte. So wurde eine Vielzahl experimenteller Linienintensitäten erhalten, die für die Analyse der Fluoreszenzspektren verwendet werden kann. Da die Zuordnung der einzelnen Banden bereits in der Literatur zu finden ist, wird hierauf nicht näher eingegangen.

12.2 *Ab initio* Rechnungen an Anilin

Der elektronische Grundzustand wurde mit dem Dichtefunktional B3LYP und auf Møller-Plesset-Niveau, jeweils mit dem Basissatz 6–311G(d,p) berechnet. Für den Vergleich der ersten beiden elektronischen Zustände S_0 und S_1 sind CASSCF-Rechnungen (6–31G(d,p) Basissatz) durchgeführt worden. Der aktive Raum beinhaltet die sechs π -Orbitale des aromatischen Rings und das nichtbindende Orbital am Stickstoffatom. In allen Rechnungen und damit in beiden elektronischen Zuständen wird eine Minimumenergiestruktur mit einer pyramidalen Aminogruppe erhalten. Der Winkel zwischen der Ebene der Aminogruppe und der Ebene des aromatischen Rings ist nach den CASSCF-Rechnungen für den S_0 -Zustand $\phi=45^\circ$ und für den S_1 -Zustand $\phi=42^\circ$.

Die CASSCF-berechnete elektronische Anregungsenergie liegt bei $36\,939\text{ cm}^{-1}$, inkl. Korrektur der (harmonischen) Nullpunktsschwingung. CASPT2-Einzelpunktrechnungen in den CASSCF-optimierten Strukturen liefern eine Anregungsenergie von $34\,511\text{ cm}^{-1}$. Mit der CASOVB-MP2-Methode liegt dieser Wert bei $33\,732\text{ cm}^{-1}$. Der experimentell gefundene elektronische Ursprung liegt bei $34\,029\text{ cm}^{-1}$.

In Tabelle 12.1 sind die experimentellen Frequenzen einiger Schwingungszustände der Inversionsschwingung aus der Literatur aufgeführt. Die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 12.2 aufgelistet. Die Inversionsschwingung läßt sich nicht harmonisch berechnen, der Wert ist daher eingeklammert. Abbildung 12.1 gibt schematisch die Auslenkungsvektoren einiger Normalschwingungen von Anilin an.

Tabelle 12.1: Frequenzen (in cm^{-1}) der Schwingungszustände der Inversionsschwingung aus Ref. [143] und [142].

Schwingungs- zustand	Frequenz	
	S_0	S_1
1	40.9	333.4
2	423.1	760.2
3	699.2	1 224.6
4	1 085.4	1 546.9

Tabelle 12.2: Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für Anilin.

Mode	S_0				S_1	
	exp. [144]	B3LYP 6-311G(d,p)	MP2 6-311G(d,p)	CASSCF(8,7) 6-31G(d,p)	CASSCF(8,7) 6-31G(d,p)	exp. [148]
τNH_2		283	259	217	253	
10b		221	212	237	174	
15		383	377	405	396	
16a		417	392	432	267	
16b		506	510	520	389	
6a	526	538	531	566	503	492
6b	619	636	626	670	584	
4		703	415	711	492	
I ^{a)}	41	(593)	(702)	(734)	(691)	333
11		761	745	787	531	
10a		821	805	848	488	
1	823	832	836	871	825	798
17b		878	827	905	613	
17a		957	885	980	594	
5		978	886	1010	725	
12	1002	1010	1008	1073	1038	955
18a	1029	1049	1049	1103	981	
$\delta\text{C-NH}_2$		1137	1154	1130	1202	
18b		1067	1079	1174	1001	
9b		1179	1177	1239	1261	
9a		1200	1199	1276	1239	
14		1347	1457	1345	1854	
13 ($\nu\text{C-N}$)	1282	1305	1311	1376	1368	1311
3		1368	1358	1481	1453	
19b		1502	1499	1609	1526	
19a		1533	1534	1648	1563	
8b		1628	1641	1736	1674	
8a		1648	1673	1759	1705	
δNH_2		1666	1650	1812	1806	
7b		3151	3195	3326	3356	
20a		3150	3193	3327	3353	
7a		3167	3210	3342	3362	
20b		3173	3216	3351	3375	
2		3191	3233	3366	3387	
$\nu\text{NH}_2\text{s}$		3561	3581	3794	3793	
$\nu\text{NH}_2\text{a}$	3583	3658	3686	3896	3902	

^{a)}Die Frequenz der Inversionsschwingung I der Aminogruppe läßt sich nicht harmonisch berechnen.

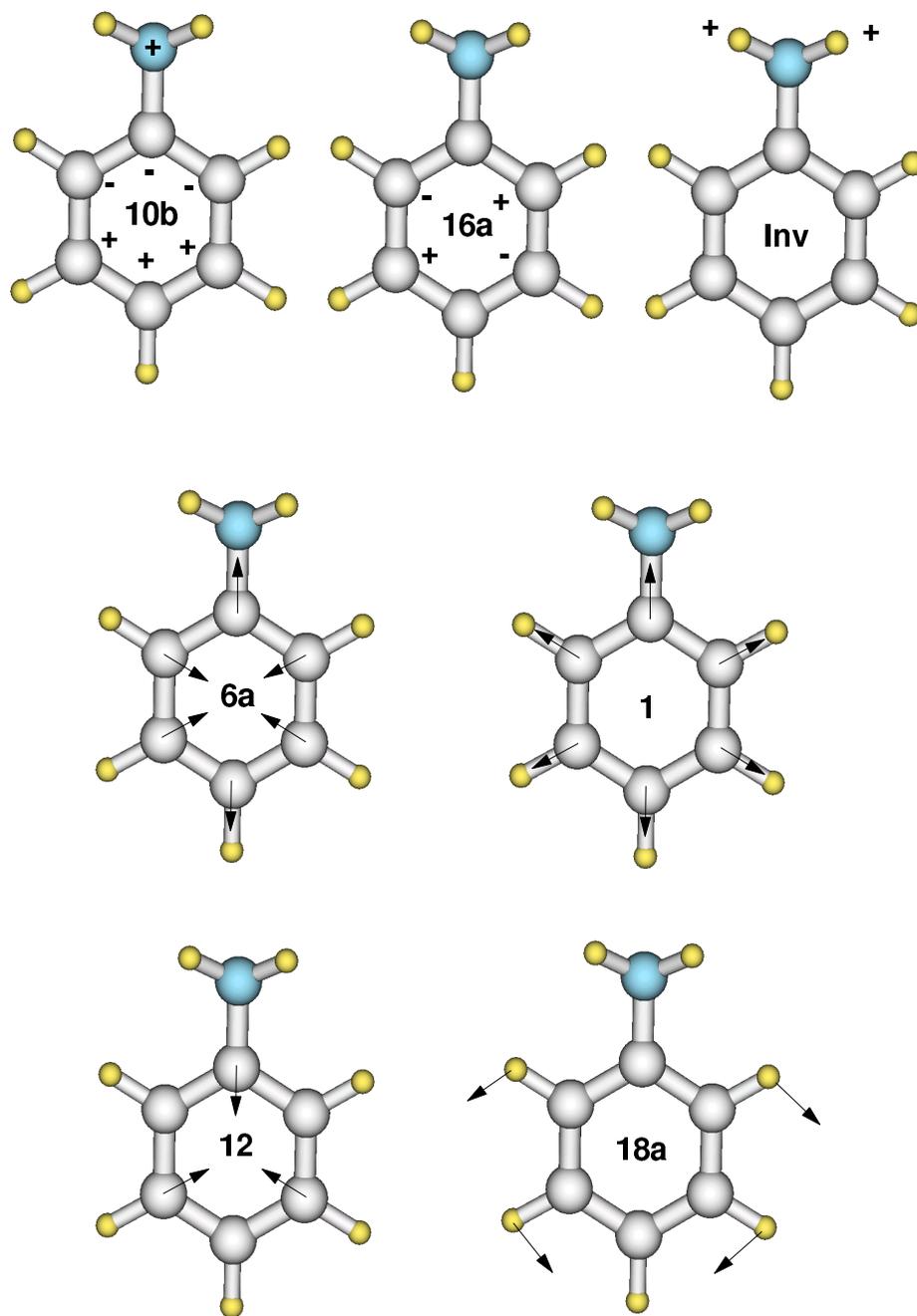


Abbildung 12.1: Schematische Darstellung einiger Normalschwingungen von Anilin.

12.3 Fluoreszenzspektren von Anilin

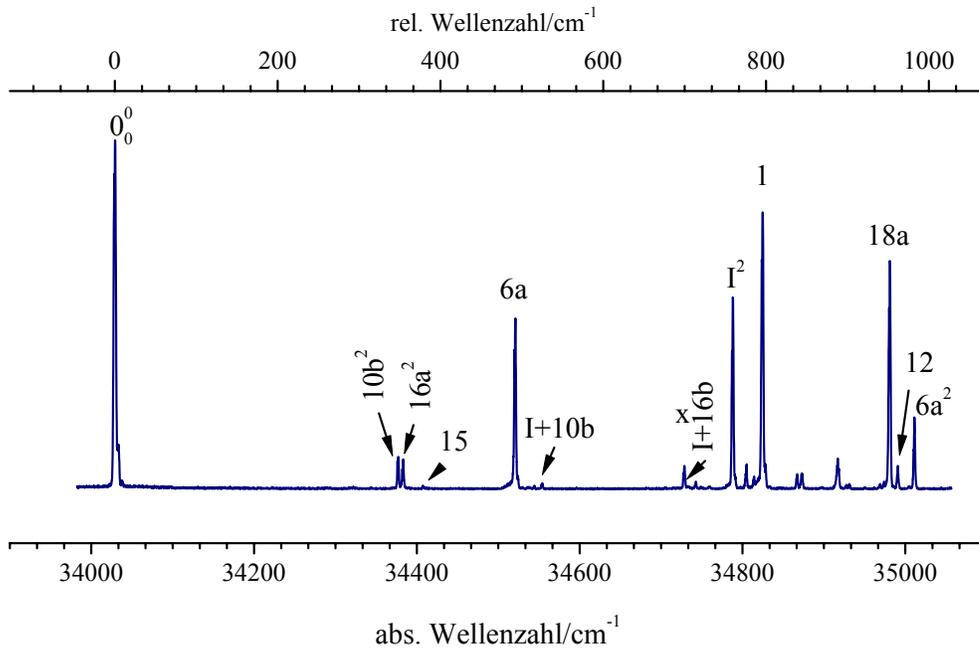


Abbildung 12.2: LIF-Spektrum von Anilin. Die Übergänge, von denen DF-Spektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung markiert.

Abbildung 12.2 zeigt das Fluoreszenzanregungsspektrum von Anilin. Die Übergänge, von denen DF-Spektren aufgenommen wurden, sind durch ihre Zuordnung gekennzeichnet.

12.3.1 Dispergiertes Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs

Im dispergierten Fluoreszenzspektrum des elektronischen Ursprungs von Anilin ist als intensivste Bande der Oberton der Inversionsschwingung zu erkennen. Andere intensive Banden sind den totalsymmetrischen Moden 6a, 1, 12 zugeordnet. Das von diesen Moden gebildete Spektrum ist als Kombinationsbanden mit dem Oberton der Inversionsschwingung noch einmal zu finden.

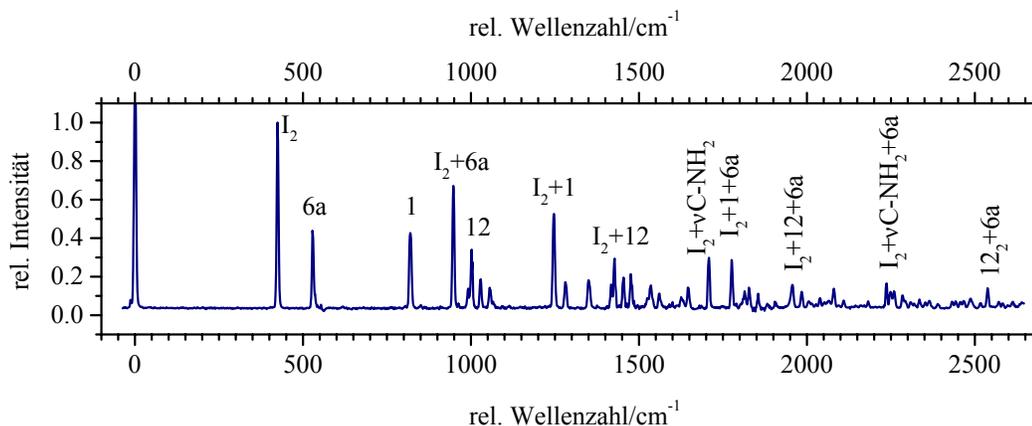


Abbildung 12.3: DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs von Anilin

12.3.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +349, +355 und +380 cm^{-1}

Die Banden bei 349 und 355 cm^{-1} sind die beiden Banden, welche von Mikami *et al.* als Du-blettstruktur einer *out-of-plane* Fundamentalschwingung interpretiert wurden [148]. Durch die DF-Spektren von Bacon und Hollas [144] wurde gezeigt, daß es sich um zwei verschiedene Übergänge handelt. Aus den Spektren dort und auch hier läßt sich klar erkennen, daß die angeregten Übergänge zu den Obertönen von zwei verschiedenen nicht-ebenen Schwin- gungen gehören: $10b_0^2$ und $16a_0^2$. Außerdem ist im Spektrum des $10b_0^2$ -Übergangs die Bande des Obertons der Mode 16a zu erkennen und umgekehrt.

Die Bande bei 380 cm^{-1} im LIF-Spektrum ist dem 15_0^1 -Übergang zugeordnet. Ihre gerin- ge Intensität läßt sich erklären, wenn man das Anilinmolekül als C_{2v} -symmetrisch annimmt (also mit planarer Aminogruppe). Dann wäre der Übergang in diesen Zustand mit angeregter Biegeschwingung symmetrieverboten.

Allen drei DF-Spektren ist gemeinsam, daß sich das DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs auf den zum angeregten Übergang korrespondierenden Schwingungsbanden des elektronischen Grundzustands aufgebaut erkennen läßt.

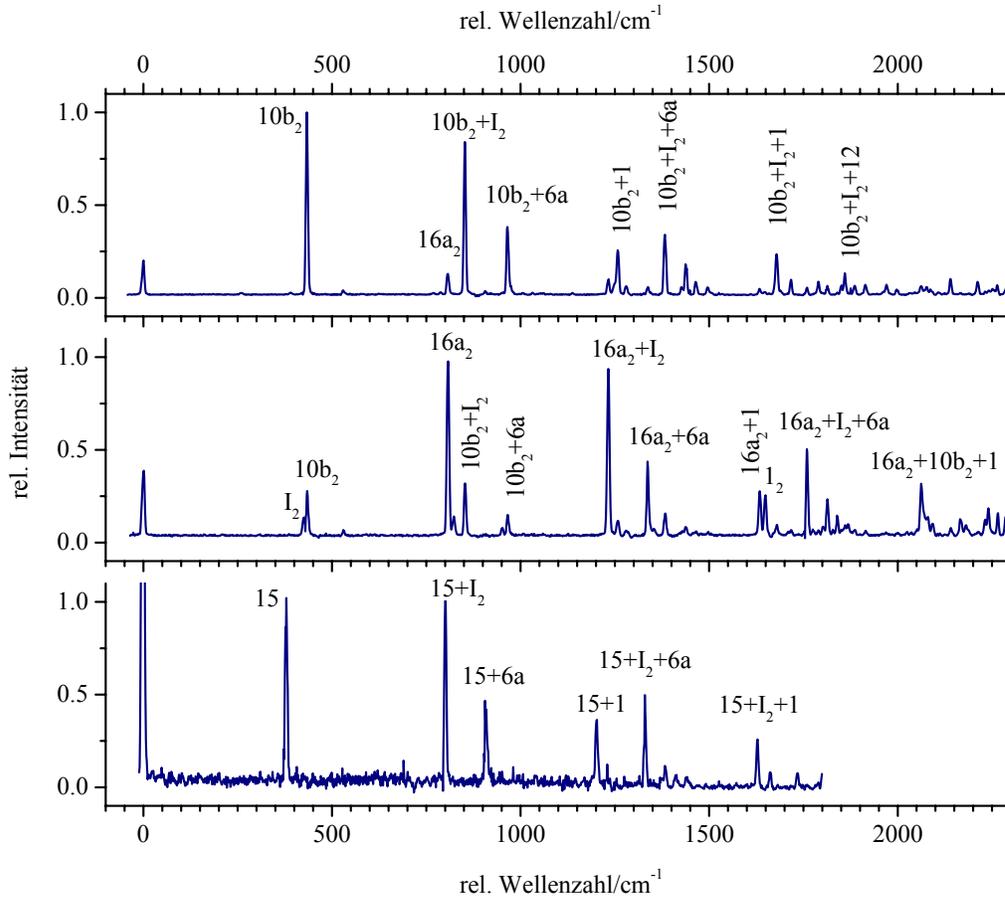


Abbildung 12.4: DF-Spektren der Banden bei +349 (oben), +355 (Mitte) und +380 cm⁻¹ (unten) von Anilin

12.3.3 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +492, +763 und +800 cm⁻¹

Die Banden bei 492, 763 und 800 cm⁻¹ im LIF-Spektrum von Anilin sind den Übergängen 6a₀¹, I₀² und I₀¹ zugeordnet. Die nach Anregung dieser Übergänge erhaltenen DF-Spektren sind in Abbildung 12.5 zu finden. Wiederum lassen sich die Banden des DF-Spektrums des elektronischen Ursprungs erkennen und zusätzlich dazu deren Kombinationsbanden mit den Schwingungen, die im S₁-Zustand angeregt wurden. In diesem „Kombinationsspektrum“ ist allerdings die Intensitätsverteilung gegenüber dem vom elektronischen Ursprung her bekannten DF-Spektrum anders. Besonders intensiv sind hier Banden in Schwingungszustände, in denen die Mode 6a angeregt ist. Für das DF-Spektrum des 6a₀¹-Übergangs ist das nicht weiter erstaunlich, aber nach Anregung des I₂²-Zustands ist der Übergang in den Zustand I₂+6a intensiver als der Übergang in den I₄-Zustand.

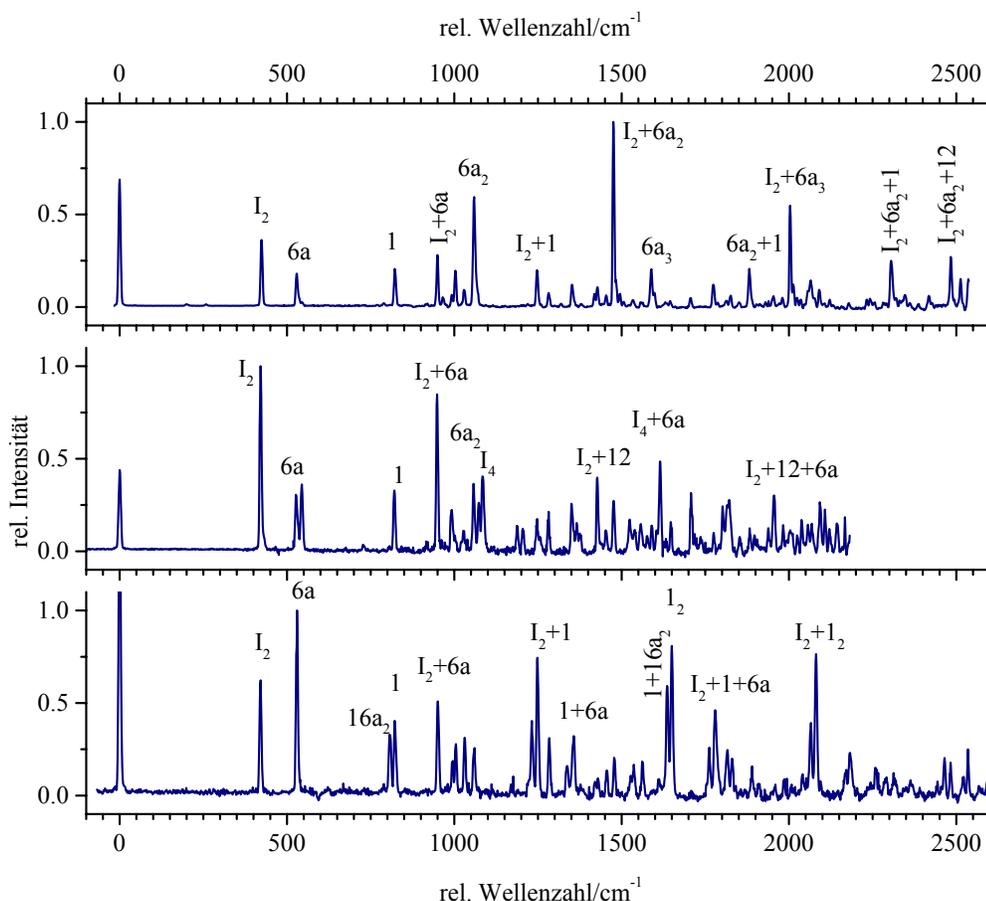


Abbildung 12.5: DF-Spektren der Banden bei 492 (oben), 763 (Mitte) und 800 cm⁻¹ (unten) von Anilin.

In dem nach Anregung der Ringatmungsschwingung 1 im S_1 -Zustand erhaltenen DF-Spektrum ist die Fundamentalbande der 6a-Schwingung die intensivste Bande. Die zweitstärkste Bande ist dem Oberton der Mode 1 zugeordnet, welcher etwa doppelt so intensiv ist wie der Grundton. Auch bei Anilin ist die Frequenz des Obertons der Mode 16a ähnlich der Frequenz der Mode 1 und es ist im DF-Spektrum des 1_0^1 -Übergangs neben jeder Bande, die einer Kombinationsbande der Mode 1 zugeordnet ist (oder deren Grundton) eine nur wenig schwächere Bande zu erkennen, die einer Kombinationsbande mit dem Oberton der Mode 16a zugeordnet ist. Ähnlich wie für Phenol oder *p*-Chlorphenol gefunden, scheinen diese Banden zusätzliche Intensität aus einer Kopplung wie z. B. Fermiresonanz des Obertons der Mode 16a mit der Mode 1 zu gewinnen. Der Effekt ist für Anilin aber deutlich schwächer als für die beiden Phenole, erkennbar daran, daß die Banden der Mode 1 immer noch die größere Intensität haben, was für die Phenole nicht immer der Fall ist.

12.3.4 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +957, +967 und +987 cm^{-1}

Das in Abbildung 12.6 oben dargestellte DF-Spektrum der Bande bei 957 cm^{-1} kann man auch als aus zwei Spektren zusammengesetzt interpretieren: Das DF-Spektrum des elektronischen Ursprungs und das gleiche Spektrum noch einmal aufgebaut auf der Mode 18a, welche im S_1 -Zustand angeregt wurde.

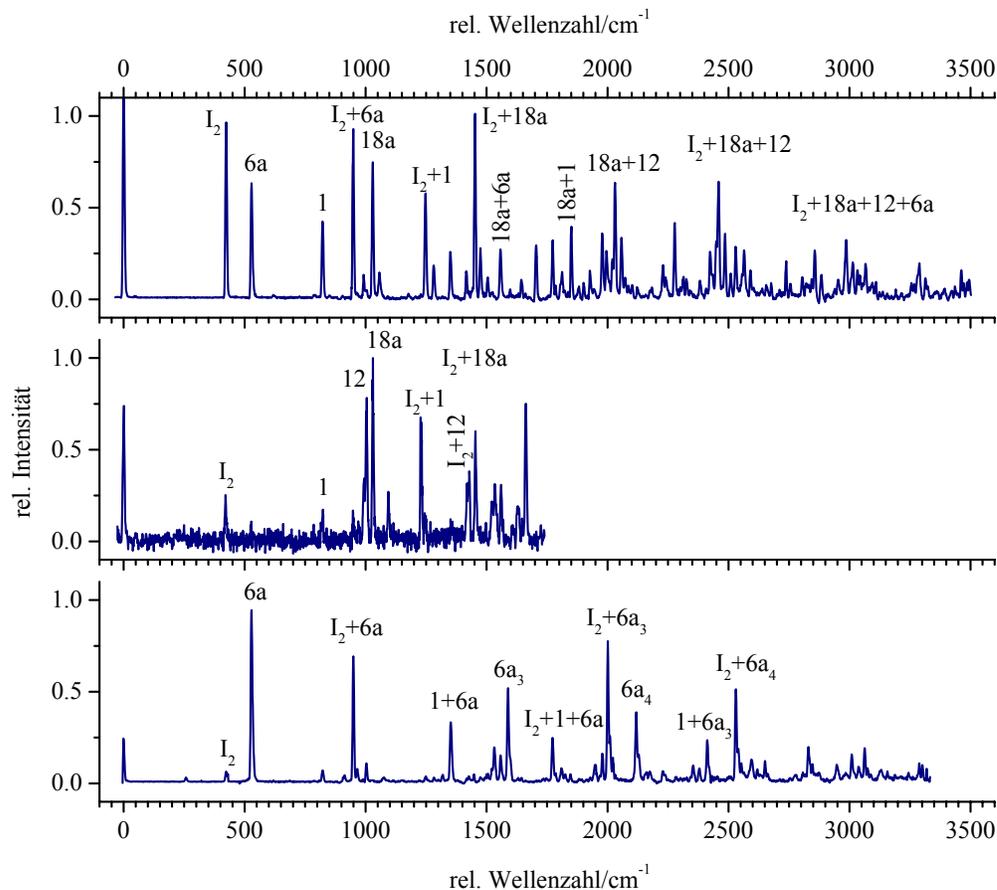


Abbildung 12.6: DF-Spektren der Banden bei 957 (oben), 967 (Mitte) und 987 cm^{-1} (unten) von Anilin.

Das DF-Spektrum der Bande bei 967 cm^{-1} im LIF-Spektrum von Anilin (Abbildung 12.6 Mitte) zeigt neben intensiven Übergängen in Schwingungszustände mit angeregter Mode 18a auch solche in Schwingungszustände, in denen die Mode 12 angeregt ist, aber mit etwas geringerer Intensität. Der angeregte Übergang ist 12_0^1 und anscheinend sind die Moden 12 und 18a auch im S_1 -Zustand von Anilin Linearkombinationen der Schwingungen 12 und 18a des S_0 -Zustands.

Das nach Anregung des $6a_0^2$ -Übergangs erhaltene DF-Spektrum von Anilin ist in Abbildung 12.6 unten dargestellt. Es wird bestimmt von Mode 6a, deren dritter Oberton auch noch deutliche Intensität hat, und Kombinationsbanden der Mode 6a mit dem Oberton der Inversionsschwingung, wieder bis hin zur Kombination mit dem dritten Oberton von Mode 6a (I_2+6a_4) mit deutlicher Intensität.

12.3.5 Dispergierte Fluoreszenzspektren der Banden bei +509, +703 und +709 cm^{-1}

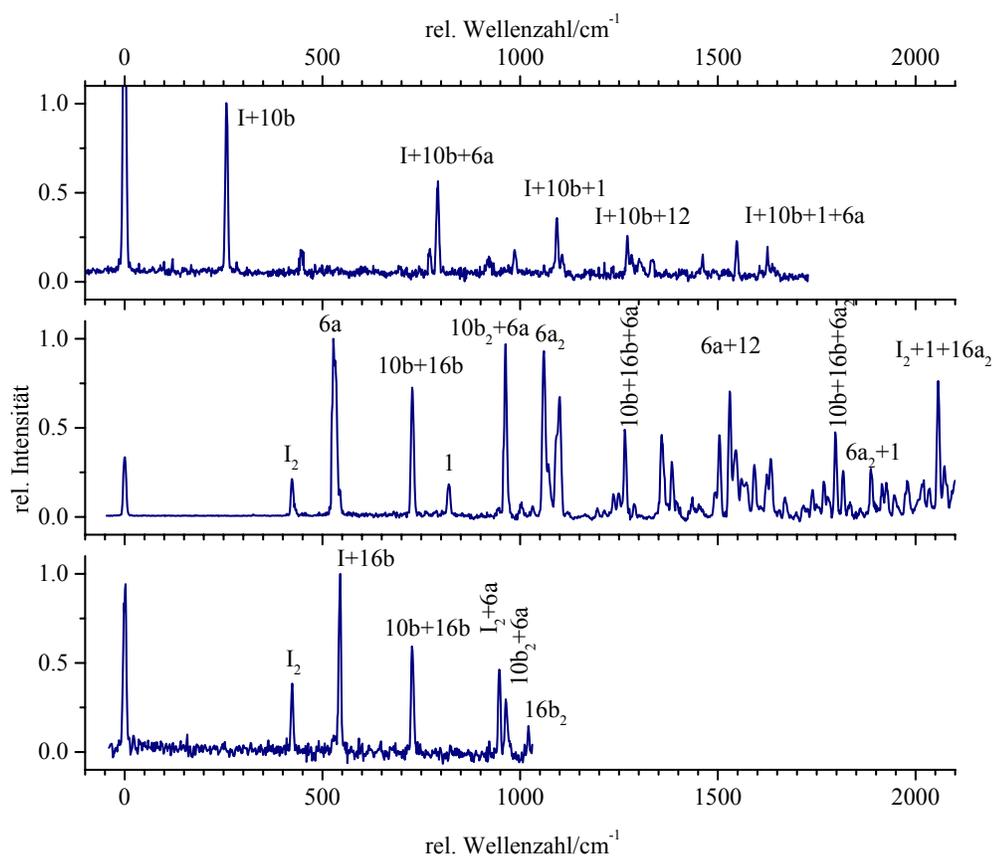


Abbildung 12.7: DF-Spektren der Banden bei +509, +703 und +709 cm^{-1} von Anilin

Die intensivste Bande des DF-Spektrums der Bande bei +509 cm^{-1} im LIF-Spektrum von Anilin (Abbildung 12.7 oben) liegt bei 260 cm^{-1} . Sie lässt sich weder der Fundamentalen einer ebenen Schwingung noch dem Oberton einer nichttotalsymmetrischen Schwingung zuordnen. Die einzige in Frage kommende Erklärung für eine Bande bei einer solchen Frequenz ist die Kombination der nicht ebenen Schwingung 10b (217 cm^{-1}) mit dem Grundton der Inversionsschwingung (41 cm^{-1} [142]). Die Bande bei 260 cm^{-1} erscheint auch

schwach in den DF-Spektren der $6a_0^1$ und $6a_0^2$ -Übergänge. Aufgebaut auf dieser Bande lassen sich im DF-Spektrum der Bande bei $+509\text{ cm}^{-1}$ Kombinationsbanden mit den totalsymmetrischen Schwingungen $6a$, 1 und 12 erkennen. Der angeregte Übergang ist $10b_0^1I_0^1$ zugeordnet. Nach Hollas *et al.* [143] hat die mit einem Quant angeregte Inversionsschwingung im S_1 -Zustand die Frequenz 333 cm^{-1} . Mit der halben relativen Frequenz des $10b_0^2$ -Übergangs von 175 cm^{-1} ergibt sich rechnerisch eine Frequenz von 508 cm^{-1} für die Kombination $10b^1+I^1$ in Übereinstimmung mit der beobachteten Frequenz von 509 cm^{-1} .

Das aus der Dispersion der Fluoreszenz nach Anregung der Bande bei 703 cm^{-1} erhaltene Spektrum ist in Abbildung 12.7 Mitte dargestellt. Hierin sind vornehmlich Banden totalsymmetrischer Schwingungen und deren Kombinationsbanden sowie Kombinationsbanden mit der Mode $10b$ zu finden. Die intensive Bande bei 963 cm^{-1} ist der Kombination $6a+10b_2$ zugeordnet. Die intensive Bande bei 728 cm^{-1} kann nicht als Kombination von bisher zugeordneten Schwingungen erklärt werden. Nach Vergleich mit den Rechnungen ist die Zuordnung dieser Bande zu der Kombination $10b+16b$ wahrscheinlich ($f(10b)_{exp.}+f(16b)_{MP2}=217\text{ cm}^{-1}+510\text{ cm}^{-1}=727\text{ cm}^{-1}$). Bei 1266 und 1798 cm^{-1} wird die Kombination hiervon mit der Mode $6a$ bzw. deren erstem Oberton beobachtet.

Die Bande bei 728 cm^{-1} wird auch im DF-Spektrum der Bande bei 709 cm^{-1} beobachtet, vgl. Abbildung 12.7 unten. Die intensivste Bande in diesem DF-Spektrum liegt bei 544 cm^{-1} und kann nur durch die Kombination $16b_1+I_1$ erklärt werden. Der Oberton der Mode $16b$ wird der Bande bei 1021 cm^{-1} zugeordnet.

Ordnet man den für dieses DF-Spektrum angeregten Übergang als $16b_0^1I_0^1$ zu, ergäbe sich für die Mode $16b$ im ersten elektronisch angeregten Zustand eine Frequenz von $709\text{ cm}^{-1}-333\text{ cm}^{-1}=376\text{ cm}^{-1}$. Das stimmt gut mit dem CASSCF-berechneten Wert von 389 cm^{-1} überein.

Eine Zuordnung der Bande bei 703 cm^{-1} im LIF-Spektrum von Anilin kann hier nicht getroffen werden.

12.4 Franck-Condon-Analyse der Fluoreszenzspektren von Anilin

Die Analyse der Fluoreszenzspektren von Anilin erfolgte in zwei Schritten. In beiden Fällen wurden die Spektren der Übergänge I_0^2 , $I_0^1 10b_0^1$ und $I_0^1 16b_0^1$ nicht verwendet. Im ersten wurden aus den verbleibenden Spektren nur solche Übergänge berücksichtigt, an denen die Inversionsschwingung nicht beteiligt ist. Die Inversionsschwingung wurde in diesem Schritt auch nicht als Fitparameter verwendet. Die Analyse erstreckt sich also über die DF-Spektren des elektronischen Ursprungs und der Übergänge $10b_0^2$, $16a_0^2$, 15_0^1 , $6a_0^1$, 1_0^1 , $18a_0^1$, 12_0^1 und $6a_0^2$. Nach Ausschluß der Übergänge in Zustände mit angeregter Inversionsschwingung blieben hiervon 218 experimentelle Intensitäten, die im Fit verwendet wurden.

Im zweiten Schritt wurden auch noch die Intensitäten der Banden mit angeregter Inversionsschwingung aus diesen Spektren hinzugenommen, so daß ein Fit auf 360 Linienintensitäten erfolgte. Hierbei wurde auch entlang der Inversionsschwingung ausgelenkt.

12.4.1 Fitergebnisse ohne Berücksichtigung der Inversionsschwingung

Der Vergleich der erhaltenen simulierten DF-Spektren mit den experimentellen Spektren ist in Abbildung 12.8 dargestellt. Wird die Inversion der Aminogruppe ausgenommen, so sind die Spektren von Anilin vergleichbar mit denen von planaren aromatischen Molekülen. In erster Linie werden Banden von totalsymmetrischen Schwingungen und deren Kombinationsbanden und Obertöne beobachtet. Wie schon mehrfach zuvor gefunden, überwiegen in den simulierten Spektren Banden von Schwingungen, die direkt mit der Aufweitung des aromatischen Rings verknüpft sind wie Mode 1 und Mode 12. Die hauptsächlich durch die CASSCF-Rechnungen gefundene Geometrieänderung nach elektronischer Anregung ist auch für Anilin eine Aufweitung des Benzolrings. Zusätzlich wird in den *ab initio*-Rechnungen eine Verkürzung der C–N-Bindung um etwa einen Picometer gefunden. Die Übereinstimmung der Intensität der C–N-Streckschwingungsbanden in den simulierten ungefiteten Spektren mit der gemessenen Intensität kann als Hinweis hierfür gewertet werden. Die zur angeregten Schwingung korrespondierende Schwingung des elektronischen Grundzustands wird erwartungsgemäß in den ungefiteten Spektren mit großer Intensität gefunden. Ebenso wie bei den in den vorherigen Kapiteln diskutierten planaren aromatischen Molekülen fehlen in der reinen Simulation Banden, die der Mode 6a oder deren Kombinationsbanden zugeordnet sind.

Nach erfolgtem Fit lassen sich die (berücksichtigten Anteile der) DF-Spektren mit einem Restfehler von $\chi^2=4.76$ wiedergeben. Die verbleibenden Abweichungen lassen sich zum einen in der nicht richtig wiedergegebenen Intensität der Banden finden, in denen der

Oberton der Mode 16a angeregt ist und die vermutlich einen Teil ihrer Intensität aus der Wechselwirkung mit der Mode 1 erhalten. Zum anderen sind die Schwingungen 6a und 12 nach erfolgtem Fit etwas zu intensiv. Tabelle 12.3 läßt sich entnehmen, daß die größten Auslenkungen entlang der Mode 6a gemacht wurden.

Der Vergleich der nach diesem Fit erhaltenen $S_1 \leftarrow S_0$ -Geometrieänderung mit der *ab initio* berechneten Geometrieänderung zeigt auch für Anilin, daß der Fit die Ringaufweitung gegenüber der *ab initio* Rechnung etwas abschwächt, dafür aber die Verkürzung der Bindung zum Substituenten deutlich verstärkt, hier auf mehr als das Doppelte. Ein Vergleich der erhaltenen Änderungen der Rotationskonstanten mit den experimentellen Daten ist nicht direkt möglich, da die Änderung des Winkels ϕ zwischen der Ebene der Aminogruppe und dem aromatischen Ring, welche einen entscheidenden Einfluß haben, in diesem ersten Fit nicht berücksichtigt wurde. Der Winkel ϕ behält den für den S_1 -Zustand CASSCF-berechneten Wert von 42° . Man erkennt aber, daß schon ein Fit ohne Inversionsschwingung die Änderungen der Rotationskonstanten gegenüber der CASSCF-Rechnung näher an die experimentellen Werte heranbringt.

Tabelle 12.3: Finale Fitparameter für Anilin.

Mode	Fit(o.Inv.)	Fit	Fit(Rot)
I	-	0.3967	0.4135
6a	-0.0883	-0.1154	-0.0943
1	0.0106	0.0189	-0.0204
18a	0.0145	0.0217	0.0113
12	0.0192	0.0171	0.0064
13 ($\nu\text{C-NH}_2$)	-0.0074	-0.0059	-0.0075
χ^2	4.67	12.6	289.4
σ_{red}	0.14	0.19	0.91

12.4.2 Fitergebnisse unter Berücksichtigung der Inversionsschwingung.

Der Fit mit Berücksichtigung der Inversionsschwingung läßt sich ohne und mit zusätzlicher Kontrolle durch die experimentellen Änderungen der Rotationskonstanten durchführen. Ein zusätzliches Anfitten der Rotationskonstanten bei Anilin führte aber zu keinem guten Ergebnis. Der Restfehler ist mit $\chi^2=289$ sehr hoch. Davon entfällt der größte Teil auf den Fehler in den Änderungen der Rotationskonstanten $\chi_{rot}^2=262$. Die finalen Fitparameter und die so erhaltene Geometrieänderung sind der Vollständigkeit halber in den Tabellen 12.3 und 12.5 mit angegeben, werden aber nicht im einzelnen diskutiert.

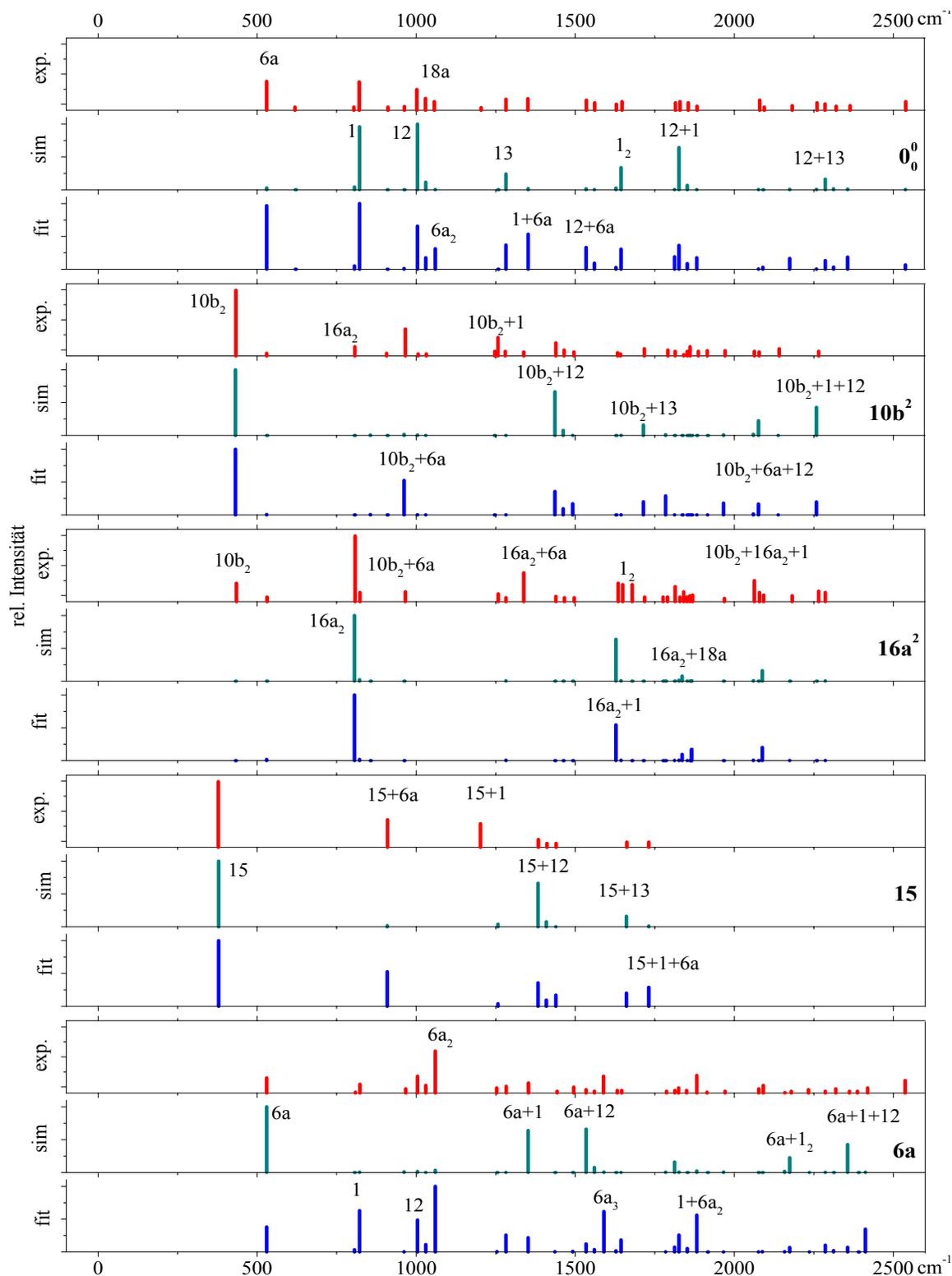


Abbildung 12.8: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Anilin ohne Berücksichtigung der Inversion. Die für den Fit verwendeten Anteile der experimentellen Spektren sind als Strichspektren dargestellt.

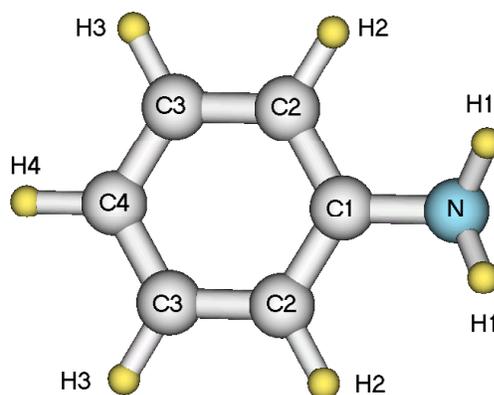


Abbildung 12.9: Numerierung der Atome im Anililmolekül

In Abbildung 12.10 ist der Vergleich der simulierten Spektren unter Berücksichtigung der Inversionsschwingung mit den experimentellen DF-Spektren dargestellt. Die mit „Fit“ gekennzeichneten Spuren sind die Ergebnisse des Fits ohne Verwendung der experimentellen Rotationskonstanten. Es verbleibt eine Abweichung von $\chi^2=12.6$. Die Hauptauslenkung im Fit ist entlang der Inversionsschwingung und zwar um das etwa 0.4fache der berechneten Normalkoordinate. Der resultierende Winkel ϕ von 12° zeigt, daß die Aminogruppe nahezu planar geworden ist. Die Auslenkungen entlang Mode 6a sind ebenfalls beträchtlich. Aus dem größeren Wert im Vergleich zu dem Fit ohne Berücksichtigung der Inversionsschwingung läßt sich schließen, daß beide Bewegungen nicht völlig unabhängig voneinander sind. So sind in den DF-Spektren viele intensive Kombinationsbanden der Mode 6a mit dem Ober-ton der Inversionsschwingung (und anderen Schwingungen) zu beobachten.

Die Unterschiede in den finalen Auslenkungen der anderen Moden zwischen den Fits mit und ohne Inversionsschwingung sind eher gering. Offensichtlich läßt sich die Inversionsschwingung von den anderen Normalmoden mit Ausnahme der Mode 6a separieren.

Tabelle 12.4: Auszüge aus der Duschinskymatrix von Anilin. Angegeben sind die Betragsquadrate der jeweiligen Matrixelemente.

S_0	S_1	4	6a	11	I	18a	12
6a		0.012	0.971		0.014		
4		0.679			0.101		
I		0.114	0.019	0.399	0.408		
11				0.299	0.408		
12						0.314	0.683
18a						0.660	0.306

Betrachtet man die Duschinskymatrix von Anilin, vgl. Tabelle 12.4, so läßt sich aber erkennen, daß Mode 6a in der harmonischen Beschreibung im elektronisch angeregten Zustand nur wenig mehr mit der Inversionsschwingung mischt als im S_0 -Zustand. Außerdem findet man auch für Anilin eine Duschinskyrotation der Moden 12 und 18a, welche auch die intensiven Banden der Übergänge in Zustände, bei denen Mode 18a mit mindestens einem Quant angeregt ist, im DF-Spektrum des 12_0^1 -Übergangs erklärt (vgl. auch Phenol [5], Benzotrinitril, Kapitel 6 und Chlorbenzol, Kapitel 9).

Bezüglich der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung ergibt sich außer der nahezu planaren Aminogruppe eine starke Verkürzung der Bindung zum Substituenten von 6.7 pm. Dies ist vermutlich ein Fehler, der sich durch die große lineare Auslenkung entlang der Normalkoordinate der Inversionsschwingung ergibt, deren Modenform durch die harmonische Näherung nur unzureichend beschrieben werden kann. Die Aufweitung des aromatischen Rings wird zu etwa einem Picometer geringer gefunden als nach den *ab initio* Rechnungen. Ein Vergleich der erhaltenen Änderungen der Rotationskonstanten mit den experimentellen Daten zeigt, daß dies noch nicht der tatsächlichen Geometrieänderung entsprechen kann. Aus den Ergebnissen des nicht sehr erfolgreichen Fits unter Verwendung der experimentellen Rotationskonstanten erkennt man, daß die Ringaufweitung doch etwas stärker und die Verkürzung der Substituentenbindungen doch geringer sein muß.

Es sollte allerdings noch hinzugefügt werden, daß die nach erfolgtem Fit berechneten vollständigen Spektren (also nicht nur die Linien, welche für den Fit verwendet wurden) auch intensive Banden des Grundtons der Inversionsschwingung und deren Kombinationsbanden enthalten, welche in den experimentellen Spektren nicht zu beobachten sind, was in der harmonischen Näherung nicht anders zu erwarten war.

Die Fitergebnisse zeigen, daß sich sogar Geometrieänderungen entlang Schwingungen, die so anharmonisch sind wie die Inversionsschwingung mit einem Doppelminimumpotential im elektronischen Grundzustand, beschreiben lassen. Die Auslenkungen während des Fits blieben auf einer Größe, die eine Beschränkung auf eine Hälfte des Doppelminimumpotentials zuläßt. Eine Verschiebung des Potentials des S_1 -Zustands entlang dieser Koordinate führt trotz aller Näherungen zu einer gegenüber der CASSCF-Rechnung verbesserten Beschreibung der Geometrieänderung.

Tabelle 12.5: Geometrieänderung von Anilin.

Die Abkürzung „o.Inv“ bezieht sich auf den Fit ohne Berücksichtigung der Inersionsschwingung. Für die Numerierung der Atome, s. Abbildung 12.9.

Bindungs- länge/pm	S_0		S_1		$S_1 - S_0$	
	CAS(8,7)	Fit	CAS(8,7)	Fit	CAS(8,7)	Fit
C_1-N	140.3	133.6	139.1	137.5	-1.2	-6.7
C_1-C_2	140.0	142.1	143.4	142.7	3.4	2.1
C_2-C_3	139.9	142.3	143.3	142.3	3.3	2.3
C_3-C_4	139.5	142.0	143.1	142.7	3.6	2.5
$C-C_{\text{mittel}}$	139.8	142.1	143.2	142.6	3.4	2.3
C_2-H_2	107.7	107.4	107.4	107.4	-0.3	-0.3
C_3-H_3	107.6	107.3	107.3	107.3	-0.3	-0.3
C_4-H_4	107.5	107.4	107.4	107.4	-0.1	-0.1
$C-H_{\text{mittel}}$	107.6	107.3	107.4	107.3	-0.2	-0.2
$N-H$	99.6	104.7	99.6	99.5	0.0	5.0
$\phi/^\circ$	45	12	42	42	-3.0	-33.0
Rotations- konstanten /MHz						
A	5 639.4	5 356.9	5 321.1	5 273.5	-318.3	-282.5
B	2 594.7	2 636.9	2 549.7	2 624.2	-45.0	42.2
C	1 780.3	1 767.4	1 726.4	1 754.7	-53.9	-13.0
Exp. [145]						
A	5 618.1		5 286.9		-331.2	
B	2 594.2		2 633.8		39.6	
C	1 777.2		1 759.4		-17.8	

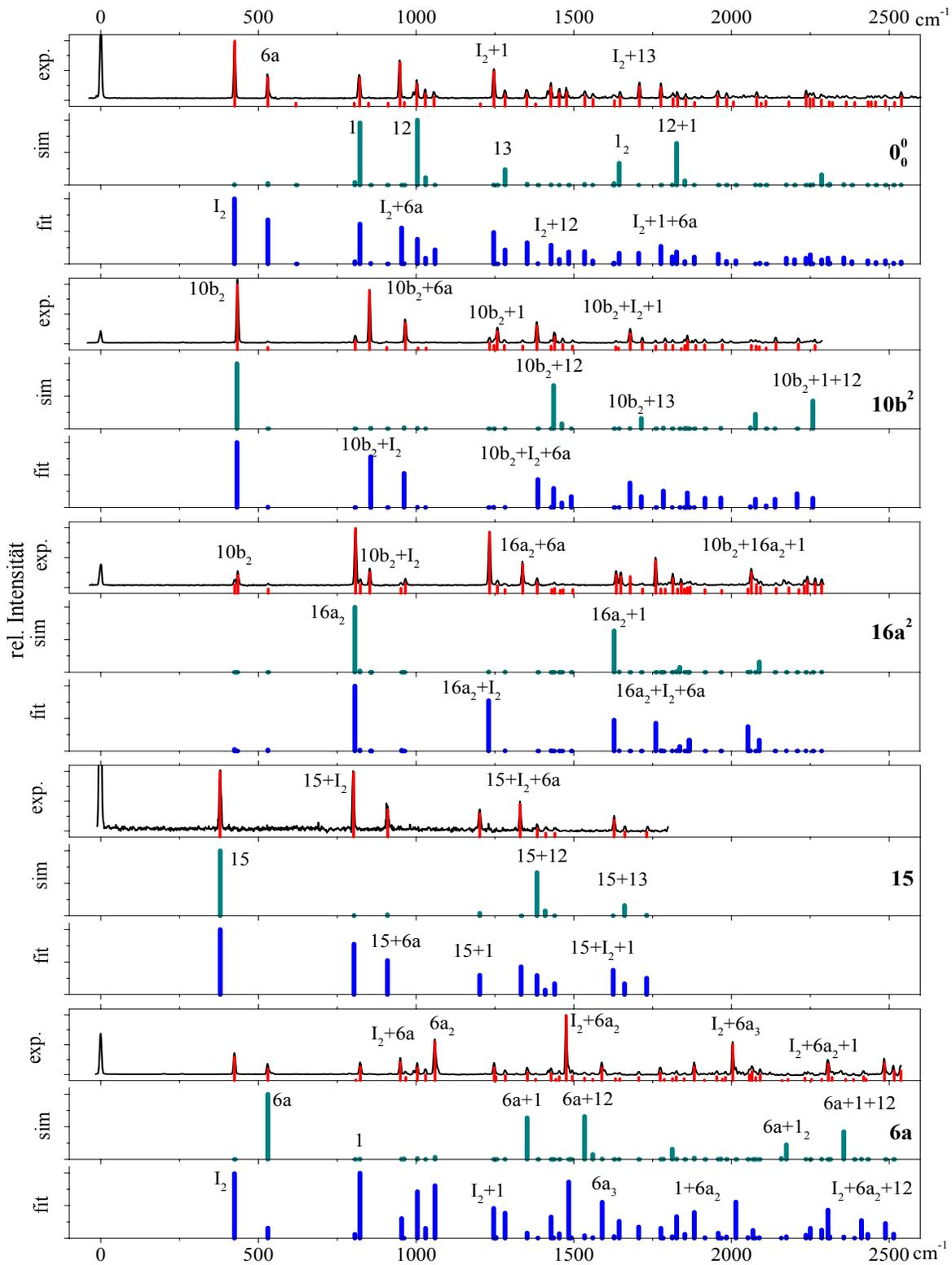


Abbildung 12.10: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Anilin

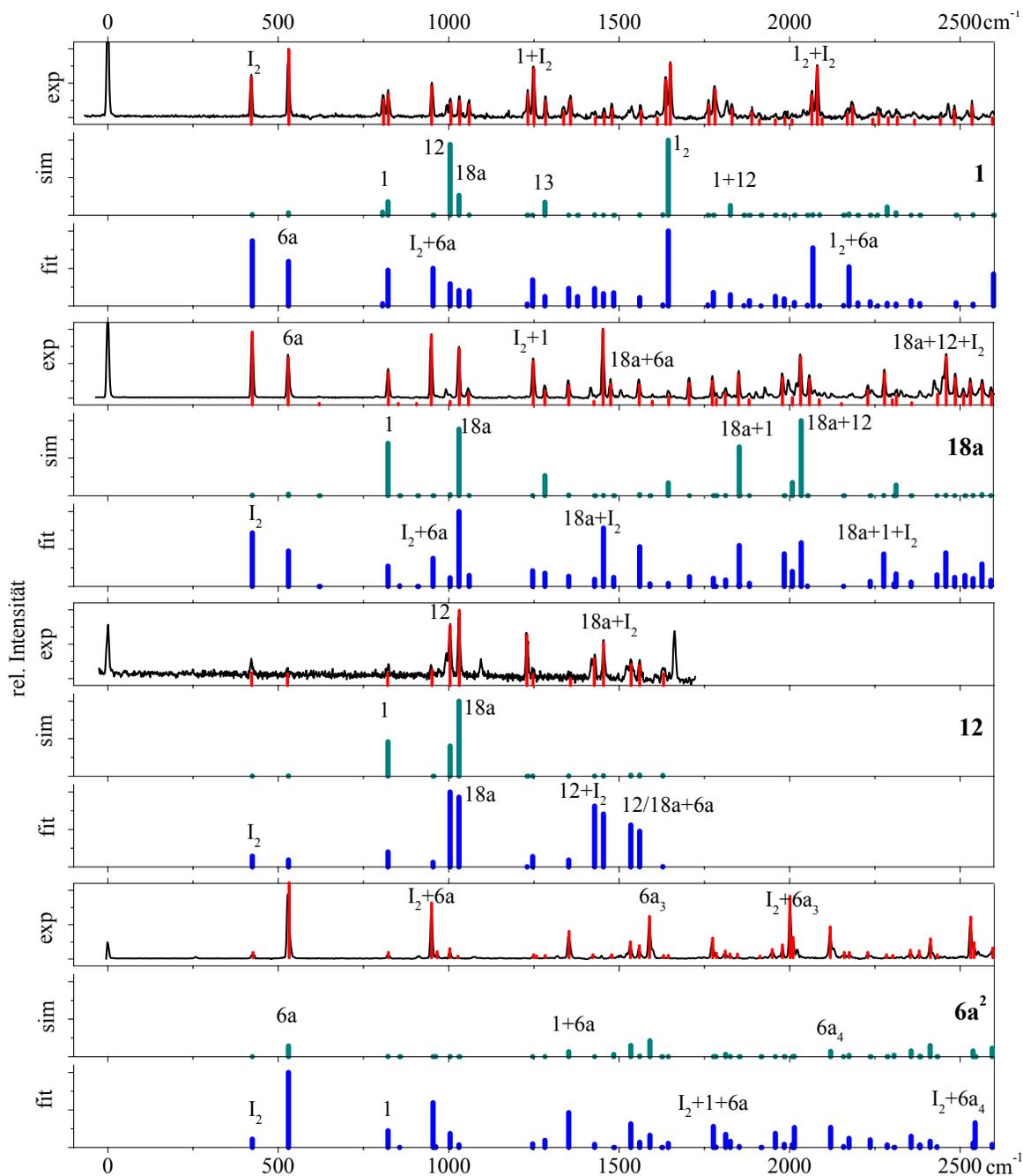


Abbildung 12.10: Vergleich der simulierten mit den experimentellen DF-Spektren von Anilin (Fortsetzung)

Kapitel 13

Vergleich der untersuchten aromatischen Moleküle

Bei den ersten elektronisch angeregten Zuständen (S_1) der hier untersuchten aromatischen Moleküle handelt es sich um den 1^1B_2 -Zustand. Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang ist entlang der kurzen Molekülachse in der Ebene (b -Typ-Übergang) polarisiert. Aufgrund der Bandenkontur läßt sich feststellen, daß es sich bei den C_s -symmetrischen Phenolen um die gleiche Art Übergang handelt wie bei den C_{2v} -symmetrischen Molekülen Benzotrinitril und Chlorbenzol.

In den Fluoreszenzspektren aller hier untersuchten aromatischen Moleküle mit Ausnahme des *o*-Cyanophenols dominieren Banden von totalsymmetrischen Ringschwingungen. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip bedeutet die hohe Aktivität dieser Moden eine Geometrieänderung nach elektronischer Anregung entlang dieser Moden. In den CASSCF-Rechnungen werden Aufweitungen des aromatischen Rings von 3.4 bis 3.9 pm Vergrößerung des mittleren C–C-Abstands gefunden. Durch die Fits werden diese Ringaufweitungen auf ca. 70% verringert, das sind 2.4 bis 2.9 pm Bindungsverlängerung. Die CASSCF-Rechnungen überbewerten also die C–C-Bindungsverlängerungen. Zum Vergleich: Die CASSCF(6,6)-berechnete C–C-Bindungsverlängerung für Benzol beträgt 3.8 pm [5], der experimentelle Wert ist 3.5 pm. Die Ringatmungsschwingung 1 ist eine Koordinate, die diese Geometrieänderung beschreibt. Sie wird in den ungefiteten simulierten Spektren meist mit zuviel Intensität berechnet. Gleiches gilt für Mode 12, die auch eine symmetrische Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts darstellt. Eine Mode, die in den simulierten Spektren unterrepräsentiert ist, ist Mode 6a. Entsprechend ist Mode 6a auch die größte Auslenkungsordinate im Fit. Nach Varsanyi [37] handelt es sich bei dieser Mode um eine Winkeldeformationsschwingung. Aus den CASSCF-Rechnungen hingegen ergibt sich, daß Mode 6a außerdem eine Verzerrung des Moleküls zu einer chinoiden Struktur darstellt. Dadurch wird die Bindung zwischen Ring und Substituent verkürzt. Der Beitrag zur C–X-Bindungsverkürzung durch

die Geometrieänderung entlang der Mode 6a ist ca. ein Drittel der im Fit gefundenen Gesamtverkürzung. Auch Mode 1 bewirkt neben der Aufweitung des aromatischen Rings eine Stauchung der Bindung zum Substituenten in der gleichen Größenordnung wie Mode 6a.

Die *ab initio* berechneten Intensitäten der Ring-Substituenten-Streckschwingungen stimmen bei fast allen Molekülen auch ohne Fit schon gut mit den experimentell gefundenen Intensitäten überein. Die Auslenkungen auf den Substituentenstreckschwingungen im Fit sind in den meisten Fällen eher gering. Die Geometrieverzerrung entlang dieser Normalkoordinaten bewirkt ebenfalls eine Verkürzung der Bindungen zu den Substituenten. Da im Fit vergleichsweise wenig entlang der $\nu\text{C-X}$ -Schwingungen ausgelenkt wird, ist der Gesamteinfluß auf die Verkürzung der C-X-Bindung vergleichbar mit dem der stärker ausgelenkten Moden 1 und 6a.

Nach erfolgtem Fit ergibt sich danach für fast alle Moleküle eine Gesamtverkürzung der C-X-Bindung um 2.1 bis 2.5 pm. *p*-Cyanophenol und die beiden Resorcinrotamere zeigen jedoch nur eine geringe Verkürzung der C-O-Bindungen um ca. 0.7 pm, die aber das drei- bis vierfache der CASSCF-berechneten Verkürzung beträgt.

In den DF-Spektren sind Banden von Übergängen in Zustände mit angeregter Mode 18a weniger intensiv als Banden der Moden 1 oder 6a. Die Verwendung der Auslenkungsordinate 18a im Fit ist aber wichtig, da hierdurch die Geometrieverzerrung in Richtung eines chinoiden Systems durch die 6a-Normalkoordinate kompensiert wird.

Für die monosubstituierten Aromaten Phenol, Benzonitril, Chlorbenzol und Anilin wird eine Duschinskyrotation der Moden 18a und 12 beim Übergang in den S_1 -Zustand gefunden. Aus den Duschinskymatrizen ist ersichtlich, daß diese Moden im angeregten Zustand bis zur Hälfte den Charakter der jeweils anderen Schwingung annehmen. Das läßt sich auch in den Fluoreszenzspektren wiederfinden: So ist in den DF-Spektren der $18a_0^1$ -Übergänge der monosubstituierten Moleküle ein hoher Anteil der Mode 12 zu beobachten, und in den DF-Spektren der 12_0^1 -Übergänge erreicht die Mode 18a vergleichsweise hohe Intensität. Die Frequenzen dieser beiden Schwingungen liegen im elektronisch angeregten Zustand näher beieinander als im elektronischen Grundzustand. Im Fall des Chlorbenzols liegt die C-Cl-Streckschwingung des S_1 -Zustands im gleichen Frequenzbereich wie die Moden 12 und 18a. Hier zeigt die Duschinskymatrix, daß auch noch die C-Cl-Schwingung im S_1 -Zustand einen Anteil von Mode 18a hat.

Für die disubstituierten Moleküle verschiebt sich die Frequenz der Mode 12 zu niedrigeren Wellenzahlen [37]. Außerdem ist die Modenform anders als für monosubstituierte Aromaten, vgl. [37]. In den Duschinskymatrizen sind dann auch keine Anzeichen einer Mischung der Mode 12 mit der Mode 18a mehr zu erkennen. Bei *p*-Chlorphenol wird gefunden, daß die Moden 18a und $\nu\text{C-Cl}$ im S_1 -Zustand miteinander linear kombinieren. Wie

auch bei Chlorbenzol liegen die (berechneten) Frequenzen dieser beiden Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand nahe beieinander.

In Tabelle 13.1 sind die Verhältnisse der CASSCF-berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen von S_1 - zu S_0 -Zustand aufgeführt. Die letzte Spalte enthält die Verhältnisse der experimentell gefundenen zu den berechneten Frequenzänderungen. Man erkennt, daß für die meisten Moden dieses Verhältnis nahe bei eins liegt. Daraus läßt sich schließen, daß die *Änderung* der Kraftfelder nach elektronischer Anregung (also die Form der Potentialkurven) für die meisten Normalkoordinaten durch die CASSCF-Rechnung richtig wiedergegeben wird. Die Verwendung von Geometrien und Kraftfeldern aus CASSCF-Rechnungen für die Franck-Condon-Analyse ist daher vernünftig. Da während des Fits nur die Geometrieänderung, nicht aber die Änderungen der Kraftfelder angepaßt werden, ist es notwendig, die Potentiale mit einer Methode zu berechnen, die diese Änderungen hinreichend gut beschreibt.

Größere Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Frequenzverhältnissen finden sich für die nicht ebenen Schwingungen. Die Moden 16a und 4 fallen hierbei besonders auf. Offensichtlich liegt der Fehler bei der berechneten Frequenz des S_1 -Zustands. Das Potential entlang dieser Koordinaten wird im elektronisch angeregten Zustand durch die CASSCF-Methode nicht richtig wiedergegeben. Von Phenol ist eine genaue experimentelle S_1 -Frequenz von Mode 4 bekannt [83]. Für diese nicht ebene Mode sowie für die Schwingungen 10b bzw. 11 wird die Frequenz des S_1 -Zustands viel zu hoch berechnet. In der Dissertation von Schumm [5] wird ausführlich diskutiert, daß dies mit einer durch die CASSCF-Rechnung überschätzten Schwächung des π -Systems bei elektronischer ($\pi - \pi^*$ -)Anregung zusammenhängt. Diese Verringerung der Elektronendichte, welche mit einer Aufweitung des aromatischen Kohlenstoffgerüsts nach elektronischer Anregung einhergeht, wird auch durch die in dieser Arbeit durchgeführten Franck-Condon-Fits als durch die CASSCF-Methode überbetont gefunden.

In den in dieser Arbeit untersuchten Fluoreszenzspektren lassen sich einige Effekte beobachten, die nicht in der harmonischen Näherung beschrieben werden können. Dies ist zum Beispiel die stark anharmonische Inversionsschwingung der Aminogruppe des Anilinmoleküls. Durch Verschieben der Potentialkurven entlang der berechneten Normalkoordinate der Inversionsschwingung und einen Ausgleich durch andere, ebene Moden wird eine Geometrieänderung für Anilin gefunden, die die Winkeländerung der Aminogruppe richtig beschreibt. Die sehr starke Verkürzung der C–N-Bindung durch den Fit zeigt aber, daß die lineare Auslenkung für Drehbewegungen besonders bei großen Auslenkungen eine wenig geeignete Koordinate ist. Hinzu kommt, daß in der harmonischen Näherung die Fundamentalbanden und geradzahigen Obertöne der Inversionsschwingung mit hoher Intensität simuliert werden. In den Fluoreszenzspektren werden aber nur ungeradzahige Obertöne beoba-

chet. Durch den Fit konnte für Anilin eine Information über die Geometrieänderung bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung gewonnen werden, die zu den intensiven Banden des Obertons der Inversionsschwingung führt. Es ist aber einsichtig, daß dies nur mit einer groben Beschränkung auf diejenigen Übergänge möglich ist, die in das harmonische Modell „eingepaßt“ werden können.

Ein anderer anharmonischer Effekt, der mehrfach beobachtet werden konnte, ist die Kopplung des ersten Obertons der Mode 16a mit der Mode 1. Bei Phenol, *p*-Chlorphenol und Anilin hat der erste Oberton der 16a-Schwingung eine ähnliche Frequenz (ca. 810 cm^{-1}) wie die Mode 1 (ca. 825 cm^{-1}). Und so kann in den dispergierten Fluoreszenzspektren dieser Moleküle neben den Banden von Übergängen in Zustände mit angeregter Mode 1 auch immer eine Bande gefunden werden, die einem Übergang in einen Zustand zugeordnet wird, in dem Mode 16a mit zwei Quanten angeregt ist. Bei Anilin sind letztere stets schwächer als die Banden mit Beteiligung der Mode 1. Hier läßt sich die Intensität der 16a₂-Banden noch durch eine Fermiresonanz der beiden Schwingungszustände 16a₂ und 1 aufgrund ihrer ähnlichen Frequenz erklären. Bei Phenol und *p*-Chlorphenol hingegen wird beobachtet, daß der eigentlich „dunkle“ Übergang nach 16a₂ sogar mehr Intensität hat als der „helle“ Übergang. So ist nach Anregung der Mode 1 im S_1 -Zustand nicht der Übergang in den 1₁-Zustand intensiver, sondern der Übergang in den 16a₂-Zustand (s. Abbildungen 5.5 und 10.7). Ebenso ist die der Kombination 1+16a₂ zugeordnete Bande intensiver als die des Obertons der Mode 1. In den DF-Spektren nach Anregung des 16a₀¹-Übergangs hingegen ist der Oberton der Mode 1 intensiver als die Kombinationsbande 16a₂+1. Hier muß es sich um eine Kopplung der Zustände 16a₂ und 1₁ handeln, die nicht einfach durch Fermiresonanz erklärt werden kann, da dort im Fall maximaler Kopplung beide Übergänge dieselbe Intensität haben.

Bei den C_{2v} -symmetrischen Molekülen Chlorbenzol und Benzonitril werden sowohl in Absorption (also im LIF-Spektrum) als auch in Emission in den DF-Spektren intensive Banden beobachtet, die Übergängen in die b_2 -symmetrische Schwingungen 6b und 15 zugeordnet sind. Diese Übergänge sind bei $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung symmetrieverboten. Sie gewinnen ihre Intensität aufgrund vibronischer Kopplung. Für die Emission aus dem schwingungslosen Grundzustand des S_1 -Zustands in Banden der 6b- oder 15-Schwingung ist dies eine Herzberg-Teller-Kopplung zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand induziert [41] durch eben diese beiden Moden. Für die Absorptionsbanden liegt eine Kopplung zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand oder zwischen den Zuständen S_1 und S_2 oder aller drei elektronischen Zustände zugrunde. Das heißt, der Übergang hat Intensität aufgrund des zweiten Terms in der Entwicklung des Übergangsdipolmoments (in Gleichung 2.16 auf Seite 26), der Änderung des Übergangsdipolmoments mit der Änderung der Geometrie entlang einer Normalkoordinate. Darin zeigt sich die Verwandtschaft zum Benzol, dessen B_{1u} Absorptionsbanden auch

nur durch die Kopplung mit dem höheren E_{1u} -Zustand über die Mode e_{2g} -symmetrische Mode 6 Intensität erhalten. So hat offensichtlich die Mode 6b in den C_{2v} -symmetrischen Molekülen denselben Effekt.

Tabelle 13.1: Vergleich der berechneten und beobachteten Quotienten der Schwingungsfrequenzen im S_0 - und S_1 -Zustand

Molekül	Mode	CAS			exp			$\frac{\text{exp}}{\text{CAS}}$	
		S_0	S_1	S_1/S_0	S_0	S_1	S_1/S_0	S_1/S_0	
Phenol	10b	249	180	0.72	221	162	0.73	1.01	
	16a	436	275	0.63	408	187	0.46	0.73	
	[83]	4	731	341	0.47	686	465	0.68	1.45
	[83]	16b	564	450	0.80	503	442	0.88	1.10
		6a	565	509	0.90	525	476	0.91	1.01
		1	874	825	0.94	825	780	0.95	1.00
		18a	1 100	971	0.88	1 028	934	0.91	1.03
		$\nu\text{C-OH}$	1 388	1 379	0.99	1 260	1 280	1.02	1.02
Benzo-nitril	10b	146	118	0.81	141	101	0.71	0.88	
	$\delta\text{CC-N}$	183	178	0.97	160	155	0.97	1.00	
	16b	369	303	0.82	373	261	0.70	0.85	
	16a	426	298	0.70	398	265	0.67	0.95	
	6a	486	447	0.92	456	408	0.89	0.97	
	15	610	631	1.03	546	515	0.94	0.91	
	6b	672	580	0.86	629	517	0.82	0.95	
	1	805	750	0.93	766	705	0.92	0.99	
	12	1 062	1 024	0.96	1 006	971	0.97	1.00	
	18a	1 099	977	0.89	1 031	941	0.91	1.03	
	$\nu\text{C-CN}$	1 278	1 254	0.98	1 197	1 188	0.99	1.01	
<i>p</i> -Cyano-phenol	11	111	87	0.78	101	76	0.75	0.96	
	$\delta\text{CC-N}$	171	168	0.98	149	148	0.99	1.01	
	$\delta\text{C-CN}$	613	592	0.97	543	494	0.91	0.94	
	1	894	853	0.95	843	801	0.95	1.00	
	18a	1 105	1 055	0.95	1 027	944	0.92	0.96	
	$\nu\text{C-CN}$	1 322	1 289	0.98	1 207	1 182	0.98	1.00	
	$\nu\text{C-OH}$	1 425	1 407	0.99	1 280	1 277	1.00	1.01	
<i>o</i> -Cyano-phenol	$\delta\text{CC-N}$	159	157	0.99	130	128	0.98	1.00	
	15	415	399	0.96	386	371	0.96	1.00	
	9b	511	491	0.96	464	445	0.96	1.00	

Tabelle 13.1: Vergleich der berechneten und beobachteten Quotienten der Schwingungsfrequenzen im S_0 - und S_1 -Zustand (Fortsetzung)

Molekül	Mode	CAS			exp			exp	
		S_0	S_1	S_1/S_0	S_0	S_1	S_1/S_0	CAS S_1/S_0	
Chlor -benzol	15	317	307	0.97	291	288	0.99	1.02	
	6a	443	421	0.95	420	384	0.91	0.96	
	6b	661	587	0.89	615	522	0.85	0.96	
	12	1 064	1 028	0.97	1 000	966	0.97	1.00	
	18a	1 149	970	0.84	1 029	934	0.91	1.08	
	$\nu\text{C-Cl}$	1 177	1 131	0.96	1 095	1 065	0.97	1.01	
	<i>p</i> -Chlor- phenol	11	137	94	0.69	122	96	0.78	1.14
		16a	437	256	0.59	406	159	0.39	0.67
		15	280	278	0.99	254	265	1.04	1.05
		6a	404	373	0.92	373	355	0.95	1.03
1		881	838	0.95	827	799	0.97	1.02	
	$\nu\text{C-Cl}$	1 179	1 130	0.96	1 096	1 069	0.98	1.02	
	$\nu\text{C-OH}$	1 392	1 383	0.99	1 259	1 269	1.01	1.01	
Resorcin	10b	242	149	0.62	221	113	0.51	0.83	
	9a	353	340	0.96	328	325	0.99	1.03	
	6a	577	504	0.87	534	448	0.84	0.96	
	6b	559	507	0.91	520	458	0.88	0.97	
	1	798	759	0.95	754	728	0.97	1.02	
Anilin	10b	237	174	0.73	217	175	0.80	1.10	
	16a	432	267	0.62	404	178	0.44	0.71	
	16b	520	389	0.75	510	376	0.74	0.99	
	15	405	396	0.98	379	380	1.00	1.03	
	6a	566	503	0.89	530	492	0.93	1.04	
	1	871	825	0.95	821	800	0.97	1.03	
	12	1 073	1 038	0.97	1 002	967	0.97	1.00	
18a	1 103	981	0.89	1 029	957	0.93	1.05		

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind Fluoreszenzspektren mono- und dissubstituierter aromatischer Moleküle aufgenommen worden. Nach Anregung selektierter Übergänge wurden aus den angeregten Zuständen dispergierte Fluoreszenzspektren aufgenommen. Die Zuordnung der erhaltenen Banden der dispergierten Fluoreszenzspektren ist durch den Vergleich mit den aus *ab initio* Rechnungen auf MP2-Niveau oder mit dem Dichtefunktional B3LYP bestimmten harmonischen Schwingungsfrequenzen möglich. Die angeregten Übergänge ließen sich anhand der Intensitätsverteilungen in den DF-Spektren zuordnen.

Aus den Intensitätsverteilungen in den dispergierten Fluoreszenzspektren wurden durch Ausnutzung des Franck-Condon-Prinzips die Geometrieänderung nach elektronischer $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung bestimmt. Die Zahl der auszuwertenden Linien ist durch die Aufnahme dispergierter Fluoreszenzspektren verschiedener vibronischer Übergänge besonders hoch. Das verwendete Simulationsprogramm erlaubt die rekursive Berechnung von Franck-Condon-Faktoren aller denkbaren Übergänge bei vorgegebenen Geometrien und Kraftfeldern für die beiden elektronischen Zustände. Die CASSCF-Methode hat sich als adäquate Methode gezeigt, die Geometrien in erster Näherung und Unterschiede der Kraftfelder in den beiden elektronischen Zuständen gut zu beschreiben. Der Vergleich der Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustands mit denen des elektronischen Grundzustands aus den CASSCF-Rechnungen und dem Experiment zeigte, daß für die meisten Moden die Änderung des Potentials durch die CASSCF-Methode richtig wiedergegeben wird. Für diesen Vergleich war eine zuverlässige Zuordnung von experimentellen Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustands nötig, wie sie durch die Analyse der dispergierten Fluoreszenzspektren und den Vergleich mit den CASSCF-Rechnungen erst möglich war.

Die CASSCF-berechnete Startgeometrie des elektronisch angeregten Zustands konnte relativ zur Geometrie des elektronischen Grundzustands so angepaßt werden, daß die berechneten Linienintensitäten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten erreichten. Es konnte gezeigt werden, daß für die Anpassung der Geometrie wenige Koordinaten nötig sind. Dies sind die Ringschwingungen 1, 12, 6a und 18a sowie die Substituentenstreckschwingungen. Es stellte sich ferner heraus, daß ein multidimensionaler Fit notwendig

ist, um die Einflüsse der verschiedenen Auslenkungen gegeneinander auszubalancieren. Die Anzahl der Fitparameter bleibt aber gegenüber der Anzahl verwendeter Datenpunkte gering.

Die Verwendung möglichst vieler Datenpunkte (Linienintensitäten) gegenüber Fitparametern (Normalkoordinaten zur Auslenkung) erhöht die Signifikanz des Fitergebnisses. Es konnte gezeigt werden, daß die dispergierte Fluoreszenzspektroskopie hierfür die geeignete experimentelle Methode ist. Bereits aus der Anregung eines vibronischen Übergangs werden zahlreiche Linienintensitäten erhalten. Die Aufnahme mehrerer DF-Spektren durch Anregung verschiedener vibronische Übergänge ergibt also eine große Anzahl experimenteller Daten, an die eine Anpassung erfolgen kann. Eine sorgfältige Zuordnung der beobachteten Übergänge ist Voraussetzung für die Verwendung der beobachteten Intensität für den Fit.

Zunächst wurde simultan auf die Intensitäten aller beobachteten und zugeordneten Übergänge aus mehreren DF-Spektren eines Moleküls gefittet. Aus der erhaltenen Geometrie des elektronisch angeregten Zustands konnte durch Vergleich mit der CASSCF-berechneten Geometrie des elektronischen Grundzustands die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung erhalten werden. Die zusätzliche Verwendung von experimentellen Rotationskonstantenänderungen aus rotationsaufgelösten Experimenten ergab einen sinnvollen Rahmen für die zu erhaltene Geometrieänderung nach erfolgtem Fit. Im Fall von Chlorbenzol und *p*-Chlorphenol wurden keine eindeutigen Fitergebnisse erhalten. Durch die Untersuchung homologer Moleküle konnten die erhaltenen Geometrieänderungen aber dennoch bewertet werden. Experimentelle Rotationskonstanten wären aber nicht nur ein zuverlässigeres Entscheidungskriterium bei solchen mehrdeutigen Fitergebnissen, sondern können von vorneherein die Geometrieanpassung in die richtige Richtung lenken. Es genügen aber die Rotationskonstanten eines Isotopomers, um mit deren Hilfe aus der Franck-Condon-Analyse auch die Änderung einzelner Bindungsparameter zu erhalten. Messungen von vielen verschiedenen Isotopomere entfallen.

Für *o*-Cyanophenol konnte gezeigt werden, daß die Winkeldeformationen der funktionellen Gruppen, die sich nicht aus den CASSCF-Rechnungen ergeben, eine wichtige Rolle bei der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung spielen.

Neben anharmonischen Potentialen wie im Fall des Anilins zeigten sich außerdem vibronische Kopplungen als wichtige Effekte, die bei der Analyse von Übergangintensitäten erkannt werden müssen, aber nicht in der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden können.

Werden anharmonische oder Kopplungseffekte erkannt und gesondert betrachtet, so ist die Franck-Condon-Analyse vibronischer Spektren ein Hilfsmittel, um aus den Intensitäten der vibronischen Übergänge Aufschluß über die Geometrieänderung zu erhalten, die das untersuchte Molekül nach elektronischer Anregung erfährt.

Anhang A

Beispielkonfigurationsdatei für das Programm FCIT

In der folgenden Beispieldatei kennzeichnet Schreibmaschinenschrift den Inhalt der Datei. Zeilen, die mit „#“ und „;“ beginnen sind Kommentarzeilen, auskommentierte Optionen verwenden Standardwerte.

```
## for the boolean value true use "true", "yes", "on", or any
## integer number != 0. Anything else will assumed to be false
[Flags]
FullInfo=false true bewirkt die Ausgabe aller Zwischenergebnisse
ControlInfo=true Debuggschalter
ReadFreqs=false die Schwingungsfrequenzen werden aus der Kraftkonstantenmatrix
berechnet, bei true werden sie aus einer Datei eingelesen
UseLUdecomp=false bei true wird eine LU-Zerlegung der Matrizen gerechnet, sonst
Cholesky-Zerlegung
InertiaRHS=true die Hauptträgheitsachsensysteme beider Zustände werden in ein
Rechtssystem gebracht
[General]
AtomCount=14
SrcPath=resA/ Angabe des Pfads, in dem die benötigten Eingabedateien liegen
DstPath=resA Pfad für die Ausgabe
MolName=resA Dateiprefix
Title=Test
```

214 ANHANG A. BEISPIELKONFIGURATIONSDATEI FÜR DAS PROGRAMM FCFIT

```
## If SingleDistortion is activated
(true), the program will create a single distorted
## molecule and then stop:
# SingleDistortion=true einmalige Auslenkung entlang vorgegebener Moden und
Werte
```

```
## This forces the program to create
additional MDL .mol files of the S0 and the
## S1 state geometries and HyperChem
.ext files for the corresponding IR spectra:
SaveExtFiles=true Ausgabe der .ext und .mol Dateien
```

```
DoFit=true Fit auf Linienintensitäten und/oder Rotationskonstanten
```

```
[Recursion]
```

```
SpectraType=E E:Emission A:Absorption
```

```
SpectraCount=2 Anzahl der zu berechneten Spektren (Bras)
```

```
;; The following value is not tested
any longer, when the General section contains a
;; valid key-value pair:
```

```
;; This new flag (default=false) forces
the computation of complete spectra during the
;; recursion. If false, only the necessarily
needed transitions are computed:
```

```
#CalcFullSpectra=true standardmäßig werden nur die angegebenen Linienintensitäten
berechnet bei true alle bis zu einer bestimmten Energie oder Anzahl angeregter Moden und
Quanten, s.u.
```

```
Bra1=0 Quantenstring des Bra
```

```
File1=resA_null.exp
```

```
Bra2=2000
```

```
File2=resA_225.exp
```

wenn Spectracount $\neq 0$, werden n viele (Bra1 bis Bran) Quantenstrings erwartet, sowie der Dateiname der zum jeweiligen Bra gehörenden Datei (File1 bis File n) mit den experimentellen Linienintensitäten

```

## Here you can optionally specify
a filename containing frequencies
## as labels:
FreqLabelFile=resA_label.exp Berechnung der Ausgabefrequenzen mit den
Fundamentalfrequenzen dieser Datei
    nur wenn CalcFullSpectra=true werden die folgenden Angaben berücksichtigt
MaxEnergy=3000 obere Energiegrenze bei der Berechnung des vollen Spektrums
MaxSingleQuanta=4 obere Grenze Anregungsquanten pro Schwingung
MaxQuantaSum=5 obere Grenze Anregungsquanten gesamt
MaxExcitedModes=3 obere Grenze gleichzeitig angeregter Schwingungen
HashSize=0 Größe der Hash-Tabelle, bei 0 bestimmt das Programm automatisch die
nötige Größe

;; This new section permits the computation
of further spectra. It is not
;; checked whether these spectra have
identical lines compared to the files
;; used in the fit. The output files
have the same names but the extension
;; .spc:
[FurtherLines]
;; This flag (default: false) forces
the program to neglect the contents of
;; the further line-files and instead
of this writes the complete spectra
;; into the resulting .spc files:
WriteFullSpectra=false wie oben, aber nur Simulation mit der aus dem Fit erhaltenen
Geometrie
SpectraCount=1
Bral=0000001
File1=resA_325.exp

```

216 ANHANG A. BEISPIELKONFIGURATIONSDATEI FÜR DAS PROGRAMM FCFIT

```
[Fit]
## Possible input for StateModesUsed: S0
or S1, or s0 or s1, respectively
StateModesUsed = S0
ChangeModeCount = 3 Anzahl verwendeter Moden
## if ChangeModeCount == number of
frequencies, you can omit the following
## key ModeIndices:
ModeIndices = 9, 25, 5 verwendete Moden numeriert nach aufsteigender berechneter
Frequenz
#StartValues = 1.5e-8, 0, 0

## Indices of normal modes which have to have a special alignment:
AlignedModes = 9, 5
## Corresponding mode alignment data with the following format:
## AlignedModeMM = AA, CC, SGN
## where MM is the mode index, AA is
a selected atom (starting with 1),
## CC is the selected atomic coordinate (x, X, y, Y, z, or Z) and
## SGN is the sign (+ or -) which this mode component should have:
AlignedMode5 = 13, y, +
AlignedMode9 = 7, Z, -
Vorgabe der Richtung des Eigenvektors durch Angabe des Vorzeichens der Auslenkung auf
einem bestimmten Atom

;; Chose type of fit solver. Until now you can use either
;; NL2SOL or PRAXIS (case insensitive)
FitSolver= PRAXIS
Auswahl des Optimierungsalgorithmus
;; Use weights during the fit? If true,
we expect in all experimental files
;; BraXX an additional THIRD column,
which contains non-negative values
;; for the relative weights of the given intensities. Note that a
;; statistical weight can be realized by using the inverse squared
;; values of the standard deviations of the intensities. An
#UseWeights = true Wichtung der Linienintensitäten
```

```
;; If UseDeltaRotConsts==true we compute
a Chi^2 value which additionally
;; includes the deviations of given changes
of the rotational constants:
```

```
UseDeltaRotConsts=true
```

Rotationskonstantenänderungen als zusätzliches Fitkriterium

```
;; If UseLineIntents==true we compute
a Chi^2 value which additionally
;; includes the deviations of relative
line intensities (Default is true):
```

UseLineIntents=false standardmäßig true, da auf Linienintensitäten gefittet wird,
bietet aber die Option nur auf Rotationskonstanten zu fitten

```
;; Nonnegative numbers which determine the weighting factor of the
;; rotational constants on computing the Chi^2 value:
```

```
DeltaAWeight=1
```

```
DeltaBWeight=1
```

```
DeltaCWeight=1
```

Wichtung der einzelnen Rotationskonstantenänderungen

```
;; Experimental changes of the S1 state
geometry rotational constants relative
;; to the S0 state rotational constants
(in MHz), i.e A(S1) - A(S0), B(S1) - B(S0),
;; C(S1) - C(S0). The given example values
correspond to the Phenol molecule:
```

```
DeltaA_MHz=-336.9
```

```
DeltaB_MHz=1.3
```

```
DeltaC_MHz=-33.8
```

Rotationskonstantenänderungen, auf die gefittet werden soll

Optimiererspezifische Abschnitte:

```
[NL2SOL]
```

```
MaxIter = 20
```

```
MaxFuncEvals = 30
```

```
RelParamConv = 1e-6
```

```
RelChiSqrConv = 1e-6
```

```
AbsChiSqrConv = 1e-20
```

Konvergenzkriterien NL2SOL

218 ANHANG A. BEISPIELKONFIGURATIONSDATEI FÜR DAS PROGRAMM FCFIT

```
[Praxis]
;; Warning! In Praxis, the value MaxFuncEvals
is only a lower limit for
;; the actual performed # of function
evaluations. The algorithm will
;; typically abort somewhat later (can
be twice the proposed value!)
MaxFuncEvals = 50
;; If you disable the RelParamConv value, it will be automatically
;; determined:
;RelParamConv = 1e-6
AbsParamConv = 1e-5
MaxStepSize = 100
MaxScaleFac = 1
ImproveCounts = 1
IsIllCond = true
Konvergenzkriterien PRAXIS
## The next items are optional. They
deliver overall compatibility like
## system dependencies:

[General]
## Path delimiter of the respective operating system.
## use / for unix, and \ for
dos or windows systems, default value is /.
PathDelim=/
```

Anhang B

Zuordnung der beobachteten Frequenzen des elektronischen Grundzustands

Die Zuordnung der Banden des elektronischen Grundzustands in den DF-Spektren erfolgt vornehmlich durch Vergleich mit den *ab initio*-Rechnungen. Übergänge, die nach den Symmetrierauswahlregeln nicht erlaubt sind, kommen für die Zuordnung nicht in Frage. Die Geometrieänderungen, die nach dem Franck-Condon-Prinzip zu intensiven Banden führen sollten, sind, wie in dieser Arbeit gezeigt, in erster Linie eine Aufweitung des aromatischen Rings und eine Verkürzung der Bindung(en) zu dem/den Substituenten. Vor diesem Hintergrund werden die intensivsten Banden in den DF-Spektren der elektronischen Ursprünge zunächst nach Vergleich mit den berechneten Frequenzen — oder IR-Frequenzen der Literatur — den ebenen Ringschwingungen 1, 6a, 12 und 18a, sowie den Ring-Substituent-Streckschwingungen zugeordnet. Auf dieser Basis lassen sich dann auch Kombinationsbanden und Obertöne identifizieren. Die verbleibenden Banden werden hiernach zugeordnet, wieder durch Vergleich mit *ab initio*-berechneten oder experimentellen Frequenzen aus anderen Messungen. Ausnahmen von den nach Symmetrierauswahlregeln erlaubten vibronischen Übergängen, wie z. B. für Chlorbenzol oder Benzotrinitril gefunden, können auch auftreten. In den meisten Fällen sind aber die unskalierten MP2- oder DFT-berechneten Schwingungsfrequenzen hinreichend genug, um eine Zuordnung zu ermöglichen. Die Zuordnung der Banden in DF-Spektren vibronischer Banden verläuft ähnlich.

Die Zuordnung des angeregten Übergangs geschieht in den meisten Fällen nach der „propensity rule“, wonach der Diagonalübergang die Bande der größten Intensität ergeben sollte. Dies kann auch der Übergang in eine Kombinationsbande oder den Oberton der im S_1 -Zustand angeregten Schwingung sein, besonders bei einer Duschinskyrotation von zwei Schwingungen. Der Vergleich der gemessenen mit der CASSCF-berechneten S_1 -Frequenz ist ein weiteres Hilfsmittel für die Zuordnung zum angeregten vibronischen Übergang, ist aber wegen des vergleichsweise hohen Fehlers in der Berechnung der Schwingungsfrequenzen als alleiniges Kriterium für die Zuordnung nur selten hinreichend.

B.1 Phenol

B.2 Benzotrifluorid

B.3 *p*-Cyanophenol

B.4 *o*-Cyanophenol

B.5 Chlorbenzol

B.6 *p*-Chlorphenol

B.7 Resorcin

B.8 Anilin

Tabelle B.1: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands von Phenol.

h	d_1	Zuordnung	h	d_1	Zuordnung	h	d_1	Zuordnung
380	381	15	1 372	1 374		1 880	1 866	$6a_2+1$
449	448	$10b_2$	1 386		$16b_2+X$	1 900	1 898	
527	521	6a	1 399		$18a+X$	1 907	1 906	$6a+12+15$
619	617	6b	1 415			1 921		
635	635	$10b+16a$	1 434	1 428	$16a_2+6b$	1 938		
813	810	$16a_2$	1 440	1 442	$1+6b$	1 946	1 951	
825	821	1	1 447	1 448	$10b_2+12$	1 976	1 969	
829			1 462	1 455	$10b_2+16b_2$	1 995	1 989	12_2
896	902	$10b_4$	1 477	1 478	$10b_2+18a$	2 007	2 003	$12+16b_2$
908			1 492				2 011	
	940		1 506	1 504		2 013	2 018	$12+18a$
977	981	$10b_2+6a$	1 526	1 523	$12+6a$	2 028	2 033	$16b_2+18a$
986				1 534	$16b_2+6a$	2 041	2 046	$6a_2+12$
1 002	1 001	12	1 540			2 051	2 056	$18a_2$
1 011	1 011	$16b_2$	1 538			2 063	2 067	$6a_2+12$
1 028	1 026	18a	1 560	1 551	$18a+6a$	2 074		
1 057	1 046	$6a_2$	1 591	1 572	$6a_3$	2 081		$1+\nu\text{C-OH}$
1 066	1 065			1 587		2 090	2 091	$6a_4$
1 085	1 070		1 623	1 609	$16a_4$	2 117		
1 090	1 087		1 632	1 625	$1+16a_2$	2 147	2 141	1_2+16a_4
1 117			1 639	1 635	$10b_2+15+16a_2$	2 154		
1 153	1 145	$6a+6b$	1 657	1 645	1_2	2 158	2 152	$6a+12$
1 166				1 650		2 166		
1 174		$\delta\text{CO-H}$	1 699	1 666	$6a_2+6b$	2 175	2 178	
1 181	1 181		1 714	1 713	$16a_2+X+6a$	2 186	2 190	
1 193		$16a_2+X$	1 731	1 748	$1+6a+X$	2 202		
1 205		$10b_2+X_2/1+X$	1 763	1 763		2 246	2 255	$12+\nu\text{C-OH}$
	1 218		1 779			2 261		$\nu\text{C-OH}+16b_2$
1 224	1 225		1 785	1 774	$\nu\text{C-OH}+6a$	2 271		
1 254			1 790	1 780		2 287	2 276	$18a+\nu\text{C-OH}$
1 263	1 259	$\nu\text{C-OH}$	1 809	1 802	$12+16a_2$	2 323		$6a_2+1+10b_2$
1 273	1 277	$1+10b_2$	1 817		$16a_2+16b_2$	2 345		
1 282	1 298	$10b_2+16a_2$	1 825	1 812	$12+1$	2 356		
1 311			1 835	1 824	$1+16b_2$	2 363		
1 339			1 843	1 836	$16a_2+18a$	2 382		
1 341	1 331	$6a+16a_2$	1 856	1 842	$1+18a$	2 421	2 422	$6a_3+1$
1 354	1 344	$1+6a$	1 875		$16a_2+6a_2$	2 515		$\nu\text{C-OH}_2$

Tabelle B.2: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands von Benzonitril

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
160	$\delta\text{CC-N}$	1 344	$\delta\text{CC-N+9b}$	1 975	$\nu\text{C-CN+16a+16b}$
282	$10b_2$	1 360	$\delta\text{CC-N}+\nu\text{C-CN}$	2 092	$12+15_2$
446	$10b_2+\delta\text{CC-N}$	1 379	$6a_3$	2 136	$12+6a+10b+$ $+16b+\delta\text{CC-N}$
458	$6a$	1 395	$1+6b$	2 147	$6a_3+1$
514	$10b+16b$	1 446	$10b+16b+$ $+\delta\text{CC-N}_3+6a$	2 177	$15+12+6b$
538	$10b+16a$	1 457	$6a+12$	2 192	$12+9a$
544	15	1 485	$18a+6a$	2 204	$12+\nu\text{C-CN}$
565	$10b_4$	1 533	1_2	2 214	
618	$\delta\text{CC-N}+6a$	1 542	$16a_2+16b_2$	2 232	$1+12+6a$
629	$6b$	1 550	$12+15$	2 270	$\nu\text{C-CN+18b}$
677	$10b+16b+\delta\text{CC-N}$	1 576	$15+18a$	2 290	$\nu\text{C-CN+15}_2$
702	$\delta\text{CC-N}+15$	1 591	$10b+16b+$ $+\nu\text{C-CN}+6a_2$	2 303	$1+15+12$
737	$10b_2+6a_2+16b$	1 622	$\delta\text{CC-N}+12+6a$	2 327	$12+15+16a+16b$
744	$16b_2$	1 637	$12+6b$	2 382	$\nu\text{C-CN}+9a$
764	1	1 652	$6a+\nu\text{C-CN}$	2 391	$\nu\text{C-CN}_2$
771	$16a+16b$	1 659	$6a_3+16b_2$	2 405	$1+12+6b$
792	$\delta\text{CC-N}+6b$	1 683	$10b+16b+$ $+\delta\text{CC-N}+12$	2 408	$12+6b+16a+16b$
825	$10b_2+15$	1 686	$6a_2+1$	2 421	$\nu\text{C-CN}+1+6a$
846	$\gamma\text{C-CN}+10b$	1 703	$10b+16b+$ $+\delta\text{CC-N}+18a$	2 463	12_2+6a
906	$10b_2+6b$	1 706	$12+15+\delta\text{CC-N}$	2 486	$12+18a+6a$
918	$6a_2$	1 736	$15+9a$	2 539	1_2+12
940		1 747	$\nu\text{C-CN}+15$	2 655	$\nu\text{C-CN}+12+6a$
967	$10b+16b+6a$	1 754	$12+16b_2$	2 688	$1+12+6a_2$
1 005	12	1 762	$10b+16b+$ $+\delta\text{CC-N}+15_2$	2 759	12_2+16b_2
1 017	$10b_2+16b_2$	1 770	$1+12$	2 765	$1+15+12+6a$
1 034	$18a$	1 777	$12+16a+16b$	2 842	$\nu\text{C-CN}+6a$
1 077	$18b$	1 802	$12+6b+\delta\text{CC-N}$	2 952	$12+\nu\text{C-CN}+16b_2$
1 091	15_2	1 829	$15+10b_2+12$	2 966	$1+12+\nu\text{C-CN}$
1 133	$6a+10b+$ $+16b+\delta\text{CC-N}$	1 831	$6a_4$	3 003	12_3
1 160	$6a+15+\delta\text{CC-N}$	1 854	$1+15_2$	3 033	$18a+12_2$
1 167	$\delta\text{CC-N}+12$	1 875	$10b+16b+$ $+\delta\text{CC-N}+\nu\text{C-CN}$	3 183	
1 169	$15+6b$	1 923	$12+6a_2$	3 203	$12_2+\nu\text{C-CN}$
1 185	$9a$	1 949	$\nu\text{C-CN}+16b_2$	3 222	
1 200	$6a+16b_2$	1 965	$1+\nu\text{C-CN}$	3 230	12_2+1+6a
1 198	$\nu\text{C-CN}$			3 254	
1 225	$1+6a$			3 374	
1 228	$6a+16a+16b$			3 459	12_3+6a
1 308	$1+15$			4 005	12_4
1 311	$10b_2+18a$				

Tabelle B.3: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen in (cm^{-1}) des elektronischen Grundzustands von *p*-Cyanophenol

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
148	$\delta\text{CC-N}$	1 229	$6a_3$	1 865	1+18a
205	11_2	1 245	$\delta\text{C-CN}+12$	1 848	1+18a
286		1 262	$6a+1$	1 878	
401	11_4	1 281	$\nu\text{C-OH}$	2 024	1+6b+ $\delta\text{C-CN}$
412	$6a$	1 301		2 076	$\nu\text{C-CN}+2*6a$
526		1 306	$6b_2$	2 048	1+ $\nu\text{C-CN}$
543	$\delta\text{C-CN}$	1 336		2 063	
563	$\delta\text{CC-N}+6a$	1 346	$\delta\text{C-CN}+16a_2$	2 129	1_2+6a
571	$11+16b$	1 358		2 119	1+ $\nu\text{C-OH}$
618	$2*11+6a$	1 367	$\delta\text{C-CN}+6a_2$	2 171	1+ $6b_2$
644	$10b+16a$	1 385	$\delta\text{C-CN}+1$	2 173	$\delta\text{C-CN}_4$
653	$6b$	1 407	12_2	2 190	
689	$\delta\text{CC-N}+\delta\text{C-CN}$	1 415		2 250	$1_2+\delta\text{C-CN}$
700	12	1 440		2 274	
730	$10b+16b$	1 464		2 301	
803		1 483		2 281	
811	$16a_2$	1 503	$\delta\text{C-CN}_2+6a$	2 338	
822	$6a_2$	1 507		2 325	
842	1	1 565		2 347	
936		1 540	1+12	2 382	
954	$6a+\delta\text{C-CN}$	1 566	$18a+\delta\text{C-CN}$	2 441	1220_2
983		1 599	$16a_4$	2 461	1+ $6a+\nu\text{C-CN}$
999		1 611		2 484	$2*12+\delta\text{C-CN}_2$
1 027	$18a$	1 621	$6a+\nu\text{C-CN}$	2 503	1_2+6a_2
1 068		1 641		2 528	1_3
1 087	$\delta\text{C-CN}_2$	1 668		2 552	$\nu\text{C-OH}_2$
1 103	$18b$	1 661	1+ $6a_2$	2 591	$\nu\text{C-CN}+1+$
1 127		1 683	1_2		$\delta\text{C-CN}$
1 165		1 713	$6b_2+6a$	2 613	$6b_4$
1 184		1 725	$18a+12$	2 639	$1_2+6a+\delta\text{C-CN}$
1 193		1 746	$\nu\text{C-CN}+\delta\text{C-CN}$	2 660	
1 196	$\delta\text{C-CN}+6b$	1 756		2 722	
1 208	$\nu\text{C-CN}$	1 778	$\nu\text{C-CN}+\delta\text{C-CN}+6a$		
1 220		1 825	$18a+6a_2$		

Tabelle B.4: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von *o*-Cyanophenol

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
134	$\delta\text{CC-N}$	1262	$\nu\text{C-CN}$
269	$\delta\text{CC-N}_2$	1304	3
359		1312	$\nu\text{C-OH}$
386	15	1369	15_2+6b
404	$\delta\text{CC-N}_3$	1371	$12+15+\delta\text{CC-N}/9b+15_2+\delta\text{CC-N}$
456	$x^a)$	1387	
464	9b	1395	$9b_3/\nu\text{C-CN}+\delta\text{CC-N}$
519	$15+\delta\text{CC-N}$	1419	$15_3+\delta\text{CC-N}_2$
564	6a	1444	$\nu\text{C-OH}+\delta\text{CC-N}$
599	$6b/9b+\delta\text{CC-N}$	1449	$15+6b+9b/9b_2+15+\delta\text{CC-N}/$
654			$/\nu\text{C-OH}+\delta\text{CC-N}$
700		1500	$9b+15_2+\delta\text{CC-N}_2$
734	1	1531	$9b_2+6b$
772		1582	$\nu\text{C-OH}+\delta\text{CC-N}_2$
776	15_2	1619	15_2+12
851	$12/9b+15$	1636	$9b+15_2+\delta\text{CC-N}_3$
873	$1+\delta\text{CC-N}$	1646	$\nu\text{C-CN}+15$
909	$15_2+\delta\text{CC-N}$	1665	$6b_2+9b$
921	$x+9b$	1698	$12+15+9b/9b_2+15_2$
929	$9b_2$	1727	$9b+\nu\text{C-CN}$
984	$15+6b/9b+15+\delta\text{CC-N}$	1766	$9b+3$
1010		1772	$9b+\nu\text{C-OH}$
1034	$15_2+\delta\text{CC-N}_2$	1781	
1064	$9b+6b/9b_2+\delta\text{CC-N}$	1843	
1120	$15+1$	1856	$9b_4$
1170	$15_2+\delta\text{CC-N}_3$	1911	$15+6b+9b_2/9b_3+15+\delta\text{CC-N}/$
			$/9b+\nu\text{C-OH}+\delta\text{CC-N}$
1203	$6b_2$	1964	$9b_2+15_2+\delta\text{CC-N}_2$
1234	$12+15/9b+15_2$	1991	$9b_3+6b$

a) Diese Bande kann nicht zugeordnet werden. Die Bezeichnung „x“ dient der Kennzeichnung von Kombinationsbanden

Tabelle B.5: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von Chlorbenzol

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
294	15	1 686	18b+6b
371	10b ₂	1 695	
417	6a	1 715	12+1
590	15 ₂	1 740	1+18a
616	6b	1 798	ν C-Cl+1
660		1 815	12+16a ₂
708	1	1 837	1 ₂ +6a
809	16a ₂	1 885	
832	6a ₂	1 905	6b+16a+16b+6a
871	16a+16b	1 917	
910	6b+15	1 942	6b ₂ +1
1 007	12	1 971	
1 030	18a	1 999	1+6a+16a+16b
1 032	6a+6b	2 015	12 ₂
1 074	18b	2 032	1 ₂ +6b/12+6a+6b
1 097	ν C-Cl	2 035	18a+12
1 127	1+6a	2 042	
1 149		2 050	
1 185		2 062	18a ₂
1 204		2 089	18b+12
1 234	6b ₂	2 107	
1 290	6a+16a+16b	2 124	18a+ ν C-Cl
1 305		2 129	12+1+6a
1 326	1+6b	2 142	
1 385		2 185	
1 416	1 ₂	2 196	ν C-Cl ₂
1 427	12+6a	2 284	
1 447	6a ₂ +6b	2 338	6a ₂ +1+ ν C-Cl
1 468		2 294	
1 494	6b+16a+16b	2 378	
1 514	ν C-Cl+6a	2 399	6b+(16a+16b) ₂
1 547	6a ₂ +1	2 451	12+6a ₂ +6b
1 583	1+16a+16b	2 522	1+6a+15+18b
1 599		2 603	
1 626	12+6b	2 635	
1 649	6b ₂ +6a	2 654	12+18a+6b
1 672		2 672	18a+6b ₂ +6a

Tabelle B.6: Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von *p*-Chlorphenol

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
³⁵ Cl	³⁷ Cl	³⁵ Cl		³⁵ Cl	
245	11 ₂	1 238	16a ₂ +δC–OH	1 893	
256	δC–Cl	1 260	νC–OH	1 892	δC–Cl+1+16a ₂
377	369 6a	1 277	δC–Cl+6a+12	1 915	νC–Cl+16a ₂
420	δC–OH	1 287	12 ₂	1 928	1+νC–Cl
441	11+10b	1 298		1 963	
490	11 ₄	1 308		1 980	
528	11+16a	1 315		1 992	16a ₂ +6a ₂ +δC–OH
561		1 323	16a ₂ +δC–Cl ₂	2 007	12+6a ₂
570		1 337	6a+X	2 023	1+16a ₂ +6a
618	6a+11 ₂	1 347	11 ₂ +νC–Cl	2 044	1 ₂ +6a
627	11+16b	1 353	νC–Cl+δC–Cl	2 058	
632	6a+δC–Cl	1 370		2 076	
643	637 12	1 378		2 092	1+νC–OH
704	11+10b+δC–Cl	1 389	12+6a ₂	2 120	12 ₂ +1
727	10b+16a	1 395	6a+18a	2 152	6a ₄ +12
745		1 459	12+16a ₂	2 178	1+νC–Cl+δC–Cl
755	740 6a ₂	1 464	δC–Cl+1+6a	2 196	νC–Cl ₂
790	6a+δC–OH	1 510	6a ₄	2 222	6a ₂ +1+12
813	807 16a ₂	1 517	δC–Cl+νC–OH	2 267	6a+1+δC–Cl+16a ₂
829	822 1	1 546	δC–Cl+12 ₂	2 294	16a ₂ +1+12
875		1 569	16a ₂ +6a ₂	2 309	1 ₂ +12
891	11 ₂ +12	1 589	1+6a ₂	2 319	
898	12+δC–Cl	1 643	1+16a ₂	2 340	
939		1 652		2 360	νC–Cl+νC–OH
964	X	1 510	6a ₄	2 364	6a ₃ +16a ₂
991		1 517	δC–Cl+νC–OH	2 398	16a ₄ +6a ₂
1 009	16b ₂	1 546	δC–Cl+12 ₂	2 416	16a ₂ +1+6a ₂
1 016	6a+12	1 569	16a ₂ +6a ₂	2 445	νC–Cl ₂ +δC–Cl
1 023	18a	1 589	1+6a ₂	2 467	1+16a ₄
1 060	16a ₂ +11 ₂	1 643	1+16a ₂	2 484	1 ₂ +16a ₂
1 070	16a ₂ +δC–Cl	1 652		2 517	νC–OH ₂
1 077	1+11 ₂	1 668	1 ₂	2 576	νC–Cl+1+12
1 084	1+δC–Cl	1 715		2 632	6a ₃ +1+12
1 097	1096 νC–Cl	1 732	δ C–Cl+1+12	2 661	1+16a ₂ +6a+12
1 130	1115 6a ₃	1 746	νC–Cl+12	2 671	1+16a ₂ +18a
1 139		1 766		2 749	1+16a ₂ +νC–Cl
1 154		1 773	6a ₃ +12	2 771	1 ₂ +νC–Cl
1 171		1 792	1+X	2 816	
1 191	1186 6a+16a ₂	1 840	16a ₂ +12+6a	2 840	1+16a ₄ +6a
1 207	1+6a	1 851	1+12+6a	2 862	1 ₂ +16a ₂ +6a

Tabelle B.7: Zuordnung der beobachteten Grundzustandsfrequenzen (in cm^{-1}) von Resorcin

Frequenz		Zuordnung	Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
328	329	9a	1210	1208	1605	1603
439	437	2*10b	1222	10b+16b+6a	1615	18a+6a
451			1227	1+15	1633	6b+18a/6b+2*6a
475		15	1270	6b+1	1638	
520	520	6b	1275	1+6a	1646	1+2*16b
535	534	6a	1282		1667	6a+18b
638			1312		1676	
653		2*9a	1308	13	1739	
672	669	10b+16b	1320	3	1745	1+12
729			1327	9a+12	1809	2*6a+1/6a+13
740			1345	2*10b+2*16b	1817	1+18a
745	740	1	1355		1820	
764	765	9a+2*10b	1399	2*9a+1	1842	1823
859		9a+6a	1420	4*10b+6a	1839	6a+3
883		4*10b	1430		1875	1+18b
901	905	2*16b	1436		1890	1885
903			1442	2*10b+12	1906	2*16b+12
976		2*10b+6a	1479		1971	6b+12+6a
985			1487	2*1	2000	2*12
997	990	9a+10b+16b	1509	9a+1+2*10b	2021	6b+2*1
1003	999	12	1511		2028	6a+2*1
1011			1517	2*10b+2*6a/+18a	2030	2*16b+18b
1043		2*6b	1526	12+6b	2046	2043
1054		6b+6a	1532	12+6a	2054	
1070		9a+1	1537		2074	12+18a
1072	1070	18a	1543	6b+12	2080	2*6b+12
1075	1083	2*6a	1576	2*10b+18b		
1114		3*10b+16b	1590	18a+6b		
1131	1130	18b	1596			

Tabelle B.8: Zuordnung der beobachteten Grundzustandsfrequenzen (in cm^{-1}) von Anilin

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
260	I+10b	1 627	I ₂ +1+15	2 251	I ₂ +12+1
379	15	1 633	16a ₂ +1	2 263	10b ₂ +12+1
424	I ₂	1 646	1 ₂	2 278	I ₂ +1+18a
433	10b ₂	1 679	10b ₂ +2*I+1	2 286	12+13
530	6a	1 707	I ₂ +13	2 305	I ₂ +1+2*6a
545	I+16b	1 717	10b ₂ +13	2 317	ν C-N+18a
620	6b	1 733	6a+15+1	2 363	12+1+6a
790	6a+I+10b	1 761	I ₂ +6a+16a ₂	2 380	1+18a+6a
807	16a ₂	1 776	I ₂ +1+6a	2 389	6a+10b ₂ +I ₂ +12
822	1	1 788	6a+10b ₂ +1	2 416	1+6a ₃
852	10b ₂ +I ₂	1 814	6a+ ν C-N	2 432	I ₂ +12 ₂
909	15+6a	1 828	12+1	2 443	I ₄ +6a+1
951	I ₂ +6a	1 841	16a ₂ +18a	2 458	I ₂ +18a+12
966	10b ₂ +6a	1 851	1+18a	2 486	I ₂ +12+6a ₂
1 004	12	1 861	10b ₂ +I ₂ +12	2 514	I ₂ +6a ₂ +18a
1 021	16b ₂	1 885	1+6a ₂	2 531	I ₂ +6a ₄
1 030	18a	1 904	I ₄ +1	2 538	12 ₂ +6a
1 059	6a ₂	1 914	10b ₂ +I ₂ +6a ₂	2 565	12+18a+6a
1 073	6a+I+16b	1 953	I ₂ +12+6a	2 594	I ₂ +1 ₂ +6a ₃
1 085	I ₄	1 970	10b ₂ +12+6a	2 615	6a+I ₄ +12
1 204	15+1	1 979	I ₂ +6a+18a	2 639	1+16a ₂ +12
1 233	I ₂ +16a ₂	1 983	I ₂ +18a+6a	2 651	6a ₅
1 248	I ₂ +1	1 997	10b ₂ +6a+18a	2 661	I ₂ +1+16a ₂ +18a
1 256	10b ₂ +1	2 005	I ₂ +6a ₃	2 677	1 ₂ +18a
1 282	ν C-N	2 009	12 ₂	2 712	12+I ₂ +13
1 321	6a ₂ +I+10b	2 034	18a+12	2 738	I ₂ +13+18a
1 338	16a ₂ +6a	2 058	16a ₂ +I ₂ +1	2 805	I ₂ +1+6a+18a
1 345	10b ₂ +6a+15	2 065	10b ₂ +16a ₂ +1	2 846	6a+ ν C-N+18a
1 354	1+6a	2 079	10b ₂ +1 ₂	2 857	1+12+18a
1 382	6a+10b ₂ +I ₂	2 081	I ₂ +1 ₂	2 884	1+18a ₂
1 427	I ₂ +12	2 088	I ₄ +12	2 986	I ₂ +6a+12+18a
1 440	10b ₂ +12	2 093	16a ₂ +13	3 012	I ₂ +6a+18a ₂
1 455	I ₂ +18a	2 094	6a ₂ +18	3 037	18a+12 ₂
1 464	10b ₂ +18a	2 111	10b ₄ +I ₂ +1	3 065	12+18a ₂
1 477	I ₂ +6a ₂	2 119	6a ₄	3 075	12 ₂ +6a ₂
1 495	10b ₂ +6a ₂	2 125	6a ₂ +I+10b+16a ₂	3 091	18a ₃
1 533	12+6a	2 142	10b ₂ +I ₂ +13	3 257	I ₂ +6a+ ν C-N+18a
1 547	12+I+16b	2 160	6a+16a ₂ +1	3 282	I ₂ +1+18a+12
1 560	6a+18a	2 175	1 ₂ +6a	3 315	I ₂ +1+18a ₂
1 592	6a ₃	2 213	10b ₂ +I ₂ +1+6a	3 462	I ₂ +12 ₂ +18a
1 614	I ₄ +6a	2 241	I ₂ +13+6a		

Literaturverzeichnis

- [1] X.-Q. Tan, W. A. Majewski, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt und W. L. Meerts: Methyl torsional barriers in different electronic states. Simultaneous determination from the rotationally resolved fluorescence excitation spectrum of a large molecule. *J. Chem. Phys.* **2521** (1989), 90.
- [2] M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg, A. Westphal und K. Kleinermanns: 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.
- [3] C. Riehn, A. Weichert und B. Brutschy: Mass-selective rotational coherence spectroscopy by (1+1') pump-probe photoionization. *Chem. Phys. Letters* **299** (1999), 103.
- [4] A. Weichert, C. Riehn und B. Brutschy: High-resolution rotational coherence spectroscopy of the phenol dimer. *J. Phys. Chem. A* **5679** (2001), 105.
- [5] S. Schumm. Ab initio Rechnungen und spektroskopische Untersuchungen an Hydroxyaromaten im S_0 - und S_1 - Zustand sowie im Grundzustand des Kations. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 1998.
- [6] A. Szabo und N. S. Ostlund: Modern Quantum Chemistry. Dover, New York, 1996.
- [7] In *European Summerschool in Quantum Chemistry*, herausgegeben von B. O. Roos und P.-O. Widmark. Chemical Centre Printshop, Lund, Sweden, 1999, .
- [8] R. McWeeny: Methods of molecular quantum mechanics. 2. Auflage. Academic Press Inc., London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, 1992.
- [9] M. Born und J. R. Oppenheimer: Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84** (1927), 457.
- [10] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** (1927), 89.

- [11] V. Fock: Näherungsmethoden zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik* **61** (1930), 126.
- [12] P. O. Löwdin: The historical development of the electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem.* **55** (1995), 77.
- [13] C. Møller und M. S. Plesset: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev* **46** (1934), 618.
- [14] B. O. Roos, P. R. Taylor und P. E. M. Siegbahn: A Complete Active Space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chem. Phys.* **48** (2000), 1980.
- [15] B. O. Roos. In *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1987, Seite 399.
- [16] B. O. Roos. In *Lecture Notes in Quantum Chemistry, European Summer School in Quantum Chemistry*, in: *Lecture Notes in Chemistry*, 58, herausgegeben von B. O. Roos. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992, Seite 177.
- [17] B. O. Roos, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, M. Merchán und L. Serrano-Andrés. In *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, herausgegeben von S. R. Langhoff. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995, Seite 357.
- [18] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen und H. J. A. Jensen: Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction space. *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 2185.
- [19] P.-Å. Malmqvist, A. Rendell und B. O. Roos: The restricted active space self-consistent-field method, implemented with a split graph unitary group approach. *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 5477.
- [20] J. Olsen, D. L. Yeager und P. Jørgensen: Optimization and characterization of a multi-configurational self-consistent field (MCSCF state). *Adv. Chem. Phys.* **54** (1983), 1.
- [21] H.-J. Werner. In *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1987, Seite 399.

- [22] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej und K. Wolinski: Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function. *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 5483.
- [23] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos: Second-Order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function. *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 1218.
- [24] K. Andersson. Multiconfigurational Perturbation Theory. Dissertation, University of Lund, Theor. Chemistry, Chem. Center, P.O.B. 124,S-221 00 Lund, Sweden, 1992.
- [25] K. Andersson: Different Forms of the Zeroth-Order Hamiltonian in Second-Order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function. *Theor. Chim. Acta* **91** (1995), 31.
- [26] K. Andersson und B. O. Roos. In *Advances series in Physical Chemistry; Modern electronic structure theory - I*, herausgegeben von D. R. Yarkony. World scientific, Singapore, New Jersey, London. Hong Kong, 1995, Seite 55.
- [27] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán und V. Molina: Applications of Level Shift Corrected Perturbation Theory in Electronic Spectroscopy. *J. Mol. Struct. Theochem* **388** (1996), 257.
- [28] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot und M. Merchán. In *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics, Vol. XCIII:219*, herausgegeben von I. Prigogine und S. A. Rice. John Wiley & Sons, New York, 1996, .
- [29] P. Celani und H.-J. Werner: Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 5546.
- [30] P.-Å. Malmqvist: Calculation of transition density matrices by nonunitary orbital transformations. *Int. J. Quantum Chem.* **30** (1986), 479.
- [31] P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos: The CASSCF State Interaction method. *Chem. Phys. Letters* **155** (1989), 189.
- [32] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülcher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn und P.-O. Widmark. MOLCAS Version 4.0.

Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, Univ. of Lund, P.O.B. 124, S-221 00 Lund, Sweden, Lund.

- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, M. A. A.-L. T. Keith, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople. Gaussian 98, Revision E.2. Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [34] N. C. Handy. In *Europoean Summerschool in Quantum Chemistry*, herausgegeben von P.-O. Widmark und B. O. Roos, Band II von *Lecture Notes*. Chemical Centre Printshop, Lund, Schweden, 1999, Seiten 503–552.
- [35] H. Eschrig: The fundamentals of density functional theory. B. G: Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leibzig, 1996.
- [36] J. J. McDouall, K. Peasley und M. A. Robb: A simple MCSCF perturbation theory: Orthogonal Valence Bond Møller-Plesset 2 OVB-MP2. *Chem. Phys. Lett.* **148** (1988), 183.
- [37] G. Varsanyi: Assignment for vibrational spectra of 700 benzene derivatives. Wiley, New York, 1974.
- [38] J. Franck: Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Farady Soc.* **21** (1925), 536.
- [39] E. Condon: A theory of intensity distribution in band systems. *Phys. Rev.* **28** (1926), 1182.
- [40] E. Condon: Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.* **32** (1928), 858.
- [41] G. Herzberg und E. Teller: Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehrtomigen Molekülen. *Z. Phys. Chem.* **21** (1933), 410.

- [42] F. Ansbacher: A note on the Overlap integral of two harmonic oscillator wave functions. *Z. Naturforsch.* **14a** (1959), 889.
- [43] S. Koide: Über die Berechnung von Franck-Condon-Integralen. *Z. Naturforsch.* **15a** (1960), 123.
- [44] F. Duschinsky: Zur Deutung der Elektronenspektren mehratomiger Moleküle. *Acta Physicochimica U. R. R. S.* **7** (1937), 551.
- [45] G. M. Sando und K. G. Spears: Ab initio computation of the Duschinsky mixing of vibrations and nonlinear effects. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001).
- [46] J. T. Hougen und J. K. G. Watson: Anomalous Rotational Line Intensities in Electronic transitions of polyatomic molecules: Axis-switching. *Can. J. Phys.* **43** (1965), 298.
- [47] E. V. Doktorov, I. A. Malkin und V. I. Man'ko: Dynamical symmetry of vibronic transitions in polyatomic molecules and the Franck-Condon principle. *J. Mol. Spec.* **56** (1975), 1.
- [48] E. V. Doktorov, I. A. Malkin und V. I. Man'ko: Dynamical symmetry of vibronic transitions in polyatomic molecules and the Franck-Condon principle. *J. Mol. Spec.* **64** (1977), 302.
- [49] B. Crompt, M. Triest, J. T. Carrington und C. Reber: A direct-operation time-dependent method for calculating absorption spectra involving multiple electronic states and its application to trans-OsO₂(oxalate)₂. *Spectrochim Acta A, special issue entitled Theoretical Spectroscopy: State of the Science* **55** (1999), 575.
- [50] P. R. Callis, J. T. Vivian und L. S. Slater: Ab initio calculations of vibronic spectra for indole. *Chem. Phys. Letters* **244** (1995), 53.
- [51] J. Dods, D. Gruner und P. Brumer: A genetic algorithm approach to fitting polyatomic spectra via geometry shifts. *Chem. Phys. Letters* **261** (1996), 612.
- [52] K. P. Geigle, J. Wolf und G. Hohlneicher: Franck-Condon/Herzberg-Teller interferences in the ¹L_b transitions of pyrene and chrysene. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **105** (1997), 183.
- [53] K. P. Geigle und G. Hohlneicher: Franck-Condon/Herzberg-Teller interferences in weak electronic transitions. *J. Mol. Struct.* **480** (1999), 247.

- [54] R. Berger, C. Fischer und M. Klessinger: Calculation of the vibronic fine structure in electronic spectra at higher temperatures. 1. Benzene and Pyrazine. *J. Phys. Chem.A* **102** (1998), 7157.
- [55] P. T. Ruhoff und M. A. Ratner: Algorithms for computing Franck-Condon overlap integrals. *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000), 383.
- [56] M. Lilichenko und A. M. Kelley: Application of artificial neural networks and genetic algorithms to modeling molecular electronic spectra in solution. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 7094.
- [57] P. Botschwina, B. Schulz, M. Horn und M. Matuschewski: Ab initio calculations of stretching vibrational transitions for the linear molecules HCN, HNC, HCCF and HC₃N. *Chem. Phys.* **190** (1995), 345.
- [58] P. Botschwina, S. Seeger, M. Mladenovic, B. Schulz, M. Horn, S. Schmatz, F. Jörg und R. Oswald: . *Int. Rev. Phys. Chem.* **14** (1995), 169.
- [59] K. Takeshita und N. Shida: A theoretical study on the ionization of H₂S with analysis of vibrational structure of the photoelectron spectra. *Chem. Phys.* **210** (1996), 461.
- [60] D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F.-T. Chau, DeChaoWang und J. M. Dyke: A new method of calculation of Franck-Condon factors which includes allowance for anharmonicity and the Duschinsky effect: Simulation of the He I photoelectron spectrum of ClO₂. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 5791.
- [61] L. Serrano-Andrés, N. Forsberg und P. Å. Malmqvist: Vibronic structure in triatomic molecules: The hydrocarbon flame bands of the formyl radical (HCO. A theoretical study). *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 7202.
- [62] A. Bernhardsson, N. Forsberg, P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos: A theoretical study of the ¹B_{2u} and ¹B_{1u} vibronic bands in benzene. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 2798.
- [63] P.-Å. Malmqvist und N. Forsberg: Franck-Condon factors for multidimensional harmonic oscillators. *Chem. Phys.* **228** (1997), 227.
- [64] D. Spangenberg. FCFIT Version 2.5. Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie I, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf.
- [65] W. Roth. Laserspektroskopie der Schwingungen der niedrigsten elektronischen Zustände von Phenol, Phenol/Wasser-Clustern und Benzotriazol. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 1998.

- [66] D. Spangenberg. persönliche Mitteilung.
- [67] J. E. Dennis, D. M. Gay und R. E. Welsh: An adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software* **7** (1981), 348.
- [68] D. W. Marquardt: . *J. of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **11** (1963), 431.
- [69] R. P. Brent. Minimizing functions without calculating derivatives .
- [70] S. Brandt: Datenanalyse. 3. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1999.
- [71] U. Henrichs. Dispergierte Fluoreszenzspektren wasserstoffbrückengebundener Phenol-Cluster in Überschalldüsenstrahlen. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 1998.
- [72] W. Roth, C. Jacoby, A. Westphal und M. Schmitt: A Study of 2H- and 2D-Benzotriazole in Their Lowest Electronic States by UV-Laser Double Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **102** (1998).
- [73] J. C. Evans: The vibrational spectrum of phenol and phenol-OD. *Spectrochim. Acta* **16** (1960), 1382.
- [74] J. H. S. Green: The thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part II. Vibrational assignment and calculated thermodynamic properties of Phenol. *J. Chem. Soc.* (1961), 2236.
- [75] H. D. Bist, J. C. D. Brand und D. R. Williams: The Vibrational Spectrum and Torsion of Phenol. *J. Mol. Spec* **24** (1967), 402.
- [76] H. D. Bist, J. C. D. Brand und D. R. Williams: The 2750-Å band system of phenol. *J. Mol. Spec* **24** (1967), 413.
- [77] N. W. Larsen: Microwave spectra of the six mono-¹³C-substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipolemoment. *J. Mol. Struct.* **51** (1979), 175.
- [78] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt und K. Kleinermanns: High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 972.

- [79] O. Dopfer, Dissertation, Technische Universität München, München, 1994.
- [80] K. Fuke und K. Kaya: Electronic absorption spectra of Phenol Dimer and Toluene-Cyanobenzene complex as studied by mass-selected MPI-nozzle beam method. *Chem. Phys. Letters* **91** (1982), 311.
- [81] K. Fuke und K. Kaya: Electronic absorption spectra of Phenol-(H₂O)_n and Phenol_n as studied by the MS MPI method. *Chem. Phys. Letters* **94** (1983), 97.
- [82] T. Ebata, M. Furukawa, T. Suzuki und M. Ito: Stimulated-emission ion-dip spectra of phenol-H₂O hydrogen-bonded complex: estimation of intramolecular vibrational redistribution rates of ground-state vibrational levels. *J. Opt. Soc. Am.* **B7** (1990), 1890.
- [83] W. Roth, P. Imhof, M. Gerhards, S. Schumm und K. Kleinermanns: Reassignment of ground and first excited state vibrations in phenol. *Chem. Phys.* **252** (2000), 247.
- [84] S. Schumm, M. Gerhards, W. Roth, H. Gier und K. Kleinermanns: A CASSCF study of the S₀ and S₁ states of phenol. *Chem. Phys. Lett* **263** (1996), 126.
- [85] D. Michalska, W. Zierkewicz, D. C. Bieńko, W. Wojciechowski und T. Zeegers-Huyskens: Troublesome vibrations of aromatic molecules in second-order Møller-Plesset and Density Functional Theory calculations: Infrared spectra of Phenol and Phenol-OD. *J. Phys. Chem. A* (2001).
- [86] S. Schumm, M. Gerhards und K. Kleinermanns: Franck-Condon simulation of the S₀←S₁ spectrum of phenol. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 10648.
- [87] H. Abe, N. Mikami, M. Ito und Y. Udagawa: Vibrational energy redistribution in jet-cooled hydrogen-bonded Phenols. *Chem. Phys. Letters* **93** (1982), 217.
- [88] C. Ratzer. *Spektroskopie an Isotopomeren des Phenols*, (2001).
- [89] T. Kobayashi und O. Kajimoto: Benzonitrile and its van der Waals complexes studied in a free jet. II. Dynamics in the excited state. *J. Chem. Phys.* **86** (1987), 1118.
- [90] T. Kobayashi und O. Kajimoto: Benzonitrile and its van der Waals complexes studied in a free jet. I. The LIF spectra and the structure. *J. Chem. Phys.* **86** (1987), 1111.
- [91] J. H. S. Green und D. J. Harrison: Vibrational spectra of benzene derivatives-XVII. Benzonitrile and substituted benzonitriles. *Spectrochim. Acta* **32a** (1976), 1279.

- [92] A. Mordzinski, A. L. Sobolewski und D. H. Levy: Dual Fluorescence in aromatic nitriles: The role of the Charge-Transfer-state. *J. Phys. Chem.A* **101** (1997), 8221.
- [93] A. L.Sobolewski und W. Domcke: Charge transfer in aminobenzonitriles: do they twist?. *Chem. Phys. Letters* **2502** (1996), 428.
- [94] A. L.Sobolewski und W. Domcke: Promotion of intramolecular charge transfer in dimethylamino derivatives: twisting versus acceptor-group rehybridization. *Chem. Phys. Letters* **259** (1996), 119.
- [95] K. Sakota, K. Nishi, K. Ohashi und H. Sekiya: Absence of dual fluorescence in jet-cooled benzonitrile and *p*-tolunitrile. *Chem. Phys. Letters* **322** (2000), 407.
- [96] R. M. Helm, H.-P. Vogel und H. J. Neusser: Combined High resolution and Microwave results: Structure of the benzonitrile-water complex. *Zeitschrift für Naturforschung* **52a** (1997), 655.
- [97] R. M. Helm, H.-P. Vogel und H. J. Neusser: High resolved Structure of S₁ benzonitrile and benonitrile-argon by correlation automated rotational fitting. *Chem. Phys. Letters* **270** (1997), 285.
- [98] G. Orlandi und W. Siebrand: Theory of vibronic intensity borrowing. Comparison of Herzberg-Teller and Born-Oppenheimer coupling. *J. Chem. Phys.* **58** (1973), 4513.
- [99] G. Granucci, J. Hynes, P. Millié und T.-H. Tran-Thi: A Theoretical Investigation of Excited-State Acidity of Phenol and Cyanophenols. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000).
- [100] S. Schulman, W. Vincent und J. Underberg: Acidity of Cyanophenols in the S₁ and T₁ States. The Influence of Substituent Orientation. *J. Phys. Chem.* **85** (1981).
- [101] R. A. Slavinskaya, K. Muldagaliev und T. A. Kovaleva: Calculation and analysis of the vibrational spectrum of a *p*-hydroxybenzonitrile molecule. *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR. Ser. Khim.* (1990).
- [102] W. Roth, P. Imhof und K. Kleinermanns: Laser induced fluorescence spectroscopy, and *ab initio* calculations of *p*-cyanophenol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001).
- [103] J. Küpper. Rotationsauflösende Laserspektroskopie. Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2000.
- [104] C. Plützer. persönliche Mitteilung.

- [105] W. D. A.L. Sobolewski, W. Sudholt: Ab Initio Investigation of Reaction Pathways for Intramolecular Charge Transfer in Dimethylanilino Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **102** (1998).
- [106] H. D. Levy: . *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** (1980), 197.
- [107] T. Zwier: The spectroscopy of solvation in hydrogen-bonded aromatic clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47** (1996), 205.
- [108] M. Broquier, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, V. Brenner, P. Millié und A. Peremans: Hydrogen-bonded bridges in Complexes of *o*-Cyanophenol: Laser Induced Fluorescence and IR/UV Double Resonance studies. *J. Phys. Chem.A* **105** (2001), 6841.
- [109] P. Imhof und K. Kleinermanns: Dispersed Fluorescence Spectra and ab initio calculations of *o*-Cyanophenol. *J. Phys. Chem.A* **105** (2001), 8922.
- [110] T. Cvitas und J. M. Hollas: Rotational Band contour analysis in the 2700 Å system of chlorobenzene. *Mol. Phys.* **18** (1969), 101.
- [111] Y. S. Jain und H. D. Bist: The Out-of-plane Vibrational Modes of Chlorobenzene in Its Ground and First Excited States. *J. Mol. Spec.* **47** (1973), 126.
- [112] J. L. Murakami und M. I. J. Kaya: Multiphoton ionization spectra of benzene, fluorobenzene, and chlorobenzene resonant with $S_0 - S_1$ transitions by use of nozzle beam method. *J. Chem Phys.* **72** (1980), 3263.
- [113] K. Walter, K. Scherm und U. Boesl: Spectroscopy of the ionic Ground State of Monohalogenated Benzenes. *J. Phys.Chem.* **95** (1991), 1188.
- [114] A. W. Potts, M. Lyus, E. P. F. Lee und G. H. Fattahallah: High resolution Ultraviolet Photoelectron Spectra of C_6H_5X and $p-C_6H_4X_2$ where $X=Cl, Br$ or I . *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* **76** (1980), 556.
- [115] T. G. Wright, S. I. Panov und T. A. Miller: Vibrational spectroscopy of the chlorobenzene cation using zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 4793.
- [116] P. Imhof und K. Kleinermanns: Dispersed fluorescence spectra of chlorobenzene. *Chem. Phys.* **270** (2001), 227.

- [117] A. Uskola, F. J. Basterretxea und F. Castano: Diode-Laser Spectroscopy of the ν_{19a} Band of Chlorobenzene in a Supersonic Jet. *J. Mol. Spec.* **202** (2000), 262.
- [118] S. Nagaoka, T. Takemura, H. Baba, N. Koga und K. Morokuma: Ab initio Study on the Low-Lying Triplet States of Chlorobenzene. *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 759.
- [119] A. Sobolewski und W. Domcke: Conical intersections induced by repulsive $^1\pi\sigma$ states in planar organic molecules: malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems. *Chem. Phys.* **259** (2000), 181.
- [120] G. Roussy und F. Michel: . *J. Mol. Struct.* **47** (1976), 39.
- [121] A. Cabana, J. L. Patenaude, C. Sandorfy und P. M. G. Bavin: An infrared study of substitution in the benzene ring. *J. Phys. Chem.* **64** (1960), 1941.
- [122] R. J. Jakobsen und E. J. Brewer: . *Appl. Spectrosc.* **16** (1965), 32.
- [123] W. G. Fateley, G. L. Carlson und F. F. Entley: Phenolic-OH torsional Frequency as a Probe for Studying π -Electron Distortions in Aromatic Systems. *J. Phys. Chem.* **72** (1975), 199.
- [124] J. H. S. Green, D. J. Harrison und W. Kynaston: Vibrational spectra of benzene derivatives - XIV. *Spectrochimica Acta* **27A** (1972), 2199.
- [125] W. Zierkiewicz, D. Michalska und T. Zeegers-Huyskens: Molecular structures and infrared spectra of p-chlorophenol and p-bromophenol. Theoretical and experimental studies. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 11685.
- [126] S. Hirokawa, T. Imasaka und T. Imasaka: S_0 and S_1 states of Monochlorophenols: ab initio CASSCF MO study. *J. Phys. Chem.* (2001).
- [127] R. Tembreull, C. H. Sin, P. Li, H. M. Pang und D. M. Lubman: Applicability of resonant two-photon ionization in supersonic beam mass spectrometry to halogenated aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* **57** (1985), 1186.
- [128] K. N. Upadhyaya: . *Indian J. Pure Appl. Phys* **6** (1968), 344.
- [129] P. Imhof und K. Kleinermanns: Dispersed fluorescence spectroscopy of p-chlorophenol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), 264.
- [130] T. Dunn, R. Tembreull und D. M. Lubmann: Free-Jet spectra and structure of *o*-, *m*- and *p*-dihydroxybenzenes. *Chem. Phys. Lett.* **121** (1985), 453.

- [131] S. Melandri, G. Maccaferri, W. Caminati und P. G. Favero: Conformational equilibrium in resorcinol by means of the free-jet absorption millimeter wave spectrum. *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996), 513.
- [132] M. Gerhards, W. Perl und K. Kleinermanns: Rotamers and vibrations of resorcinol obtained by spectral hole burning. *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995), 506.
- [133] M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg und K. Kleinermanns: O H stretching vibrations in aromatic cations: IR/PIRI spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **297** (1998), 515.
- [134] P. Imhof, R. Brause und K. Kleinermanns: Determination of ground state vibrational frequencies of jet cooled resorcinol by means of dispersed fluorescence spectroscopy and *ab initio* calculations. *J. Mol. Spec.* (im Druck).
- [135] M. Gerhards, C. Unterberg und S. Schumm: Structure and vibrations of dihydroxybenzene cations and ionization potentials of dihydroxybenzenes studies by mass analyzed threshold ionization and infrared photoinduced rydberg ionization spectroscopy as well as *ab initio* theory. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 7966.
- [136] V. A. Mironenko, N. L. Rogalevich und M. A. Ksenofontov: . *Zh. Prikl. Spektroskopii* **44** (1984), 68.
- [137] W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, S. Ullrich und K. Müller-Dethlefs: Observation of hydrogen-bonded rotational isomers of the resorcinol water complex. *J. Phys. Chem.* **103** (1999), 7186.
- [138] J. C. D. Brand, D. R. Williams und T. J. Cook: Vibrational analysis of the first ultraviolet band system of aniline. *J. Mol. Spec* **20** (1966), 350.
- [139] M. Quack und M. Stockburger: Resonance fluorescence of aniline vapour. *J. Mol. Spec.* **43** (1972), 87.
- [140] D. A. Chernoff und S. A. Rice: Single vibronic level fluorescence from aniline. *J. Chem. Phys.* **70** (1979), 2511.
- [141] D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Hog und N. W. Larson: The microwave spectrum and dipole moment of aniline. *J. Mol. struct.* **23** (1974), 253.
- [142] B. Fehrensen, D. Luckhaus und M. Quack: Inversion Tunneling in Aniline from High resolution infrared spectroscopy and an adiabatic reaction path hamiltonian approach. *Z. Phys. Chem.* **209** (1999), 1.

- [143] J. M. Hollas, M. R. Howson, T. Ridley und L. Halonen: The NH_2 -Inversion potential function in the $^1\text{B}_2$ electronic state of aniline: Evidence for planarity. *Chem. Phys. Letters* **98** (1983), 611.
- [144] A. R. Bacon und J. M. Hollas: Single-vibronic-level Fluorescence Spectra of Aniline and Aniline-Argon Clusters in a Supersonic Jet. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **86** (1988), 129.
- [145] W. E. Sinclair und D. W. Pratt: Structure and vibrational dynamics of aniline and aniline-Ar from high resolution electronic spectroscopy in the gas phase. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 7942.
- [146] J. C. Jiang und C. E. Lin: Ab initio study of the ground and first excited singlet states of aniline. *J. Mol. Struct. Theochem* **392** (1997), 181.
- [147] I. López-Tócon, R. G. D. Valle, M. Becucci, E. Castellucci und J. C. Otero: NH_2 -Inversion potential in the S_0 and S_1 electronic states of aniline: fit to the (ro-) vibrational data and comparison with ab initio and density functional results. *Chem. Phys. Letters* **327** (2000), 45.
- [148] N. Mikami, A. Hiraya, I. Fujiwara und M. Ito: The fluorescence excitation spectrum of aniline in a supersonic free jet: Double minimum potential for the inversion vibration in the excited state. *Chem. Phys. Letters* **74** (1980), 531.