

Robert Brause

Franck-Condon-Analyse an Heteroaromaten und Clustern

- Januar 2006 -

Franck-Condon-Analyse an Heteroaromaten und Clustern

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Robert Brause

aus Hilden

Januar 2006

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

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

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Koreferent: PD. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	<i>Ab initio</i> und DFT Methoden	5
2.1	Die Schrödinger-Gleichung	5
2.1.1	Der molekulare Hamiltonoperator	6
2.1.2	Die Born-Oppenheimer Näherung	7
2.2	Die Hartree-Fock Theorie	8
2.2.1	Molekülorbitale	8
2.2.2	Elektronenspin	8
2.2.3	Basissätze	9
2.2.4	Resolution of the Identity (RI) Näherung	11
2.2.5	Variationsprinzip	11
2.2.6	Die Roothaan-Hall Gleichungen	12
2.3	Elektronenkorrelationsmethoden	13
2.3.1	Møller-Plesset-Störungstheorie	14
2.3.2	Konfigurationswechselwirkung (CI)	17
2.3.3	Multikonfigurationsverfahren	18
2.4	Dichtefunktionaltheorie	24
2.4.1	Austausch-Korrelations-Funktional	25
2.4.2	Hybridfunktional	27
2.5	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	28
2.6	Geometrieoptimierung und Normalkoordinatenanalyse	31
2.6.1	Geometrieoptimierungen in <i>ab initio</i> Programmen	31

2.6.2	Normalkoordinatenanalyse	32
3	Die Intensität optischer Übergänge	35
3.1	Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung .	35
3.2	Das Franck-Condon-Prinzip	36
3.3	Herzberg-Teller-Kopplung	38
3.4	Vibronische Kopplung	39
3.5	Fermi-Resonanz	40
3.6	Symmetrierauswahlregeln	41
4	Die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren	43
4.1	Eindimensionale Franck-Condon-Faktoren	43
4.2	Mehrdimensionale Franck-Condon-Faktoren	44
4.3	Existierende Verfahren	48
4.4	Das Program FCFIT	50
5	Experimenteller Aufbau	59
5.1	Das Experiment	59
5.1.1	Spektroskopie sehr kalter Gase im Düsenstrahl	59
5.1.2	Fluoreszenzspektroskopie	61
5.2	Die Apparatur	63
5.3	Verwendete Chemikalien und Expansionsbedingungen	67
6	7-Azaindol	69
6.1	Abstract	69
6.2	Introduction	70
6.3	Experimental	72
6.4	Results	73
6.4.1	<i>Ab initio</i> calculations	73
6.4.2	Excitation and emission spectra	77
6.4.3	Determination of the structure	82
6.5	Conclusions	86

7	7-Azaindol(H_2O)₁	91
7.1	Abstract	91
7.2	Introduction	92
7.3	Experimental and computational details	94
7.4	Results	95
7.4.1	<i>Ab initio</i> calculations	95
7.4.2	Automated assignment of the rotational-resolved spectrum using a genetic algorithm approach	100
7.4.3	Excitation and emission spectra	105
7.4.4	Determination of the structure	109
7.5	Conclusions	114
8	2-Pyridon und 2-Pyridon(H_2O)₁	117
8.1	Abstract	117
8.2	Introduction	118
8.3	Experimental and Computational Details	120
8.3.1	Experiment	120
8.3.2	<i>Ab initio</i> calculations	121
8.3.3	Franck-Condon fit of the structure	122
8.3.4	Fit of the structure to the inertial constants	123
8.4	Results	123
8.4.1	2-Pyridone	123
8.4.2	The 2-Pyridone water cluster	133
8.5	Conclusions	142
9	Zusammenfassung	145
	Literaturverzeichnis	149
	Liste der verwendeten Abkürzungen	161
	Publikationen	163

Danksagung	165
Tabellarischer Lebenslauf	167
Beispielkonfigurationsdatei	169

Kapitel 1

Einleitung

Zur Bestimmung der Struktur von Molekülen in ihrem elektronischen Grundzustand gibt es zahlreiche etablierte Methoden. Experimentell sind dies vor allem die Röntgenstrukturanalyse, die NMR-Spektroskopie und die Mikrowellenspektroskopie. Auf der theoretischen Seite stehen 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 Rotations-Kohärenz-Spektroskopie (RCS) [3,4]. Beide Verfahren liefern die Rotationskonstanten des untersuchten Moleküls oder Aggregats im Grund- und 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 an isotop substituierten Molekülen 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 nur durch geschultes Personal durchzuführen.

Die Näherungen, die gemacht werden müssen, um die Berechnung elektronisch angeregter Zustände überhaupt zu ermöglichen, mindern häufig 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 der Dissertation von Schumm [5] wurde gezeigt, daß sich mit Hilfe der Geometrien und der Kraftkonstantenmatrizen beider Zustände Franck-Condon-Faktoren und damit Übergangsintensitäten für vielatomige Moleküle berechnen lassen und somit vibronische Spektren simuliert werden können. Dort und auch in der vorliegenden Arbeit wird zur Berechnung der Geometrien und Kraftfelder die CASSCF-Methode eingesetzt, welche es ermöglicht, beide betrachteten elektronischen Zustände mit gleicher Qualität zu beschreiben. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie angewendet. Diese Methode bietet im Gegensatz zur CASSCF-Methode den Vorteil der Berücksichtigung von dynamischer Elektronenkorrelation.

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 Schwingungsspektren 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 Emissionsintensi-

täten verschiedener vibronischer Übergänge. Als Moleküle wurden Heteroaromaten und deren einfache Wassercluster gewählt. Diese Aromaten absorbieren in einem Spektralbereich, der mit herkömmlichen frequenzverdoppelten Farbstofflasern leicht zugänglich ist. Darüber hinaus sind für diese Moleküle Rotationskonstanten aus hochauflösenden Experimenten bekannt. Die Größe der untersuchten Moleküle gestattet überdies *ab initio* Berechnungen auf hohem Niveau. Die Auswahl von Monomer und zugehörigen Clustersystemen soll einen Einblick in die Änderung der elektronischen Struktur nach Mikrosolvatation geben.

Kapitel 2

Ab initio und DFT Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der quantenmechanischen Behandlung von molekularen Systemen kurz erörtert. Eine ausführliche Behandlung dieses Themas ist in der Literatur zu finden [6–9].

2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Quantenmechanik erklärt den Teilchen-Welle-Dualismus. Die Schrödinger-Gleichung beschreibt die Welleneigenschaften eines Partikels.

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Ψ : Wellenfunktion

m : Masse des Partikels

t : Zeit

h : Planck'sches Wirkungsquantum

V : Potential (elektronische Energie), in dem sich das Teilchen bewegt

∇ : Nablaoperator $\left(\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k \right)$

Das Produkt der Wellenfunktion mit ihrem komplex Konjugierten wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumenelement interpretiert. Im Falle eines Moleküls wird die

Schrödinger-Gleichung nur um die Koordinaten aller Partikel in diesem System erweitert. Wenn V zeitunabhängig ist, kann die Schrödinger-Gleichung durch Variablen-Separation vereinfacht werden.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \tau(t) \quad (2.2)$$

Setzt man nun Gleichung 2.2 in 2.1 ein, so erhält man zwei Gleichungen, eine ortsabhängige und eine zeitabhängige. Für die Problemstellung der Berechnung der Energieeigenwerte E ist diese Separation gültig, und es wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung verwendet:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Da Elektronen Fermionen sind, muß die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch sein. D.h., daß die Wellenfunktion mit den Ergebnissen der experimentellen Physik (Pauli-Prinzip) konsistent sein muß:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.4)$$

2.1.1 Der molekulare Hamiltonoperator

Für ein molekulares System ist Ψ eine Funktion der Positionen der Elektronen und der Kerne innerhalb des Moleküls. Elektronen werden individuell betrachtet, dagegen werden die Nukleonen nicht einzeln betrachtet, sondern der Kern als **ein** Aggregat mehrerer Nukleonen.

Der Hamiltonoperator ist eine Summe aus kinetischen und potentiellen Energietermen:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.5)$$

Der kinetische Energieoperator ist die Summe von ∇^2 über alle Teilchen des Moleküls:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.6)$$

Der potentielle Energieoperator ist die Coulombwechselwirkung zwischen jedem Paar geladener Teilchen;

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.7)$$

wobei Δr_{jk} der Abstand zwischen zwei Teilchen ist, und e_j bzw. e_k der Ladung der Partikel j und k entsprechen. Folglich ergeben sich Terme für die Kern-Elektronanziehung, die Elektron-Elektron-abstoßung und die Kern-Kernabstoßung.

Die fundamentalen Gleichungen der Quantenchemie werden in atomaren Einheiten ausgedrückt, so daß die fundamentalen Konstanten sich herauskürzen, um ihre Form zu vereinfachen. Die atomare Einheit der Länge ist der Bohr'sche Radius:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 5.2917725 \times 10^{-2} nm \quad (2.8)$$

Die Energien werden in der Einheit *hartree* ausgedrückt. Die Energie wird definiert als Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen im Abstand a_0 :

$$1E_h = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.9)$$

Die Einheit der Masse ist die Elektronenmasse $m_e = 1.6605402 \times 10^{-27} kg$.

2.1.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

In der Born-Oppenheimer Näherung wird die Bewegung der Elektronen von der Bewegung der Kerne separiert. Diese Näherung ist vernünftig, da die Kerne ca. die zweitausendfache Masse der Elektronen haben. Die Kerne bewegen sich extrem langsam verglichen mit den Elektronen, so daß man sagen kann, daß die Elektronen sich sofort auf eine Änderung der Kernkoordinaten einstellen.

Die Näherung erlaubt nun, das Problem in zwei Teilen unabhängig voneinander zu lösen. Es wird ein elektronischer Hamiltonoperator konstruiert, der den kinetischen Energieterm der Kerne vernachlässigt:

$$\begin{aligned} \hat{H}^E = & -\frac{1}{2} \sum_i^E \nabla^2 - \sum_i^E \sum_I^K \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \\ & + \sum_i^E \sum_{j<i} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^K \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Mit dem Gebrauch atomarer Einheiten fallen die fundamentalen physikalischen Konstanten heraus. Dieser elektronische Hamiltonoperator¹ wird dann in der Schrödinger-

¹Die Ker-Kern-Abstoßung wird als konstant angenommen und getrennt berechnet.

Gleichung verwendet, um die Bewegung der Elektronen im Potentialfeld der fixen Kerne zu beschreiben:

$$H^E \cdot \psi^E(\vec{r}, \vec{R}) = E^{eff.}(\vec{R}) \psi^E(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt die effektive Kernpotentialfunktion $E^{eff.}$. Diese hängt von den Kernkoordinaten ab und beschreibt die Potentialhyperfläche dieses Systems. Weiterhin wird $E^{eff.}$ als effektives Potential im nuklearen Hamiltonoperator verwendet.

$$\hat{H}^K = \hat{T}^K(\vec{R}) + E^{eff.}(\vec{R}) \quad (2.12)$$

Dieser Operator wird in der Schrödinger-Gleichung für die Beschreibung der Kernbewegung benutzt. Hiermit werden die Translations-, Rotations- und Schwingungszustände der Kerne beschrieben. Um ein Vibrationsspektrum eines Moleküls berechnen zu können, muß dieser Hamiltonoperator zumindest näherungsweise gelöst werden.

2.2 Die Hartree-Fock Theorie

2.2.1 Molekülorbitale

Da die Wellenfunktion nur für Systeme mit einem Elektron analytisch lösbar ist, muss man die Wellenfunktion als Kombination von Eielektronenwellenfunktionen nähern. Diese Eielektronenwellenfunktionen werden Molekülorbitale ϕ_i genannt.

Die einfachste Kombination dieser Molekülorbitale ist das Hartreeprodukt:

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.13)$$

Diese Funktion ist jedoch nicht antisymmetrisch und deshalb keine adäquate Lösung des Problems. Die einfachste antisymmetrische Funktion mit einer Kombination von Molekülorbitalen ist eine Determinante.

2.2.2 Elektronenspin

Bevor die Determinante gebildet werden kann, muß noch der Elektronenspin berücksichtigt werden. Elektronen können zwei verschiedene Spins ($+1/2$; $-1/2$) haben. Gleich-

chung 2.13 geht davon aus, daß jedem Molekülorbital ein Elektron zugeordnet wird. Die meisten Rechnungen basieren aber auf geschlossenen Schalen (closed shells), wo die Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind. Die Elektronen haben in einem Orbital immer entgegengesetzten Spin aufgrund des Pauliverbotes. Es werden zwei Spinfunktionen α, β definiert.

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0 \quad \beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1 \quad (2.14)$$

Das Produkt von Molekülorbital und Spinfunktion ist das Spinorbital. Diese Spinorbitale haben die gleichen Eigenschaften wie die Molekülorbitale. Also sind die Spinorbitale ebenfalls orthogonal und normiert. Nun kann die Wellenfunktion für geschlossene Schalen aufgestellt werden, indem eine Determinante gebildet wird. Es werden $n/2$ Molekülorbitale für ein System mit n Elektronen definiert und jedem Orbital zwei Elektronen mit antiparallelem Spin zugeordnet:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) \alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1) \beta(1) & \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_1) \beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) \alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2) \beta(2) & \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_2) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i) \alpha(i) & \phi_1(\vec{r}_i) \beta(i) & \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_i) \beta(i) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) \alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n) \beta(n) & \dots & \phi_{n/2}(\vec{r}_n) \beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Das Antisymmetriekriterium ist in dieser Determinante erfüllt, denn bei Vertauschung zweier Elektronen werden zwei Reihen in der Determinante getauscht. Dieses ergibt in einer Determinante einen Vorzeichenwechsel. Zudem wird die Determinante gleich Null, wenn zwei Reihen gleich sind. Die Quantenmechanik besagt, daß ein Elektron nicht lokal exakt bestimmt ist, sondern daß der Ort nur über eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschrieben werden kann. Die Determinante mischt alle Molekülorbitale aller Elektronen in dem molekularen System. Diese Determinante ist eine Darstellung der Wellenfunktion.

2.2.3 Basissätze

Der nächste Schritt beinhaltet die Kombination von Basisfunktionen, um die Molekülorbitale auszudrücken.

Generell finden zwei unterschiedliche Arten von Basissätzen Anwendung, die beide auf die analytischen Lösungen des Wasserstoffatoms zurückgreifen: *Slater Type Orbitals* (STOs) und *Gaussian Type Orbitals* (GTOs). Die STOs spiegeln durch die exponentielle Abhängigkeit vom Kern-Elektron Abstand und der Diskontinuität für $r = 0$, dem sogenannten *cusp*, die Verhältnisse im Wasserstoffatom exakt wider. Die Diskontinuität führt allerdings dazu, daß Drei- und Vierzentren Zweielektronen Integrale analytisch nicht lösbar sind. Rechnerisch besser handhabbar sind GTOs mit der allgemeinen Form:

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.16)$$

In einer Gauss-Funktion gibt α die Größe (radiale Ausbreitung) der Funktion an. c ist eine Konstante, um die komplette Funktion zu normieren, so daß gilt:

$$\int_{\tau} g^2 = 1 \quad (2.17)$$

Dementsprechend hängt c von α, l, m und n ab. Die GTOs haben zwei Nachteile basierend auf der quadratischen Abhängigkeit des Kern-Elektron Abstandes gegenüber den STOs:

1. Die GTOs besitzen ein Maximum an der Stelle $r = 0$, was zu einer schlechten Beschreibung der kernnahen Wellenfunktion führt.
2. Kernferne Regionen werden nur unzureichend durch den zu schnellen Abfall beschrieben.

Diese Nachteile können durch Linearkombinationen (Kontraktion) von GTOs ausgeglichen werden, wobei etwa drei GTOs benötigt werden, um eine Beschreibung in der Qualität eines STOs zu erreichen.

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.18)$$

Die $d_{\mu p}$'s sind fixe Konstanten für einen speziellen Basissatz. Diese Konstruktionen führen schließlich zu dem folgenden Ausdruck für die Molekülorbitale:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.19)$$

Verwendete Basissätze:

- 6-31G(d,p)
- cc-pVDZ
- cc-pVTZ
- TZVP
- TZVPP

Die Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit den Pople'schen [10], den Dunning'schen *correlation consistent* [11] und den *Karlsruhe*-Basissätzen [12] durchgeführt.

2.2.4 Resolution of the Identity (RI) Näherung

Die *resolution of the identity* (RI) Näherung [13] ist ein effizientes Verfahren zur Näherung rechenzeitintensiver Vierzentren Zweielektronen Integrale. In der RI Methode werden Zweielektronen Integrale genähert durch

$$\langle ik|jl\rangle = \langle ij|kl\rangle \approx \sum_P b_{ij}^P b_{kl}^P \quad (2.20)$$

mit

$$b_{ij}^P = \sum_Q \langle ij|Q\rangle V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

und

$$V_{PQ} = \int \int \frac{P(r_1)Q(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.22)$$

P und Q sind Elemente sogenannter Hilfsbasissätze. Angewendet werden kann die RI Näherung in vielen quantenchemischen Verfahren, z. B. DFT [14] (nur "reine" Funktionale) und MP2 [15].

2.2.5 Variationsprinzip

Das Variationsprinzip besagt, daß jeder Erwartungswert einer antisymmetrischen normierten Funktion immer größer oder gleich dem Energieeigenwert der exakten Funktion

ist:

$$E(\Xi) > E(\Psi); \quad \Xi \neq \Psi \quad (2.23)$$

Dies bedeutet, daß der Eigenwert der exakten Funktion der untere Grenzwert für alle berechneten Energien darstellt. Dementsprechend muß man bei der Approximation nach dem Satz an Koeffizienten suchen, der die Energie minimiert.

2.2.6 Die Roothaan-Hall Gleichungen

Das Variationsprinzip führt zu den folgenden Gleichungen, die die Molekülorbitalexpansionskoeffizienten $c_{\nu i}$ beschreiben [16]:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.24)$$

Gleichung 2.24 kann auch in Matrixform geschrieben werden:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.25)$$

In Gleichung 2.25 ist jedes Element eine Matrix. ε ist eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Jedes ε_i ist die Eielektronenorbitalenergie für das entsprechende Molekülorbital χ_i . $\mathbf{F}$ ist die Fockmatrix, für ein System mit geschlossenen Schalen lauten ihre Elemente:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^K + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (2.26)$$

In Gleichung 2.26 ist $\mathbf{H}_{\mu\nu}^K$ eine weitere Matrix, die die Energien eines einzelnen Elektrons im Feld des reinen Kernes darstellt. $\mathbf{P}$ ist die Dichtematrix, welche wie folgt definiert ist:

$$\mathbf{P}_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{bes.} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (2.27)$$

Die Koeffizienten werden nur über alle besetzten Orbitale summiert, und der Faktor 2 rührt von der Doppelbesetzung der Orbitale her. Schließlich ist die $\mathbf{S}$ -Matrix aus Gleichung 2.25 die Überlappungsmatrix, welche anzeigt wie stark zwei Orbitale überlappen.

Sowohl die Fockmatrix (durch die Dichtematrix) als auch die Orbitale hängen von den Molekülorbitalexpansionskoeffizienten ab. Deshalb ist Gleichung 2.25 nicht linear und muß iterativ gelöst werden. Diese Prozedur nennt man *Self-Consistent Field-Methode* (SCF). Bei Konvergenz ist die Energie minimal und die Orbitale generieren

ein Feld, welches dieselben Orbitale produziert. Die Anzahl der berechneten Orbitale ist gleich der Anzahl verwendeter Basisfunktionen, wobei nur soviele besetzte Orbitale produziert werden wie die Hälfte der Elektronen im System. In Gleichung 2.26 bedeutet der Term $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ das Zweielektronenabstoßungsintegral. Jedes Elektron “sieht” alle anderen Elektronen als eine mittlere Verteilung dieser Elektronen. Es wird also keine direkte Elektronenwechselwirkung berücksichtigt.

2.3 Elektronenkorrelationsmethoden

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 [17] definiert als die Differenz zwischen dem exakten Eigenwert der Energie E und der Hartree-Fock Energie E_{HF}

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (2.28)$$

Wegen des $\frac{1}{r_{ij}}$ Operators hat die Wellenfunktion an der Stelle $r_{ij} = 0$ eine Unstetigkeitsstelle, diese wird *cusp* genannt. Jedes Elektron ist von einem sogenannten Coulomb-Loch umgeben, eine Region, die von anderen Elektronen gemieden 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

$$\Psi_G = N [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \quad (2.29)$$

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 wird durch diesen Ansatz 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

$$\Psi = c_{ion}\Psi_{ion} + c_{kov}\Psi_{kov} \quad (2.30)$$

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

Es werden im folgenden drei verschiedene Ansätze dies zu verwirklichen vorgestellt.

2.3.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Ein Ansatz, um die Elektronenwechselwirkung besser zu beschreiben, ist die Møller-Plesset-Störungstheorie [18]. Diese Methode entstammt dem Feld der mathematischen Physik und ist bekannt als Vielkörperstörungstheorie. Møller-Plesset-Störungstheorie fügt der Hartree-Fock-Theorie höhere Anregungen in Form einer nicht-iterativen Korrektur hinzu. Der Hamilton-Operator wird in zwei Terme zerlegt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (2.31)$$

$$\hat{V} = \sum_{i<j} \hat{r}_{i,j}^{-1} - \sum_i (\hat{J}_i + \hat{K}_i)(HF) \quad (2.32)$$

$\hat{H}_0$ soll exakt lösbar sein und $\lambda\hat{V}$ ist die Störung, die auf $\hat{H}_0$ wirkt. Diese Störung sollte im Vergleich zu $\hat{H}_0$ klein sein. Deswegen kann die gestörte Wellenfunktion bzw. Energie

in einer Potenzreihe entwickelt werden.

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \quad (2.33)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (2.34)$$

Setzt man die Gleichungen 2.33 und 2.34 in die Schrödingergleichung 2.3 ein, multipliziert die Produkte aus und sortiert die Terme nach Potenzen von λ , erhält man durch Koeffizientenvergleich der jeweiligen Potenz die Störungsgleichungen.

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots) \quad (2.35)$$

In Gleichung 2.36, 2.37 und 2.38 werden die ersten drei gezeigt.

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0 \quad (2.36)$$

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{V})\psi^{(0)} \quad (2.37)$$

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{V})\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (2.38)$$

Im Fall der Møller-Plesset Störungstheorie ist H_0 als die Summe der Eielektronen-Fockoperatoren definiert:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}^i \quad (2.39)$$

Die Hartree-Fock- und alle substituierten Determinanten sind Eigenfunktionen von H_0 . Diese Lösungen sind die erste Komponente des geteilten Hamiltonoperators, für den folgende Lösung gilt:

$$\hat{H}_0\psi_s = E_s\psi_s \quad (2.40)$$

Jede der drei Gleichungen in Gleichung 2.36–2.38 muß betrachtet werden. Im ersten Fall (Gleichung 2.36) wird das innere Produkt beider Seiten gebildet durch Multiplikation mit $\langle\psi^{(0)}|$ und man erhält den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0 - E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle &= 0 \Rightarrow \\ \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Da $\hat{H}_0$ die Summe der Fockoperatoren ist, muß $E^{(0)}$ die Summe der Orbitalenergien sein:

$$E^{(0)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad (2.42)$$

Der Ausdruck für $E^{(1)}$ wird auf die gleiche Art und Weise aus der Gleichung 2.37 erhalten:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle &= E^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die linke Seite der Gleichung 2.43 wird gleich Null, da $\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E \psi^{(0)}$ und $\hat{H}_0 \psi^{(0)} = \psi^{(0)} \hat{H}_0$ gilt. Hieraus folgt sofort der Ausdruck für $E^{(1)}$:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.44)$$

Durch Addieren der Gleichungen 2.42 und 2.44 ergibt sich die Hartree-Fock-Energie:

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle = E^{HF} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die Gleichung 2.38 wird auf analoge Weise betrachtet:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ E^{(2)} &= \langle \psi^{(0)} | (\hat{V} - E^{(1)}) | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

Um $E^{(2)}$ bestimmen zu können, muß zunächst eine Lösung für $\psi^{(1)}$ gefunden werden. Die Wellenfunktion wird gebildet durch eine Linearkombination von substituierten Wellenfunktionen und man berechnet die Koeffizienten a_s .

$$\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s \ni \hat{H}_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (2.47)$$

Mit Hilfe der Gleichung 2.37 können die Koeffizienten für $\psi^{(1)}$ gefunden werden.

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \psi_s = (E^{(1)} - \hat{V}) \psi^{(0)} \quad (2.48)$$

Es wird das innere Produkt von Gleichung 2.48 mit einer beliebigen substituierten Wellenfunktion ψ_t gebildet und für a_t gelöst:

$$\begin{aligned} \langle \psi_t | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \sum_s a_s \psi_s \rangle &= \langle \psi_t | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s \langle \psi_t | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \psi_s \rangle &= E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s (\langle \psi_t | \hat{H}_0 | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_s \rangle) &= E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die linke Seite von Gleichung 2.49 ist nur für $s = t$ ungleich Null. Daraus folgt diese Gleichung:

$$\begin{aligned} a_t (E_t - E^{(0)}) &= -\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ a_t &= \frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Das Ergebnis aus Gleichung 2.50 zeigt, daß Substitutionen mit ähnlicher Energie wie der Grundzustand größere Beiträge zur Störung liefern. Je stärker ein Zustand mit dem Grundzustand mischt, desto größer wird sein Einfluß auf die Störung. Diese Koeffizienten ergeben den folgenden Ausdruck für $\psi^{(1)}$:

$$\psi^{(1)} = \sum_t \left(\frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \psi_t \quad (2.51)$$

Jetzt kann Gleichung 2.46 mit Hilfe von Gleichung 2.51 ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \sum_t a_t \psi_t \rangle = \sum_t a_t \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle \\ &= \sum_t \frac{\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} = - \sum_t \frac{|\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \end{aligned} \quad (2.52)$$

In Gleichung 2.52 sind sowohl der Zähler als auch der Nenner positiv. Im Nenner ist $E^{(0)}$ der niedrigste Energieeigenwert des ungestörten Systems. Zusätzlich wird der Zähler nur ungleich Null bei Doppelsubstitution. Einfache Substitutionen ergeben den Wert Null nach Brillouin's Theorem. Höhere Substitutionen ergeben ebenfalls den Wert Null, da der Hamiltonoperator nur Ein- und Zweielektronenterme enthält.

Daraus folgt, daß der Wert von $E^{(2)}$ immer negativ wird. Hierbei bleibt zu beachten, daß die Möller-Plesset-Methode nicht dem Variationsprinzip gehorcht. Demzufolge kann die Störungsrechnung auch eine zu hohe Korrektur liefern, was sich in einer zu niedrigen Energie des Systems äußert.

2.3.2 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Der Konfigurationswechselwirkung (CI) liegt die Annahme zugrunde, daß die exakte Wellenfunktion ψ nicht durch eine einzige Determinante ausgedrückt werden kann. In

der Konfigurationswechselwirkungsmethode werden zu der Hartree-Fock-Determinante noch zusätzliche Determinanten hinzugefügt. Diese Determinanten zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen ein bzw. mehrere besetzte Orbitale durch virtuelle Orbitale ersetzt werden. Dies entspricht einer Anregung in einen höheren elektronischen Zustand, der mit dem Grundzustand mischt. Diese Methode kann man soweit führen, daß man zur vollen Konfigurationswechselwirkung kommt. Dies bedeutet, daß sich die resultierende Determinante als Linearkombination der Hartree-Fock-Determinante ψ_0 mit allen verschiedenen substituierten Determinanten ψ_s ergibt:

$$\psi = b_0\psi_0 + \sum_{s>0} b_s\psi_s \quad (2.53)$$

Physikalisch bedeutet dies, daß Gleichung 2.53 für die Mischung aller möglichen elektronischen Zustände des Moleküls steht. Da volle Konfigurationswechselwirkung eine sehr aufwendige Methode mit einem extremen Bedarf an Rechenleistung ist, wird diese Methode nur für sehr kleine Systeme verwendet. Aufgrund dieses Nachteils hat man die limitierte Konfigurationswechselwirkungsmethode entwickelt, in welcher nur Einzelsubstitutionen (CIS), nur Doppelsubstitutionen (CID) oder beides (CISD) zur Hartree-Fock-Determinante hinzugefügt werden. Diese Methode hat im Gegensatz zur vollen Konfigurationswechselwirkungsmethode den Nachteil, daß sie nicht größenkonsistent und größeninvariant ist.

2.3.3 Multikonfigurationsverfahren

CASSCF

Die Dissoziation des H_2 -Moleküls ist ein Beispiel für das Versagen der Eindeterminanten-Hartree-Fock-Näherung. Der Ansatz der Wellenfunktion in Gleichung 2.30, der zur besseren Beschreibung führt, ist ein Multikonfigurationsansatz mit den Konfigurationen Ψ_{kov} und Ψ_{ion} . Im dissoziierten H_2 -Molekül — bei unendlicher Entfernung der Atome — sind die beiden Konfigurationen nicht entartet. Für die richtige Beschreibung der Dissoziation von mehreren Bindungen werden die Wellenfunktionen komplexer und enthalten mehr Konfigurationen. Nicht nur, wenn Bindungen gebrochen werden, son-

dern 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 (CIS) 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 [19–22] 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 aktiver Elektronen und aktiver Orbitale. Sie läßt sich mit der sogenannten Weyl-Formel bestimmen

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (2.54)$$

S Gesamtspin

N Anzahl aktiver Elektronen

n Anzahl aktiver Orbitale

Probleme in der Größenordnung von 10–15 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 [23, 24]: 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 RASSCF) 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, 25]. 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

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{i,j,k,l} P_{i,j,k,l}. \quad (2.55)$$

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

$$\Psi = \sum_m c_m \psi_m. \quad (2.56)$$

Die Matrix

$$D_{ij} = \left\langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \right\rangle = \sum_{m,n} c_m c_n D_{ij}^{mn} \quad (2.57)$$

mit den Eielektronenkopplungstermen

$$D_{ij}^{mn} = \left\langle \psi_m | \hat{E}_{ij} | \psi_n \right\rangle \quad (2.58)$$

wird reduzierte Dichtematrix erster Ordnung genannt. Die Matrix

$$P_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m c_n P_{ijkl} \quad (2.59)$$

mit den Zweielektronenkopplungstermen

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \left\langle \psi_m | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \psi_n \right\rangle \quad (2.60)$$

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

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma}. \quad (2.61)$$

Er beschreibt die Anregung eines Elektrons aus dem Spinorbital i (Vernichtungsoperator $\hat{a}_i^{\dagger}$) in das Spinorbital j (Erzeugeroperator $\hat{a}_j$), 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.

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 dynamischen Elektronenkorrelation ist eine Multireferenz-CI-Entwicklung. Hierbei wird die Wellenfunktion in alle (einfach und doppelt) angeregten Konfigurationen bezüglich einer Referenzkonfiguration entwickelt

$$\Psi = \sum_I \left(C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb} \right). \quad (2.62)$$

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 [26–30]. Die Referenzfunktion (nullte Ordnung) ist eine CASSCF-Wellenfunktion. Der Hamiltonoperator nullter Ordnung wird ähnlich gewählt wie in Gleichung 2.31

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X. \quad (2.63)$$

$\hat{P}$: Projektionsoperator $\hat{P} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$

0: Referenzfunktion

K : Rest des CAS CI-Raumes

SD : Alle einfach und doppelt angeregten CSFs (Configuration State Functions)

X : Rest des CI-Raumes

Hier 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-Raumes enthalten, also alle dreifach und höher angeregten CSFs.

Der Fockoperator $\hat{F}$ ist ein Einelektronenoperator

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.64)$$

mit

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs}[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs)] \quad (2.65)$$

Für die Definition des Anregungsoperators $\hat{E}_{pq}$ siehe Gleichung 2.61. Nach der Definition in 2.63 müssen nur solche Konfigurationen in der Wellenfunktion erster Ordnung berücksichtigt werden, welche direkt mit der CASSCF-Wellenfunktion wechselwirken. Dies sind die Konfigurationen des SD -Unterraumes und es ist

$$\Psi^{(1)} = \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \Psi_0. \quad (2.66)$$

Die Energie zweiter Ordnung ergibt sich nach Gleichung 2.52

$$E^{(2)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (2.67)$$

Celani und Werner haben einen MRPT-(Multi reference perturbation theory) Ansatz vorgestellt, bei dem ebenfalls eine Störungstheorie auf eine MCSCF-Referenzfunktion angewendet wird [31]. 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.

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 verschiedenen CASSCF-Rechnungen erhalten werden, sind aber nicht orthonormal zueinander. Dies ist aber Voraussetzung, um die Wechselwirkung zwischen diesen Zuständen richtig beschreiben zu können. Eine Methode, die es erlaubt, aus unabhängig voneinander optimierten Wellenfunktionen verschiedener Zustände eines Systems zueinander orthogonale Wellenfunktionen zu erzeugen, ist von Malmqvist *et al.* [32,33] entwickelt worden: CASSI (Complete active space state interaction).

²Es existiert auch die Möglichkeit einer "state averaged" CASSCF-Rechnung. Hier werden verschiedenen stark gewichtete elektronische Zustände der Wellenfunktion gleichzeitig optimiert.

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 Eielektronenoperator ist. Ein Beispiel hierfür ist das Übergangsdipolmoment zwischen zwei elektronischen Zuständen.

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Vorgehensweise bei der Dichtefunktionaltheorie stützt sich auf die allgemeine Annahme, daß sich alle Eigenschaften eines Systems aus der betreffenden Elektronendichte herleiten läßt. Diese Methode verdankt ihren Ursprung dem Hohenberg-Kohn Theorem [34] von 1964. In der Arbeit von Hohenberg und Kohn wird gezeigt, daß es ein einzigartiges Funktional gibt, das die Grundzustandsenergie und Elektronendichte exakt beschreibt.

Die approximierten Funktionale, die in aktuellen DFT-Methoden verwendet werden, teilen die elektronische Energie in verschiedene Terme auf:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.68)$$

Hierbei ist E^T der kinetische Energieterm, der von der Bewegung der Elektronen herrührt, E^V beinhaltet Terme, die die Kern-Elektron-Anziehung und die Abstoßung zwischen zwei Kernen beschreiben, E^J ist der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm und E^{XC} ist der Austausch-Korrelationsterm und beinhaltet die übrigbleibende Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Alle Terme bis auf den Kern-Kernabstoßungsterm sind Funktionen der Elektronendichte ρ . E^J wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.69)$$

$E^T + E^V + E^J$ entsprechen der klassischen Energie der Ladungsverteilung ρ . Der E^{XC} -Term in Gleichung 2.68 macht die übrigen Terme der Energie aus:

1. Die Austauschenergie, die von der Antisymmetrie der quantenmechanischen Wellenfunktion herrührt.
2. Dynamische Wechselwirkung in der Bewegung der einzelnen Elektronen.

2.4.1 Austausch-Korrelations-Funktional

Hohenberg und Kohn zeigten, daß E^{XC} vollständig von der Elektronendichte ρ bestimmt wird. Viele Funktionale nähern E^{XC} mittels eines Integrals der lokalen Spindichten und deren Gradienten:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.70)$$

E^{XC} wird für gewöhnlich getrennt in zwei verschiedene Teile, den Austausch- und den Korrelationsteil. Dies bezieht sich auf die Spin-Spinwechselwirkungen, die von Spin-Spinwechselwirkungen gleichen Spins wie auch von unterschiedlichen Spins herrühren.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.71)$$

E^X nennt man Austauschfunktional und E^C nennt man Korrelationsfunktional. Beide Komponenten können zwei verschiedene Typen sein:

1. Lokale Funktionale: Diese hängen nur von der Elektronendichte ρ ab.
2. Gradienten-korrigierte Funktionale: Diese hängen von der Elektronendichte ρ und dem Gradienten $\nabla\rho$ ab.

Die lokalen Austauschfunktionale (LDA) sind praktisch immer wie folgt definiert:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r}, \quad (2.72)$$

wobei ρ eine Funktion von $\vec{r}$ ist. Diese Form wurde entwickelt, um die Austauschenergie eines einheitlichen Elektronengases wiederzugeben. Dies hat aber Schwächen in der Beschreibung von molekularen Systemen.

Becke formulierte folgendes gradienten-korrigiertes Austauschfunktional basierend auf dem LDA-Austauschfunktional [35]. Dieses wird heute häufig genutzt:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 \vec{r}, \quad (2.73)$$

wo $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ ist. γ ist ein Parameter, der gewählt wurde, um die bekannten Austauschenergien der Edelgasatome anzugleichen. Der Wert wird von Becke zu 0.0042 *hartree* definiert. Wie Gleichung 2.73 klarmacht, handelt es sich bei dem Becke Funktional, um eine korrigierte Version des lokalen LDA-Austauschfunktional. Das Becke Funktional behebt viele der Unzulänglichkeiten des LDA-Funktional.

Analog zu den Austauschfunktionalen gibt es bei den Korrelationsfunktionalen auch lokale und gradienten-korrigierte Funktionale. Als Beispiel sei hier der lokale Teil des Korrelationsfunktional von Perdew und Wang aus dem Jahre 1991 angegeben.

$$\begin{aligned} E^C &= \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \xi) d^3 \vec{r} \\ r_s &= \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \\ \xi &= \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \\ \varepsilon_C(r_s, \xi) &= \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + \\ &\quad + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\xi) \xi^4 \\ f(\xi) &= \frac{\left[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2 \right]}{\left(2^{\frac{4}{3}} - 2 \right)} \end{aligned} \quad (2.74)$$

r_s wird als Dichteparameter bezeichnet. ζ ist die relative Spinpolarisation. $\zeta = 0$ entspricht gleichen α und β -Dichten, $\zeta = \pm 1$ entspricht der gesamten α - bzw. β -Dichte ($f(0)=0$ und $f(\pm 1)=1$). Der allgemeine Ausdruck für ε^C umfaßt sowohl r_s als auch ζ . Der letzte Term vollführt eine Interpolation für die Fälle gemischten Spins.

Die folgende Funktion G wird gebraucht, um die Werte von $\varepsilon_C(r_s, 0)$, $\varepsilon_C(r_s, 1)$ und $-a_C(r_s)$ zu berechnen:

$$\begin{aligned} G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) &= \\ &= -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \end{aligned} \quad (2.75)$$

In Gleichung 2.75 sind alle Argumente von G bis auf r_s von Perdew und Wang ausgewählte Parameter, um akkurate Berechnungen eines Elektronengases reproduzierbar zu machen.

In analoger Weise zu den lokalen Austauschfunktionalen können auch die lokalen Korrelationsfunktionalen durch einen Gradienten korrigiert werden.

2.4.2 Hybridfunktional

In der Praxis werden konsistente Kohn-Sham DFT-Rechnungen [36] analog zu den SCF-Rechnungen iterativ durchgeführt. Hartree-Fock-Theorie beinhaltet ebenfalls einen Austauschterm als Teil ihrer Formulierung. Becke formulierte ein Funktional, welches eine Mischung aus Hartree-Fock- und DFT-Austauschtermen und DFT-Korrelationstermen beinhaltet.

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}, \quad (2.76)$$

wo die c 's Konstanten sind. Als Beispiel sei hier das drei-Parameter Funktional nach Becke vorgestellt. Dieses wird wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} E_{B3LYP}^{XC} = & E_{LDA}^X + 0.2 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + \\ & + 0.72 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + 0.81 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Hier erlaubt der Parameter c_0 (0.2 im B3LYP-Fall) jede Mischung von Hartree-Fock und lokalen LDA-Austauschfunktionalen zu benutzen. Zusätzlich zu dem lokalen LDA-Austauschfunktional ist die Gradienten-Korrektur von Becke enthalten. Analog wird der Korrelationsterm aufgebaut. Hier wird zunächst das lokale VWN3-Korrelationsfunktional benutzt. Das lokale Funktional wird mit der LYP-Korrelationskorrektur [37] berichtigt.

2.5 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Seit die DFT-Methode als ressourcenschonende³ und dennoch akkurate Methode akzeptiert ist, die viele Probleme der Hartree-Fock (HF) Näherung korrigiert, besteht ein großes Interesse daran die DFT-Methode auf angeregte Zustände auszudehnen. Die klassische Hohenberg-Kohn-Sham-Formulierung der Dichtefunktionaltheorie ist auf den zeitunabhängigen Fall beschränkt. Dementsprechend benötigt die Behandlung von zeitabhängigen Systemen eine Ausweitung des DFT-Formalismus auf den zeitabhängigen Fall. Die heutzutage erfolgreichste und gebräuchlichste Methode, um Anregungsenergien und elektronische Spektren zu berechnen, ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT). Diese Entwicklung geht auf eine Anzahl von Arbeitsgruppen zurück [38–41].

Der Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(t) = i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}, \quad (2.78)$$

wo der Hamiltonoperator $\hat{H}$ aus der kinetischen Energie $\hat{T}$, der Coulombwechselwirkung $\hat{U}$ und dem zeitabhängigen externen Potential $\hat{V}(t)$ besteht:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}(t). \quad (2.79)$$

Das externe Potential $\hat{V}(t)$ kann aus verschiedenen zeitabhängigen externen Potentialen bestehen, wobei jedes in einer Taylorreihe entwickelbar um die endliche Zeit t_0 sein sollte.

Die Rolle des zweiten Hohenberg-Kohn Theorems im zeitabhängigen Fall ist in der zeitabhängigen Theorie durch das Einbeziehen des Variationsprinzip erfüllt,

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt, \quad (2.80)$$

welches als Dichtefunktional $A[\rho(r, t)]$ betrachtet werden kann

$$A[\rho(r, t)] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle dt. \quad (2.81)$$

³Die Anzahl der Integrale für das Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen skaliert mit M^4 . (M = Anzahl der Basisfunktionen)

Diese Funktional muß einen stationären Punkt $\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0$ bei der exakten zeitabhängigen Elektronendichte haben. Gleichung 2.81 kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int v(r,t) \rho(r,t) dr dt, \quad (2.82)$$

worin das allgemeine Funktional $B[\rho]$ unabhängig vom externen Potential v ist:

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho] \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V} \right| \Psi[\rho] \right\rangle dt. \quad (2.83)$$

Um diese Theorie anzuwenden ist die Ableitung eines Sets von zeitabhängigen Kohn-Sham (KS) Gleichungen nötig. Dies geschieht analog zu dem zeitunabhängigen Fall durch Annahme eines Potentials $v_s(r,t)$ für ein unabhängiges Partikelsystem dessen Orbitale $\phi_i(r,t)$ die gleiche Ladungsdichte $\rho(r,t)$ zeigen wie das wechselwirkende System. Die exakte zeitabhängige Elektronendichte ergibt sich aus den zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(r,t) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho](r,t) \right) \phi_j(r,t) \quad (2.84)$$

mit der Ladungsdichte der nicht wechselwirkenden Orbitale:

$$\rho(r,t) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(r,t)|^2. \quad (2.85)$$

Das Potential $v_s(r,t)$ wird gewöhnlicherweise das zeitabhängige KS Potential genannt:

$$v_s[\rho](r,t) = v(r,t) + \int d^3 r' \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} + \frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r,t)}. \quad (2.86)$$

Hier ist $v(r,t)$ das externe Feld und $\frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r,t)}$ bezeichnet man als zeitabhängiges Austausch- und Korrelationspotential, welches unbekannt ist und approximiert werden muß. Obwohl das Funktional A_{XC} nicht bekannt ist, wird es in einem externen Potential, welches sich zeitlich nur langsam ändert, die folgende Form annehmen

$$A_{XC} = \int_{t_0}^{t_1} E_{XC}[\rho_t] dt, \quad (2.87)$$

wo E_{XC} das Austausch- und Korrelationsfunktional der zeitunabhängigen KS Theorie ist. Dies ist bekannt als adiabatische Näherung.

Um die zeitabhängige “Response” des wechsewirkenden Systems zu behandeln, betrachtet man die Situation, wo das System anfangs im Grundzustand ist und der zeitabhängige Teil des externen Feldes v adiabatisch angeschaltet wird. Zur Berechnung benötigt man in guter Näherung nur den linearen “Response Kernel” des nicht wechsewirkenden (KS) Systems. Für eine genauere Beschreibung der “Responsetheorie” sei auf den Artikel von Gross und Kohn [42] verwiesen.

Mit der weithin gebräuchliche Notation $\mathbf{X}_{ia\sigma} = \mathbf{P}_{ia\sigma}(\omega)$ und $\mathbf{Y}_{ia\sigma} = \mathbf{P}_{ai\sigma}(\omega)$ können die gekoppelten Matrixgleichungen wie folgt zusammengefasst werden:

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = -f(\omega) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{V}^* \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

mit

$$A_{ia\sigma,jbr} = \delta_{\sigma r} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma,jbr}, \quad (2.89)$$

$$B_{ia\sigma,jbr} = K_{ia\sigma,jbr}. \quad (2.90)$$

$\mathbf{X}$ und $\mathbf{Y}$ sind die Lösungsvektoren der einzelnen Partikel-Loch (Anregungen, $|i \rightarrow a\rangle$) und Loch-Partikel (Abregungen, $|a \rightarrow i\rangle$) Amplituden und $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ sind abhängig von den Hamiltonmatrizen zwischen den einzelnen An(Ab)regungen, welche aus den Einpartikeleigenwerten, Coulomb- und Austauschintegralen über alle MO's bestehen. Anregungsenergien werden als Pole der “Responsefunktion” beschrieben. Diese führen zu Eigenwerten von Null der Matrix auf der linken Seite von Gleichung 2.88. Daher können diese als Lösungen des folgenden nicht-hermitischen Eigenwertproblems bestimmt werden:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}. \quad (2.91)$$

Gleichung 2.91 hat die gleiche Struktur wie das Eigenwertproblem der “Random Phase Approximation” (RPA) in der HF Theorie. Wenn die Matrix $\mathbf{B}$ gleich Null ist, reduziert sich Gleichung 2.91 zu einem normalen Eigenwertproblem mit Einzelanregungen ($\mathbf{Y} = 0$, CIS).

Die Größe der Anregungsenergie wird hauptsächlich durch die Diagonalelemente der Matrix $\mathbf{A}$ bestimmt. Für den Fall geschlossener Schalen erhält man in erster Näherung die Anregungsenergie eines Zustandes durch Einzelanregung aus den MO's ϕ_i und ϕ_b .

$$\Delta E = \epsilon_b - \epsilon_i - c_{HF}(\phi_i \phi_i | \phi_b \phi_b) - (1 - c_{HF})(\phi_i \phi_i | f | \phi_b \phi_b) + 2(\phi_i \phi_b | \phi_i \phi_b) \quad (2.92)$$

2.6 Geometrieoptimierung und Normalkoordinatenanalyse

2.6.1 Geometrieoptimierungen in *ab initio* Programmen

Alle bisher vorgestellten Berechnungen der elektronischen Gesamtenergie E eines Moleküls wurden für eine feste Geometrie durchgeführt. Die Gesamtenergie erhält man dann aus der Summe der elektronischen Energie und der Kernabstoßungsenergie

$$\sum_I^{Kerne} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right), \quad (2.93)$$

mit Z als Ladung und R als Abstand der Atome. Um zuverlässige Schwingungsanalysen durchführen zu können, muß die Struktur mit der kleinsten Gesamtenergie ermittelt werden. Dies bedeutet, daß eine Geometrieoptimierung durchzuführen ist, nach der der Energiegradient entlang aller inneren (oder kartesischen) Kernkoordinaten (fast) gleich Null wird. Die Geometrieoptimierung erfolgt mit Hilfe von Gradientenverfahren ("Berny"-Optimierung [43]), bei denen die Hesse-Matrix ermittelt werden muß, welche die zweiten Ableitungen der Energie nach den Ortskoordinaten, also die Kraftkonstanten, enthält. Da eine vollständige Bestimmung der Kraftkonstanten durch zweifache analytische Ableitung der SCF-Energien sehr zeitaufwendig ist, werden die Elemente der Hesse-Matrix zunächst aus den Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen abgeschätzt. Die Optimierung der Geometrie wird beendet, wenn die Konvergenzbedingungen ("tight") erfüllt sind. In Bezug auf den Gradienten der Energie bedeutet dies, daß der Mittelwert aller Gradienten kleiner als 1.5×10^{-5} *hartree*/Bohr und der maximale Energiegradient kleiner als 1×10^{-8} *hartree*/Bohr ist. Sollten in dem untersuchten System, wie z. B. in einem van der Waals Cluster, besonders flache Potentiale auftreten, dann kann es für die Ermittlung sinnvoller Schwingungsfrequenzen notwendig sein, die Konvergenzbedingungen noch enger zu fassen.

Basierend auf der optimierten Geometrie kann eine Frequenzanalyse erfolgen, bei der alle Kraftkonstanten in kartesischen Koordinaten durch zweifache analytische Ableitung der *ab initio* Potentialfläche gewonnen werden. Für "normale" Moleküle, die z. B. keine van der Waals oder Wasserstoffbrückenbindungen enthalten, erfüllen auch

die *ab initio* Kraftkonstanten die Konvergenzbedingungen, die für die Optimierung der Struktur gewählt wurden. Ist dies nicht der Fall, wird in der Regel ein weiterer Geometrie-Optimierungsschritt vorgenommen, gefolgt von einer erneuten Berechnung der *ab initio* Kraftkonstanten. Mit Hilfe dieser Werte kann dann eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden (s. 2.6.2).

2.6.2 Normalkoordinatenanalyse

Um die Schwingungsspektren N-atomiger Moleküle interpretieren zu können, werden Normalkoordinatenanalysen [44] durchgeführt. Bei diesen Analysen wird eine klassisch mechanische Behandlung eines Systems aus Massenpunkten durchgeführt, bei denen eine Separation der Schwingungsbewegung von der Translation und der Rotation durchgeführt wird, so daß Zentrifugaldehnung und Coriolis-Kopplung nicht berücksichtigt werden. Weiterhin wird eine harmonische Näherung der potentiellen Energie angesetzt, d.h. für Schwingungen mit stark anharmonischen Potentialen werden keine zuverlässigen Schwingungsfrequenzen berechnet.

Betrachtet man ein System aus N-Teilchen, das durch 3N kartesische Koordinaten x_i beschrieben werden kann, dann wird die potentielle Energie entlang jeder Koordinate x_i in einer Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslage entwickelt. Es gilt [7, 8, 45]:

$$\begin{aligned} V(x_i) = & V_0 + \sum_i \left(\frac{dV}{dx_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0 x_i x_j + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{d^3V}{dx_i dx_j dx_k} \right) x_i x_j x_k + \dots \end{aligned} \quad (2.94)$$

Der erste Term in Gleichung 2.94 ist konstant und wird (im S_0 -Zustand) gleich Null gesetzt. Der zweite Term ist ebenfalls Null, da die Reihe um ein Minimum entwickelt wurde. Der dritte Term ist der harmonische Beitrag und alle höheren Terme werden vernachlässigt, da keine anharmonischen Effekte berücksichtigt werden. Für die potentielle Energie folgt somit:

$$V(x_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0 x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{i,j} x_i x_j \quad (2.95)$$

mit den Kraftkonstanten:

$$k_{i,j} = \left(\frac{d^2 V}{dx_i dx_j} \right)_0 \quad (2.96)$$

Die Bestimmung von kartesischen Kraftkonstanten durch zweifache analytische Ableitung der potentiellen Energie ist eine Besonderheit der quantenmechanischen Rechenprogramme (s. 2.6.1). Klassische Normalkoordinatenanalysen in inneren Koordinaten verwenden (Start-) Kraftkonstanten, die Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen beschreiben und empirisch aus den Schwingungsanalysen verschiedener verwandter Modell-Moleküle erhalten werden. Die Kenntnis von $\frac{3N(3N+1)}{2}$ kartesischen Kraftkonstanten $k_{i,j}$ führt dazu, daß die Bewegung eines N-atomigen Moleküls, mit Hilfe des zweiten Newton'schen Gesetzes durch ein einfaches System gekoppelter linearer Differentialgleichungen dargestellt werden kann:

$$m_i (x_i)'' + \sum_{j=1}^{3N} k_{i,j} x_j = 0 \text{ mit } i = 1 \dots 3N \quad (2.97)$$

Mit dem Ansatz $x_i = A_i \sin(\omega_i t) \Rightarrow (x_i)'' = -\omega_i^2 x_i$ folgt:

$$\sum_{j=1}^{3N} (k_{ij} - \delta_{ij} m_i \omega_i^2) x_j = 0 \quad (2.98)$$

Führt man nun massengewichtete kartesische Koordinaten $q_i = x_i \sqrt{m_i}$ ein, dann wird das verallgemeinerte Eigenwertproblem $(\mathbf{F} - \omega M) x = 0$ in das spezielle Eigenwertproblem $(\mathbf{F}^* - \omega) q = 0$ überführt, wobei für die Kraftkonstanten gilt: $k_{i,j}^* = \frac{k_{i,j}}{\sqrt{m_i m_j}}$.

Durch Diagonalisierung der $\mathbf{F}^*$ -Matrix werden die Quadrate der Kreisfrequenzen ω_i^2 und somit über $\nu_i = \frac{\sqrt{\omega_i^2}}{2\pi}$ direkt die Normalschwingungsfrequenzen ν_i erhalten. Da 3N Koordinaten für die Schwingungsanalyse verwendet wurden, aber nur 3N-6 Schwingungen (für nicht lineare Moleküle) auftreten können, werden sechs Eigenwerte erhalten, die gleich Null sind und den Translations- und Rotationsbewegungen zuzuordnen sind. Bezeichnet man mit $\mathbf{I}$ die Matrix der Eigenvektoren, dann ergeben sich die Normalkoordinaten Q zu:

$$Q = \mathbf{I}^T q \quad (2.99)$$

Die Ausgabe des Gaussian Programms [46, 47] enthält nun aber nicht die orthogonalen Normalkoordinaten, dargestellt als Funktion der massengewichteten kartesischen

Koordinaten, sondern die nicht massengewichteten kartesischen Auslenkungsvektoren

$$x = \mathbf{1}^T \mathbf{M}^{-1/2} q, \quad (2.100)$$

die nicht mehr orthogonal zueinander sind. $\mathbf{M}^{-1/2}$ ist eine inverse Massematrix mit $1/\sqrt{m_i}$ als Diagonalelement. Die Vektoren werden auf 1 Å normiert. Die reduzierten Massen μ aller Normalschwingungen sind gleich 1, wenn die Schwingungen durch massengewichtete kartesische Koordinaten beschrieben werden. Verwendet man die anschaulicheren nicht massengewichteten kartesischen Verrückungskoordinaten, dann berechnet sich die reduzierte Masse aus der Norm des $(M^{1/2}\vec{x}_n)$ -Vektors, wobei der $\vec{x}_n$ -Vektor den auf eins normierten kartesischen Verrückungsvektor beschreibt. Die Angabe einer reduzierten Masse ist insofern willkürlich, da sie von der Normierung des kartesischen Verrückungsvektors $\vec{x}_n$ abhängt, dessen Betrag auch auf einen anderen Wert als eins “normiert” werden könnte. Entscheidend ist, daß für alle Normalschwingungen eine Normierung der kartesischen Verrückungsvektoren auf denselben Wert erfolgt, wodurch über die nun unterschiedlichen reduzierten Massen der Schwingungen eine Aussage getroffen werden kann. Bei Schwingungen mit größeren reduzierten Massen sind die Auslenkungsvektoren hauptsächlich auf schwereren Atomen (C, O, N) lokalisiert, während bei kleineren reduzierten Massen im wesentlichen Auslenkungsvektoren auf den leichten Wasserstoffatomen auftreten.

Die *ab initio*-Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit den Programmen Gaussian98/Gaussian03 [46, 47], MolCas 6.0 [48] und Turbomole 5.7 [49–54] ausgeführt. Die Schwingungen werden soweit möglich nach der Nomenklatur von Varsanyi [55] bzw. Schütz *et al.* [56] benannt.

Kapitel 3

Die Intensität optischer Übergänge

3.1 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\Psi_n + V\Psi_n = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} \quad (3.1)$$

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

m_e : Elektronenmasse

V : potentielle Energie

$$n = m, l$$

mit den Lösungen

$$\Psi_m = \psi_m e^{-iE_m t/\hbar} \quad (3.2)$$

und

$$\Psi_l = \psi_l e^{-iE_l t/\hbar}. \quad (3.3)$$

Die Linearkombination

$$\Psi = c_m(t)\Psi_m + c_l(t)\Psi_l \quad (3.4)$$

mit c_n als Wichtungskoeffizienten ist ebenfalls eine Lösung von Gleichung 3.1. 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

$$\hat{H}' [c_m(t)\Psi_m + c_l(t)\Psi_l] = i\hbar \left[\frac{\partial c_m}{\partial t} \Psi_m + \frac{\partial c_l}{\partial t} \Psi_l \right]. \quad (3.5)$$

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:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[c_m \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_m d\tau + c_l (e^{-i(E_l - E_m)t/\hbar}) \int \Psi_l^* \hat{H}' \Psi_l d\tau \right] \quad (3.6)$$

oder vereinfacht

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_l d\tau. \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 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 3.6 nach Separation in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} (e^{i(E_l - E_m + h\nu)t\hbar} + e^{i(E_l - E_m - h\nu)t\hbar}) M_{lm} \quad (3.8)$$

mit

$$M_{lm} = \int \Psi_m^* \vec{\mu} \Psi_l d\tau = \sqrt{I}. \quad (3.9)$$

Das Integral M_{lm} wird Übergangsdipolmoment genannt.

3.2 Das Franck-Condon-Prinzip

Gemäß Gleichung 3.9 ist die Intensität eines optischen Übergangs proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments M_{lm} . In der Born-Oppenheimer-Näherung [57]

lassen sich die Wellenfunktionen in einen kern- und in einen elektronenabhängigen Teil separieren:

$$\Psi(R, r) = \chi(R) \cdot \phi_R(r) \quad (3.10)$$

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

$$M = \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \langle \phi''(r, R) | \vec{\mu} | \phi'(r, R) \rangle + \langle \phi''(r, R) | \phi'(r, R) \rangle \langle \chi''(R) | \vec{\mu} | \chi'(R) \rangle, \quad (3.11)$$

wobei einfach gestrichene Größen den Ausgangszustand definieren und zweifach gestrichene Größen den Endzustand.

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

$$M = \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \langle \phi''(r, R) | \vec{\mu} | \phi'(r, R) \rangle. \quad (3.12)$$

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

$$\langle \phi''(r, R) | \vec{\mu} | \phi'(r, R) \rangle = \langle \phi''(r, R_0) | \vec{\mu} | \phi'(r, R_0) \rangle \quad (3.13)$$

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

Der Ausdruck

$$\langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle \quad (3.14)$$

wird als Franck-Condon-Integral [58–60] bezeichnet. Dessen Betragsquadrat heißt Franck-Condon-Faktor und beschreibt die Intensität eines bestimmten Übergangs von einem Schwingungszustand ν' im elektronischen Anfangszustand in einen Schwingungszustand ν'' im elektronischen Endzustand. Die Intensität I dieses Übergangs ist also direkt proportional dem Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen der beiden Zustände:

$$I \sim \langle \chi''(R) | \chi'(R) \rangle^2. \quad (3.15)$$

3.3 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 Übergangsdipolmoment 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 [61]:

Das elektronische Übergangsmoment aus Gleichung 3.13 läßt sich in einer Taylorreihe um die Gleichgewichtskernkonfiguration M_0 entwickeln

$$M_r = (M_r)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial^2 M_r}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (3.16)$$

(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 klein 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

$$M = \langle \chi''(Q) | (M_r)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i | \chi'(Q) \rangle \quad (3.17)$$

bzw.

$$M = M_r \langle \chi''(Q) | \chi'(Q) \rangle + \sum_i \left(\frac{\partial M_r}{\partial Q_i} \right)_0 \langle \chi''(Q) \cdot Q_i \cdot \chi'(Q) \rangle. \quad (3.18)$$

Bei symmetrieverbotenen vibronischen Übergängen (s. Abschnitt 3.6), für die der erste Term verschwindet, kann der zweite Term in Gleichung 3.18 von Null verschieden sein und die Intensität des vibronischen Übergangs bestimmen, die dem Quadrat des Übergangsmoments proportional ist.

3.4 Vibronische Kopplung

Obwohl es sich bei dem in Abschnitt 3.3 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 einer Reihe entwickelt

$$\phi(Q) = \phi_l(Q_0) + \sum_{i \neq l} a_i(Q) \phi_i(Q_0). \quad (3.19)$$

Die Stärke der Mischung bestimmt sich nach

$$a_i(Q) = \frac{\langle \phi_l(Q_0) | \hat{H}'(Q) | \phi_i(Q_0) \rangle}{E_l(Q_0) - E_i(Q_0)} \quad (3.20)$$

mit dem (auf erste Ordnung) beschränkten Störoperator

$$\hat{H}' = \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_i} \right) Q_i. \quad (3.21)$$

Je näher die koppelnden Zustände beieinander liegen, desto größer ist also die Mischung. Der Zähler in Gleichung 3.20 ist nur dann von Null verschieden, wenn die Symmetrie des direkten Produkts der Charaktere des Zustandes ϕ_l 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

$$M_r = \langle \phi_l'' | \vec{\mu} | \phi' \rangle + \sum_{i \neq l} a_i \langle \phi_i'' | \vec{\mu} | \phi' \rangle. \quad (3.22)$$

3.5 Fermi-Resonanz

In der Normalkoordinatenanalyse wird das Potential

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k_i q_i^2 \quad (3.23)$$

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

$$V(q) = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.24)$$

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 harmonischen 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 3.24 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 Störoperators $\hat{W}$, der die anharmonische Korrektur enthält

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \quad (3.25)$$

Für zwei entartete Zustände χ_m und χ_n ergibt sich eine Energieaufspaltung

$$\Delta = \langle \chi_m | \hat{H} | \chi_n \rangle, \quad (3.26)$$

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

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

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.

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

$$\Psi = a_m \chi_m + a_n \chi_n. \quad (3.27)$$

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.

3.6 Symmetrierauswahlregeln

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

$$\Gamma(\Psi_m) \otimes \Gamma(\vec{\mu}) \otimes \Gamma(\Psi_l) \supset A, \quad (3.28)$$

d.h. das direkte Produkt der Charaktere der einzelnen Komponenten des Übergangsmoments muß die totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe 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 3.28 zu

$$\Gamma(\psi_m) \otimes \Gamma(\chi_m) \otimes \Gamma(\mu_{x,y,z}) \otimes \Gamma(\psi_l) \otimes \Gamma(\chi_l) \supset A. \quad (3.29)$$

Kapitel 4

Die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren

4.1 Eindimensionale Franck-Condon-Faktoren

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

$$\text{Franck-Condon-Faktor} = \langle \chi''(Q) | \chi'(Q) \rangle \quad (4.1)$$

Die Schwingungswellenfunktionen lassen sich als harmonische Oszillatorfunktionen beschreiben

$$\chi_v(Q) = N_v H_v(Q) e^{-\frac{1}{2}Q^2} \quad (4.2)$$

mit den Hermitepolynomen H_v und dem Normierungsfaktor

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v \pi v!}} \quad (4.3)$$

Einsetzen in das Integral in Gleichung 4.1 liefert

$$\langle v'' | v' \rangle = N_{v''} N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v''}(Q'') e^{-\frac{1}{2}(Q'')^2} H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ'' dQ'. \quad (4.4)$$

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

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(Q'-k)^2} H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ' \quad (4.5)$$

mit $H_0(Q'') = 1$ und $Q'' = Q' - k$ (Verschiebung der Gleichgewichtslage um k). Die Hermitepolynome lassen sich nach

$$e^{2\alpha Q - \alpha^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q) \alpha^n \quad (4.6)$$

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

$$e^{kQ - \frac{1}{4}k^2} = e^{-\frac{1}{4}k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q) \left(\frac{k}{2}\right)^n. \quad (4.7)$$

Einsetzen in Gleichung 4.5 liefert

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} e^{-\frac{1}{4}k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(Q') \left(\frac{k}{2}\right)^n H_{v'}(Q') e^{-\frac{1}{2}(Q')^2} dQ'. \quad (4.8)$$

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

$$\langle 0'' | v' \rangle = N_0 N_{v'} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(Q')^2} [H_{v'}(Q')]^2 dQ'. \quad (4.9)$$

Es ist

$$N_{v'}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(Q')^2} [H_{v'}(Q')]^2 dQ' = 1. \quad (4.10)$$

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

$$\langle 0'' | v' \rangle = \frac{N_0}{N_{v'}} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2} \quad (4.11)$$

$$\langle 0'' | v' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2^{v'} v'!}} \frac{1}{v'!} \left(\frac{k}{2}\right)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2}. \quad (4.12)$$

Allgemein läßt sich für ein eindimensionales System jedes Franck-Condon-Integral $\langle v'' | v' \rangle$ aus $\langle 0'' | v' \rangle$ ableiten [62, 63]

$$\langle v'' | v' \rangle = \frac{1}{\langle 0'' | 0' \rangle} \sum_{n=0}^{\min(v'', v')} \frac{1}{n!} \sqrt{\frac{v''! v'!}{(v'' - n)! (v' - n)!}} \langle v'' - n | 0 \rangle \langle 0 | v' - n \rangle. \quad (4.13)$$

4.2 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 Gleichge-

wichtslage voneinander verschieden. Sie lassen sich mittels einer Duschinskytransformation [64] ineinander überführen:

$$Q''_i = \sum_k S_{i,k} Q'_k + d_i \quad (4.14)$$

und in Matrixschreibweise

$$\mathbf{Q}'' = \mathbf{S}\mathbf{Q}' + \vec{d}. \quad (4.15)$$

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

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{L}' \quad (4.16)$$

$$\vec{d} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\vec{R}_{eq}'' - \vec{R}_{eq}'). \quad (4.17)$$

$\mathbf{L}$ 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 [65] 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:

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i^{eq} = \vec{0} \quad (4.18)$$

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

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i^{eq} \times \vec{R}_i = \vec{0} \quad (4.19)$$

Da die Eckart-Bedingungen für beide elektronische Zustände gelten müssen, kann es zum sogenannten “axis-switching” zwischen den beiden Zuständen kommen [66]. Wird das axis-switching berücksichtigt, werden Gleichung 4.16 und 4.17 zu

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L}' \quad (4.20)$$

und

$$\vec{d} = (\mathbf{L}'')^T \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{B}^{-1} \vec{R}_{eq}'' - \vec{R}_{eq}'). \quad (4.21)$$

$\mathbf{B}$ 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

$$\sum_{i=1}^N m_i \begin{pmatrix} R_{3i-2}^{eq''} \\ R_{3i-1}^{eq''} \\ R_{3i}^{eq''} \end{pmatrix} \times \left((\mathbf{T}^0)^{-1} \begin{pmatrix} R_{3i-2}^{eq''} \\ R_{3i-1}^{eq''} \\ R_{3i}^{eq''} \end{pmatrix} \right) = 0. \quad (4.22)$$

In nullter Ordnung wird vernachlässigt, daß die Atome während der Schwingung des Moleküls ständig ihre Koordinaten ändern. In der Arbeit von Sando und Spears [65] 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

$$\mathbf{C}_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i \left[\left(\vec{R}_i^{eq''} \right)_{\alpha} \left(\vec{R}_i^{eq'} \right)_{\beta} \right], \quad (4.23)$$

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

$$\mathbf{T}^0 = \mathbf{\Omega} \mathbf{\Lambda} \rho^{\frac{1}{2}} \mathbf{\Omega}^T \mathbf{C}^{-1}. \quad (4.24)$$

$\mathbf{\Lambda}$ 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 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 [67,68] 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

$$\langle 0''|0'\rangle = 2^{\frac{N_{vib}}{2}} \left[\prod_{j=1}^{N_{vib}} \left(\frac{\omega''_j}{\omega'_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \det(\mathbf{Q})^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \delta(1 - \mathbf{P})\delta \right]. \quad (4.25)$$

Die Rekursionsformeln lauten für Absorption²

$$\begin{aligned} \langle v''|v'_1, \dots, v'_i + 1, \dots, v'_{N_{vib}}\rangle = & \\ 2 \sum_{k=1}^{N_{vib}} R_{ki} \left(\frac{v''_k}{v'_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_k - 1, \dots, v''_N | v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{N_{vib}}\rangle + & \\ + \sum_{j=1}^{N_{vib}} (2\mathbf{Q} - 1)_{ij} \left(\frac{v'_j}{v'_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''|v'_1, \dots, v'_i - 1, \dots, v'_{N_{vib}}\rangle - & \\ - (\mathbf{R}\vec{\delta}) \left(\frac{2}{v'_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}}_i \langle v''|v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{N_{vib}}\rangle & \end{aligned} \quad (4.26)$$

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

²Von Crop *et al.* [69] wurde darauf hingewiesen, daß in der Originalveröffentlichung ein Druckfehler in dieser Formel enthalten sein muß.

und für Emission

$$\begin{aligned}
& \langle v''_1, \dots, v''_i + 1, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle = \\
& 2 \sum_i^{N_{vib}} R_{ik} \left(\frac{v'_i}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_k, \dots, v''_{N_{vib}} | v'_1, \dots, v'_i - 1, \dots, v'_{N_{vib}} \rangle + \\
& + \sum_{l=1}^{N_{vib}} (2\mathbf{P} - 1)_{kl} \left(\frac{v''_l}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_l - 1, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle + \\
& + (1 - \mathbf{P}\vec{\delta})_k \left(\frac{2}{v''_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v''_1, \dots, v''_i, \dots, v''_{N_{vib}} | v' \rangle \quad (4.27)
\end{aligned}$$

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

4.3 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.* [70] haben das vibronische Spektrum von Indol auf der Basis von *ab initio* Rechnungen (HF/3-21G und CIS/3-21G für die Geometrien von Grund- und 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.* [71]. Die Intensitäten der simulierten Spektren wurden mit Hilfe eines genetischen Algorithmus an die experimentellen Daten angepaßt. 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 [72, 73]. 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.* [74] haben ebenfalls basierend auf der Rekursionsformel von Doktorov, Malkin 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 Rattner [75] 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 beiden Zuständen hingewiesen.

Eine Arbeit von Lilichenko und Kelley [76] 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) gefittet werden können.

Einige Arbeitsgruppen verwenden zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren auch anharmonische Oszillatorfunktionen, z. B. aus der Linearkombination von harmonischen Oszillatorfunktionen [77–81].

Ein anderer Ansatz zur Berechnung vibronischer Spektren stammt aus der Arbeitsgruppe Roos und Malmqvist in Lund [82]. Dort wird für ein in erster Ordnung angesetztes Übergangsdipolmoment die Intensität aller vibronischen Übergänge nach einer von Malmqvist und Forsberg [83] 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. [82] mit Hilfe der CASSCF State Interaction Methode (CASSI) berechnet. Für Benzol wurde so ein elektronisches Spektrum berechnet, welches das experimentelle (Raumtemperatur-)Spektrum gut wiedergibt.

4.4 Das Program FCFIT

In dieser Arbeit wird für die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren und Simulation vibronischer Spektren das Programm FCFIT von Krügler [84] 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 Schwingungsfreiheitsgraden des Moleküls. Die Normalmo-

den 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 Normalmoden, 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: $\langle 000100|000120 \rangle$. 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* beschriebenem 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* gehörende 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 Hash-Tabelle repräsentiert mit dem *Bra* als Schlüssel, der auf die Unter-Hash-Tabelle weist, vgl. Abbildung 4.1.

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 DF-Spektrum [85].

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 4.1. Das Überlap-

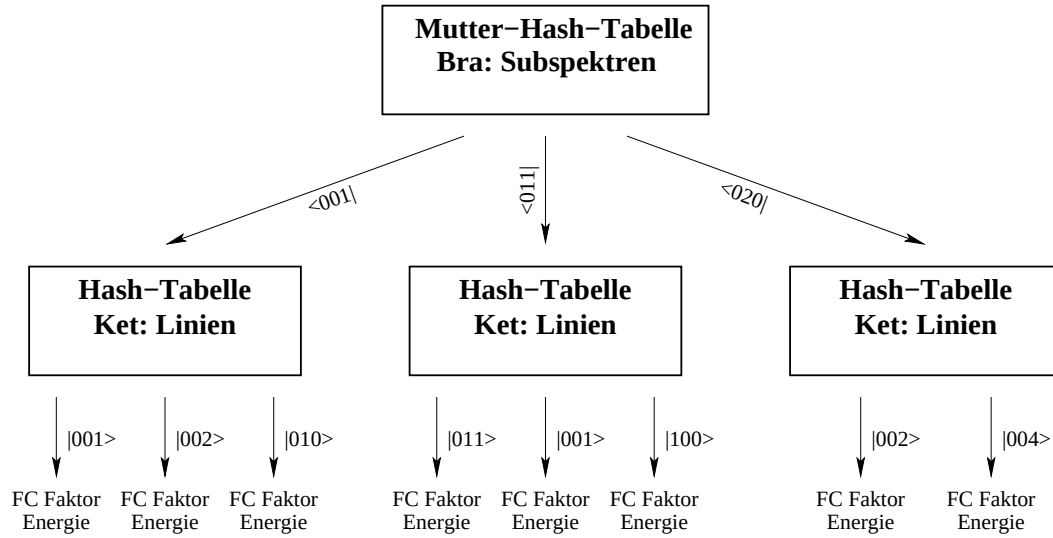


Abbildung 4.1: Repräsentation der im Simulationsprogramm berechneten vibronischen Übergänge durch eine Hash-Tabelle von Hash-Tabellen (Mutter-Hash-Tabelle). Die Schlüssel *Bras* der übergeordneten Hash-Tabelle weisen auf die verschiedenen Subspektren. Jedes Subspektrum wird in einer eigenen Hash-Tabelle verwaltet. Die Schlüssel auf die Energie und Franck-Condon(FC) Faktoren der einzelnen Übergänge sind die *Kets*.

pungsintegral 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 als gleich angenommene Kraftkonstantenmatrix ihre Gültigkeit verliert. Diese Bedingung erfüllt sowohl die CASSCF-

als auch die DFT/TDDFT-Methode annähernd. Die in den Simulationen dieser Arbeit verwendeten Geometrien und Kraftfelder sind mit diesen beiden Methoden berechnet worden.

Im Programm FCFIT wird eine Verzerrung der Geometrie des elektronisch angeregten 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 Kraftfeldes 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 und der gemessenen Intensität eines Übergangs

$$\chi_{Int}^2 = \sum_i w_i (I_i^{ber.} - I_i^{exp.})^2. \quad (4.28)$$

w_i : Wichtungsfaktor für Intensität i

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

$$\sigma_{red} = \sqrt{\frac{\chi^2}{n - p}} \quad (4.29)$$

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

Im FCFIT Programm stehen zur Zeit zwei lokale Minimierer zur Verfügung. Der eine Algorithmus NL2SOL [86] ist ein erweiterter Levenberg-Marquardt-Algorithmus [87]. Der zweite Minimierer PRAXIS ist eine gradientenfrei arbeitende Routine von Brendt [88].

³Im 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.

Von Imhof wurde bereits die Güte beider Minimierer gegenübergestellt [89]. Es zeigte sich, daß die Minima des NL2SOL-Algorithmus kleinere Fehlerquadratsummen aufwiesen als die des PRAXIS-Algorithmus. Daher wird in dieser Arbeit durchweg der NL2SOL-Minimierer verwendet.

Zusätzlich zu den beiden lokalen Minimierern wurde ein globaler Minimierer basierend auf den genetischen Algorithmen [90] implementiert. Dieser globale Minimierer benötigt aber nach wie vor die lokalen Minimierer, weil der genetische Algorithmus nur die besten Startwerte berechnet.

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 Koordinate denkbar. Abbildung 4.2 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.

Da aber nicht von unverschobenen Potentialkurven ausgegangen wird, sondern die Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände nach den *ab initio*-Rechnungen schon in eine bestimmte Richtung zueinander verschoben sind, sind die Auslenkungen entlang der Normalmoden für die $2p$ möglichen Lösungen unterschiedlich groß (p ist die Anzahl der im Fit verwendeten Normalkoordinaten/Fitparameter). 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, aufgrund ihrer Richtung zu Lösungen führen, die eine 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

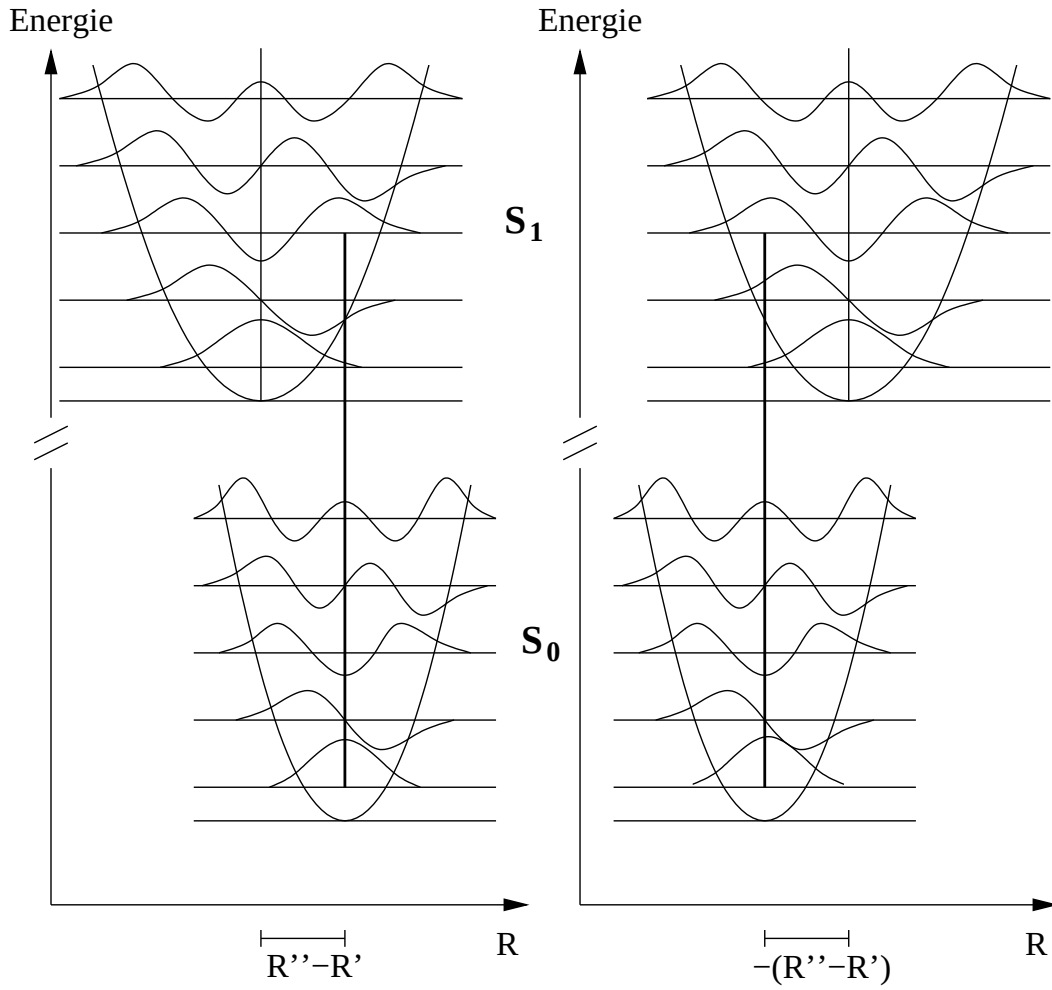


Abbildung 4.2: Im harmonischen Modell führt eine Geometrieänderung entlang einer Normalkoordinate um den gleichen Betrag, aber in verschiedene Richtungen, zu gleicher Intensität des vibronischen Übergangs.

Anregung, die aus rotationsaufgelösten Spektren der Literatur bekannt sind, zusätzlich zu den Linienintensitäten als Fitkriterium verwendet werden. Die zu minimierende Fehlerquadratsumme setzt sich dann additiv aus der Fehlerquadratsumme der Linienintensitäten χ_{Int}^2 und der Fehlerquadratsumme der gewichteten Änderungen der Rotationskonstanten χ_{Rot}^2 zusammen

$$\chi^2 = \chi_{Int}^2 + \chi_{Rot}^2 \quad (4.30)$$

mit

$$\chi_{Rot}^2 = \sum_{g=a}^c w_g (\Delta B_g^{ber.} - \Delta B_g^{exp.})^2 \quad (4.31)$$

w_g : Wichtungsfaktor für Rotationskonstantenänderung ΔB_g

$$\Delta B_g = B_g^{S_1} - B_g^{S_0}. \quad (4.32)$$

Nach Brandt [91] sind die Wichtungsfaktoren die Kehrwerte der Quadrate der Standardabweichungen σ

$$w = \frac{1}{\sigma^2}. \quad (4.33)$$

Durch die Verwendung einer Konfigurationsdatei ist die Eingabe für das Programm sehr einfach, da nicht beim Aufruf alle möglichen Parameter übergeben werden müssen. In der Konfigurationsdatei wird in verschiedene Abschnitte 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. Zudem müssen für den Fit 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	0.1500	0.1	$\nu_3 + 2\nu_5$
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- oder DFT-Rechnung stammen, angegeben werden. Das erleichtert in einem grafischen Vergleich der berechneten mit den 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 MP2 oder DFT Rechnungen verwendet.

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

Um den simultanen Fit auf viele verschiedene Linienintensitäten effizient zu halten, werden standardmäßig während des Fits nur die Übergänge berechnet, die nötig sind, um daraus rekursiv die Intensitäten der zu fittenden Linien zu berechnen. Eine Berechnung des vollen Spektrums bis hin zu einer Energieobergrenze bzw. Einschränkung 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 (vollständige 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 5

Experimenteller Aufbau

5.1 Das Experiment

5.1.1 Spektroskopie sehr kalter Gase im Düsenstrahl

Da im Rahmen dieser Dissertation 7-Azaindol und der einfache Wassercluster, sowie 2-Pyridon und der einfache Wassercluster untersucht werden sollen, ergibt sich, um aussagekräftige Ergebnisse zum Vergleich mit der Theorie zu erhalten, als notwendige Bedingung die Kühlung der Substanzen. Herkömmliche Methoden zur Abkühlung wie flüssiges Helium oder die Einbindung in eine Matrix führen aber zu Assoziaten, die mit der Umgebung wechselwirken. Deshalb zeigt sich die Durchführung des Experimentes im Düsenstrahl als vorteilhaft, weil so Gasphasenspektren bei extrem niedrigen (Schwingungs- und Rotations-)Temperaturen aufgenommen werden können. Dies bedeutet, daß die erhaltenen Spektren sehr einfach sind, weil keine “heißen” Schwingungsbanden auftreten. Zusätzlich ist diese kalte Umgebung notwendig, um verschiedene Konformere nebeneinander zu beobachten.

Bei der Expansion eines Gases durch eine schmale Düsenöffnung in einen Bereich niedrigeren Druckes können zwei Fälle unterschieden werden.

1. Wählt man den Gasdruck vor (innerhalb) der Düse und den Durchmesser gegenüber der mittleren freien Weglänge der Teilchen groß genug, so bildet sich hinter der Düse ein effusiver Strahl. Dieser ist gekennzeichnet durch die gleiche

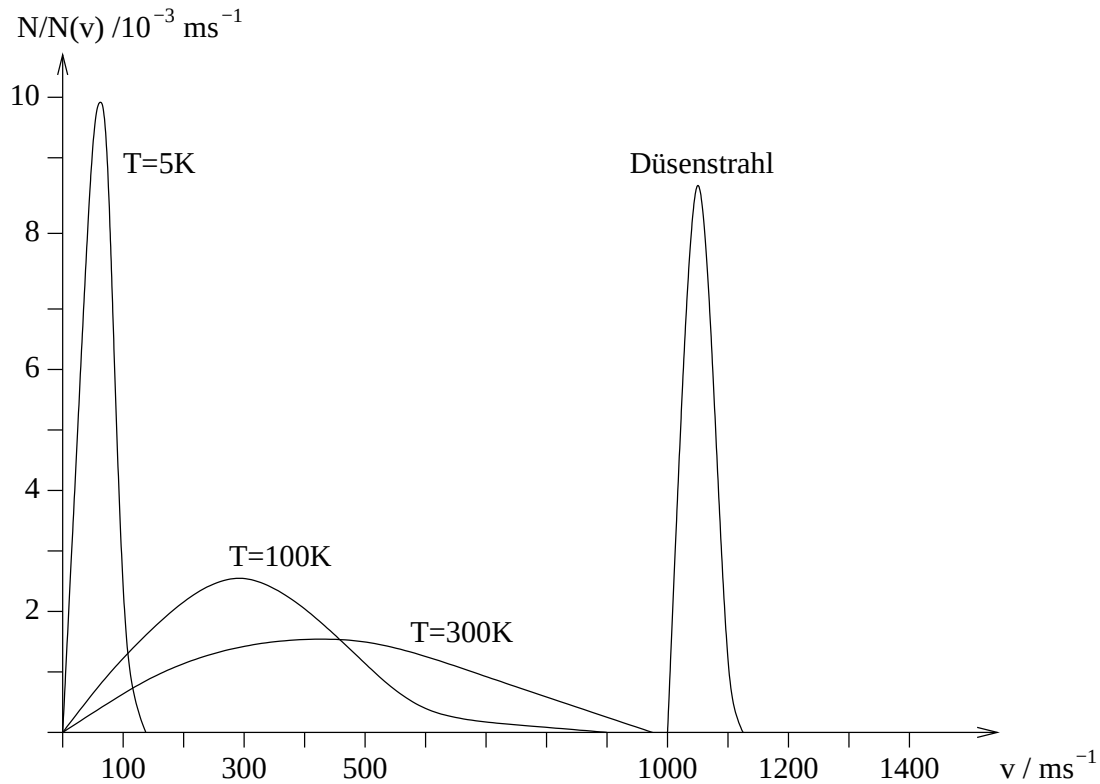


Abbildung 5.1: Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bei verschiedenen Temperaturen und im Düsenstrahl

Charakteristik wie das Gas vor der Expansion. Die (Boltzmann-)Verteilung ist konstant geblieben, weil die Teilchendichte zu niedrig ist, um Rotations- und Schwingungsenergie durch Stöße in Translationsenergie umzuwandeln und so das Gas abzukühlen.

2. Verkleinert man jedoch den Düsendurchmesser und erhöht den Stagnationsdruck (Druck in der Düse vor der Expansion) derart, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle deutlich kleiner als der Düsendurchmesser wird, erhöht sich die Stoßhäufigkeit.

Die dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung eines Gases bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 5.1) zeigt, daß die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei sehr niedrigen Temperaturen (5 K) klein ist. Im Vergleich zu höheren Temperaturen (300 K) ist die Halbwertsbreite der Verteilung gering. Somit kann aus der Halb-

wertsbreite Rückschluß auf die Temperatur des Gases gezogen werden, andererseits ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ein Maß für die Translationsenergie. Die innere Energie der Moleküle wird durch Stöße umverteilt. Schwingungs- und Rotationsenergie geht in Translationsenergie über, womit eine höhere wahrscheinlichste Geschwindigkeit resultiert. Es entsteht ein Überschalldüsenstrahl.

Zudem wird die Energieverteilung der Moleküle auf die einzelnen Freiheitsgrade immer ähnlicher. Daraus folgt, daß die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung abnimmt und deshalb auch die Temperatur (Rotations- und Schwingungstemperatur) der Moleküle. Die Teilchendichte des Düsenstrahls nimmt mit zunehmender Entfernung von der Düse ab. Deshalb kommt es im Strahl selbst nicht mehr zu Kollisionen und die Teilchen behalten ihre Verteilung der inneren Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade.

Die Verhältnisse der Temperatur, des Drucks und der Teilchendichte in der Düse und im Düsenstrahl (T, p, ρ) lassen sich mit Hilfe der Machzahl

$$M = u/a \quad (5.1)$$

u : Massenfluß

a : lokale Schallgeschwindigkeit

beschreiben [92]:

$$T/T_0 = (p/p_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = (p/p_0)^{(\gamma-1)} = [1 + (\gamma - 1)/2M^2]^{-1} \quad (5.2)$$

T, p, ρ : Temperatur, Druck, Teilchendichte in der Düse

T_0, p_0, ρ_0 : Temperatur, Druck, Teilchendichte im Bereich der freien Expansion

γ : Verhältnis der Wärmekapazitäten C_p/C_v .

5.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sind zwei Arten von Fluoreszenzexperimenten durchgeführt worden: die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) und die dispergierte Fluoreszenzspektroskopie (DF).

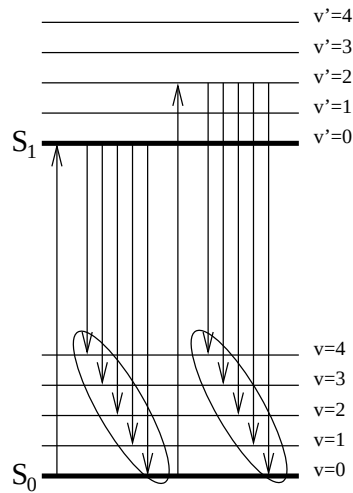


Abbildung 5.2: Termschema der LIF-Spektroskopie

Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Bei der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit Licht eines bestimmten Wellenlängenbereichs (beim hier verwendeten Laser etwa $0,4 \text{ cm}^{-1}$) bestrahlt und in verschiedene Schwingungszustände des S_1 -Zustandes angeregt (Abbildung 5.2). Aus diesen Schwingungszuständen des S_1 -Zustandes erfolgt Fluoreszenz in verschiedene Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes. Als Spektrum wird das komplette emittierte Fluoreszenzlicht als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen. Die erhaltenen Spektren zeigen die Schwingungsniveaus des angeregten elektronischen Zustandes.

Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie

Bei der dispergierten Fluoreszenz hingegen wird gezielt **ein** bestimmter vibronischer Übergang angeregt (Abbildung 5.3). Die Fluoreszenz erfolgt aus diesem einen schwingungsangeregten Zustand des S_1 -Zustandes in alle Schwingungszustände des S_0 -Zustandes nebeneinander, es handelt sich also um eine Spektroskopie des Grundzustandes.

Das entstehende Fluoreszenzlicht wird mit Hilfe eines Monochromators spektral zerlegt und mit einer CCD-Kamera in einem bestimmten Wellenlängenbereich aufgenommen. Das erhaltene Spektrum ist die Fluoreszenzintensität der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge

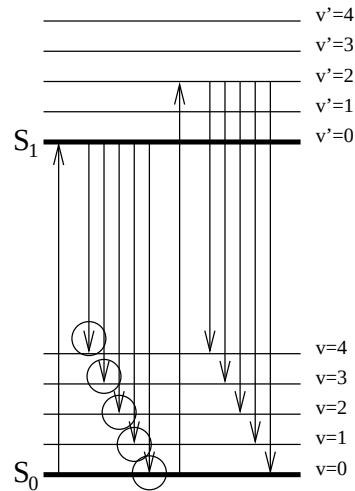


Abbildung 5.3: Termschema der DF-Spektroskopie

als Funktion der Wellenlänge dieser Übergänge. Im Gegensatz zur Flüssigphasenspektroskopie, bei welcher Fluoreszenz stets aus dem Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustands beobachtet wird, erfolgt im Düsenstrahl meist keine Relaxation durch “internal conversion” (Relaxation kann auch im Düsenstrahl auftreten, jedoch ist dieser Prozess dann oft langsamer.). Dieser strahlungslose Übergang vom schwingungsangeregten Zustand zum Schwingungsgrundzustand innerhalb desselben elektronischen Zustandes kann nur erfolgen, wenn die zwischen den betreffenden Zuständen liegende Energie durch Stöße an Molekülen der Umgebung abgegeben werden kann. Diese Stöße treten im oben beschriebenen Überschalldüsenstrahl im Bereich hinter der Düse (ca. 10-15 mm) nicht auf. Es erfolgt kein strahlungsloser Übergang in niedrigere Schwingungsniveaus und man beobachtet Fluoreszenz auch aus schwingungsangeregten Zuständen.

5.2 Die Apparatur

Eine detaillierte Ausführung zur verwendeten Apparatur ist in der Dissertation von Henrichs [93] zu finden. Hier seien nur die wichtigsten Bestandteile aufgeführt.

Kernstück der Apparatur ist eine Vakuumkammer (Edelstahltonne), welche mittels einer Öldiffusionspumpe (Fa. Edwards, Saugleistung 2000 ls^{-1}) und einer Drehschie-

berölpumpe (Fa. Leybold, Saugleistung $65 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) evakuiert wird. In diese Kammer wird durch ein im Brewsterwinkel angebrachtes Eintrittsfenster (Suprasil) der Laserstrahl eingekoppelt.

Der Laserstrahl wird durch einen mit Hilfe eines Nd:YAG-Laser (Fa. Spectra Physics, Quanta Ray Indi) gepumpten Farbstofflaser (Fa. Lambda Physik, FL 3002) erzeugt. Der Nd:YAG-Laserstrahl wird mittels eines Teleskopes aufgeweitet, damit die Farbstoffküvetten des Farbstofflasers möglichst optimal ausgeleuchtet werden. Die Wellenlänge des vom Nd:YAG-Laser emittierten Pumpstrahls beträgt 532 bzw. 355 nm. (Bei 355 nm Pumpwellenlänge wird zusätzlich noch eine $\lambda/2$ -Platte eingesetzt, damit der Laserstrahl vertikal polarisiert in den Farbstofflaser gelangt.)

Durch Verstellen der Pulsdüsenkappe kann die Menge des austretenden Gases variiert werden. Direkt hinter der Düse ist der die Substanz enthaltende Probenkopf angebracht. Probe und Düse lassen sich beheizen. Mittels einer Schrittmotorsteuerung läßt sich die Pulsdüse innerhalb der Vakuumapparatur vom PC aus in allen drei Raumrichtungen verstellen.

Ca. 10-15 mm hinter der Düsenöffnung wird das in Richtung Öldiffusionspumpe (also nach unten) austretende Gasgemisch vom rechtwinklig kreuzenden Laserstrahl getroffen.

Wiederum senkrecht zu diesen beiden Raumrichtungen wird das emittierte Fluoreszenzlicht aufgenommen. Eine Anordnung von zwei Linsen fokussiert es durch das Austrittsfenster der Apparatur auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Czerny-Turner-Anordnung, Fa. Jobin Yvon, THR 1000).

Das Fluoreszenzsignal wird hieraus entweder zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren (LIF) auf einen Sekundärelektronenvervielfacher SEV (Fa. Thorn EMI, 9789QB) oder aber auf eine CCD-Kamera (Fa. La Vision, FlameStar II) geleitet. SEV und CCD-Kamera werden durch Peltierelemente gekühlt.

Die Erfassung des SEV-Signals erfolgt mit Hilfe eines Oszilloskops (LeCroy, 9400) und die Integration durch einen Boxcar-Integrator (Fa. Stanford Research, 245). Über einen Analog/Digital-Wandler können sowohl SEV-Signal als auch die CCD-Bilder zu einem PC gelangen und dort erfaßt und bearbeitet werden.

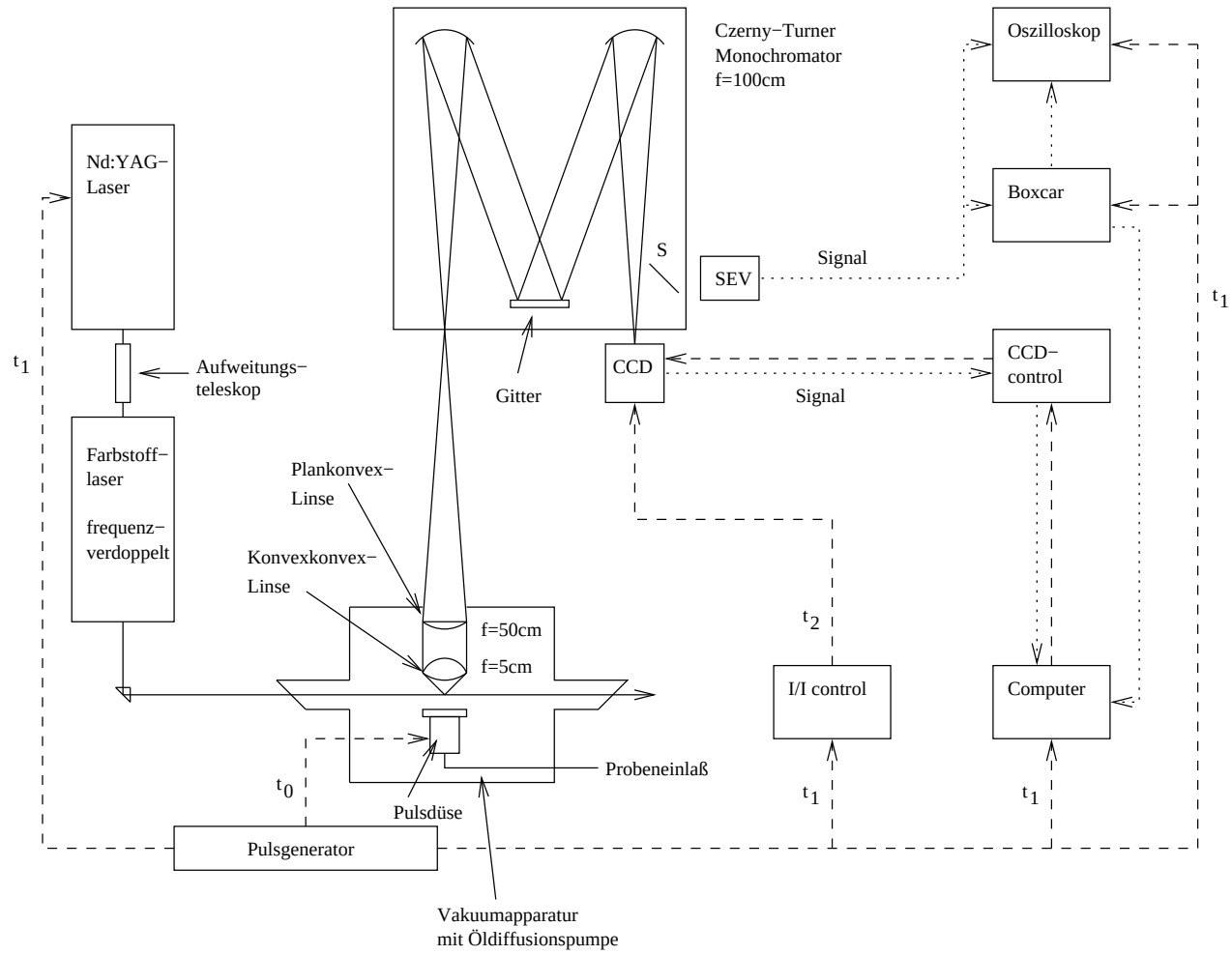


Abbildung 5.4: Apparatur zur dispergierten Fluoreszenz

Das Experiment wird im Pulsbetrieb mit einer Frequenz von 10 Hz durchgeführt. Zur zeitlichen Steuerung der einzelnen Komponenten dient ein Vierkanal-Pulsgenerator, welcher in unserem Institut konstruiert wurde.

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 abgezogen. 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 zudem für die Franck-Condon-Analyse nicht ausgewertet.

Durch die Verwendung einer CCD-Kamera können dispergierte Fluoreszenzspektren in Abschnitten von ca. $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ auf *einmal* aufgenommen werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten DF-Spektren sind 25–50 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 Wellenlängenkali-brierung ist ausführlich in der Dissertation von Roth [94] beschrieben. Die Frequenzen der beobachteten Banden werden dann auf die Anregungsfrequenz bezogen. Ist in der ersten Gitterposition außer der Resonanzlinie keine weitere Bande zu erkennen, können die angrenzenden Bilder hiermit nicht überlappt werden und es ist keine genaue Kalibrierung möglich.

Durch die 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-Analyse in dieser Arbeit.

5.3 Verwendete Chemikalien und Expansionsbedingungen

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Fluoreszenzspektren wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Die Heiztemperatur des Probengefäßes, welche nötig war, um einen genügend hohen Dampfdruck der Substanz zu erzeugen, ist für die Substanzen in Tabelle 5.1 angegeben. Die Temperatur der Pulsdüse bzw. der -kappe wurde um 15 °C höher eingestellt. Dies verhinderte eine Kondensation der Probe am bzw. im Pulsdüsenloch.

Deuteriertes 2-Pyridon wurde durch Umkristallisieren von 2-Pyridon aus schwerem Wasser (Merck) erhalten. Als Laserfarbstoffe wurden Rhodamin 6G, Sulforhodamin B und eine Mischung aus DCM und Pyridin 1 (Radiant-Dyes), jeweils gelöst in Methanol *p.a.* bzw. Isopropanol *p.a.* (Merck), eingesetzt.

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien und Heiztemperaturen.

Substanz	Hersteller	Heiztemperatur / °C
7AI	Acros (98%)	120
7AI(H ₂ O)	Acros (98%)	100/-6
Py	Aldrich (97%)	120
Py(H ₂ O)	Aldrich (97%)	135/-6

Kapitel 6

Determination of the excited state structure of 7-azaindole using a Franck-Condon analysis

Robert Brause, Michael Schmitt¹, Daniel Krügler² and Karl Kleinermanns¹

Heinrich-Heine-Universität
Institut für Physikalische Chemie
D-40225 Düsseldorf, Germany.
Phone: +49 211 81 13691
Fax: +49 211 81 15195

Printed in Molecular Physics, 20 July–10 August 2004, Vol. 102, Nr. 14–15,
1615–1623

6.1 Abstract

The change of the 7-azaindole structure upon electronic excitation was determined by a Franck-Condon analysis of the intensities in the fluorescence emission spectra

¹authors for correspondence. E-mail: mschmitt@uni-duesseldorf.de; kleinermanns@uni-duesseldorf.de

²current address: Bruker-Daltonik GmbH, 28359 Bremen, Germany.

obtained via excitation of six different vibronic bands. A total of 107 emission band intensities were fit, together with the changes of rotational constants of four 7-azaindole isotopomers. The geometry change of the ring framework upon electronic excitation from the electronic ground state to the ^1L_b state ($\pi\pi^*$) can be described by an overall expansion of the pyridine ring of 7-azaindole, with minor changes of the pyrrole ring. The resulting geometry changes are interpreted on the basis of *ab initio* calculations.

6.2 Introduction

Compared to the vast literature about the structures of molecules in their electronic ground states, relatively little is known about their structures in electronically excited states. This is due to the fact that standard methods for structure determination, like X-ray or neutron diffraction or microwave spectroscopy cannot be applied to electronically excited states. Methodical exceptions are rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy, its resonant ionisation variant, and rotational coherence spectroscopy. All three methods give the inertial parameters of the investigated molecules for the ground state and the electronically excited state. Already in medium sized molecules, the number of structural parameters exceeds the number of inertial constants by far. Thus isotopic species of the parent substance have to be utilised to overcome this problem. Owing to the immense experimental effort a sufficient number of different isotopomers for a complete or nearly complete structure determination in both electronic states was used only in few studies. [95]

An alternative approach to excited state structures is facilitated by the Franck-Condon (FC) principle. According to the FC principle the probability of a vibronic transition and thus the relative intensity of a vibronic band depends on the overlap integral of the vibrational wave functions of both electronic states. This overlap integral is determined by the relative shift of the two potential energy curves connected by the vibronic transition along the normal coordinates Q of both states:

$$FC = \left| \int [\Psi'(Q')]^* \Psi''(Q'') dQ' \right|^2 = \langle v' \dots v'_N | v'' \dots v''_N \rangle^2 \quad (6.1)$$

where the $\Psi(Q)$ are the N -dimensional vibrational wavefunctions. The normal coordinates Q' of the excited state and Q'' of the ground state are related by the linear orthogonal transformation given by Duschinsky [64].

Thus, via the calculated FC factors the structural change upon electronic excitation can be deduced from the experimentally determined intensity pattern. A fit of the geometry change to the observed intensity pattern requires an efficient algorithm to compute all FC factors that are necessary. We use the recursive relation, given by Doktorov *et al.* [67,68] to calculate the FC factors in the harmonic approximation. Recently, we presented a program to perform fits of the intensity distributions in fluorescence emission spectra and of the changes of rotational constants of selected isotopomers. [96] In the corresponding paper the underlying theoretical basics of the calculation of the integrals in equation (6.1), and the fitting procedure are presented.

Apart from the FC factor, a frequency factor has to be taken into account for the calculation of the intensities of the emission lines. If the intensities of spontaneous emission lines are measured via photon counting techniques, their intensities are proportional to $\tilde{\nu}^3$, where $\tilde{\nu}$ is the experimental wavenumber of the respective transition. [97] A $\tilde{\nu}^4$ dependence of the intensities would hold, if the energy of the photons were measured. Thus, all measured relative intensities were scaled using a factor of $\tilde{\nu}^3$.

7-Azaindole (7AI) has found considerable interest as model system for DNA base pairs [98] and as optical probe in proteins, replacing tryptophan. [99] Dispersed fluorescence (DF) spectra of 7AI were reported by Fuke *et al.* [100] and later by Huang *et al.* [101] Fuke *et al.* measured the DF spectra via excitation of the electronic origin and two excited vibronic bands. Using the propensity rule, they decided which bands in the excitation spectrum and in the DF spectrum belong to the same vibrational mode. Cané *et al.* have measured the gas-phase IR spectrum of 7AI in the region between 100 and 4000 cm^{-1} . [102] They gave a complete vibrational assignment, based on comparison to a scaled quantum-mechanical force-field.

The structure of 7AI in different electronic states was investigated at various levels of theory, ranging from semiempirical methods like INDO [103], over configuration interaction with single excitation (CIS) [104, 105], to multiconfigurational self con-

sistent field (MCSCF) methods like the complete active space self consistent field (CASSCF) [106, 107], and second-order multiconfigurational quasi-degenerate perturbation theory MCQDPT2 [108]. The ground state and lowest excited $\pi\pi^*$ -state were found to be planar on all levels of theory.

In a preceding paper, we determined the structure of 7AI in the electronic ground and excited state separately by rotationally resolved UV spectroscopy [1]. In the present paper we determine the geometry changes upon electronic excitation via a Franck-Condon fit of the emission line intensities from dispersed fluorescence spectra, excited through various vibronic bands and compare the results to *ab initio* calculations.

6.3 Experimental

The experimental set-up for the dispersed fluorescence spectroscopy is described in detail in Ref. [109, 110]. In brief, the sample was evaporated at 380 K and expanded through a pulsed nozzle with a 500 μm orifice (General Valve) into the vacuum chamber using Helium as carrier gas. The output of an Nd:YAG (Spectra Physics, Quanta Ray Indi) pumped dye laser (Lambda-Physik, FL3002) was frequency doubled and crossed perpendicularly with the molecular beam. The fluorescence light was collected perpendicularly to laser and jet and was imaged on the entrance slit of an 1 m monochromator (Jobin Yvon, grating with 2400 grooves/mm blazed at 400 nm for first order). The entrance slit was varied between 10 and 50 μm , depending on the intensity of the pumped band. The dispersed fluorescence was recorded by an intensified CCD camera (Flamstar II, LaVision). One dispersed fluorescence spectrum was obtained by summing the signal of 200 laser pulses and subtracting the background that emerges from scattered light. 25 of these single spectra are summed up for a better signal/noise. This allows imaging a DF spectrum of about 600 cm^{-1} simultaneously. Accordingly, the relative intensities in our DF spectra do not vary with laser power. Only the intensity of the excited band is perturbed by scattered light. Thus, we normalise relative intensities with respect to the strongest band in the spectrum other than the resonance fluorescence band. The intensity error of the whole detection system (including grating, CCD

chip etc.) was checked by shifting a particular fluorescence line over the CCD chip by changing the grating position. The line intensity was monitored as a function of its position on the chip. This procedure was repeated for a number of fluorescence bands. The observed intensity error was 10% at maximum.

6.4 Results

6.4.1 *Ab initio* calculations

Ab initio calculations at the Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) and Density Functional Theory (DFT) levels of theory with the B3LYP functional have been carried out using the Gaussian 98 program package (Revision11) [46]. The SCF convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below 10^{-8} Hartree, and a convergence criterion for the gradient optimisation of the molecular geometry of $\partial E/\partial r < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/Bohr and of $\partial E/\partial \varphi < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/degrees, respectively. Poples 6-311G(d,p) basis set [111] was used for the DFT calculations, while the CASSCF calculation were performed using the 6-31G(d,p) basis set. The complete π -space (10,9) including the N-lone pair with correct π symmetry was utilised as active space.

Further CASSCF calculations were performed with the MOLCAS program package (Version 5.4) [112] in order to determine the orientation of the transition dipole moment. The same basis set as with Gaussian and the same active space were used. Additionally, we performed CASPT2 single-point calculations on the optimised structures. All calculations were performed on a Silicon Graphics Origin2000.

All structures are optimised using C_s -symmetry constraints, because the experimental results of Schmitt *et al.* showed, that 7-azaindole is planar in the S_0 and the S_1 state [1]. The structure of 7AI was optimised at the B3LYP/6-311G(d,p) and CASSCF/6-31G(d,p) level of theory and the harmonic vibrational frequencies calculated, using the analytical second derivatives. The resulting geometry parameters and rotational constants are presented in table 6.1. The atomic numbering in table 6.1 refers to figure 6.1. The B3LYP calculation performs very well, with respect to the

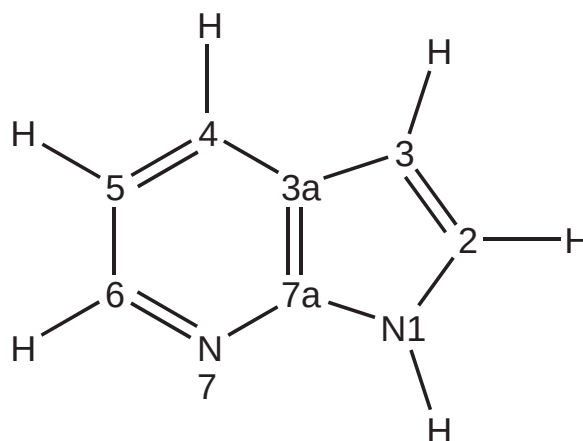
rotational constants. The largest deviation from the experimentally determined rotational constants is less than 0.5%. However, the CASSCF calculation also results in a very reliable geometry, with deviations of the rotational constants of less than 1%. This is crucial for the utilisation of the ground state geometry as basis for the displacements along the normal coordinates in the FC fit, *vide infra*. Table 6.2 presents the vibra-

Table 6.1: S_0 state geometry parameters, calculated at B3LYP/6-311G(d,p) and CASSCF/6-31G(d,p) level of theory. The atomic numbering refers to figure 6.1.

S_0	B3LYP	CAS(10,9)	Exp. ^a
A''	3945	3973	3928.93
B''	1702	1708	1702.629
C''	1189	1195	1188.128
N1-C2	138.1	137.7	
C2-C3	136.9	136.5	
C3-C3a	143.4	144.1	
C3a-C7a	142.4	141.0	
C7a-N1	137.5	136.6	
C3a-C4	139.9	140.0	
C4-C5	138.9	138.9	
C5-C6	140.5	140.6	
C6-N7	133.5	132.9	
N7-C7a	132.8	132.6	
N1-H	100.7	99.2	
C2-H	107.9	107.0	
C3-H	107.9	107.1	
C4-H	108.5	107.6	
C5-H	108.3	107.5	
C6-H	108.6	107.6	

^a From Ref. [1].

tional frequencies of the 39 normal modes of 7AI calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. The irreducible representation of the nuclear motions in the C_s point group transforms like $\Gamma_{nuc} = 30a' + 15a''$. Translations and rotations are represented by the transformations $\Gamma_{trans} = 2a' + a''$ and $\Gamma_{rot} = a' + 2a''$ what leads to the symmetries of the 39 normal modes of $27a' + 12a''$. The vibrations in table 6.2 are sorted with the



1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridine

Figure 6.1: Atomic numbering of 7AI.

27 in-plane motions with ascending frequency, followed by the 12 out-of-plane vibrations. The electronically excited $\tilde{A}^1$ state is of A' symmetry. Therefore, only in-plane a' vibrations are allowed, because the transition dipole moment of the $\pi\pi^*$ transition is located in the molecular plane. Out-of-plane a'' motions appear as overtones in the respective spectra.

The numbering of the modes follows the nomenclature of Varsanyi [55] for ortho-di-light-substituted benzene derivatives, completed for vibrations of the five-membered ring [110]. As 7AI is a quite unsymmetrical molecule, the numbering scheme is not always unique and has to be taken as a rough description of the mode. The respective vibration should be inspected as animated graphs with a viewer like Molden [113] or Molekel [114]. The Gaussian .log file, which contains the normal mode analysis can be downloaded from our home page (<http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~pc1>). The quoted calculated frequencies are unscaled and compared to the experimental frequencies in table 6.2. In the region between 1350 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} and in the range of the CH stretching vibrations, the spectra are too dense to allow a straightforward vibrational assignment.

The vertical and adiabatic excitation energies for the two lowest $\pi\pi^*$ transitions have been calculated at the CASSCF(10,9)/6-31G(d,p) and the CASPT2(10,9)/6-31G(d,p)

Table 6.2: B3LYP/6-311G(d,p) calculated ground state vibrational frequencies and description of the motions. All frequencies are given in cm^{-1} . The numbering follows the nomenclature of Varsanyi [55] for ortho-di-light-substituted benzene derivatives, completed for vibrations of the five-membered ring [110]. In-plane vibrations (a') on the left, out-of-plane vibrations (a'') on the right side of the table.

Assignment	calc	obs	obs/calc	Assignment	calc	obs ^a	obs/calc
9b	431	434	1.01	10a	223	459	1.03
6a	562	562	1.00	10b	245	478	0.98
6b	636	642	1.01	NH(inv.)	428	847	1.00
1	775	769	0.98	4a	482	-	-
12a	901	899	0.99	4b	598	-	-
12b	912	908	0.99	16a	622	-	-
18b	1057	1044	0.99	CH(inv.)	731	-	-
δCH	1085	1075	0.99	11	792	-	-
δCH	1106	1114	1.01	17a	818	-	-
18a	1136	1141	1.00	CH(inv.)	872	-	-
9a	1221	1220	1.00	5	947	-	-
3	1270	1293	1.02	17b	979	-	-
δNH	1312	1307	1.00				
δNH	1346	1358	1.01				
δCH	1369	-	-				
19b	1439	-	-				
$\delta\text{NH}\delta\text{CH}$	1451	-	-				
19a	1526	-	-				
$\delta\text{NH}\delta\text{CH}$	1538	-	-				
8a	1616	1612	1.00				
8b	1642	1634	1.00				
νCH	3151	-	-				
νCH	3169	-	-				
νCH	3191	-	-				
νCH	3236	-	-				
νCH	3256	-	-				
νNH	3666	-	-				

^a First overtones

Table 6.3: Vertical and adiabatic excitation energies (in cm^{-1}), oscillator strengths (in $\text{bohr}^2 \cdot \text{hartree}$) and orientation of the transition dipole moments (in degrees) for the two lowest $\pi\pi^*$ transitions.

CASSCF(10,9)			
	vertical	adiabatic	TDM
$S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$	38739	37622	+29.9°
$S_2(^1L_a) \leftarrow S_0$	47687	44767	-33.5°

CASPT2(10,9)			
	vertical	adiabatic	Osc. strength
$S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$	35758	33683	0.049
$S_2(^1L_a) \leftarrow S_0$	39661	35208	0.069

level, using the CAS optimised structures. Table 6.3 reports excitation energies, oscillator strengths and directions of the transition dipole moments for both transitions. The experimentally determined vibrationless electronic origin (^1L_b) of 7AI is at 34630.74 cm^{-1} (414 kJ/mol, 4.29 eV), in good agreement with the adiabatic CASPT2(10,9)/6-31G(d,p) transition energy of 33683 cm^{-1} (402 kJ/mol, 4.18 eV). The transition to the next $\pi\pi^*$ state (^1L_a) is calculated to be only 1500 cm^{-1} (18 kJ/mol, 0.18 eV) higher in energy.

The CAS orbitals, which are involved in the two lowest $\pi\pi^*$ transitions are shown in figure 6.2. Their shape differs considerably from the CIS orbitals, shown in figure 7 of Ref. [1] due to the optimisation of the MO coefficients in the CAS calculations. The squares (weights) of CI-coefficients of the excitations to ^1L_b and ^1L_a are depicted in figure 6.2. The transition to ^1L_b has large contributions from excitations from orbital 30 to 32 (weight: 0.55) and from orbital 31 to 33 (weight: 0.20). The dominant excitation of the ^1L_a state takes place from orbital 31 to 32 (weight: 0.75).

6.4.2 Excitation and emission spectra

Figure 6.3 shows the fluorescence excitation spectrum of 7AI in the region between 34600 cm^{-1} and 36300 cm^{-1} . The bands, marked with an asterisk have been excited

Table 6.4: Experimental and calculated ground state vibrational frequencies and assignments of the motions. All frequencies are given in cm^{-1} .

Exp.	B3LYP	Assignment	Exp.	B3LYP	Assignment
434	431	9b	1220	1221	$10a_2^0 + 1$
459	446	$10a_2^0$	1242	1264	$10b_2^0 + 1$
478	489	$10b_2^0$	1261	1272	$6b_2^0$
562	562	6a	1319	1337	$6a + 1$
642	636	6b	1396	1411	$6b + 1$
769	775	1	1422	1463	$6a + 12a$
847	856	NH(inv.)_2^0	1445	1488	$9b + 18b$
868	862	$9b_2^0$	1463	1550	1_2^0
899	901	12a	1527	1537	$6b + 12a$
998	993	$9b + 6a$	1560	1619	$6a + 18b$
1008	1008	$10a_2^0 + 6a$	1607	1647	$6a + \delta(\text{CH})$
1038	1051	$10b_2^0 + 6a$	1612	1616	8a
1044	1057	18b	1634	1642	8b
1057	1067	$9b + 6b$	1647	1686	$6a_3^0$
1075	1085	$\delta(\text{CH})$	1666	1832	$1 + 18b$
1086	1082	$10a_2^0 + 6b$	1805	1860	$1 + \delta(\text{CH})$
1114	1124	$6a_2^0$	1835	2114	$18b_2^0$
1185	1198	$6a + 6b$	2084	2170	$\delta(\text{CH})_2^0$
1202	1206	$9b + 1$	2140	2248	$6a_4^0$

to obtain the DF spectra that are shown in figures 6.4 and 6.5. The assignments of these absorption bands to specific vibrational motions in the excited state is made on the basis of the propensity rule from the intensities in the emission spectra and is given in the inset of figure 6.3. The assignment will be explained below, together with the discussion of the respective ground state vibrations. The first trace (a) of figure 6.4 shows the fluorescence emission spectrum, obtained via excitation of the vibrationless origin 0,0. The assignments that are given in the figures 6.4 and 6.5 are based on the *ab initio* calculations, described in section 6.4.1. The calculated frequencies for the ground state vibrations, that have been used for the assignment are summarised in table 6.4.

The strongest band in the emission spectrum after excitation at $0,0 + 233 \text{ cm}^{-1}$ (trace d

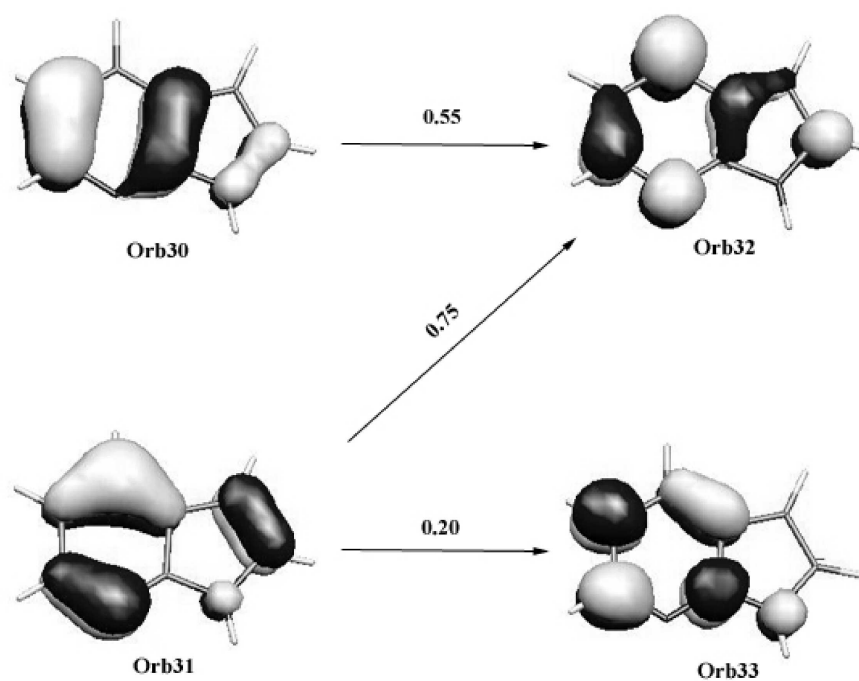


Figure 6.2: Weights of the CAS molecular orbitals, that are involved in the lowest two $\pi\pi^*$ transitions. The orbitals are ordered by their HF energy.

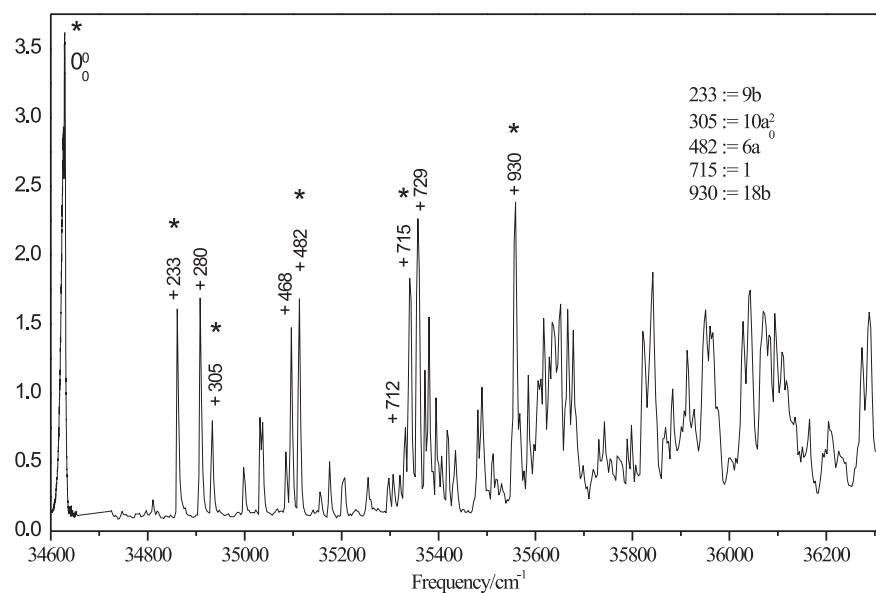


Figure 6.3: Fluorescence excitation spectrum of 7AI in the region between 34600 cm^{-1} and 36300 cm^{-1} .

of figure 6.4) is found at 432.5 cm^{-1} and can be assigned on basis of B3LYP/6-311G(d,p) calculations to the 9b vibration. The corresponding computed frequency value from the B3LYP calculation is quite close (431 cm^{-1}), cf. table 6.4. The 9b vibration can be described as an in-plane rotational motion of both rings against each other. Also the overtone and combination bands of this mode with 6a and 6b are observed. The assignment of the 233 cm^{-1} band in the absorption spectrum to 9b in the S_1 -state seems therefore safe.

Upon excitation of $0,0 + 305\text{ cm}^{-1}$ the emission spectrum shows a progression and combinations with a band at 459 cm^{-1} (trace g of figure 6.4). Comparison to the results of the B3LYP calculations shows that this mode can be assigned to the overtone of the mode 10a in the harmonic approximation. This mode is a concerted out-of-plane motion of both rings about the central C3a-C7a bond and therefore is only allowed as first overtone for a planar molecule. Also in this case the propensity rule allows for an unequivocal assignment of the transition at 305 cm^{-1} to the overtone of this “butterfly mode” in the S_1 -state.

Excitation at 482 cm^{-1} (first trace of figure 6.5) results in a long progression up to the third overtone of a band at 562 cm^{-1} and combination bands of this vibration with various other in-plane modes in the emission spectrum. The B3LYP calculations allow a straightforward assignment of the S_1 vibration at 482 cm^{-1} to the mode 6a.

Excitation at 715 cm^{-1} (trace d of figure 6.5) gives clear indication in the emission spectra that mode 1 was excited. The strongest band in the emission spectrum at 1550 cm^{-1} can be assigned to the first overtone of the vibration 1, and appears as a long progression. The B3LYP calculated frequency for this band is 775 cm^{-1} and shows good agreement in the harmonic approximation with the experimentally determined frequency.

The band at 930 cm^{-1} above the electronic origin in the fluorescence excitation spectrum is assigned to a vibration with a frequency of 1044 cm^{-1} from the progression in the emission spectrum (trace g of figure 6.5). Comparison to the B3LYP calculations shows that this vibration at 1044 cm^{-1} has to be assigned to mode 18b (B3LYP: 1057 cm^{-1}). The intensities of the emission bands after excitation of the described

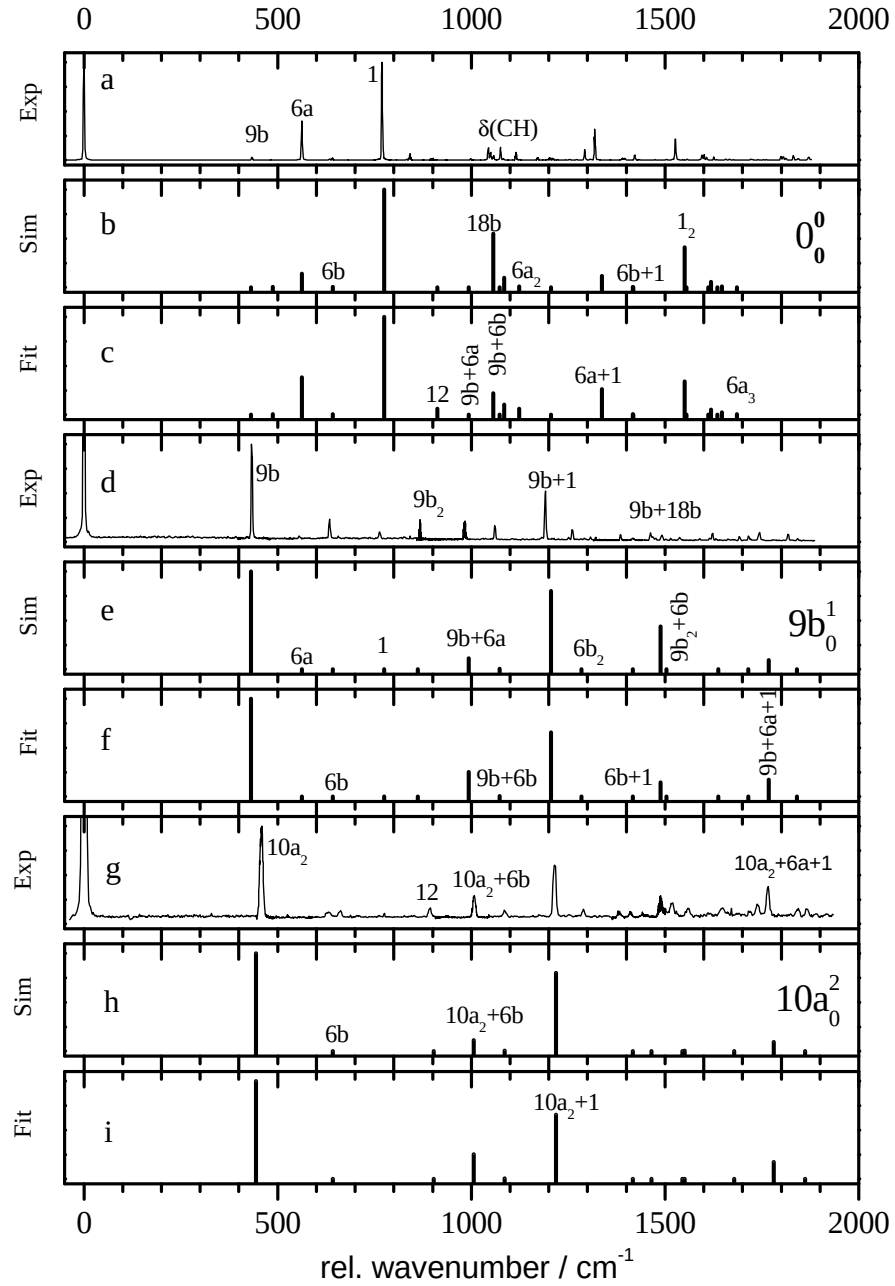


Figure 6.4: Fluorescence emission spectra of 7AI pumped via $0,0$, $0,0 + 233 \text{ cm}^{-1}$, and $0,0 + 305 \text{ cm}^{-1}$

S_1 -state vibrations are summarised in table 6.5. They show clearly how the strongest transition (marked by an asterisk) appears upon excitation of the corresponding vibration in the excited state, illustrating the propensity rule.

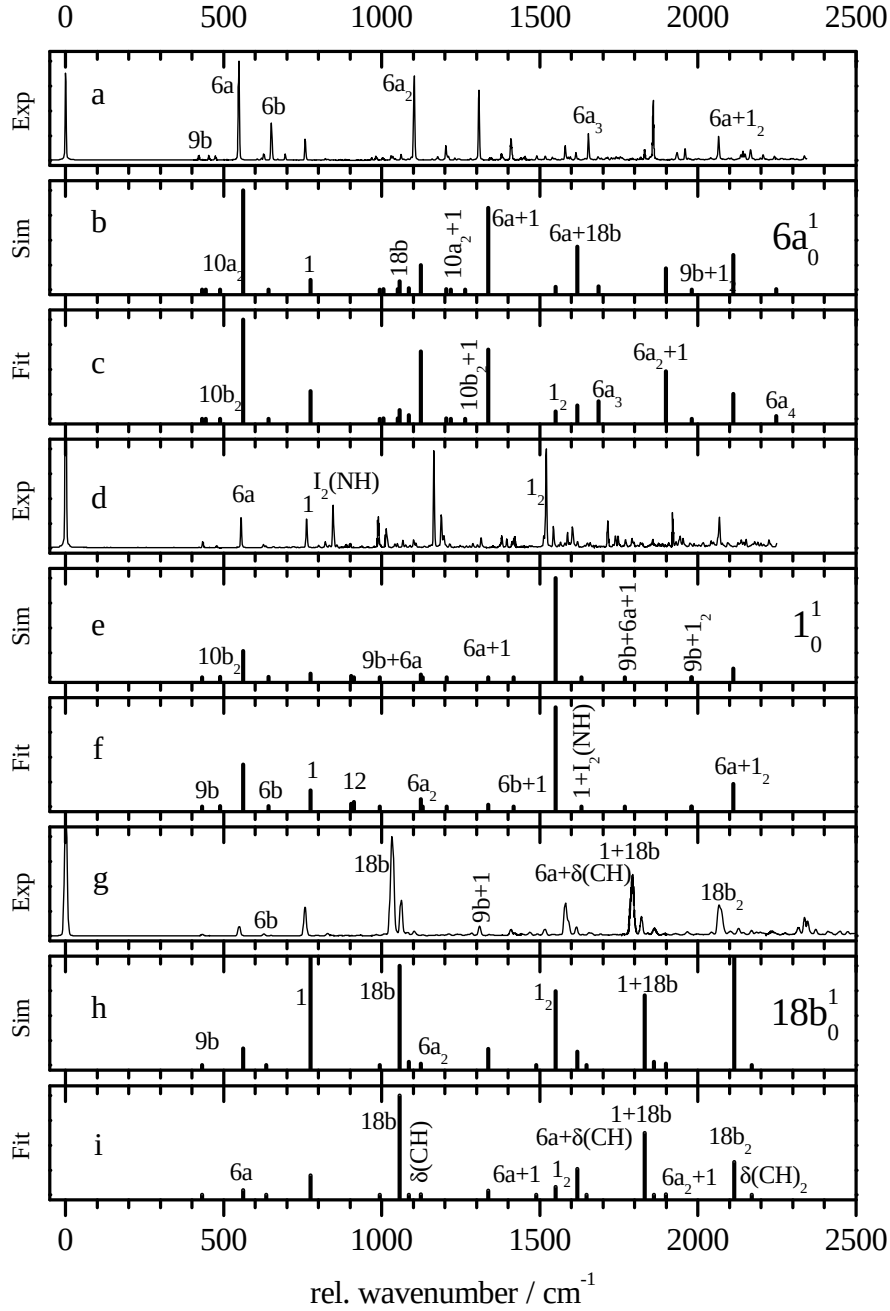


Figure 6.5: Fluorescence emission spectra of 7AI pumped via $0,0 + 482 \text{ cm}^{-1}$, $0,0 + 715 \text{ cm}^{-1}$, and $0,0 + 930 \text{ cm}^{-1}$

6.4.3 Determination of the structure

The change of a molecular geometry upon electronic excitation can be determined from the intensities of absorption or emission bands using the FC principle. The fit

Table 6.5: Intensities of emission bands, relative to the most intense band of the respective spectrum (not including the resonance fluorescence band) after excitation of different S_1 vibrations. The transition marked with an asterisk is the strongest transition in the respective emission spectrum and is utilised to identify the S_1 mode used for excitation.

	S ₁ -state transition					
	0,0	0,0+233	0,0+305	0,0+482	0,0+715	0,0+930
9b	0.0267	1.0000*	0.0000	0.0484	0.0670	0.0138
10a ₂ ⁰	0.0000	0.0000	1.0000*	0.0507	0.0000	0.0000
6a	0.3990	0.0627	0.0000	1.0000*	0.3059	0.0929
1	1.0000	0.1024	0.0000	0.2149	0.2919*	0.2904
1 ₂ ⁰	0.2144	0.0439	0.2851	0.0416	1.0000*	0.0667
12	0.0198	0.0000	0.1606	0.0000	0.0338	0.0000
18b	0.1235	0.0000	0.0000	0.0406	0.0413	1.0000*
$\delta(\text{CH})$	0.1183	0.0000	0.0000	0.0592	0.0780	0.3787

procedure has been explained in detail in a previous publication. [96] In a first step the geometry and Hessian matrix of both ground and excited state are calculated at the CASSCF(10,9)/6-31G(d,p) level. Using the recursion formula given by Doktorov [67,68] the Franck-Condon factors of the observed and assigned transitions are calculated and a simulated intensity distribution is obtained. In subsequent steps, the S_1 -state geometry is displaced along selected normal coordinates and the resulting intensity pattern is calculated. The displacements are iterated until the observed intensity pattern matches the simulated one. If experimental data for rotational constants in both states are available (possibly for several isotopomers) their changes upon electronic excitation can be used as an additional part of the overall FC fit. The fit has been performed using the program FCFIT, which has been developed in our group and which is described previously. [96] The use of a selected subensemble of normal modes as basis for the displacements is forced by the difficulty to assign a sufficient number of vibrations in the electronically excited state. This selection has to be performed carefully, in order to avoid artificial displacement effects by consideration of too similar modes.

Emission spectra have been obtained from excitation of 0,0, 9b, 10a₂⁰, 6a, 1, and 18b. The intensities of the vibration 10a (“butterfly mode”) in the emission spectra have not been used for the FC fit, because 7AI is known to be planar in both electronic states. Additionally, the intensity of the CH bending mode $\delta(\text{CH})$ was included in the fit. This mode shows up in the emission spectrum upon excitation of the electronic origin, the 6a, and the 18b vibration. Thus, the six motions which form the basis for the displacements upon electronic excitation are 9b, 6a, 1, 12, 18b, and $\delta(\text{CH})$. All of them are in-plane modes and are depicted in figure 6.6. First of all, a simulation of the intensities of the emission bands was performed, using the geometries and the Hessian matrices from the CASSCF(10,9)/6-31G(d,p) calculations. These simulations are shown in the traces which follow the respective experimental emission spectrum in figures 6.4 and 6.5. Although the overall performance of these simulations seem not to be too bad, there are severe deviations between the experimental and simulated intensities. In the emission spectrum via excitation of 0,0 the intensity of mode 6a is underestimated, while the intensity of mode 18b is strongly overestimated. The largest deviations are observed for the spectrum obtained after excitation of mode 18b. In the simulation the intensity of modes 1 and 18b₂ are strongly overestimated. Both bands are more intensive in the simulation than the pumped band 18b. The experimental trace however, shows a completely different situation, with very weak 1 and 18b₂ bands and 18b as strongest transition.

After the simulations with unchanged geometries, we performed FC fits of the intensities of the vibrations, overtones and combination bands in the spectra of figures 6.4 and 6.5 by displacing the S₁-state geometry along the six normal modes described above. The results are shown in the traces, which follow the respective FC simulations in figures 6.4 and 6.5. Close inspection of all emission spectra shows, that the intensity pattern is well reproduced upon displacement of the S₁ geometry. As a representative example let us compare the experimental spectrum, the simulation and the fit of the emission spectrum upon 18b excitation (figure 6.5, traces g, h, i). The intensity of mode 6a is slightly too large in the simulation, what is corrected in the fit. The most obvious improvement regards the intensity of mode 1. In the simulation this band is

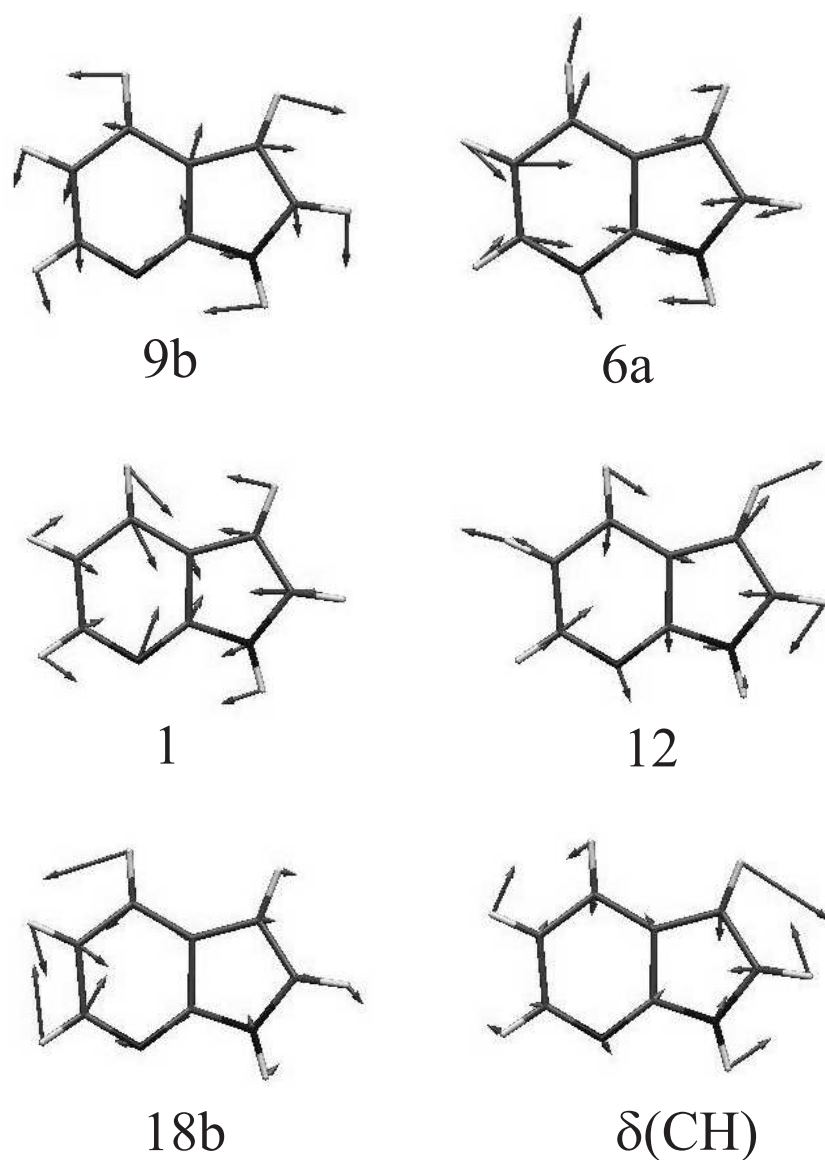


Figure 6.6: Normal modes, that are used as basis for the structure fit in the electronically excited state.

the strongest, although it is quite weak in the experimental spectrum. Also the quality of the simulation of the 18b progression is quite bad. The experimental spectrum shows a rapid decline of overtone intensities, while in the simulation the first overtone of the 18b mode is calculated to be the strongest. The coupling to mode 1 is strongly exaggerated, therefore also the intensity of the combination band $1 + 18b$ is different from the experimental one. All these intensities are very well reproduced in the FC fit

of the 18b emission spectrum, cf. figure 6.5, trace i.

Table 6.6 shows the results for the S_1 displacement obtained from the Franck-Condon fit described above. The first column gives the results for the geometry change upon electronic excitation as obtained from the CASSCF calculations. The second column presents the results for the geometry changes from the Franck-Condon fit to 107 fluorescence emission bands and to the changes of the rotational constants of four isotopomers of 7AI, taken from the first publication of this series. [1] These isotopomers are the normal isotopomer (i) 1*H*-Pyrrolo(2,3-*b*)pyridine (7AI), (ii) 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyridine-1-*d*₁, (iii) 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyridine-3-*d*₁, and (iv) 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyridine-1,3-*d*₂, cf. figure 1 in Ref. [1] for the substitution positions. The last column gives the results of a direct structure fit to the above isotopomers for comparison, which was performed in the first paper of this series. [1]

6.5 Conclusions

The geometry changes of 7AI upon electronic excitation are summarised in figure 6.7. The change of the 7AI geometry can be described as an overall expansion of the pyridine moiety, with smaller effects in the pyrrole ring. These findings are very similar to the results of a preceding study in which the structure was determined from the rotational constants of both states. Some remarks are needed on the structure determined from the FC analysis: the DF spectra were recorded upon excitation of vibronic levels within 1000 cm⁻¹ of the electronic origin. These are all ring deformation vibrations. No CH or NH vibrations were excited. Thus, from the pure FC analysis, the structural changes are only sensitive to ring deformations. Nevertheless, the rotational constants of the isotopically excited species allow also the determination of other than just the ring deformations. Both methods agree that the sum of the changes of all bond lengths in the pyridine ring is larger than in the pyrrole ring, cf. table 6.6. Nevertheless, there are differences, which need to be addressed. Especially for the C2-C3 bond in the pyrrole moiety, the FC fit finds an increase of the bond length, while from the fit to the rotational constants a decrease of the respective bond is predicted. As

Table 6.6: Comparison of the geometry changes upon electronic excitation from a CASSCF(10/9) study, from the Franck-Condon fit described in the text, and from a structure fit to rotational constants (r_0) from Ref. [1]. All bond length changes are given in pm, bond angle changes in degrees.

	CAS(10,9)	FC fit	r_0
Bond lengths			
N1-C2	+1.3	+1.2	+2.0
C2-C3	+1.5	+1.6	-3.8
C3-C3a	-1.5	-1.2	-2.3
C3a-C7a	+4.5	+4.7	+2.8
C7a-N1	-0.8	-1.6	+2.0
C3a-C4	+2.0	+1.9	+1.1
C4-C5	+5.0	+3.8	+1.1
C5-C6	+3.6	+2.3	+2.8
C6-N7	+3.5	+3.0	± 0
N7-C7a	+1.4	+1.2	+4.0
5-ring (mean)	+1.0	+0.94	+0.14
6-ring (mean)	+3.3	+2.8	+2.46
Angles / °			
N1-C2-C3	-1.3	-0.8	
C2-C3-C3a	+1.2	+0.4	
C3-C3a-C7a	-0.2	+0.2	
C3a-C7a-N1	-1.2	-1.4	
C7a-N1-C2	+1.6	+1.7	
C3a-C4-C5	-2.7	-2.5	
C4-C5-C6	+1.4	+1.0	
C5-C6-N7	+0.5	+2.0	
C6-N7-C7a	-2.1	-3.4	
N7-C7a-C3a	+1.8	+2.2	
C7a-C3a-C4	+1.1	+0.7	

both methods have their peculiar discrepancies, the question about this bond length change has to be left open until more experimental data are available. The fit to a r_0 -structure, as performed in Ref. [1] neglects the different zero-point energy (ZPE) contributions of different isotopomers. Furthermore, due to the limited number of isotopomers, some constraints to the model geometry had to be made, which confine

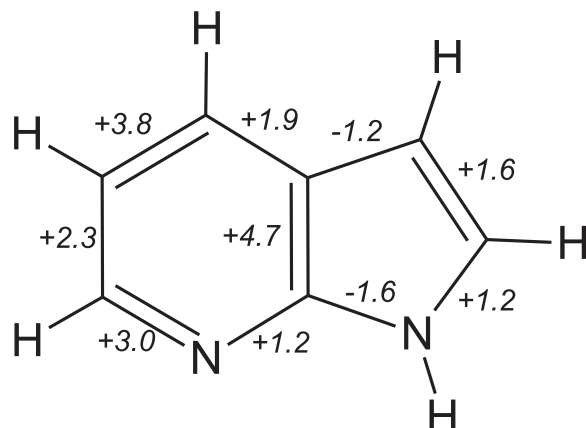


Figure 6.7: Schematic drawing of the geometry changes in 7AI upon electronic excitation. All bond length changes are given in pm. The respective bond angle changes are given in Table 6.6.

the validity of the determination of the structural changes. These problems can be overcome by a measurement of the rotationally resolved spectra of more isotopomers, preferably substituted at the questionable positions C2 and C3. On the other hand the FC fit restricts the possible geometry changes by selecting a subensemble from the 3N-6 normal modes that form the complete basis for the distortion along the normal coordinates. Additionally, the changes of the rotational constant are related to the geometry of the vibrational ground state of the electronic ground state. In the FC fit, the resulting geometry is vibrationally averaged over several vibronic states. These differences will be much larger than the differences due to the ZPE contributions to the vibrational origins of the different isotopomers, *vide supra*.

As can be seen from figure 6.2, the main effects of electronic excitation to the ^1L_b state take place in the pyridine ring, with slighter contributions in the pyrrole moiety. The effects in the pyridine ring are more obvious. The two main excitations to the ^1L_b state both transfer electron density from bonding to non-bonding orbitals, thus reducing the overall bond order in the six-ring, as observed in the experiment. The situation in the five-ring is more complex: the excitations are of the type non-bonding $\rightarrow$ anti-bonding and bonding $\rightarrow$ non-bonding and should lead to a slighter decrease of the bond order

and therefore to a smaller ring expansion. This general tendency is supported by both the Franck-Condon fit and the r_0 -structure fit.

Acknowledgment

The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (KL531/22-1) is gratefully acknowledged. We thank W. L. Meerts for helpful discussions. This work is part of the Ph.D. thesis of Robert Brause.

Kapitel 7

Determination of the excited-state structure of 7-azaindole-water cluster using a Franck-Condon analysis

Robert Brause, Daniel Krügler¹, Michael Schmitt and Karl Kleinermanns²

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie

D-40225 Düsseldorf, Germany.

Atsushi Nakajima³

Terry A. Miller⁴

Printed in The Journal of Chemical Physics, 15 Dec. 2005, Vol. 123, Nr. 22, 224311

7.1 Abstract

The change of the 7-azaindole-water cluster structure upon electronic excitation was determined by a Franck-Condon analysis of the intensities in the fluorescence emission

¹Present address: Bruker-Daltonik GmbH, 28359 Bremen, Germany.

²Electronic mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de

³Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

⁴Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus OH 43210

spectra obtained via excitation of five different vibronic bands. A total of 105 emission band intensities were fitted, together with the changes of rotational constants of one isotopomer. These rotational constants have been obtained from a fit to the rovibronic contour of the cluster. The geometry change upon electronic excitation to the $\pi\pi^*$ state can be described by a strong and asymmetric shortening of the hydrogen bonds and a deformation of both the pyridine and the pyrrole rings of 7-azaindole. The resulting geometry changes are interpreted on the basis of *ab initio* calculations.

7.2 Introduction

Compared with the vast literature about the geometries of molecules in their electronic ground states, relatively little is known about their structures in electronically excited states. This is due to the fact that standard methods for structure determination, such as X-ray or neutron diffraction or microwave spectroscopy, cannot be applied to electronically excited states. Methodical exceptions are rotationally resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, its resonant ionization variant, and rotational coherence spectroscopy. All three methods give the inertial parameters of the investigated molecules for the ground state and the electronically excited state. Already in medium-sized molecules, the number of structural parameters exceeds the number of inertial constants by far. Thus isotopic species of the parent substance have to be utilized to overcome this problem. Owing to the immense experimental effort a sufficient number of different isotopomers for a complete or nearly complete structure determination in both electronic states were used only in few studies. [95]

An alternative approach to excited-state structures is facilitated by the Franck-Condon (FC) principle. According to the FC principle the probability of a vibronic transition and thus the relative intensity of a vibronic band depends on the overlap integral of the vibrational wave functions of both electronic states. This overlap integral is determined by the relative shift of the two potential-energy curves connected by the vibronic transition along the normal coordinates Q of both states,

$$FC = \left| \int [\Psi'(Q')]^* \Psi''(Q'') dQ' \right|^2 = \langle v' \cdots v'_N | v'' \cdots v''_N \rangle^2, \quad (7.1)$$

where the $\Psi(Q)$ are the N -dimensional vibrational wave functions. The normal coordinates Q' of the excited state and Q'' of the ground state are related by the linear orthogonal transformation given by Duschinsky. [64]

Thus, via the calculated FC factors the structural change upon electronic excitation can be deduced from the experimentally determined intensity pattern. A fit of the geometry change to the observed intensity pattern requires an efficient algorithm to compute all FC factors that are necessary. We use the recursive relation given by Doktorov *et al.* [67,68] to calculate the FC factors in the harmonic approximation. We presented a computer program which is able to perform fits of the intensity distributions in fluorescence emission spectra and of the changes of rotational constants of selected isotopomers. [96] In this paper the underlying theoretical basics of the calculation of the integrals in Eq. (7.1) and the fitting procedure are presented.

Kim and Bernstein [115] presented mass-resolved excitation spectra of 7AI and its clusters with Ar, CH₄, NH₃, H₂O, D₂O, CH₃OH, and C₂H₅OH. They analyzed the obtained spectra with regard to monomer and cluster geometry. For the 7AI-water cluster they deduced a structure in which the water moiety is bonded to the π system instead of a hydrogen-bonded structure.

Fuke *et al.* [100] measured mass-resolved ionization spectra and fluorescence excitation spectra of 7AI, 7AI(H₂O)_{1,2}, and (7AI)₂. From the large spectral redshift (1285 cm⁻¹) they proposed a considerable distortion of the geometry upon electronic excitation of the water clusters.

Nakajima *et al.* [116] investigated the geometric structures of 7AI(H₂O)₁₋₃ and of the 7AI dimer using laser-induced fluorescence spectroscopy with high resolution (~ 0.01 cm⁻¹). They deduced a planar structure of the complex 7AI(H₂O)₁ from the rotational analysis of the spectrum and *ab initio* calculations.

Yokoyama *et al.* studied 7AI-water clusters by IR dip spectroscopy and *ab initio* molecular-orbital calculations. [117] They postulated a hydrogen-bonded ring structure for all 7AI-water clusters.

In a preceding paper we determined the geometry changes of 7AI monomer upon electronic excitation via a Franck-Condon fit of the emission line intensities from dis-

persed fluorescence spectra combined with a fit of the changes of the rotational constants of four isotopomers. [118]

7.3 Experimental and computational details

The experimental setup for the dispersed fluorescence spectroscopy is described in detail in Ref. [109,110]. In brief, 7-azaindole was evaporated at 410 K and coexpanded through a pulsed nozzle with a 500 μm orifice (General Valve) into the vacuum chamber using a mixture of helium flowed over water as carrier gas. To avoid the formation of bigger water cluster the water was kept at temperatures below the melting point (268 K). The output of a Nd:Yttrium aluminium garnet (YAG) (Spectra Physics, Quanta Ray Indi)-pumped dye laser (Lambda-Physik, FL3002) was frequency doubled and crossed perpendicularly with the molecular beam. The fluorescence light was collected perpendicularly to laser and molecular beams and was imaged on the entrance slit of a 1 m monochromator (Jobin Yvon, grating with 2400 grooves/mm blazed at 400 nm for first order). The entrance slit was varied between 10 and 50 μm , depending on the intensity of the pumped band. The dispersed fluorescence (DF) was recorded by an intensified charge-coupled device (CCD) camera (Flamestar II, LaVision). One dispersed fluorescence spectrum was obtained by summing the signal of 200 laser pulses and subtracting the background that emerges from scattered light. Fifty of these single spectra are summed up for a better signal/noise. This allows imaging a DF spectrum of about 600 cm^{-1} simultaneously. Accordingly, the relative intensities in our DF spectra do not vary with laser power. Only the intensity of the excited band is perturbed by scattered light. Thus, we normalize relative intensities with respect to the strongest band in the spectrum other than the resonance fluorescence band. The intensity uncertainty of the whole detection system (including grating, CCD chip, etc.) was checked by shifting a particular fluorescence line over the CCD chip by changing the grating position. The line intensity was monitored as a function of its position on the chip. This procedure was repeated for a number of fluorescence bands. The observed intensity error was 10% at maximum.

Ab initio calculations at the Møller-Plesset second-order perturbation theory (MP2) level of theory have been carried out using the Gaussian 03 program package (revision b.04). [47] The self-consistent-field (SCF) convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below 10^{-8} hartree, and a convergence criterion for the gradient optimization of the molecular geometry of $\partial E/\partial r < 1.5 \cdot 10^{-5}$ hartree/bohr and of $\partial E/\partial \varphi < 1.5 \cdot 10^{-5}$ hartree/deg, respectively. Dunning's correlation consistent polarized valence double ζ basis set [119] (cc-pVDZ) was used for the MP2 calculations.

Ab initio calculations with density-functional theory (DFT) and with time-dependent density-functional theory (TDDFT) using the B3LYP functional⁵ were performed using the Turbomole program package (version 5.7.1). [49–54] Dunning's correlation consistent polarized valence triple ζ basis set [119] (cc-pVTZ) was used for the (TD)DFT calculations.

Complete active space self-consistent-field (CASSCF) calculations were performed with the MOLCAS program package (version 6.0) [48] for the ground as well as the first excited state. The complete π space (10,9) of the monomer including the lone pair of the N1 atom with correct π symmetry was utilized as active space with the cc-pVDZ basis set. One lone pair, localized at the oxygen atom of the water moiety with near π symmetry, was discarded, due to its low energy.

Additionally, we performed CASPT2 single-point calculations on the optimized CASSCF and (TD)DFT structures. The calculations were performed on a SGI Origin2000 (MOLCAS), a Sun Fire 15K (Gaussian03), and a Sun Opteron cluster (Turbomole).

7.4 Results

7.4.1 *Ab initio* calculations

The ground-state structure of the 7Al-water cluster was optimized at the MP2/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVTZ, and CASSCF(10,9)/cc-pVDZ levels of theory. The harmonic

⁵This functional differs from the B3LYP functional used in Gaussian03 by the correlation functional; here the VWN(V) is used while Gaussian03 has the VWN(III) functional implemented.

vibrational frequencies were calculated, using the analytical/numerical second derivatives of the potential energy. The MP2 vibrational frequencies were recalculated using the third derivatives to correct for the anharmonicity of some normal modes, especially of the intermolecular ones.

The resulting geometry parameters are presented in Table 7.1. The atomic numbering in Table 7.1 refers to Fig. 7.1. Table 7.2 presents the vibrational frequencies of the

Table 7.1: S_0 -state geometry parameters calculated at the B3LYP/cc-pVTZ, MP2/cc-pVDZ, and CASSCF/cc-pVDZ levels of theory. The atomic numbering refers to Fig. 7.1. All bond lengths are given in pm.

S_0	B3LYP	MP2	CAS(10,9)	Expt.
A'' / MHz	1775	1784	1780	1751
B'' / MHz	1349	1333	1288	1337
C'' / MHz	768	765	749	759
ΔI / uÅ ²	-1.3	-0.9	-1.6	-1.1
H1-O8	206.2	194.6	214.4	
N7-H7	196.9	199.4	217.3	
N1-C2	137.6	137.6	137.5	
C2-C3	136.9	139.3	137.0	
C3-C3a	143.1	143.3	144.2	
C3a-C7a	142.2	143.4	141.4	
C7a-N1	136.7	137.4	136.3	
C3a-C4	139.5	141.3	140.1	
C4-C5	138.8	139.8	139.2	
C5-C6	140.0	141.8	140.7	
C6-N7	133.3	134.6	133.1	
N7-C7a	133.1	134.8	133.1	
N1-H	101.4	102.7	100.1	
C2-H	107.7	109.2	107.7	
C3-H	107.7	108.8	107.7	
C4-H	108.3	109.5	108.2	
C5-H	108.1	109.5	108.1	
C6-H	108.3	109.6	108.2	
O8-H7	97.9	98.1	95.4	
O8-H8	96.1	96.7	94.7	

Table 7.2: MP2/cc-pVDZ calculated anharmonic ground-state vibrational frequencies and description of the motions. All frequencies are given in cm^{-1} . The numbering follows the nomenclature of Varsanyi [55] for ortho-di-light-substituted benzene derivatives, completed for vibrations of the five-membered ring [110] and the intermolecular modes. [56]

Assignment	calc.	obs.	obs./calc.	Assignment	calc.	obs.	obs./calc.
ρ_1	64	-	-	18a	1043	-	-
β_1	131	120	0.92	18b	1062	1051	0.99
σ	174	157	0.90	δCH	1102	-	-
10a	219	-	-	18a	1124	-	-
10b	237	-	-	9a	1216	1188	0.98
ρ_2	232	182	0.78	3	1238	-	-
τ	330	-	-	δNH	1312	-	-
4a	424	-	-	δNH	1340	-	-
9b	425	430	1.01	δNH	1424	-	-
6a	554	553	1.00	19b	1427	1407	0.99
4b	574	-	-	$\delta CH\delta NH$	1466	-	-
16a	590	-	-	19a	1498	-	-
6b	615	622	1.01	$\delta CH\delta NH$	1511	-	-
CH(inversion)	703	-	-	8a	1593	-	-
16b	760	-	-	8b	1616	-	-
β_2	712	-	-	δH_2O	1661	-	-
1	735	764	1.04	νCH	3087	-	-
11	780	-	-	νCH	3089	-	-
NH(inversion)	771	-	-	νCH	3115	-	-
CH(inversion)	821	-	-	νCH	3154	-	-
12a	894	-	-	νCH	3172	-	-
12b	898	-	-	νNH	3289	3412 [117]	1.03
5	900	-	-	νOH_{bond}	3455	3369 [117]	0.98
17b	941	-	-	νOH_{free}	3716	3716 [117]	1.00

48 normal modes of 7AI-water cluster calculated at the MP2/cc-pVDZ level of theory. Six intermolecular normal modes arise from complexation of 7AI with water. The numbering of the intermolecular modes follows the nomenclature of Schütz *et al.* [56] and the numbering of the intramolecular modes follows the nomenclature of Varsanyi [55]

for ortho-di-light-substituted benzene derivatives, completed for vibrations of the five-membered ring. [110] As the 7AI-water cluster is a quite unsymmetrical molecule, the numbering scheme is not always unique and has to be taken as a rough description of the mode. The respective vibration should be inspected as animated graphs with a viewer such as Molden or Molekel. [113,114] The Gaussian.log file, the Turbomole.molf file as well as the MOLCAS.freq file, which contain the normal-mode analysis, can be downloaded from our homepage (<http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~pc1>). The quoted calculated frequencies are unscaled and compared to the experimental frequencies in Table 7.2. In the region between 1350 and 1550 cm^{-1} and in the range of the CH stretching vibrations, the spectra are too dense to allow a straightforward vibrational assignment.

The vertical and adiabatic excitation energies for the two lowest $\pi\pi^*$ transitions have been calculated at the CASSCF(10,9)/cc-pVDZ, the TDDFT B3LYP/cc-pVTZ, and the CASPT2(10,9)/cc-pVDZ level, using the CASSCF and (TD)DFT optimized structures. Table 7.3 reports excitation energies for both transitions. The experimentally determined vibrationless electronic origin ($S_1 \leftarrow S_0$) of 7AI-water cluster is at 33340 cm^{-1} (4.13 eV), in good agreement with the adiabatic CASPT2(10,9)/cc-pVDZ transition energy of 32436 cm^{-1} (4.02 eV)⁶, the adiabatic CASPT2(10,9)/cc-pVDZ transition energy of 34114 cm^{-1} (4.23 eV)⁷ and the adiabatic TDDFT transition energy of 32360 cm^{-1} (4.01 eV). The transition to the next $\pi\pi^*$ state (^1L_b) is calculated⁸ to be ca. 1300 cm^{-1} (0.16 eV) higher in energy. The CASPT2 results for the excitation energy show that the TDDFT method gets the ^1L_a state energy right but overestimates the excitation energy of the ^1L_b state by over 3000 cm^{-1} .

We assigned the S_1 state as being ^1L_a , reversing the state ordering in the monomer. There are several arguments for this assignment: (i) the redshifts of the origins increase upon solvation with one and two water molecules, [101] (ii) the total dipole moment is 2.5 times larger in the S_1 state (4.23 D) than in the S_2 state (1.66 D); and (iii) the orientation of the transition dipole moment shows that the S_1 state is a mixture of

⁶CASPT2 using the CASSCF optimized S_1 geometry.

⁷CASPT2 using the TDDFT optimized S_1 geometry.

⁸CASPT2 using the TDDFT optimized S_2 geometry.

the ^1L_a and ^1L_b states and the S_2 state is a nearly pure ^1L_b state. This finding is in contrast with the systems indole and indole water. In both systems, the S_1 state does not undergo state reversal upon microsolvation. [120, 121] One has to keep in mind that the nomenclatures ^1L_a and ^1L_b only hold strictly for molecules with at least C_2 symmetry. [122, 123]

The Kohn-Sham orbitals that are involved in the two lowest $\pi\pi^*$ transitions are shown in Fig. 7.2. The squares (weights) of the Configuration Interaction (CI) coefficients of the excitations to ^1L_a and ^1L_b are depicted in Fig. 7.2. The transition to ^1L_a has a large contribution from excitation from orbital 31 to 32 (weight of 0.95). The dominant excitations of the ^1L_b state take place from orbital 30 to 32 (weight of 0.56), from orbital 31 to 32 (weight of 0.28), and from orbital 31 to 33 (weight of 0.11).

Table 7.3: CASSCF, TDDFT, and CASPT2 vertical and adiabatic excitation energies given in cm^{-1} .

CASSCF(10,9)/cc-pVDZ			Expt.
	Vertical	Adiabatic	
$S_1 \leftarrow S_0$	38238	37320	33340
$S_2 \leftarrow S_0$	45091	-	
CASPT2(10,9)/cc-pVDZ ^a			Exp.
	Vertical	Adiabatic	
$S_1 \leftarrow S_0$	34808	32436	33340
$S_2 \leftarrow S_0$	37363	-	
TDDFT B3LYP/cc-pVTZ			Exp.
	Vertical	Adiabatic	
$S_1 \leftarrow S_0$	35906	32360	33340
$S_2 \leftarrow S_0$	39001	37809	
CASPT2(10,9)/cc-pVDZ ^b			Exp.
	Vertical	Adiabatic	
$S_1 \leftarrow S_0$	34749	34114	33340
$S_2 \leftarrow S_0$	37110	35415	

^a Calculated on the relaxed CASSCF geometries.

^b Calculated on the relaxed (TD)DFT geometries.

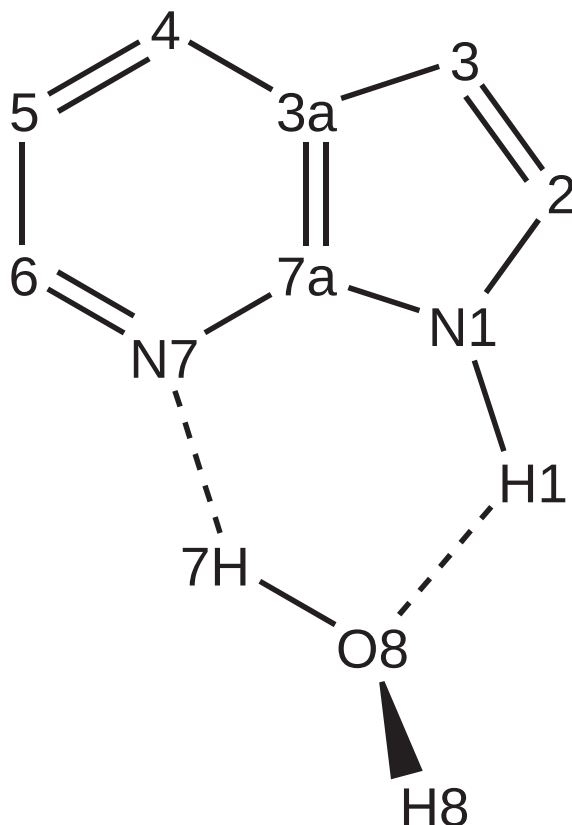


Figure 7.1: Atomic numbering of 7AI-water cluster (1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine water cluster).

7.4.2 Automated assignment of the rotational-resolved spectrum using a genetic algorithm approach

The reliability of the Franck-Condon analysis can be improved considerably, if the changes of the rotational constants upon electronic excitation are known from rotationally resolved electronic spectroscopy. [96] Unfortunately, the absorption of the 7-azaindole-water cluster is well outside the range of our high-resolution laser-induced fluorescence (HRLIF) experiment. Nakajima *et al.* presented the LIF spectrum of the cluster with a resolution of 300 MHz (0.01 cm^{-1}). [116] This resolution is not sufficient to completely resolve single rovibronic lines. Nevertheless, the band contour can be fitted to a rovibronic Hamiltonian. Due to the absence of single rovibronic lines, a conventional line position assigned fit cannot be performed. Other nonlinear fitting

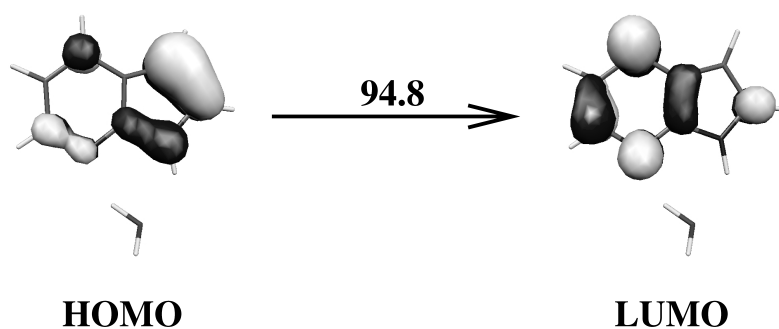
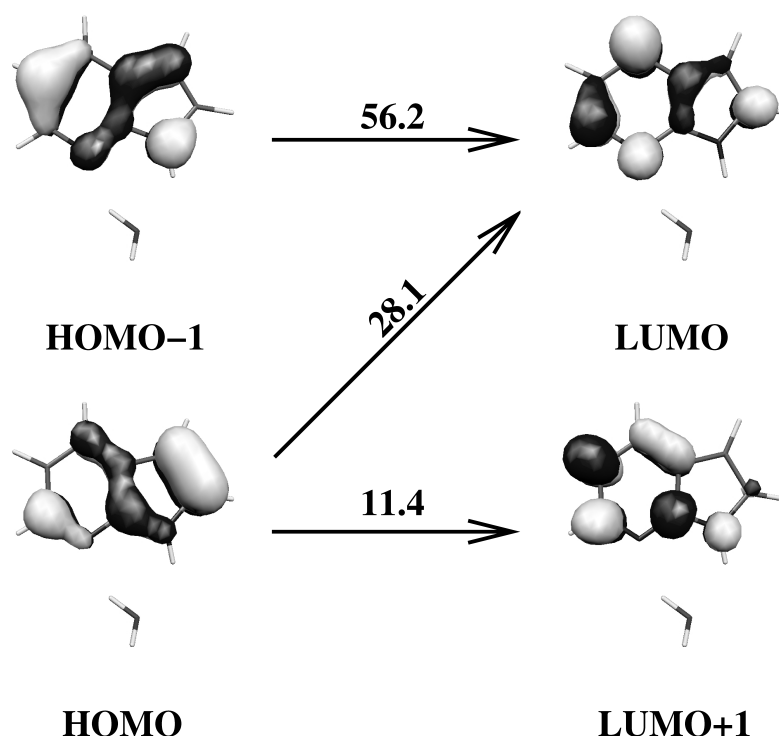
S_1  S_2 

Figure 7.2: Weights of the TDDFT molecular Kohn-Sham orbitals that are involved in the two lowest $\pi\pi^*$ transition. The orbitals are ordered by their energy.

procedures which do not rely on prior assignments suffer from the fact that most of them are local optimizers and the final result depends considerably on the choice of starting parameters. Recently, the use of a genetic-algorithm-(GA) based automated fitting has been improved, so that automated fits also of overlapping and entangled

spectra are facilitated. Details can be found in [124, 125] and the original literature about the theory of genetic algorithms cited therein. The molecular parameters to be fitted are binary coded, each parameter representing a gene. A vector of all genes which contains all molecular parameters is called a chromosome. In an initial step the values of all parameters are set to random values between lower and upper limits which are chosen by the user. The quality of the solutions then are evaluated by a fitness function. A proper choice of this fitness function is of vital importance for the success of the GA convergence. In Refs. [124, 125] the fitness function F_{fg} has been defined as,

$$F_{fg} = \frac{(\mathbf{f}, \mathbf{g})}{\|\mathbf{f}\| \|\mathbf{g}\|}. \quad (7.2)$$

Here $\mathbf{f}$ and $\mathbf{g}$ are the vector representations of the experimental and calculated spectra, respectively. The inner product $(\mathbf{f}, \mathbf{g})$ is defined with the metric $\mathbf{W}$ which has the matrix elements $\mathbf{W}_{ij} = \mathbf{w}(|\mathbf{j} - \mathbf{i}|) = \mathbf{w}(\mathbf{r})$ as:

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \mathbf{f}^T \mathbf{W} \mathbf{g}, \quad (7.3)$$

and the norm of $\mathbf{f}$ as $\|\mathbf{f}\| = \sqrt{(\mathbf{f}, \mathbf{f})}$, similar for $\mathbf{g}$. For $w(r)$ we used a triangle function [124] with a width of the base of Δw ,

$$w(r) = \begin{cases} 1 - |r| / (\frac{1}{2}\Delta w) & \text{for } |r| < \frac{1}{2}\Delta w \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (7.4)$$

One optimization cycle, including evaluation of the fitness of all solutions, is called a generation. Pairs of chromosomes are selected for reproduction and their information is combined via a crossover process. Since crossover combines information from the parent generations, it basically explores the error landscape. The value of a small number of bits is changed randomly by a mutation operator. For the simulation of the rovibronic spectra a rigid asymmetric rotor Hamiltonian was employed. [126]

The temperature dependence of the intensity is described by a following two-temperature model. [127]

$$n(T_1, T_2, w) = e^{-E/kT_1} + w e^{-E/kT_2}, \quad (7.5)$$

where E is the energy of the lower state, k is the Boltzmann constant, w is a weighting factor, and T_1 and T_2 are the two temperatures. Furthermore the angle θ of the

transition dipole moment and the inertial a axis were fitted. All relevant parameters for the intensity of the spectrum are presented in Table 7.4.

The fit of the LIF spectrum described in Ref. [116] was performed using the rotational constants of the ground state from Hartree-Fock (HF) calculations and fitting only the excited-state constants. Since the cluster structure in the electronic ground state is largely determined by correlation effects, that are not covered by the HF theory, we decided to reanalyze the spectrum using the automated GA method. Hereby, we also fitted the rotational constants of the ground state. Figure 7.3 shows the experimental spectrum and the best fit, using the rotational constants, given in Table 7.4.

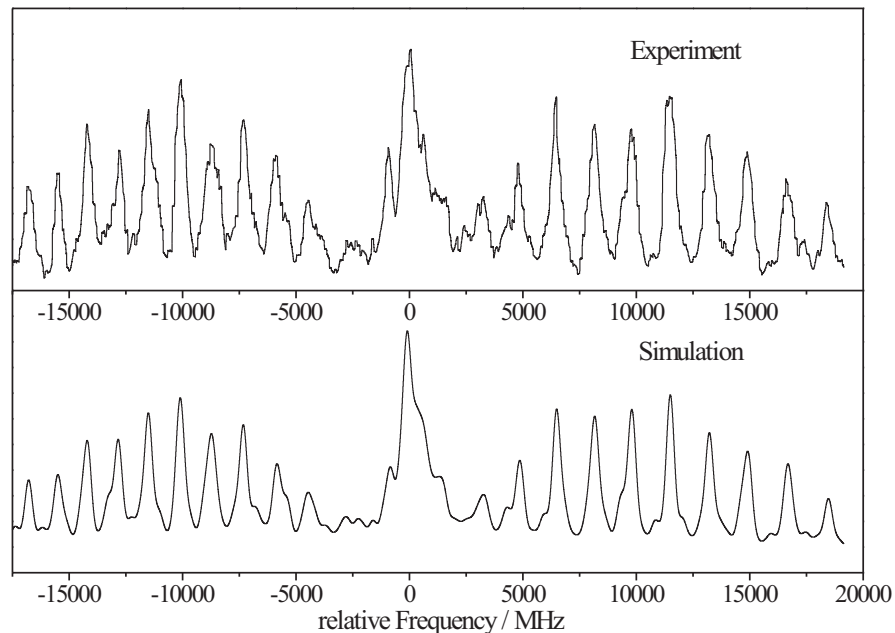


Figure 7.3: Comparison of the experimental LIF spectrum of the electronic origin of the 7AI-water cluster with the best fit using the molecular parameters from Table 7.4.

The search space for the ground-state rotational constants has been set to ± 100 MHz around inertial parameters that have been obtained from a preliminary B3LYP calculation. The changes of the rotational constants upon electronic excitation were varied by ± 50 MHz about a zero change. The angle θ was allowed to vary between 0° (pure a -type) and 90° (pure b -type). As the GA generates the first generation randomly in the limits of the search space, all parameter values within these limits are equally

Table 7.4: Molecular constants of 7AI water from the GA fit of the LIF spectrum of Ref. [116] compared to the results of *ab initio* and (TD)DFT calculations. Doubly primed parameters refer to the electronic ground state, while singly primed to the electronically excited state. $\Delta A = A' - A''$, etc. $\Delta\Delta I = \Delta I' - \Delta I''$. All other parameters are defined in the text.

	Expt.	MP2	B3LYP	CAS(10,9)	CIS-HF
A'' / MHz	1751	1784	1775	1780	1790
B'' / MHz	1336	1333	1349	1288	1302
C'' / MHz	759	764	768	749	755
$\Delta I''$ / uÅ ²	-1.05	-0.92	-1.31	-1.56	-1.11
T_1 / K	1.5	-	-	-	-
T_2 / K	2.1	-	-	-	-
w	0.01	-	-	-	-
θ / °	±16	-	-17	-89	-
ΔA / MHz	+33	-	+25	-13	+34
ΔB / MHz	+20	-	+15	-22	-13
ΔC / MHz	+11	-	+9	-10	+2
$\Delta\Delta I$ / uÅ ²	0.35	-	0.45	0.23	-0.42

probable. Nevertheless the GA optimizer locates the values of the ground-state parameters very close to those determined by a MP2/cc-pVDZ calculation. This is a good indicator that the GA indeed found the global minimum. Another evidence for the correctness of the fit can be found in the inertial defects. For a planar molecule the inertial defect is expected to be zero or slightly positive. Negative values arise from out-of-plane contributions to the structure. For the rotational constants given in megahertz the inertial defect (in uÅ²) is calculated from $\Delta I = 505379(1/C - 1/A - 1/B)$. Without any constraints in the fit the ground-state inertial defect matches very closely the value of about 1 uÅ², that is expected from the out-of-plane hydrogen atom of the water moiety.

The normal procedure in a line position assigned fit would be to determine the accuracies of the parameters from the deviation observed from predicted lines. As no single rovibronic lines are resolved, this is impossible here. Instead, we repeat the GA

fit several times with different starting generations that are randomly generated. The so-determined standard deviations of the parameters may serve as a measure of the reliability of the fit, but should in no way be identified with the properly determined uncertainties of the fit parameters. From these standard deviations we conclude that the ground-state rotational constants should be correct within 10 MHz and the changes upon electronic excitation within 1 MHz. The so-determined parameters will be used in the subsequent Franck-Condon analysis.

7.4.3 Excitation and emission spectra

Figure 7.4 shows the fluorescence excitation spectrum of the 7AI-water cluster in the region between 33300 and 34200 cm^{-1} . The bands marked with an asterisk are due to higher water cluster, cf. Ref. [100]. The labeled peaks in this spectrum were excited

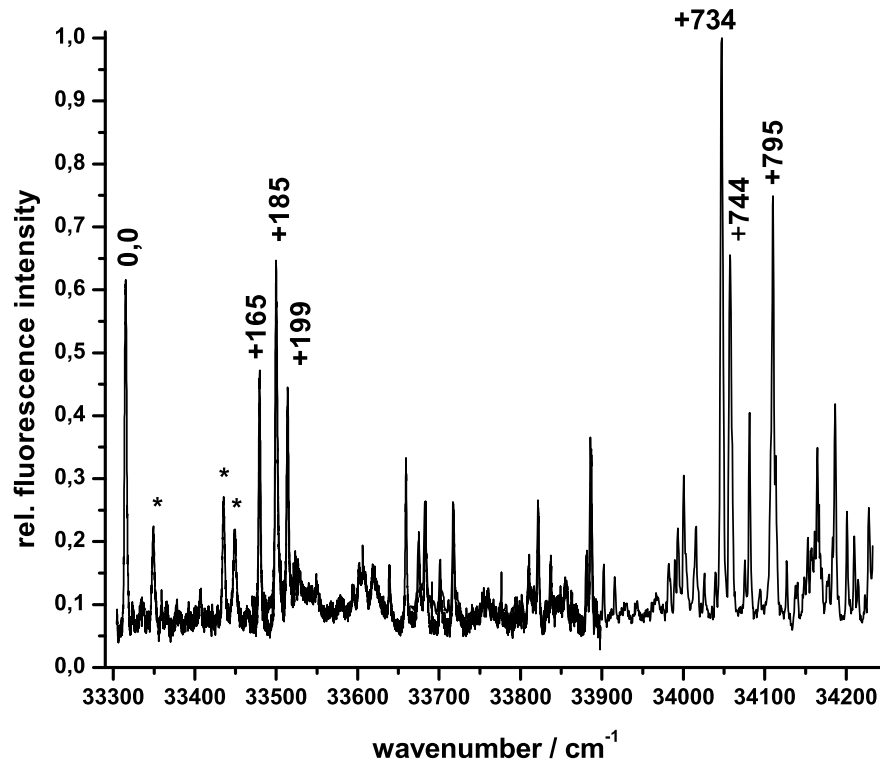


Figure 7.4: Fluorescence excitation spectrum of 7AI-water cluster in the region between 33300 and 34300 cm^{-1} .

to obtain the DF spectra that are shown in Figs. 7.5, 7.6 and 7.7. The assignment

of these absorption bands to specific vibrational modes in the excited state was made on the basis of the propensity rule from the intensities in the emission spectra and are given in the insets of Figs. 7.5 and 7.6. The assignment will be explained below, together with a discussion of the respective ground-state vibrations, cf. Table 7.6.

Trace (a) in Fig. 7.7 shows the emission spectra arising by excitation of $0,0+734\text{ cm}^{-1}$. The most intense bands in this spectrum belong to intermolecular modes such as β_1 and σ . Some ring modes can be assigned (6b and 1) as well as combination bands of the modes with intermolecular vibrations. Therefore we suggest that this spectrum arises from excitation of a combination band, possibly $6b+\sigma$. The second trace depicts the emission spectrum, obtained by excitation of $0,0+744\text{ cm}^{-1}$. This spectrum consists of rather few bands, thus making the assignment of the excitation band very uncertain. The first trace of Fig. 7.5 shows the fluorescence emission spectrum, obtained via excitation of the vibrationless origin $0,0$. The assignments given in Figs. 7.5 and 7.6 are based on the *ab initio* calculations described in Sec. 7.4.1. The calculated frequencies for the ground-state vibrations that were used for the assignment are summarized in Table 7.2. The strongest band in the emission spectrum after excitation at $0,0+165\text{ cm}^{-1}$ [trace (d) of Figure 7.5] is found at 120 cm^{-1} and can be assigned on the basis of anharmonic MP2/cc-pVDZ calculations to the intermolecular β_1 vibration. The corresponding computed frequency value from the MP2 calculation is quite close (131 cm^{-1}) (see Table 7.2). The β_1 mode can be described as an in-plane wag mode of the water moiety with respect to the 7AI moiety. A progression of this mode can be seen up to the third overtone as well as combination bands with the vibrations σ , 6b and 1. The assignment of the 165 cm^{-1} band in the absorption spectrum to β_1 in the S_1 state therefore appears reasonable. Excitation at 185 cm^{-1} [trace (g) of Figure 7.5] results in a long progression up to the third overtone of a band at 157 cm^{-1} and combination bands with the modes β_1 , ρ_2 , 6b and 1. The MP2 calculations allow a straightforward assignment of the S_1 vibration at 185 cm^{-1} to mode σ . Upon excitation of $0,0+199\text{ cm}^{-1}$ the emission spectrum shows a very strong feature at 182 cm^{-1} and combinations with this band [trace (a) of Figure 7.6]. Comparison with the results of MP2 calculations show that this band can be assigned to the intermolecular vibration

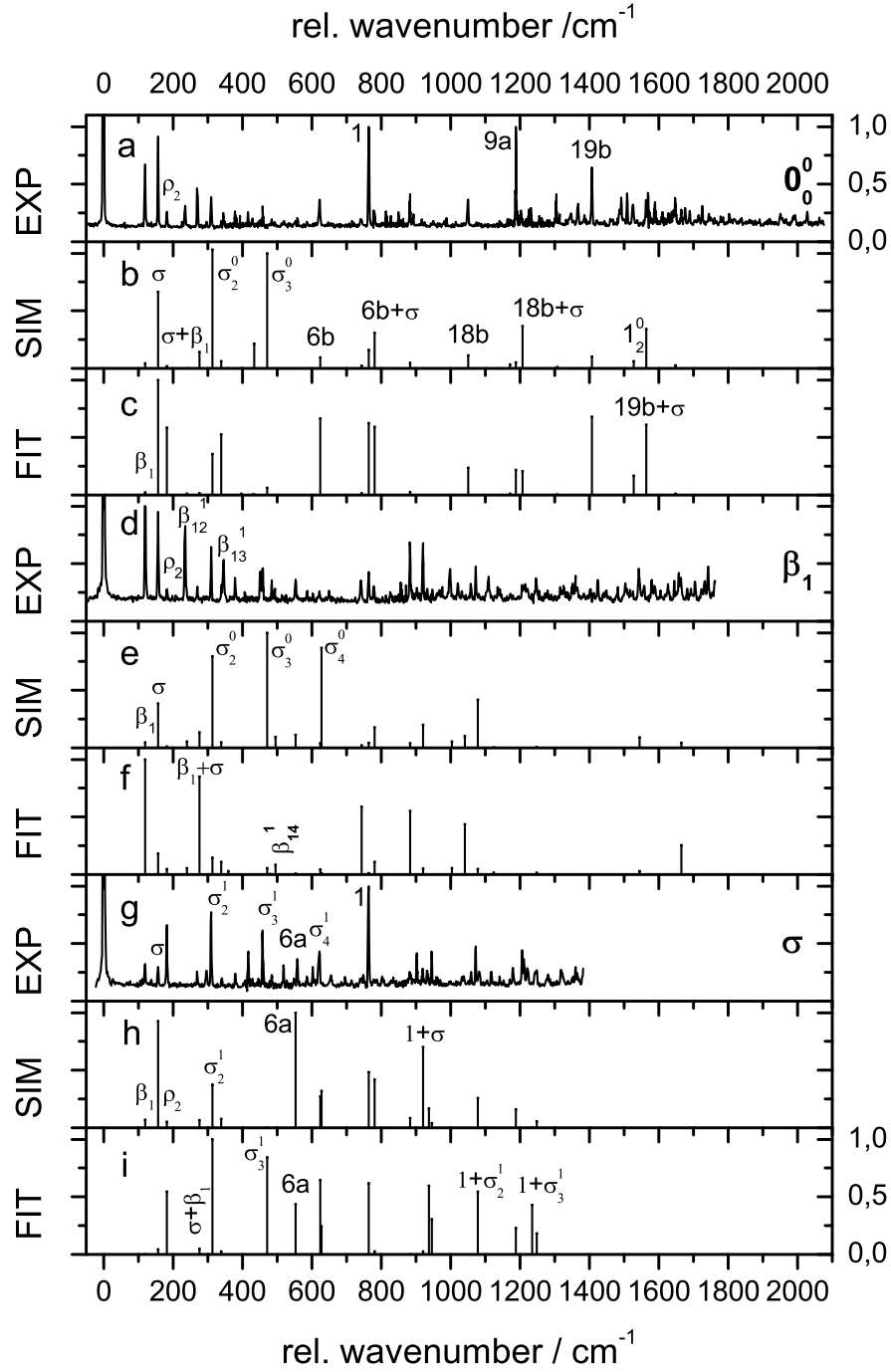


Figure 7.5: Fluorescence emission spectra of 7Al-water cluster pumped via 0,0, 0,0+165, and 0,0+185 cm^{-1} .

ρ_2 . This mode can be described as a wag mode of the out-of-plane hydrogen. Also in this case, the propensity rule allows for an unequivocal assignment of the transition

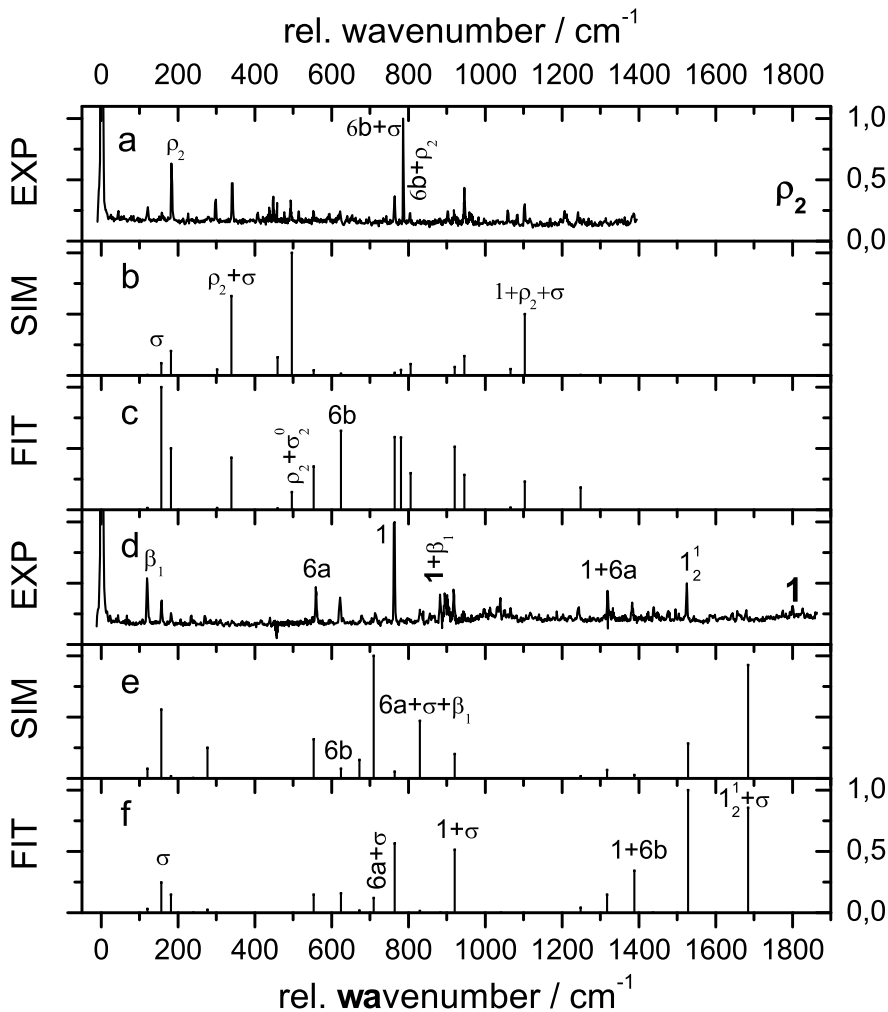


Figure 7.6: Fluorescence emission spectra of 7AI-water cluster pumped via 0,0+199 and 0,0+795 cm^{-1} .

at 199 cm^{-1} to the intermolecular mode ρ_2 in the S_1 state. The strongest band after excitation at 0,0+795 cm^{-1} [trace (d) of Figure 7.6] is located at 764 cm^{-1} and can be assigned to the ring breathing mode 1. The corresponding value obtained via the *ab initio* calculation is 735 cm^{-1} . Furthermore, the overtone of mode 1 as well as many combination bands can be assigned. These findings result in the assignment of the band 0,0+795 cm^{-1} to mode 1. The intensities of the emission bands after excitation of the described S_1 -state vibrations are summarized in Table 7.5. They show clearly how the strongest transition (marked by an asterisk) appears upon excitation of the corresponding vibration in the excited state, illustrating the propensity rule.

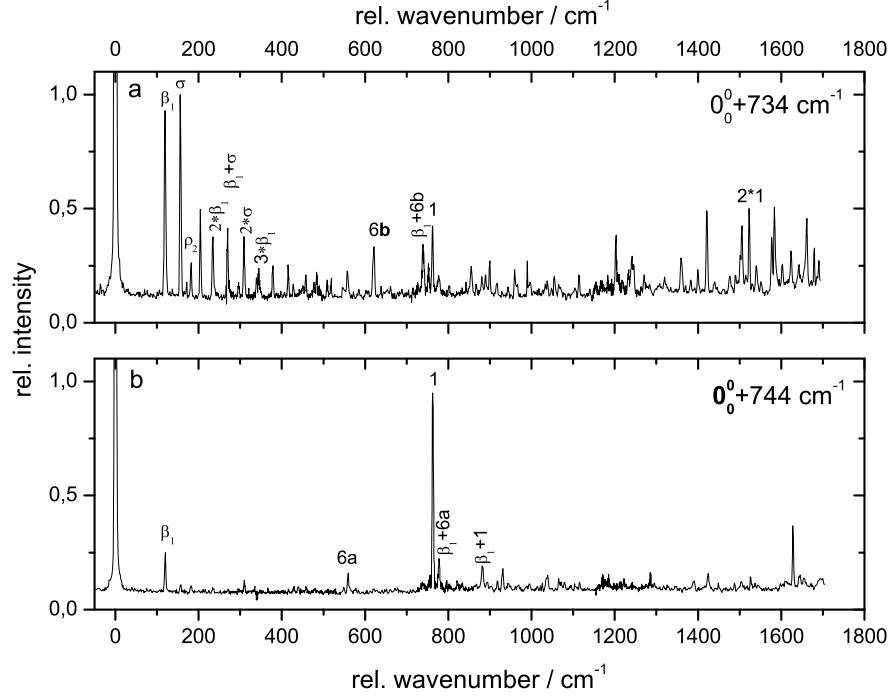


Figure 7.7: Fluorescence emission spectra of 7AI-water cluster pumped via $0,0+734$ and $0,0+744 \text{ cm}^{-1}$.

Table 7.5: Intensities of emission bands relative to the most intense nonexcitation band of the same spectrum after excitation of different S_1 vibrations. The transition marked with an asterisk is the strongest transition in the respective emission spectrum and is utilized to identify the S_1 mode used for excitation.

S_1 -state transition					
	0,0	0,0+165	0,0+185	0,0+199	0,0+795
β_1	0.6334	1.0000*	0.3064	0.2608	0.5123
σ	0.8654	0.9554	0.2822*	0.2147	0.3399
ρ_2	0.2478	0.2828	0.6274	0.5988*	0.2431
σ_2^0	0.3734	0.6585	0.7437*	0.0000	0.0000
1	1.0000	0.4560	1.0000	0.3651	1.0000*

7.4.4 Determination of the structure

The change of a molecular geometry upon electronic excitation can be determined from the intensities of absorption or emission bands using the FC principle. The fit

Table 7.6: Experimental and calculated ground-state vibrational frequencies and assignments of the motions. All frequencies are given in cm^{-1} .

Expt.	MP2	Assignment	Expt.	MP2	Assignment
120	131	β_1	884	862	$\beta_1 + 1$
157	174	σ	920	907	$\sigma + 1$
182	232	ρ_2	1033	1038	$\beta_1 + \sigma + 1$
235	258	$\beta_1^0_2$	1051	1062	18b
270	300	$\beta_1 + \sigma$	1073	1077	$\sigma_2^0 + 1$
310	344	σ_2^0	1103	1139	$\rho_2 + \sigma + 1$
341	405	$\sigma + \rho_2$	1110	1120	$\beta_1^0_3 + 1$
345	382	$\beta_1^0_3$	1165	1192	$\beta_1 + 18\text{b}$
393	432	$\beta_1^0_2 + \sigma$	1188	1216	9a
416	475	$\beta_1 + \sigma_2^0$	1203	1235	$\sigma + 18\text{b}$
430	425	9b	1221	1251	$\sigma_3^0 + 1$
459	511	σ_3^0	1247	1231	6b_2^0
603	675	σ_4^0	1305	1347	$\beta_1 + 9\text{a}$
624	615	6b	1407	1427	19b
743	746	$\beta_1 + 6\text{b}$	1526	1456	1_2^0
764	735	1	1543	1525	$\sigma + 6\text{b} + 1$
779	790	$\sigma + 6\text{b}$	1658	1652	$\beta_1 + \sigma + 6\text{b} + 1$

procedure has been explained in detail in a previous publication. [96] In a first step the geometry and Hessian matrix of both the ground and excited states are calculated at the TDDFT level (B3LYP/cc-pVTZ). Using the recursion formula given by Doktorov *et. al.* [67,68] the Franck-Condon factors [128] of the observed and assigned transitions are calculated and a simulated intensity distribution is obtained. In subsequent steps, the S_1 -state geometry is displaced along selected normal coordinates and the resulting intensity pattern is calculated. The displacements are iterated until the observed intensity pattern matches the simulated one. If experimental data for rotational constants in both states are available (possibly for several isotopomers) their changes upon electronic excitation can be used as an additional part of the overall FC fit. The fit has been performed using the program FCFIT, which has been developed in our group and described previously. [96] The use of a selected subensemble of normal modes as basis for the displacements is forced by the difficulty to assign a sufficient number of vibra-

tions in the electronically excited state. This selection has to be performed carefully, in order to avoid artificial displacement effects by consideration of too similar modes.

Emission spectra have been obtained from excitations of 0,0, β_1 , σ , ρ_2 , and 1. These modes were taken as displacement vectors for the fit. Additionally, the ring modes 6b and 18b were included in the fit. The mode 6b shows up in all emission spectra and the 18b vibration shows up very prominent in the emission spectrum of the 0,0 transition. Thus, the six motions which form the basis for the displacements upon electronic excitation are β_1 , σ , ρ_2 , 6b, 1, and 18b. All of them are intermolecular or in-plane modes and are depicted in Fig. 7.8. First of all, a simulation of the intensities of the emission bands was performed, using the geometries and the Hessian matrices from the TDDFT B3LYP/cc-pVTZ calculations. We decided to take the results from the (TD)DFT calculations because the CASSCF wave function cannot properly describe the intermolecular bonds due to the lack of dynamic electron correlation. DFT calculations give more reliable structures because a correlation functional is contained in the B3LYP functional. Hence CASSCF underestimates the bond strength between the chromophore and the water molecule resulting in too long bond lengths for the hydrogen bonds. Additionally the rotational constants for the ground state obtained via CASSCF are not particularly good, see especially the rotational constant B, in Table 7.1. From this it follows that the changes in the rotational constants are described poorly on the CASSCF level, cf. Table 7.7. The simulations from the (TD)DFT calculations are shown in the traces which follow the respective experimental emission spectrum in Figs. 7.5 and 7.6. Although the overall performance of these simulations seems not to be too bad, there are severe deviations between the experimental and simulated intensities.

In the emission spectrum via the excitation of 0,0 the intensity of mode 1 is underestimated, while the intensities of the overtones of σ are strongly overestimated. The largest deviations are observed for the spectrum obtained after the excitation of mode 1. In the simulation the intensity of the combination bands $6a+\sigma$ and $1_2^1+\sigma$ are strongly overestimated. Both bands are more intensive in the simulation than the pumped band 1. The experimental trace, however, shows a completely different situation, with weak

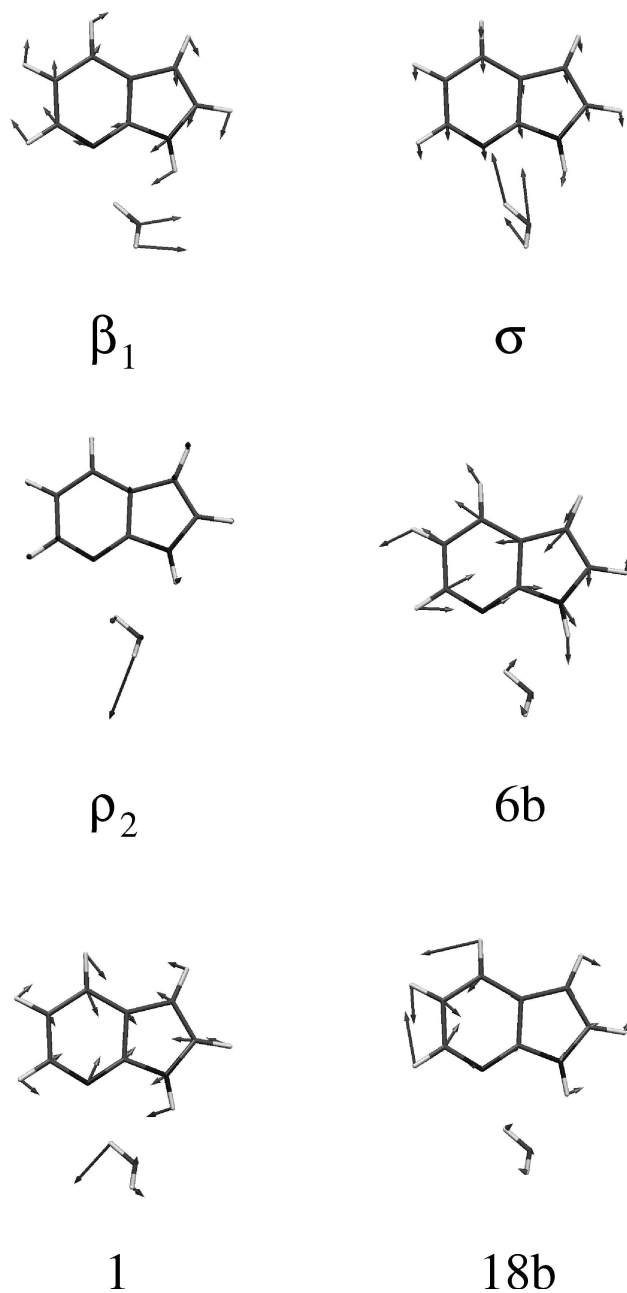


Figure 7.8: Normal modes, that are used as basis for the structure fit in the electronically excited state.

$6a+\sigma$ and $1_2^1+\sigma$ combination bands and 1 as the strongest transition.

After the simulations with unchanged geometries, we performed FC fits of the intensities of the vibrations, overtones, and combination bands in the spectra of Figs.

7.5 and 7.6 by displacing the S_1 -state geometry along the six normal modes described above. The results are shown in the traces, which follow the respective FC simulations in Figs. 7.5 and 7.6. Close inspection of all emission spectra shows that the intensity pattern is well reproduced upon displacement of the S_1 geometry. As a representative example let us compare the experimental spectrum, the simulation, and the fit of the emission spectrum upon σ excitation [Fig. 7.5, traces (g)–(i)]. The intensities of the first and the second overtones of mode σ are too weak in the simulation, what is corrected in the fit. The fundamental of this mode is overestimated in the simulation and is corrected by the fit as well. Also the quality of the simulation of the σ progression is quite bad. The experimental spectrum shows a maximum intensity at the first overtone, while the fundamental of the σ mode is calculated to be the strongest band of this progression in the simulation. An obvious improvement concerns the intensity of mode 6a, c.f. trace (g) in Fig. 7.5, for example. In the simulation this band is much too strong, compared with the experimental spectrum. The coupling of the ring breathing mode 1 to mode σ and its overtones is described wrong. The simulation shows a maximum intensity of the fundamental of mode σ whereas the experiment exhibits the maximum at the first overtone. All these intensities are very well reproduced in the FC fit of the σ emission spectrum, cf. Fig. 7.5, trace (i).

Table 7.7 shows the results for the S_1 displacement obtained from the Franck-Condon fit described above. The first column gives the results for the geometry changes from the 7AI monomer obtained from the Franck-Condon fit as discussed in an earlier paper. [118] The second and third columns present the results for the geometry changes upon electronic excitation as obtained from the CASSCF and (TD)DFT/B3LYP calculations. The fourth column shows the results for the geometry changes from the Franck-Condon fit to 105 fluorescence emission bands and to the changes of the rotational constants of one isotopomer of 7AI-water cluster. The fifth column gives the experimentally determined rotational constant changes.

Table 7.7: Comparison of the geometry changes of 7AI and its water cluster upon electronic excitation from our previous work [118], from a CASSCF(10,9) study, from a (TD)DFT/B3LYP study, and from the Franck-Condon fit described in the text. All bond-length changes are given in pm.

	FC fit 7AI [118]	CAS(10,9)	B3LYP	FC fit 7AI water	Expt.
H1-O8	-	-2.9	-17.6	-11.5	
N7-H7	-	-3.2	-13.8	-5.4	
N1-C2	+1.3	+1.5	-5.3	-5.7	
C2-C3	+1.5	+1.3	+5.9	+5.9	
C3-C3a	-1.5	-1.1	+2.1	+0.3	
C3a-C7a	+4.5	+4.0	-5.1	-6.9	
C7a-N1	-0.8	-1.2	+6.3	+5.4	
C3a-C4	+2.0	+2.2	+2.5	+0.7	
C4-C5	+5.0	+4.7	+3.6	+2.4	
C5-C6	+3.6	+3.7	-2.3	-4.6	
C6-N7	+3.5	+3.4	+5.3	+3.8	
N7-C7a	+1.4	+1.4	+1.9	± 0.0	
Fivering (mean)	+1.0	+0.9	+0.8	-0.2	
Sixring (mean)	+3.3	+3.2	+1.0	-0.8	
ΔA / MHz	-185	-13	+25	+33	+32.9
ΔB / MHz	+0.1	-22	+15	+20	+20.2
ΔC / MHz	-17	-10	+9	+13	+11.3

7.5 Conclusions

The geometry changes of 7AI water upon electronic excitation are displayed in Fig. 7.9. The main changes of the 7AI-water geometry can be described as a distinct shortening of both the O $\cdots$ H and the H $\cdots$ N hydrogen bonds (-11.5 and -5.4 pm, respectively). This reasoning follows directly from the experimental finding that most of the Franck-Condon active vibrations are intermolecular ones, both in absorption as well as in emission. While for the monomer the pyridine ring expands and the pyrrole ring distorts unsymmetrically upon electronic excitation, the situation is different for the cluster. Here, both moieties are distorted unsymmetrically, cf. Table 7.7. This

deformation of the pyridine moiety in the cluster can be described as a shortening of the C3a-C7a (-4.6 pm) and the C5-C6 bond (-6.9 pm) with minor changes of the remaining bonds, while the deformation of the pyrrole moiety is characterized by a shortening of the N1-C2 bond (-5.7 pm) and the C3a-C7a (-6.9 pm) bonds and a lengthening of the C2-C3 (+5.9 pm) and the C7a-N1 (+5.4 pm) bonds.

The *ab initio* calculated geometry changes are qualitatively correct but could be improved significantly by the Franck-Condon fit. Of course, only transitions that are assigned to a particular normal mode without any doubt can be used for the determination of the distortion upon electronic excitation. Therefore, the quality of the fitting procedure is limited by the number of observed and assigned normal modes. Additionally, the rotational constant changes from the LIF spectrum exhibit larger standard deviations than usual, because the measured LIF spectrum is not resolved into individual rovibronic lines. The changes in the 7AI moiety upon electronic excitation of the

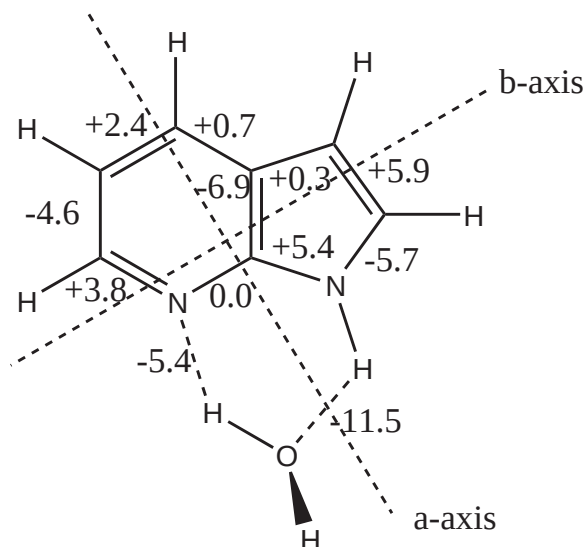


Figure 7.9: Schematic drawing of the geometry changes in 7AI-water cluster upon electronic excitation.

cluster can be deduced from the respective molecular orbitals. As can be seen from Fig. 7.2, the main effect of the electronic excitation to the ^1L_a state is a shift of the electron density from the pyrrole ring to the pyridine ring. The excitation transfers electron density from nonbonding to bonding orbitals in the six-membered ring (C3a-C7a and

C5-C6), in good agreement with the experimentally observed geometry changes. The electronic density distribution in the aromatic ring system upon electronic excitation of the cluster is very different compared with the monomer. The spectrum fit of the monomer shows an approximately symmetric ring expansion and the coefficients of the involved molecular orbitals reflect this experimental findings. [118] Obviously, the association with water leads to a severe distortion of the electron-density distribution in the aromatic ring system. An excitation nonbonding $\rightarrow$ antibonding is predominant for the remaining bonds in the pyridine ring and therefore leads to a bond lengthening. In the pyrrole ring the main effect is the transfer of electron density from bonding to nonbonding orbitals, thus leading to the observed bond order loss (C2-C3 and C7a-N1) in the five-membered ring.

To conclude, we find changes of the monomer geometry upon electronic excitation in the azaindole-water cluster which are very different from the changes in the photoexcited monomer itself. This experimental finding is supported by *ab initio* geometry optimizations of the azaindole geometry in the monomer and in the water cluster, using time-dependent density-functional theory with the B3LYP functional. Also the theory predicts here completely different geometry changes in the azaindole moiety. Therefore, the conventional notion of only slightly modified monomer moieties in a cluster has no general validity and should be reconsidered in each individual case.

Acknowledgments

The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (KL531/22-1) is gratefully acknowledged. This work is part of the Ph.D. thesis of one of the authors (R.B.).

Kapitel 8

Determination of the Excited State Structures of 2-Pyridone and Its Water Cluster

Robert Brause, Michael Schmitt and Karl Kleiner¹

Heinrich-Heine-Universität

Institut für Physikalische Chemie I

D-40225 Düsseldorf, Germany.

Phone: +49 211 81 12100

Fax: +49 211 81 15195

Submitted to ChemPhysChem

Keywords

Ab initio calculations, Fluorescence spectroscopy, Franck-Condon analysis,

Free jet spectroscopy, Laser Spectroscopy

8.1 Abstract

The change of the 2-pyridone (2PY) structure upon electronic excitation was determined by a fit of the structure to the rotational constants of two isotopomers of the

¹Electronic mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de

ground and the electronically excited state. Two different structures for the excited state were obtained according to the two electronic origins in the excitation spectrum.

The change of the 2-pyridone water cluster ($2PYH_2O$) structure upon electronic excitation was determined by a Franck-Condon analysis of the intensities in the fluorescence emission spectra obtained via excitation of three different vibronic bands as well as a structural fit based on the rotational constants of eight isotopomers that have been reported by Held and Pratt. [129] A total of 90 emission band intensities were fitted, together with the changes of rotational constants of eight isotopomers. The geometry change upon electronic excitation to the $\pi\pi^*$ state can be described by a strong and unsymmetrical lengthening of the hydrogen bonds, a shortening of the OH bond involved in the cyclic cluster bondage, and a unsymmetrical ring deformation. The resulting geometry changes are interpreted on the basis of *ab initio* calculations.

8.2 Introduction

Compared to the vast literature about the geometries of molecules in their electronic ground states, relatively little is known about their structures in electronically excited states. This is due to the fact that standard methods for structure determination, like X-ray or neutron diffraction or microwave spectroscopy cannot be applied to electronically excited states. Methodical exceptions are rotationally resolved laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy, its resonant ionisation variant, and rotational coherence spectroscopy. All three methods yield the inertial parameters of the investigated molecules for the ground state and the electronically excited state. Already in medium sized molecules, the number of structural parameters exceeds the number of inertial constants by far. Thus, isotopic species of the parent substance have to be utilised to overcome this problem. Owing to the immense experimental effort, a sufficient number of different isotopomers for a complete or nearly complete structure determination in both electronic states was used only in few studies. [95]

An alternative approach to excited state structures is facilitated by the Franck-Condon (FC) principle. According to the FC principle the probability of a vibronic

transition and thus the relative intensity of a vibronic band depends on the overlap integral of the vibrational wave functions of both electronic states. This overlap integral is determined by the relative shift of the two potential energy curves connected by the vibronic transition along the normal coordinates Q of both states:

$$FC = \left| \int [\Psi'(Q')]^* \Psi''(Q'') dQ' \right|^2 = \langle v' \dots v'_N | v'' \dots v''_N \rangle^2 \quad (8.1)$$

where the $\Psi(Q)$ are the N -dimensional vibrational wavefunctions. The normal coordinates Q' of the excited state and Q'' of the ground state are related by the linear orthogonal transformation given by Duschinsky. [64]

Thus, via the calculated FC factors the structural change upon electronic excitation can be deduced from the experimentally determined intensity pattern. A fit of the geometry change to the observed intensity pattern requires an efficient algorithm to compute all FC factors that are necessary. We use the recursive relation, given by Doktorov *et al.* [67, 68] to calculate the FC factors in the harmonic approximation. We presented a computer program which is able to perform fits of the intensity distributions in fluorescence emission spectra and of the changes of rotational constants of selected isotopomers. [96] In this paper the underlying theoretical basics of the calculation of the integrals in equation (8.1), and the fitting procedure are presented. The inertial parameters of different isotopomers can also be used in a direct fit of the excited state structure without referring to the ground state structure. This fit is based on a nonlinear geometry optimisation using a local Levenberg-Marquart variant or a global optimiser based on genetic algorithms. [2, 95]

Hatherley *et al.* and Tanjaroon *et al.* measured microwave spectra of 2-pyridone and 2-hydroxypyridine and the singly deuterated species. [130, 131] Both groups concluded planar structures for both tautomers in their electronic ground state.

Nowak *et al.* measured matrix isolation infrared spectra of the tautomers 2-pyridone and 2-hydroxypyridine and assigned the ground state vibrations by Hartree-Fock calculations. [132]

From the R2PI, LIF and SVLF spectra of 2-pyridone and 2-hydroxypyridine and the respective water and ammonia cluster Nimlos *et al.* concluded that the peaks A and B in the excitation spectrum of 2-pyridone are due to two nonplanar conformers

in the electronic ground state. [133]

The rotationally resolved LIF spectra of the two peaks A and B of 2-pyridone were analysed by Held *et al.* [134] They concluded that both peaks share the same ground state zero-point vibrational level. Thus, the peaks result from different conformers in the S_1 state.

The complexes 2-pyridone(H_2O)_{1,2} were characterised using rotationally resolved LIF in the group of Pratt. [129] For the monosolvated complex they obtained and assigned the spectra of 9 different isotopomers. They proposed structural changes of the intermolecular distances, which we will compare to our results in the present publication, cf. Table 8.8.

Florio *et al.* reported fluorescence depletion infrared (FDIR) spectra of 2-pyridone(H_2O)_{1,2} complexes in the region NH/OH region and assigned the bands by means of density functional theory (DFT) calculations. [135]

FDIR spectra of 2-pyridone(H_2O)_{1,2} complexes in the region NH/OH region (C=O region only ground state) for the electronic ground state as well as for the electronically excited state were reported by Matsuda *et al.* [136,137] They found a strong blueshift upon electronic excitation for the bonded OH stretch vibration and a small redshift for the bonded NH stretch vibration.

8.3 Experimental and Computational Details

8.3.1 Experiment

The experimental setup for the dispersed fluorescence (DF) spectroscopy is described in detail in References [109, 110]. In brief, 2PY was evaporated at 390 K and coexpanded through a pulsed nozzle with a 500 μm orifice (General Valve) into the vacuum chamber using either pure Helium for the monomer or a mixture of Helium flowed over water as carrier gas for the water cluster. To avoid the formation of bigger water cluster the water was kept at temperatures below the melting point (268 K). The output of a Nd:YAG (Spectra Physics, Quanta Ray Indi) pumped dye laser (Lambda-Physik, FL3002) was frequency doubled and crossed perpendicularly with the molecular beam.

The fluorescence light was collected perpendicularly to laser and molecular beam and was imaged on the entrance slit of an 1 m monochromator (Jobin Yvon, grating with 2400 grooves/mm blazed at 400 nm for first order). The entrance slit was varied between 20 and 50 μm , depending on the intensity of the pumped band. The dispersed fluorescence was recorded by an intensified CCD camera (Flamestar II, LaVision). One DF spectrum was obtained by summing the signal of 200 laser pulses and subtracting the background that emerges from scattered light. 50 of these single spectra are summed up for a better signal/noise. This allows imaging a DF spectrum of about 500 cm^{-1} simultaneously. Accordingly, the relative intensities in our DF spectra do not vary with laser power. Only the intensity of the excited band is perturbed by scattered light. Thus, we normalise relative intensities with respect to the strongest band in the spectrum other than the resonance fluorescence band. The intensity uncertainty of the whole detection system (including grating, CCD chip etc.) was checked by shifting a particular fluorescence line over the CCD chip by changing the grating position. The line intensity was monitored as a function of its position on the chip. This procedure was repeated for a number of fluorescence bands. The observed intensity error was 10% at maximum.

8.3.2 *Ab initio* calculations

Ab initio calculations at the Møller-Plesset second order perturbation theory (MP2) level of theory and DFT calculations have been carried out using the Gaussian 03 program package (Revision B.04). [47] The self consistent field (SCF) convergence criterion used throughout the calculations was an energy change below 10^{-8} Hartree, and a convergence criterion for the gradient optimisation of the molecular geometry of $\partial E/\partial r < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/Bohr and of $\partial E/\partial \varphi < 1.5 \cdot 10^{-5}$ Hartree/degrees, respectively. Dunning's correlation consistent polarised valence triple ζ basis set (cc-pVTZ) was used for the MP2 and B3LYP calculations. [119]

Configuration interaction with single excitations, complete active space self consistent field (CASSCF), and complete active space second order perturbation theory

(CASPT2)² calculations were performed with the MOLCAS program package (Version 6.0) [48] for the ground as well as for the first excited state for both molecular systems (2PY and 2PYH₂O). The complete π -space (8,7) of the monomer including the lone pair of the N1 atom with correct π symmetry was utilised as active space with Dunning's correlation consistent polarised valence triple ζ basis set (cc-pVDZ). [119] One lone pair, localised at the oxygen atom of the water moiety (2PYH₂O) with near π symmetry, was discarded, due to its low energy. The HF and CIS calculations were performed using Pople's double ζ basis set (6-31G(d,p)). [10] The calculations were performed on a SGI Origin2000 (MOLCAS), and a Sun Fire 15K (Gaussian 03).

8.3.3 Franck-Condon fit of the structure

The change of a molecular geometry upon electronic excitation can be determined from the intensities of absorption or emission bands using the FC principle. The fit procedure has been explained in detail in a previous publication. [96] In a first step the geometry and Hessian matrix of both ground and excited state are calculated at the CASSCF level (CASSCF(8,7)/cc-pVDZ). Using the recursion formula given by Doktorov [67,68] the Franck-Condon factors of the observed and assigned transitions are calculated and a simulated intensity distribution is obtained. In subsequent steps, the S₁-state geometry is displaced along selected normal coordinates and the resulting intensity pattern is calculated. The displacements are iterated until the observed intensity pattern matches the simulated one. If experimental data for rotational constants in both states are available (possibly for several isotopomers) their changes upon electronic excitation can be used as an additional part of the overall FC fit. The fit has been performed using the program FCFIT, which has been developed in our group and described previously. [96] The use of a selected subensemble of normal modes as basis for the displacements is forced by the difficulty to assign a sufficient number of vibrations in the electronically excited state. This selection has to be performed carefully, in order to avoid artificial displacement effects by consideration of too similar modes.

²For the CASPT2 method only numerical gradients and no second derivatives are implemented so far. Only the monomer was optimised on the CASPT2 level of theory.

8.3.4 Fit of the structure to the inertial constants

The structure of molecules or molecular clusters can be determined from the rotational constants of several isotopomers. In the classical Kraitchman analysis each atom has to be replaced by an isotope to determine its position in the inertial frame of the molecule. [138, 139] This method is very tedious due to the great experimental effort and for electronic spectra in many cases impossible. Another approach is a nonlinear fit of selected structural parameters to the rotational constants of just a few isotopomers. [95, 140, 141] The advantage of this method is the possibility to use also multiple isotopic substitutions. *pKrFit* uses a gradient-based χ^2 minimizer as well as a GA based global optimizer. [2] Although, the speed of the gradient method is appealing, it bears the risk of being trapped in a local minimum. Therefore, we additionally implemented a genetic algorithm based fitting strategy using the GA library [90] in minimization mode and thus directly the correspondingly defined χ^2 value as cost function.

8.4 Results

8.4.1 2-Pyridone

Ab initio calculations

The ground state structure of 2PY was optimised at the HF/6-31G(d,p), MP2/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ, CIS/6-31G(d,p), CASSCF(8,7)/cc-pVDZ, and CASPT2(8,7)/cc-pVDZ level of theory. The ground state structure was optimised using C_s -symmetry constraints, because the experimental results of Held *et al.*, Hatherley *et al.*, and Tansaro *et al.* showed that 2-pyridone is planar in the S_0 state. [130, 131, 134] The excited state structure was optimised using no symmetry constraints, because the experimental results of Held *et al.* showed that 2-pyridone is nonplanar in the S_1 state. [134] The S_1 state geometry optimisation led to planar structures regardless of the starting geometry for the CASSCF and the CASPT2 method. Only the CIS method ended up in a nonplanar geometry. As starting geometries we used the optimised S_0 state geom-

etry (CASSCF), a geometry which is distorted along the dihedral angle dC3C2N1H as proposed by Held *et al.* for the transition labelled A, and the resulting geometry from our structural fit to the rotational constants for transition A. Time dependent density functional theory (TDDFT) calculations on this molecular system were performed also but led to the same planar structures for the excited state. The results of the TDDFT calculations are not presented in this paper. The harmonic vibrational frequencies were calculated, using the analytical second derivatives of the potential energy. The MP2 vibrational frequencies were calculated for the [NH] and [ND] isotopomer, respectively. The resulting geometry parameters are presented in Table 8.1. The atomic numbering in Table 8.1 refers to Figure 8.1.

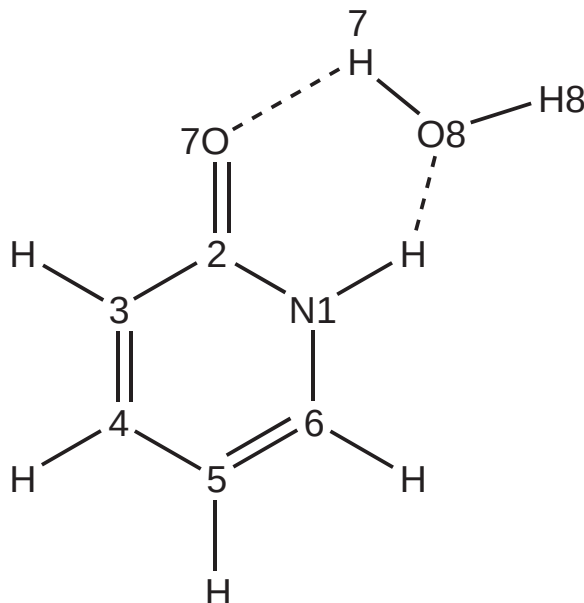


Figure 8.1: Atomic numbering of 2-pyridone and its water cluster.

Table 8.2 presents the vibrational frequencies of the 30 normal modes of 2PY calculated at the MP2/cc-pVTZ level of theory. The irreducible representation of the nuclear motions in the C_s point group transforms like $\Gamma_{nuc}=24a'+12a''$. Translations and rotations are represented by the transformations $\Gamma_{trans}=2a'+a''$ and $\Gamma_{rot}=a'+2a''$ what leads to the symmetries of the 30 normal modes of $21a'+9a''$. The vibrations in Table 8.2 are sorted with the 21 in-plane motions with ascending frequency, followed

Table 8.1: S_0 state geometry parameters of 2PY, calculated at the B3LYP/cc-pVTZ, MP2/cc-pVTZ, CASSCF(8,7)/cc-pVDZ, and CASPT2(8,7)/cc-pVDZ level of theory. The atomic numbering refers to Figure 8.1. All bond lengths are given in pm.

S_0	B3LYP	MP2	CAS(8,7)	PT2(8,7)	r_0 fit	Exp. [130]
A'' / MHz	5688	5712	5628	5628	5643.7591	5643.7585
B'' / MHz	2799	2786	2820	2750	2793.4728	2793.47174
C'' / MHz	1876	1873	1879	1848	1868.5853	1868.8234
ΔI / u $\cdot\text{\AA}^2$	-0.02	-0.05	-0.05	-0.10	± 0.00	-0.035
N1-C2	140.9	140.2	138.1	140.3	138.8	
C2-C3	144.8	144.6	146.8	146.1	150.1	
C3-C4	136.0	136.6	135.7	137.8	126.3	
C4-C5	142.2	141.9	144.8	143.3	147.4	
C5-C6	135.8	136.2	135.3	137.5	129.8	
C6-N1	135.9	136.0	137.7	137.0	136.0	
C2-O7	122.1	122.7	120.7	123.2	128.7	
N1-H	101.0	101.0	99.9	101.9	101.0	
C3-H	108.0	108.0	108.0	109.2	108.0	
C4-H	108.3	108.2	108.2	109.5	108.0	
C5-H	107.8	107.7	107.9	109.0	108.0	
C6-H	108.1	108.0	107.9	109.2	108.0	

by the 9 out-of-plane vibrations.

The numbering of the modes follows the nomenclature of Varsanyi [55] for benzene analogues. As 2PY is a quite unsymmetrical molecule, the numbering scheme is not always unique and has to be taken as a rough description of the modes. The respective vibrations should be inspected as animated graphs with a viewer like Molden or Molekel. [113, 114] The Gaussian.log and Molcas.freq files, which contain the normal mode analyses can be downloaded from our home page. [142] The quoted calculated frequencies are unscaled and compared to the experimental frequencies in Table 8.2.

Experimental results

Figure 8.2 shows the low resolution LIF spectrum. The transitions marked A and B are the electronic origins of 2PY. Both transitions were excited separately to obtain the

Table 8.2: MP2/cc-pVTZ calculated harmonic ground state vibrational frequencies and description of the motions of 2PY. All frequencies are given in cm^{-1} . The numbering follows the nomenclature of Varsanyi [55] for benzene analogues.

Assignment	calc	obs	obs/calc	Assignment	calc	obs	obs/calc
15	450	449	1.00	10b	172	-	-
6a	542	535	0.99	16a	390	-	-
6b	611	603	0.99	16b	495	-	-
1	829	807	0.97	NH(inv.)	711	-	-
12	998	984	0.99	NH+CH(inv.)	743	742 ^a	1.00
18a	1031	-	-	CH(inv.)	773	-	-
18b	1110	1094	0.99	CH(inv.)	860	851 ^a	0.99
9b	1167	-	-	CH(inv.)	936	-	-
9a	1226	-	-	CH(inv.)	999	-	-
8b	1275	1231	0.97	-	-	-	-
3	1397	1362	0.97	-	-	-	-
8a	1456	-	-	-	-	-	-
19b	1501	-	-	-	-	-	-
19a	1593	-	-	-	-	-	-
14	1666	-	-	-	-	-	-
ν C=O	1775	1716	0.97	-	-	-	-
ν CH	3214	-	-	-	-	-	-
ν CH	3243	-	-	-	-	-	-
ν CH	3253	-	-	-	-	-	-
ν CH	3273	-	-	-	-	-	-
ν NH	3612	3448 [136]	0.95	-	-	-	-

^aThese transitions were just observed in the DF spectrum of transition A.

DF spectra shown in Figure 8.3. The [ND] isotopomer of 2PY was prepared from 2PY by refluxing in D_2O and subsequent removal of the solvent. This procedure resulted in the monodeuterated species. The DF spectra of the [ND] isotopomer are shown in Figure 8.3. The DF spectra of transitions A and B are very similar with regard to in-plane normal modes such as 15, 6a, 6b, 1, and 9a. But in the spectrum of peak A there are several additional bands namely at 742 and 851 cm^{-1} . These modes can be described as NH and CH out-of-plane bending modes, respectively. These motions look similar as an inversion mode and thus we name these motions CH/NH inversion

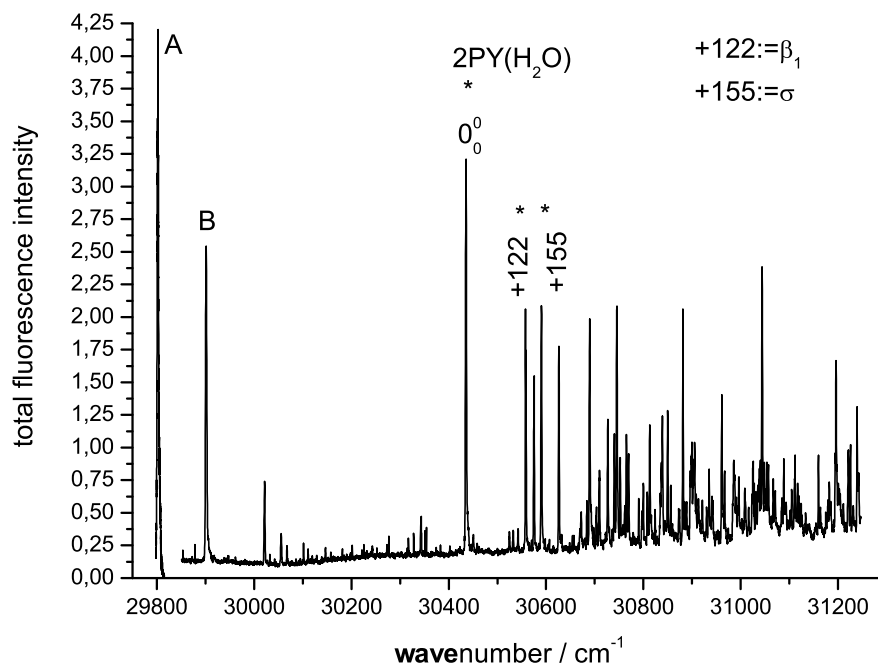


Figure 8.2: LIF spectrum of 2-pyridone and its watercluster.

modes, cf. Ref. [142].

The assignment of the ground state vibrations obtained from the DF spectra was primarily based upon the comparison between calculated and measured frequencies. In addition, comparison of the spectra of the deuterated species provides a good tool to check this assignment. For example the band located at 1231 cm^{-1} was assigned to the normal mode 9a, on the basis of a calculated frequency of 1226 cm^{-1} . On the other hand this bands shifts by 11 cm^{-1} to the red upon deuteration. The corresponding calculated normal mode of the [ND] isotopomer shows a red shift of 58 cm^{-1} . Thus, the assignment on basis of the harmonic vibrational frequency is not correct. The calculated frequency of the normal mode 8b is 1275 cm^{-1} with a red shift of the deuterated isotopomer of 22 cm^{-1} , which shows a much better agreement to the experimental findings. Still, there are bands in the DF spectrum of Peak A that could not be assigned so easily. These are the bands located at 742 and 851.

Held *et al.* determined an inertial defect of $-1.383\text{ u}\cdot\text{\AA}^2$ (peak A) in the excited state. [134] This value points to a slightly nonplanar structure, thus, breaking the symmetry related selection rules for C_s symmetrical molecules. We concluded that its fun-

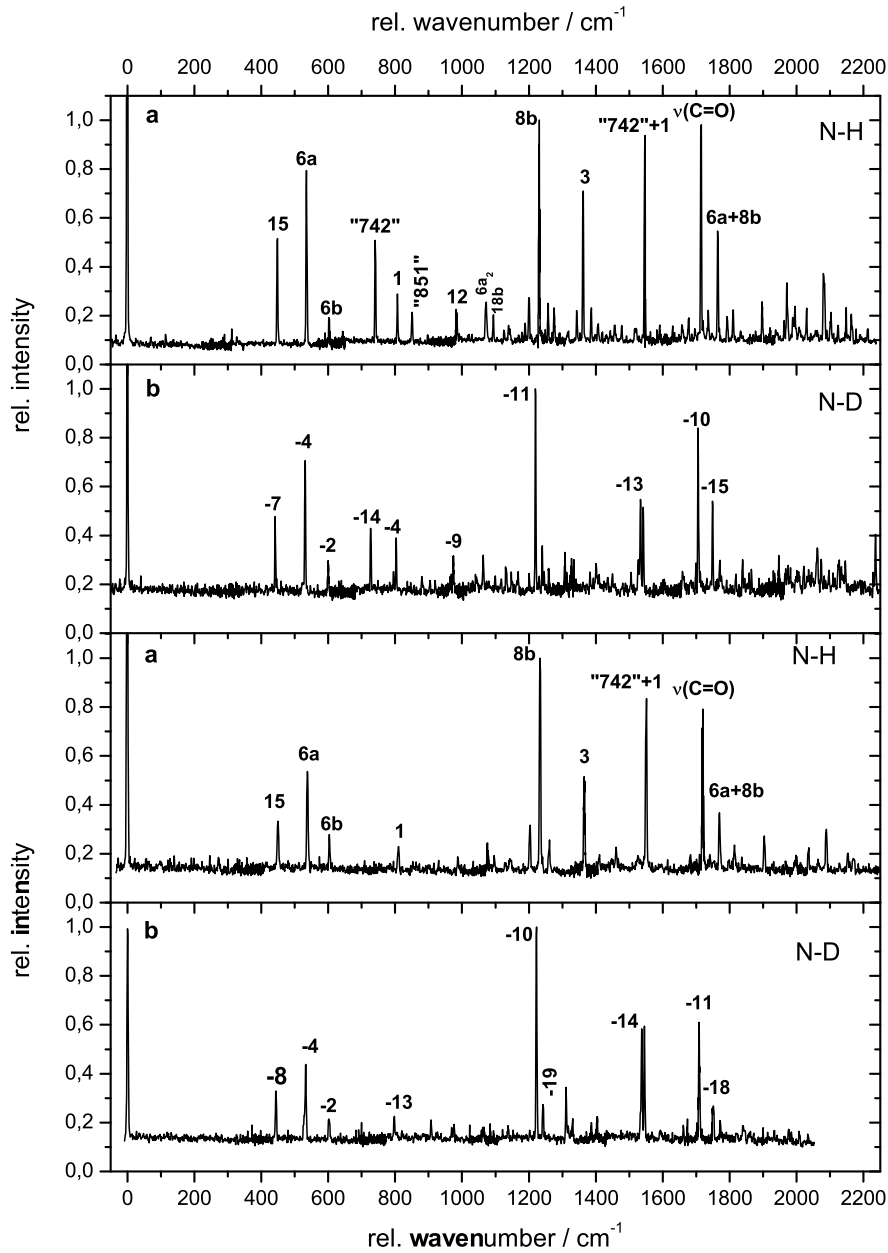


Figure 8.3: Fluorescence emission spectra of both electronic origins of 2PY and its singly deuterated species.

damental out-of-plane modes could be observed. So we compared the bands with calculated out-of-plane motions. By taking the frequency correlation and deuteration shift correlation into account we could assign the band at 742 cm^{-1} to a $\text{NH}+\text{CH}(\text{inversion})$

vibration³. According to the structure proposal of Held *et al.* we expected this out-of-plane mode as a pure NH(inversion) vibration. But by deuteration this band should shift about 250 cm⁻¹ to the red in contrast to our experimental results (-14 cm⁻¹). The band located at 851 cm⁻¹ disappeared in the [ND] isotopomer spectrum. Thus, we assigned this band to a CH(inversion) mode according to the frequency correlation between experiment and calculation. In the DF spectrum of peak B the bands at 742 and 851 cm⁻¹ are not present. Though, combination bands and the first overtone of the NH+CH(inversion) mode are present. Additionally the intensity pattern varies slightly from the DF spectrum of peak A.

Geometry fit results

Held *et al.* suggested two different structures for the excited state geometry of 2PY based on the different inertial defects of peaks A and B. Peak A correlates with a structure, where the amine hydrogen atom is shifted out-of-plane. Peak B corresponds to a structure, where the nitrogen atom is displaced out-of-plane.

FCFIT is not applicable, because in case of peak A only 35 datapoints⁴ are obtained and in case of peak B only 25 datapoints³.

Instead the program *pKrFit* was used to determine the structure of 2PY in the S₀ and S₁-state from the rotational constants and transition moments, given in References [130, 134]. We performed an r_0 fit of the structural parameters to the rotational constants and to the direction of the transition dipole moments as described in Ref. [2]. This fit neglects the vibrational contributions from the different isotopomers completely and is based on the assumption:

$$I_g^0 = I_g^e(r_0) \quad (8.2)$$

I_g^0 are the experimentally determined zero-point averaged moments of inertia with respect to the inertial axes g . The functions $I_g^e(r_0)$ are calculated from the structural

³This vibration consists of all CH(inversion) modes, NH(inversion) mode, and a slight ring puckering mode at the nitrogen atom.

⁴Datapoints are the intensities of assigned lines in the DF spectrum other than the resonance band. This latter band is perturbed by scattered light.

parameters r_0 using rigid-molecule formulas.

Table 8.3: Results of the r_0 structure fit for 2PY. The deviations from the experimentally determined rotational constants and inertial defects is given in brackets after the respective rotational constant as $\Delta R = R_{calc} - R_{exp}$ and the respective inertial defect as $\Delta\Delta I = \Delta I_{calc} - \Delta I_{exp}$.

	$S_0(r_0)$	$S_1(r_0)$	
		peak A	peak B
[NH]			
A / MHz	5643.7591(-0.0006)	5473.2(± 0.0)	5463.8(± 0.0)
B / MHz	2793.4728(-0.0010)	2791.5(0.2)	2793.6(± 0.0)
C / MHz	1868.5853(0.2381)	1858.5(-0.4)	1861.1(± 0.0)
ΔI / u $\cdot\text{\AA}^2$	$\pm 0.00(+0.035)$	-1.440(-0.057)	-1.850(+0.01)
Θ / $^\circ$	51.5	51.6	51.6
[ND]			
A / MHz	5413.9114(-0.0616)	5266.2(± 0.0)	5259.1(± 0.0)
B / MHz	2782.9015(-0.0694)	2777.8(-0.2)	2778.5(± 0.0)
C / MHz	1838.0781(0.2321)	1828.2(0.4)	1830.5(± 0.0)
ΔI / u $\cdot\text{\AA}^2$	+0.001(+0.041)	-1.480(+0.062)	-1.896(-0.011)
Θ / $^\circ$	50.5	50.4	50.4
Fit parameters			
N1-C2 / pm	138.771(3)	137.3(5)	138.0(5)
C2-C3 / pm	150.078(5)	153.6(8)	154.2(9)
C3-C4 / pm	126.2712(4)	124.4(1)	125.4(1)
C4-C5 / pm	147.358(4)	141.5(7)	138.2(7)
C5-C6 / pm	129.766(2)	144.1(3)	147.1(3)
C2-O7 / pm	128.661(2)	133.1(4)	132.5(4)
dN1C2C3C4 / $^\circ$	0.0 ^a	12.7(2)	14.4(2)

^aKept fixed at this value to sustain in C_s -symetry.

For the determination of the structure in the ground state the results of our *ab initio* calculation on the MP2/cc-pVTZ level were taken as a starting point. Taking the under-determined system⁵ into account we have to fix some of the internal coordinates. All ring bonds and the CO bond were varied in the fit and all other coordinates were

⁵Because the molecule is planar in the ground state only two rotational constants of each isotopomer are not linearly dependant.

held fix at their MP2 values. For the determination of the structure in the excited state the results of our fitted ground state geometry was taken as a starting point. From the inertial defect it is obvious that 2PY is nonplanar in the excited state. Thus, we have to find an internal coordinate to describe the out-of-plane distortion. In a first attempt we tried to use the variable coordinates from the ground state fit along with the coordinate proposed by Held *et al.*, the amine hydrogen. [134] This fit did not converge. Using the ring puckering coordinate at the nitrogen atom we obtained a converged fit. The results are presented in Table 8.3. The maximum deviations of the fitted rotational constants to the measured ones are 0.2381 MHz for the ground state and 0.4 MHz for the excited states.

Also the inertial defects for the undeuterated and the deuterated isotopomer of both band A and B, given in the publication of Held *et al.* [134] are reproduced satisfactorily, cf. Table 8.3.

It is hard to imagine, that the structures for the excited state of A and B, calculated in this way are separated by a barrier. Nonetheless, without such a barrier the two bands A and B could not be excited separately. Therefore we extended our out-of-plane fits. In a subsequent step we fixed the dihedral angle for the puckering coordinate to the value of the fit (12.7 ° for A and 14.4 ° for B) and included the amine hydrogen out-of plane dihedral angle (dHN1C2C3) into the fit. For conformer A a structure is obtained, in which the amino hydrogen is bent away from the ring, while for structure B, it is bent towards the pyridone ring. This is of course only one possible structure for A and B, respectively due to the constraints of the model. Nevertheless, they reproduce both the rotational constants and the inertial defects very good and they might account for a coordinate, that has two minima at the geometry A and B that are separated by a barrier. Possibly, these minima also exist in the electronic ground state, but the barrier there is so small, that even the vibrational ground state is above it, leading to a quasi-planar structure.

In Table 8.4 the geometry changes upon electronic excitation of 2PY obtained by *ab initio* calculations and the fits to the rotational constants are compared.

In Figure 8.4 the geometric changes upon electronic excitation of 2PY achieved by

Table 8.4: Comparison of the geometry changes of 2PY upon electronic excitation from a CIS-HF/6-31G(d,p) study, CASSCF(8,7)/cc-pVDZ study, a CASPT2(8,7)/cc-pVDZ study, and from the structural fit to the rotational constants described in the text. All bond length changes are given in pm and all dihedrals are given in $^\circ$.

S_1-S_0	CIS-HF	CAS(8,7)	PT2(8,7)	pKrFit Peak A	Exp. [134] Peak A	pKrFit Peak B	Exp. [134] Peak B
N1-C2	+6.9	-1.5	+4.1	-1.5		-0.8	
C2-C3	-3.9	-10.6	-6.6	+3.5		+4.1	
C3-C4	+7.9	+12.2	+9.4	-1.9		-0.9	
C4-C5	-5.7	-8.6	-2.9	-5.9		-9.2	
C5-C6	+7.5	+8.9	+5.6	+14.3		+17.3	
C6-N1	-1.6	-1.5	+0.1	-3.8		-4.4	
6-ring (mean)	+1.9	-1.2	+1.6	+0.8		+1.0	
C2-O7	+0.1	+12.2	+4.4	+4.4		+3.7	
N1-H	+0.2	± 0.0	+0.7	± 0.0		± 0.0	
dN1C2C3C4	+15.0	± 0.0	± 0.0	+12.7		+14.4	
[NH]							
ΔA / MHz	-208	-17.0	-249.0	-170.6	-170.6	-180.0	-180.2
ΔB / MHz	+7	-42.0	+2.0	-1.9	-1.7	0.1	0.0
ΔC / MHz	-4	-21.0	-28.0	-10.1	-10.7	-7.5	-7.8
[ND]							
ΔA / MHz	-185	+8.0	-201.0	-147.7	-147.2	-154.8	-154.5
ΔB / MHz	+4	-46.0	-6.0	-5.1	-5.1	-4.4	-4.2
ΔC / MHz	-5	-19.0	-26.0	-9.8	-9.6	-7.6	-7.8

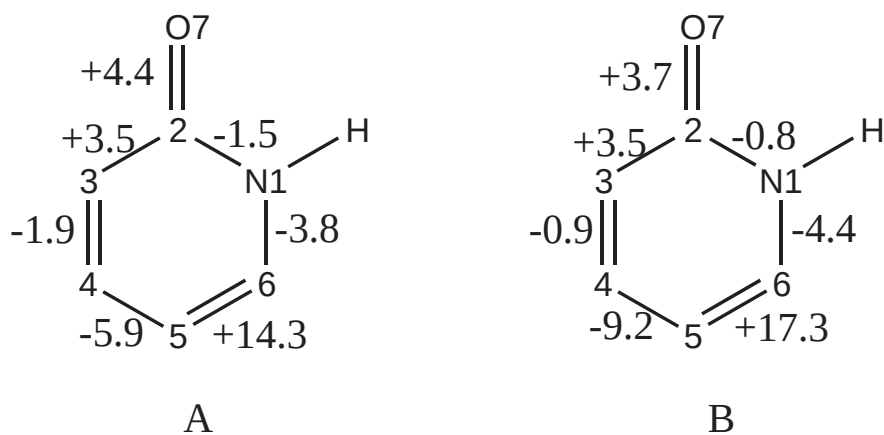


Figure 8.4: Schematic drawing of the geometric changes in 2-pyridone upon electronic excitation obtained by the program *pKrFit*.

the program *pK_rFit* are depicted.

8.4.2 The 2-Pyridone water cluster

Ab initio calculations

The ground state structure of 2PYH₂O was optimised at the MP2/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ and CASSCF(8,7)/cc-pVDZ level of theory. The S₁ state geometry was optimised at the CASSCF(8,7)/cc-pVDZ level of theory. For both ground and excited state, the harmonic vibrational frequencies were calculated, using the analytical second derivatives of the potential energy.

The resulting geometry parameters are presented in Table 8.5.

Table 8.6 presents the vibrational frequencies of the 39 normal modes of 2PYH₂O calculated at the MP2/cc-pVTZ level of theory. The vibrations in Table 8.6 are sorted with ascending frequency.

The numbering of the modes follows the nomenclature of Varsanyi [55] for benzene analogues, completed for the intermolecular modes. [56] As 2PYH₂O is a quite unsymmetrical molecule, cf. for Section 8.4.1, the numbering scheme is not always unique and has to be taken as a rough description of the modes. The respective vibration should be inspected as animated graphs with a viewer like Molden or Molekel. [113, 114] The Gaussian.log and Molcas.freq files, which contain the normal mode analyses can be downloaded from our home page. [142] The quoted calculated frequencies are unscaled and compared to the experimental frequencies in Table 8.6.

Experimental results

The peaks, labelled with an asterisk in Figure 8.2, were excited to obtain the DF spectra that are shown in Figure 8.5. The assignment of these absorption bands to specific vibrational modes in the excited state was made on the basis of the propensity rule from the intensities in the emission spectra and are given in the inset of Figure 8.2. The assignment will be explained below, together with a discussion of the respective ground state vibrations.

Table 8.5: S_0 state geometry parameters of 2PYH₂O, calculated at the B3LYP/cc-pVTZ, MP2/cc-pVTZ and CASSCF(8,7)/cc-pVDZ level of theory. The atomic numbering refers to Figure 8.1. All bond lengths are given in pm.

S_0	B3LYP	MP2	CAS(8,7)	Exp. [129]
A'' / MHz	3994	3989	3944	3997
B'' / MHz	1411	1432	1343	1394
C'' / MHz	1045	1056	1005	1035
ΔI / u·Å ²	-1.09	-1.03	-1.58	-0.60
N1-C2	139.6	139.0	137.3	
C2-C3	144.0	143.8	146.5	
C3-C4	136.2	136.9	135.8	
C4-C5	141.8	141.5	144.5	
C5-C6	136.0	136.5	135.4	
C6-N1	135.5	135.6	137.4	
C2-O7	123.7	124.2	121.5	
N1-H	102.3	102.4	100.5	
O8-H7	98.2	98.1	95.4	
O8-H8	96.1	96.0	94.7	
O7-H7	182.8	178.8	207.3	197.0
O8-H	193.5	188.2	208.7	196.0
N1-O8	283.5	278.5	297.9	286.0
O7-O8	273.7	271.0	290.6	277.0
C3-H	108.0	107.9	108.0	
C4-H	108.3	108.2	108.2	
C5-H	107.8	107.8	107.9	
C6-H	108.0	108.0	107.9	

The first trace of Figure 8.5 shows the fluorescence emission spectrum, obtained via excitation of the vibrationless origin 0,0. The assignments given in Figure 8.5 are based on the *ab initio* calculations described earlier in this Section. The calculated frequencies for the ground state vibrations that were used for the assignment are summarised in Table 8.6.

The strongest band in the emission spectrum after excitation at 0,0+122 cm⁻¹ (trace d of Figure 8.5) is found at 137 cm⁻¹ and can be assigned on the basis MP2/cc-pVTZ calculations to the intermolecular β_1 vibration. The corresponding computed

Table 8.6: MP2/cc-pVTZ calculated harmonic ground state vibrational frequencies and description of the motions of 2PYH₂O. All frequencies are given in cm⁻¹. The numbering follows the nomenclature of Varsanyi [55] for benzene analogues, completed for the intermolecular modes. [56]

Assignment	calc	obs	obs/calc	Assignment	calc	obs	obs/calc
ρ_1	69	62 ^a	0.90	18a	1041	-	-
β_1	162	137	0.85	18b	1126	-	-
10b	184	-	-	9b	1170	-	-
σ	203	175	0.86	9a	1251	1247	1.00
ρ_2	264	189	0.72	8b	1310	-	-
16a	397	-	-	3	1409	-	-
τ	432	-	-	19b	1478	-	-
15	482	475	0.99	8a	1518	-	-
16b	521	-	-	19a	1596	-	-
6a	552	546	0.99	14	1660	-	-
6b	619	611	0.99	δ HOH	1682	-	-
4	732	-	-	ν C=O	1757	1702	0.97
CH(inv.)	779	-	-	ν CH	3216	-	-
β_2	813	-	-	ν CH	3244	-	-
1	845	828	0.98	ν CH	3255	-	-
CH(inv.)	865	-	-	ν CH	3272	-	-
NH+CH(inv.)	910	-	-	ν NH _{bond}	3361	3329 [136]	0.99
NH+CH(inv.)	963	-	-	ν OH _{bond}	3501	3346 [136]	0.96
CH(inv.)	998	-	-	ν OH _{free}	3916	3725 [136]	0.95
12	1003	968	0.97	-	-	-	-

^a Obtained from the first overtone in harmonic approximation.

frequency value from the MP2 calculation is quite close (165 cm⁻¹) (see Table 8.6). The β_1 mode can be described as a in-plane wag mode of the water moiety with respect to the 2PY moiety. Combination bands with the vibrations σ , 6a, 6b, 1, 9a, and ν (C=O) can be identified. The assignment of the 122 cm⁻¹ band in the absorption spectrum to β_1 in the S₁ state therefore appears reasonable.

Excitation at 155 cm⁻¹ (trace g of Figure 8.5) results in a long progression up to the third overtone of a band at 175 cm⁻¹ and combination bands with the modes β_1 , 6a, 6b, 1, 9a, and ν (C=O). The MP2 calculations allow a straightforward assignment

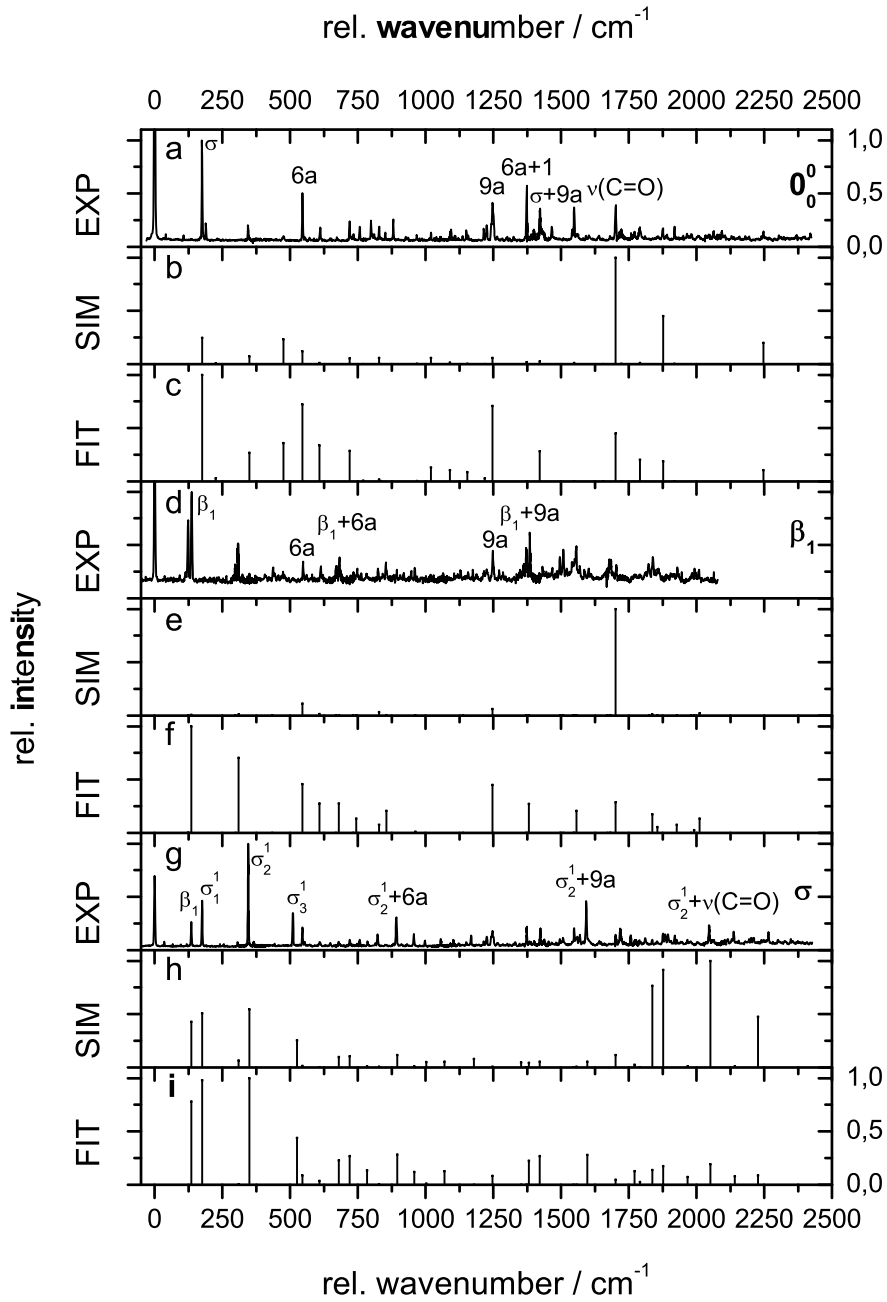


Figure 8.5: Fluorescence emission spectra of 2-pyridone water cluster pumped via 0,0, 0,0+122, and 0,0+155 cm^{-1}

of the S_1 vibration at 155 cm^{-1} to mode σ .

Geometry fit results

The program *pKrFit* was used to determine the structure of 2PYH₂O in the S₀ and S₁-state from the rotational constants, given in Reference [129]. We performed a r_0 fit of the structural parameters to the rotational constants of eight different isotopomers, cf. Section 8.4.1.

For the determination of the structure in the ground state the results of our *ab initio* calculation on the MP2/cc-pVTZ level were taken as starting geometry. As fit parameters we chose all ring bonds, the CO bond, the OO distance, the amine bond, and the OH bond included in the hydrogen bond. Furthermore we fitted three angles and five dihedral angles specified in Table 8.7 that describe the cluster geometry as well as the planarity of the 2-pyridon moiety.

For the determination of the structure in the excited state the results of our fitted ground state geometry was taken as starting geometry. We took the same fit parameters as for the ground state with one exception. The OH bond included in the hydrogen bond was fitted to no physically reasonable value (lower than 90 pm). Thus, we kept this coordinate fixed at different values and tried different fits. The best fit was obtained keeping the value of the OH bond at 91 pm.

The fit results are presented in Table 8.7. The maximum deviations of the fitted rotational constants to the experimentally determined ones are 0.6 MHz for the ground state and 1.2 MHz for the excited states.

Emission spectra have been obtained from excitation of 0,0, β_1 , and σ . These modes were taken as displacement vectors for the fit. Additionally, the ring modes 15, 6a, 6b, 1, 9a, and the C=O stretch vibration were included in the fit, because all modes show up in the DF spectra as fundamentals as well as combination bands with the intermolecular vibrations β_1 and σ . Thus, the eight motions which form the basis for the displacements upon electronic excitation are β_1 , σ , 15, 6a, 6b, 1, 9a, and $\nu(\text{C=O})$. All of them are intermolecular or in-plane modes and are depicted in Figure 8.6.

First of all, a simulation of the intensities of the emission bands was performed, using the geometries and the Hessian matrices from the CASSCF(8,7)/cc-pVDZ calculations.

Table 8.7: Results of the r_0 structure fit for 2PYH₂O. The deviations of the experimentally determined rotational constants is given in brackets after the respective rotational constant as $\Delta R = R_{calc} - R_{exp}$. Bond lengths are given in pm and angles are given in $^\circ$.

	$S_0(r_0)$	$S_1(r_0)$	Fit parameters	$S_0(r_0)$	$S_1(r_0)$
[NHHOH] ^a			Bond length		
A / MHz	3996.9(-0.4)	3934.6(-1.2)	N1-C2	141.4(3)	144.7(2)
B / MHz	1394.2(-0.1)	1348.2($\pm$ 0.0)	C2-C3	144.3(4)	145.3(6)
C / MHz	1034.8($\pm$ 0.0)	1006.4($\pm$ 0.0)	C3-C4	135.9(9)	139.7(16)
[NHH18OH] ^a			C4-C5	142.8(3)	125.7(12)
A / MHz	3970.7($\pm$ 0.0)	3911.0(0.2)	N1-C6	134.0(8)	124.5(7)
B / MHz	1325.5(-0.1)	1280.4(0.1)	C2-O7	125.6(3)	130.9(9)
C / MHz	994.8($\pm$ 0.0)	966.7(-0.1)	O7-O8	270.3(5)	288.4(5)
[NDHOH] ^a			N1-H	100.2(8)	96.1(10)
A / MHz	3958.6(-0.2)	3902.4(-0.7)	O8-H7	93.9(17)	91.0 ^b
B / MHz	1389.2($\pm$ 0.0)	1343.2(0.1)	Angle		
C / MHz	1029.5(-0.1)	1001.5($\pm$ 0.0)	C2-O7-O8	100.4(2)	97.3(3)
[NHD0H] ^a			H7-O8-O7	19.9(4)	20.0(2)
A / MHz	3995.6(0.1)	3933.5(0.7)	H8-O8-O7	120.2(15)	118.7(10)
B / MHz	1366.0(-0.1)	1320.2(-0.3)	Dihedrals		
C / MHz	1019.1(0.1)	990.6($\pm$ 0.0)	C2-C3-C4-C5	0(34)	-11(12)
[NHH0D] ^a			N1-C2-C3-C4	0(8)	5(8)
A / MHz	3978.5(0.6)	3914.3(0.3)	C6-N1-C2-C3	0(16)	6.5(4)
B / MHz	1337.7(0.3)	1294.3(0.3)	O8-O7-C2-C3	178(9)	183(7)
C / MHz	1003.0(-0.1)	975.9(-0.2)	H8-O8-O7-C2	140(7)	135.9(5)
[NDD0H] ^a					
A / MHz	3957.1(0.4)	3901.1(0.9)			
B / MHz	1361.4($\pm$ 0.0)	1315.6(-0.1)			
C / MHz	1014.0(0.2)	986.0(0.2)			
[NHD0D] ^a					
A / MHz	3976.8(-0.3)	3912.8($\pm$ 0.0)			
B / MHz	1312.3(0.1)	1269.1($\pm$ 0.0)			
C / MHz	988.6(-0.1)	961.4(-0.1)			
[NDD0D] ^a					
A / MHz	3939.6(-0.2)	3881.6(-0.3)			
B / MHz	1308.3(-0.1)	1265.0($\pm$ 0.0)			
C / MHz	984.0(-0.1)	957.3(-0.1)			

^a[NHHOH] refers to atoms N1HH7O8H8, cf. Figure 8.1.

^bBond length kept fix on this value.

The simulations from the CASSCF calculations are shown in the traces which follow the respective experimental emission spectrum in Figure 8.5. Although the overall performance of these simulations seem not to be too bad, there are severe deviations

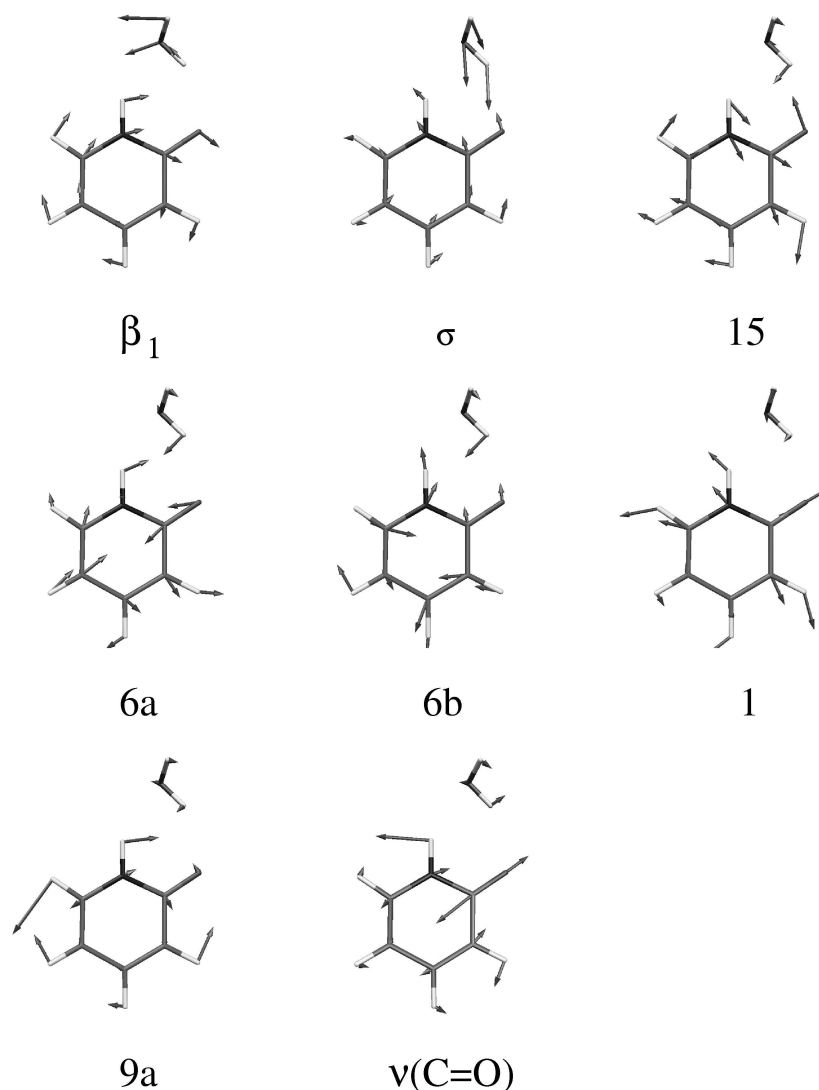


Figure 8.6: Normal modes, that are used as basis for the structure fit in the electronically excited state.

between the experimental and simulated intensities.

In the emission spectrum via excitation of 0,0 the intensity of mode σ is underestimated, while the intensity of the overtone of σ is overestimated. Furthermore, mode 9a and the combination band of 6a and 1 are strongly underestimated, whereas the intensity of the carbonyl stretch vibration is overestimated considerably. In the simulation of the DF spectrum from mode β_1 the intensity of $\nu(\text{C}=\text{O})$ is largely overestimated. In contrast, the intermolecular vibrations ρ_1 and β_1 lack of intensity in the simulation

compared to the experimental spectrum.

After the simulations with unchanged geometries, we performed FC fits of the intensities of the vibrations, overtones and combination bands in the spectra of Figure 8.5 by displacing the S_1 -state geometry along the eight normal modes described above. The results are shown in the traces, which follow the respective FC simulations in Figure 8.5. Close inspection of all emission spectra shows that the intensity pattern is well reproduced upon displacement of the S_1 geometry. As a representative example let us compare the experimental spectrum, the simulation and the fit of the emission spectrum upon 0,0 excitation [Figure 8.5, traces a, b, c].

The intensities of the first and the second overtone of mode σ are too weak in the simulation, what is corrected in the fit. An obvious improvement concerns the intensities of modes 6a, 9a, and the combination band of 9a and σ , c.f. trace a in Figure 8.5 for example. In the simulation the bands are much too weak, compared to the experimental spectrum. The intensities of $\nu(C=O)$ and its combination band with σ are overestimated by the simulation. All these intensities are very well reproduced in the FC fit of the 0,0 emission spectrum, cf. Figure 8.5, trace c.

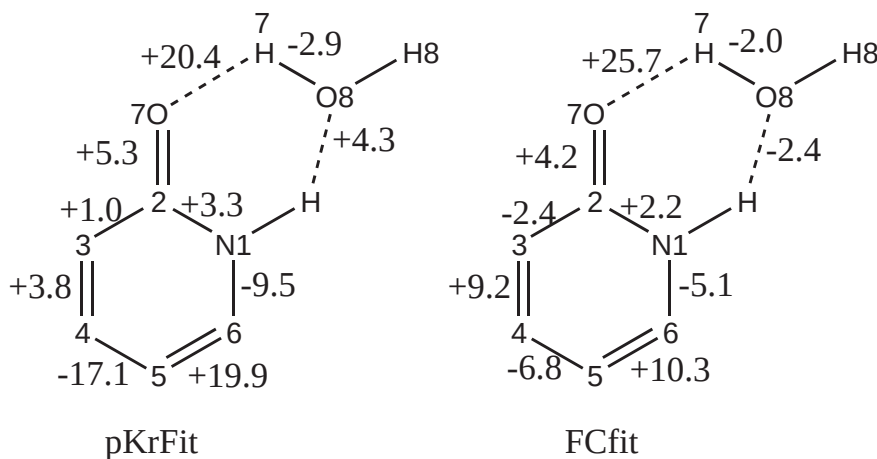


Figure 8.7: Schematic drawing of the geometric changes in 2-pyridone water cluster upon electronic excitation.

Table 8.8 summarises the results for the S_1 displacement obtained from the Franck-Condon fit described above. The first column presents the results for the geometry

Table 8.8: Comparison of the geometry changes of 2PYH₂O upon electronic excitation from a CASSCF(8,7) study, from the structural fit to the rotational constants, and from the Franck-Condon fit described in the text. All bond length changes are given in pm.

S ₁ -S ₀	CAS(8,7)	pKrFit	FC fit	Exp. [129]
N1-C2	-0.7	+3.3	+2.2	
C2-C3	-10.2	+1.0	-2.4	
C3-C4	+12.1	+3.8	+9.2	
C4-C5	-8.1	-17.1	-6.8	
C5-C6	+8.5	+19.9	+10.3	
C6-N1	-1.2	-9.5	-5.1	
6-ring (mean)	+0.1	+0.2	+1.2	
C2-O7	+11.5	+5.3	+4.2	
N1-H	+0.1	-4.1	±0.0	
O8-H7	-0.4	-2.9	-2.0	
O7-H7	+29.4	+20.4	+25.7	+8.0
O8-H	-7.7	+4.3	-2.4	+10.0
N1-O8	-0.4	+4.3	+5.1	+11.0
O7-O8	+12.7	+18.1	+8.5	+14.0
ΔA / MHz	-125.0	-62.3	-62.0	-63.1
ΔB / MHz	-27.0	-46.0	-43.3	-45.9
ΔC / MHz	-23.0	-28.4	-28.4	-28.4

changes upon electronic excitation as obtained from the CASSCF calculations. The second column shows the results for the geometry changes from the fit to the rotational constants of eight isotopomers of 2PYH₂O using *pKrFit*. The third column shows the results for the geometry changes from the Franck-Condon fit to 90 fluorescence emission bands and to the changes of the rotational constants of eight isotopomers. The fourth column gives the experimentally determined rotational constant changes and estimated intermolecular distances by Held and Pratt. [129] In Figure 8.7 the obtained geometry changes upon electronic excitation are depicted in graphical form.

8.5 Conclusions

The geometry of 2PY in the ground state and the excited state has been investigated by a structure fit to the rotational constants and transition moments. For the ground state we found a planar structure as expected from the inertial defect of the rotational constants. In the excited state two conformers have been found by Held and Pratt. [134] In contrast to their analysis we postulate that both conformers are nonplanar with respect to the nitrogen atom and the amine hydrogen atoms. These atoms are distorted out-of-plane by a different amount, cf. Table 8.4. In conformer A both the amino nitrogen and the hydrogen point out of the plane, while in conformer B the hydrogen atom stays nearly in the plane.

One has to keep in mind that due to the under-determined system there should be several possibilities to fulfill the equations, here the rotational constants of the excited states. One could choose different variable and fixed internal coordinates, which should usually lead to another structure, which can fit the rotational constants as well.

The *ab initio* calculations (CASSCF and CASPT2) do not lead to a planar minimum for the S_1 -state, in contradiction to the experimentally determined inertial defect. The changes of the rotational constants upon electronic excitation are much better described by CASPT2 than by CASSCF, cf. Table 8.4. The main problem with these *ab initio* calculations is the small active space. For example, one should include more σ -type orbitals related to the coordinate, which is tilted out-of-plane. Also the application of higher correlated methods such as the RICC2 module implemented in the TURBOMOLE package could be beneficial. [143]

For 2PYH₂O we reported a structure fit to the rotational constants as well as a Franck-Condon fit to the line intensities and changes of the rotational constants. We compare the results of the above mentioned fits to *ab initio* calculations (CASSCF), cf. Table 8.7. The changes of the rotational constants are very well matched by both fits in contrast to the CASSCF calculations. The *ab initio* calculations as well as the structure fit show a strong distortion of the pyridon moiety but with no overall expansion of the ring (6-ring (mean): +0.1, +0.2 pm). The Franck-Condon fit shows a unsymmetrical

distortion and an overall expansion of the ring (6-ring (mean): +1.2 pm). The hydrogen bond strength of O7H7 decreases upon electronic excitation for all methods. The decrease is larger than estimated by Held and Pratt. The second hydrogen bond strength of O8H increases for the CASSCF calculations and the Franck-Condon fit with the former one three times larger than the latter one. The structure fit shows a reduced bond strength as well as Held and Pratt evaluated.

To conclude, we find changes of the monomer geometry upon electronic excitation in the 2-pyridone-water cluster, which are different from the changes in the photoexcited monomer itself, cf. References [118,144]. These differences are not very large but one has to account for them.

Acknowledgments

The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (KL531/22-1) is gratefully acknowledged. This work is part of the Ph.D. thesis of Robert Brause. We thank D. Krügler for helpful discussions.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind Fluoreszenzspektren von 7-Azaindol und 2-Pyridon, sowie kleiner Wassercluster dieser Verbindungen aufgenommen worden. Nach Anregung selektierter vibronischer 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 (an-)harmonischen Schwingungsfrequenzen möglich. Die angeregten Übergänge ließen sich anhand der Intensitätsverteilungen in den DF-Spektren zuordnen (propensity-rule). 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 für Monomere gezeigt, mit der Geometrien in erster Näherung und Unterschiede der Kraftfelder in den beiden elektronischen Zuständen gut beschrieben werden. Für Wassercluster, deren angeregter Zustand sehr polar ist, muß man andere Methoden (DFT/TDDFT) verwenden. Der Vergleich der Schwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustands mit denen des elektronischen

Grundzustands aus den *ab initio* Rechnungen und dem Experiment zeigte, daß für die meisten Moden die Änderung des Potentials durch die CASSCF- bzw. TDDFT-Methode qualitativ 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 *ab initio* Rechnungen erst möglich war. Die 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. Die zusätzliche Verwendung von experimentellen Rotationskonstantenänderungen aus rotationsaufgelösten Experimenten ergab einen sinnvollen Rahmen für die zu erhaltene Geometrieänderung nach erfolgtem Fit.

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 im dispergierten Fluoreszenzspektrum 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 Intensitäten 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(TDDFT)-berechneten Geometrie des elektronischen Grundzustands die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung erhalten werden.

Die Systeme 7-Azaindol und 7-Azaindol-Wasser wiesen erhebliche Unterschiede auf.

Dies konnte anhand einiger Indizien vermutet werden (extreme Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs, völlig unterschiedliche Anregungsspektren). Hier zeigte sich im Fall des Wasser-Clusters, daß die CASSCF-Methode versagte, da sie den falschen angeregten Zustand optimierte. Deshalb mußte der Wasser-Cluster mit DFT/TDDFT-Methoden berechnet werden. Hier wurde die experimentell gefundenen Werte viel besser wiedergegeben (Rotationskonstanten). Es wurde mit den Ergebnissen beider Methoden ein Franck-Condon-Fit versucht, welcher aber im CASSCF-Fall misslang. Im Monomer expandiert die Pyridineinheit nach elektronischer Anregung und die Pyrroleinheit verzerrt sich unsymmetrisch. Im Cluster verzerren sich beide Ringeinheiten ohne Expansion und beide Wasserstoffbrückenbindungen werden bei elektronischer Anregung stärker.

Im Fall des 2-Pyridons konnte kein Franck-Condon-Fit durchgeführt werden, weil die Anzahl der Datenpunkte zu klein ist. Hier konnte durch einen Strukturfit an die experimentellen Rotationskonstanten gezeigt werden, daß nach elektronischer Anregung der Sechsring aus der Ebene heraus insbesondere im Bereich der N-H-Koordinate verzerrt ist. Diese Verzerrung ist für beide beobachteten Konformere unterschiedlich stark. Der 2-Pyridon-Wasser-Komplex konnte aufgrund eines reichhaltigeren Anregungsspektrums mittels Franck-Condon-Analyse untersucht werden. Der Sechsring expandiert unsymmetrisch. Die Wasserstoffbrückenbindung der Carbonylfunktion zeigt eine starke Schwächung, wohingegen die Wasserstoffbrücke an der Aminogruppe eine Verkürzung nach elektronischer Anregung erfährt.

Die Franck-Condon-Analyse vibronischer Spektren ist ein sehr gut funktionierendes Hilfsmittel, um aus den Intensitäten der vibronischen Übergänge Aufschluß über die Geometrieänderung zu erhalten, die das untersuchte Molekül nach elektronischer Anregung erfährt.

Literaturverzeichnis

- [1] Schmitt, M., Ratzer, C., Kleinerhmanns, K. und Meerts, W. L., *Mol. Phys.* **102** (2004), 2605.
- [2] Schmitt, M., Krügler, D., Böhm, M., Ratzer, C., Bednarska, V., Kalkman, I. und Meerts, W. L., *PCCP* (2006), DOI:10.1039/B512686J.
- [3] Riehn, C., Weichert, A. und Brutschy, B., *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999), 103.
- [4] Weichert, A., Riehn, C. und Brutschy, B., *J. Phys. Chem A* **105** (2001), 5679.
- [5] Schumm, S. *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, 1998.
- [6] Foresman, J. B. und Frisch, A. E.: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
- [7] Greybeal, J. D.: *Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1988.
- [8] Gorry, P. A.: *BASIC molecular spectroscopy*. Butterworth, London, 1985.
- [9] Lewars, E.: *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 1985.
- [10] Hariharan, P. C. und Pople, J. A., *Theo. Chim. Acta* **28** (1973), 213.
- [11] Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 1007.
- [12] Huber, C., Ahlrichs, R. und Schäfer, A., *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 5829.

- [13] Almlöf, J., Feyereisen, M. W. und Vahtras, O., *Chem. Phys. Lett.* **213** (1993), 514.
- [14] Eickhorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M. und Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995), 283.
- [15] Weigend, F. und Häser, M., *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997), 331.
- [16] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 69.
- [17] Löwdin, P. O., *Int. J. Quantum Chem.* **55** (1995), 77.
- [18] Møller, C. und Plesset, M. S., *Phys. Rev.* **46** (1934), 618.
- [19] Roos, B. O., Taylor, P. R. und Siegbahn, P. E. M., *Chem. Phys.* **48** (1980), 157.
- [20] Roos, B. O. und Widmark, P. O. *European Summerschool in Quantum Chemistry 2003 Book II*. Lund, Sweden, 2003 Seite 285.
- [21] Roos, B. O. *Lecture Notes in Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992 Seite 177.
- [22] Roos, B. O., Fülcher, M. P., Malmqvist, P. Å., Merchán, M. und Serrano-Andrés, L.: *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- [23] Olsen, J., Roos, B. O., Jørgensen, P. und Jensen, H. J. A., *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 2185.
- [24] Malmqvist, P. Å., Rendell, A. und Roos, B. O., *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 5477.
- [25] Olsen, J., Yeager, D. L. und Jørgensen, P., *Adv. Chem. Phys.* **54** (1983), 1.
- [26] Andersson, K., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., Sadlej, A. J. und Wolinski, K., *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 5483.
- [27] Andersson, K., Malmqvist, P. Å. und Roos, B. O., *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 1218.

- [28] Andersson, K. *Multiconfigurational Perturbation Theory*. Dissertation, Lund University, Lund, Sweden, 1992.
- [29] Andersson, K., *Theor. Chim. Acta* **91** (1995), 31.
- [30] Roos, B. O., Andersson, K., Fülischer, M. P., Serrano-Andrés, L., Pierlot, K., Mechán, M. und Molina, V., *J. Mol. Struc. Theochem* **388** (1996), 257.
- [31] Celani, P. und Werner, H. J., *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 5546.
- [32] Malmqvist, P. Å., *Int. J. Quant. Chem.* **30** (1986), 479.
- [33] Malmqvist, P. Å. und Roos, B. O., *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989), 189.
- [34] Hohenberg, P. und Kohn, W., *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
- [35] Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098.
- [36] Kohn, W. und Sham, L. J., *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133.
- [37] Lee, C., Yang, W. und Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **37** (1988), 785.
- [38] Bauernschmitt, R. und Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996), 454.
- [39] van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G. und Baerends, E. J., *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 9347.
- [40] Jamorski, C., Casida, M. E. und Salahub, D. R., *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 5134.
- [41] Petersilka, M., Gossmann, U. J. und Gross, E. K. U., *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 1212.
- [42] Gross, E. K. U. und Kohn, W., *Adv. Quant. Chem.* **21** (1990), 255.
- [43] Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Jensen, J. H., Koseki, S., Gordon, M. S., Nguyen, K. A., Windus, T. L. und Elbert, S. T., *QCPE Bulletin* **10** (1990), 52.

- [44] Gerhards, M. *Struktur und Schwingungen von Hydroxyaromaten und deren wasserstoffbrückegebundenen Clustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1995.
- [45] Ochterski, J. W.: *Vibrational Analysis in Gaussian*. Gaussian Inc., 1999.
[Http://www.gaussian.com/g_whitepap/white_pap.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/white_pap.htm).
- [46] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Jr., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J. W., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. und Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.11*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (2001).
- [47] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G.,

- Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. und Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B.04*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [48] Karlström, G., Lindh, R., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., Ryde, U., Veryazov, V., Widmark, P. O., Cossi, M., Schimmelpfennig, B., Neogrady, P. und Seijo, L., *Computational Materials Science* **28** (2003), 222.
- [49] Treutler, O. und Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 346.
- [50] von Arnim, M. und Ahlrichs, R., *J. Comp. Chem.* **19** (1998), 1746.
- [51] Furche, F. und Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 7433.
- [52] Deglmann, P., May, K., Furche, F. und Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004), 103.
- [53] Deglmann, P., Furche, F. und Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002), 511.
- [54] Deglmann, P. und Furche, F., *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 9535.
- [55] Varsanyi, G.: *Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*. Wiley, 1974. New York.
- [56] Schütz, M., Bürgi, T. und Leutwyler, S., *J. Chem. Phys.* **99** (1992), 3763.
- [57] Born, M. und Oppenheimer, J. R., *Ann. Phys.* **84** (1927), 457.
- [58] Franck, J., *Trans. Faraday Soc.* **21** (1925), 536.
- [59] Condon, E., *Phys. Rev.* **28** (1926), 1182.
- [60] Condon, E., *Phys. Rev.* **32** (1928), 858.
- [61] Herzberg, G. und Teller, E., *Z. Phys. Chem.* **21** (1933), 410.
- [62] Ansbacher, F., *Z. Naturforsch.* **14a** (1959), 889.

- [63] Koide, S., *Z. Naturforsch.* **15a** (1960), 123.
- [64] Duschinsky, F., *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **7** (1937), 551.
- [65] Sando, G. M. und Spears, K. G., *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 5326.
- [66] Hougen, J. T. und Watson, J. K. G., *Can. J. Phys.* **43** (1965), 298.
- [67] Doktorov, E. V., Malkin, I. A. und Man'ko, V. I., *J. Mol. Spec.* **56** (1975), 1.
- [68] Doktorov, E. V., Malkin, I. A. und Man'ko, V. I., *J. Mol. Spec.* **64** (1977), 302.
- [69] Crompt, B., Triest, M., Carrington, J. T. und Reber, C., *Spectrochim. Acta A, special issue entitled Theoretical Spectroscopy: State of the Science* **55** (1928), 575.
- [70] Callis, P. R., Vivian, J. T. und Slater, L. S., *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995), 53.
- [71] Dods, J., Gruner, D. und Brumer, P., *Chem. Phys. Lett.* **261** (1996), 612.
- [72] Geigle, K. P., Wolf, J. und Hohlneicher, G., *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **105** (1997), 183.
- [73] Geigle, K. P. und Hohlneicher, G., *J. Mol. Struc.* **480–481** (1999), 247.
- [74] Berger, R., Fischer, C. und Klessinger, M., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 7357.
- [75] Ruhoff, P. T. und Ratner, M. A., *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000), 383.
- [76] Lilichenko, M. und Kelley, A. M., *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 7094.
- [77] Botschwina, P., Schulz, B., Horn, M. und Matuschewski, M., *Chem. Phys.* **190** (1995), 345.
- [78] Botschwina, P., Seeger, S., Mladenovic, M., Schulz, B., Horn, M., Schmatz, S., Jörg, F. und Oswald, R., *Int. Rev. Phys. Chem.* **14** (1995), 169.
- [79] Takeshita, K. und Shida, N., *Chem. Phys.* **210** (1996), 461.

- [80] Mok, D. K. W., Lee, E. P. F., Chau, F. T., Wang, D. und Dyke, J. M., *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 5791.
- [81] Serrano-Andrés, L., Forsberg, N. und Malmqvist, P. Å., *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 7202.
- [82] Bernhardsson, A., Forsberg, N., Malmqvist, P. Å. und Roos, B. O., *Chem. Phys.* **112** (2000), 2798.
- [83] Malmqvist, P. Å. und Forsberg, N., *Chem. Phys.* **228** (1998), 227.
- [84] Krügler, D. *FCfit Version 2.8.7* (2005).
- [85] S. Schumm, M. Gerhards, K. K., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 10648.
- [86] Dennis, J. E., Gay, D. M. und Welsh, R. E., *ACM Transactions on Mathematical Software* **7** (1981), 348.
- [87] Marquadt, D. W., *J. of the Society of Industrial and Applied Mathematics* **11** (1963), 431.
- [88] Brendt, R. P. Minimizing functions without calculating derivatives.
- [89] Imhof, P. *Franck-Condon-Analyse der vibronischen Spektren einfacher Aromaten zur Untersuchung der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2001.
- [90] Levine, D. *PGAPACK V1.0* (1996). PGAPACK can be obtained via anonymous ftp from <ftp://ftp.mcs.aml.gov/pub/pgapack/pgapack.tar.z>.
- [91] Brandt, S.: *Datenanalyse*. 3. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1999.
- [92] Levy, D. H., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31** (1980), 197.
- [93] Henrichs, U. *Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie wasserstoffbrückengebundener Phenol-Cluster in Überschalldüsenstrahlen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1996.

- [94] Roth, W. *Laserspektroskopie der Schwingungen der niedrigsten elektronischen Zustände von Phenol, Phenol/Wasser-Clustern und Benzotriazol*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1998.
- [95] Ratzer, C., Küpper, J., Spangenberg, D. und Schmitt, M., *Chem. Phys.* **283** (2002), 153.
- [96] Spangenberg, D., Imhof, P. und Kleinermanns, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 2505.
- [97] Roy, R. J. L., *J. Mol. Spec.* **192** (1998), 237.
- [98] Kasha, M., Horowitz, P. und El-Bayoumi, M. A.: *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Band 1. New York: Academic Press, 1972. P. 287.
- [99] Smirnov, A. V., English, D. S., Rich, R. L., Lane, J., Teyton, L., Schwabacher, A. W., Luo, S., Thornburg, R. W. und Petrich, J. W., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 2758.
- [100] Fuke, K., Yoshiuchi, H. und Kaya, K., *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 5840.
- [101] Huang, Y., Arnold, S. und Sulkes, M., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 4734.
- [102] Cané, E., Palmieri, P., Tarroni, R. und Trombetti, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90** (1994), 3213.
- [103] Ilich, P., *J. Mol. Struc.* **354** (1995), 37.
- [104] Shukla, M. K. und Mishra, P. C., *Chem. Phys.* **230** (1998), 187.
- [105] Grana, A. M., *J. Mol. Struc. Theochem* **466** (1999), 145.
- [106] Borin, A. C. und Serrano-Andrés, L., *Chem. Phys.* **262** (2000), 253.
- [107] Serrano-Andrés, L. und Borin, A. C., *Chem. Phys.* **262** (2000), 267.
- [108] Chaban, G. M. und Gordon, M. S., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 185.

- [109] Schmitt, M., Henrichs, U., Müller, H. und Kleineremanns, K., *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 9918.
- [110] Roth, W., Jacoby, C., Westphal, A. und Schmitt, M., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 3048.
- [111] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. und Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 650.
- [112] Andersson, K., Barysz, M., Bernhardsson, A., Blomberg, M. R. A., Cooper, D. L., Fülischer, M. P., de Graaf, C., Hess, B. A., Karlström, G., Lindh, R., Malmqvist, P. A., Nakajima, T., Neogrády, P., Olsen, J., Roos, B. O., Schimmelpfennig, B., Schütz, M., Seijo, L., Serrano-Andrés, L., Siegbahn, P. E. M., Stalring, J., Thorsteinsson, T., Veryazov, V. und Widmark, P. O. *MOLCAS Version 5.4*. Lund University, Sweden (2002).
- [113] Schaftenaar, G. und Noordik, J. H., *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14** (2000), 123.
- [114] Portmann, S. *MOLEKEL*. <http://www.cscs.ch/molekel/> (2002).
- [115] Kim, S. K. und Bernstein, E. R., *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 3531.
- [116] Nakajima, A., Hirano, M., Hasumi, R., Kaya, K., Watanabe, H., Carter, C. C., Williamson, J. M. und Miller, T. A., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 392.
- [117] Yokoyama, H., Watanabe, H., Omi, T., Ishiuchi, S. und Fujii, M., *J. Chem. Phys. A* **105** (2001), 9366.
- [118] Brause, R., Schmitt, M., Krügler, D. und Kleineremanns, K., *Mol. Phys.* **102** (2004), 1615.
- [119] Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 1007.
- [120] Korter, T. M., Pratt, D. W. und Küpper, J., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 7211.
- [121] Kang, C., Korter, T. M. und Pratt, D. W., *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 4301.

- [122] Platt, J. R., *J. Chem. Phys.* **17** (1949), 484.
- [123] Heilbronner, E. und Murrell, J. N., *Mol. Phys.* **6** (1963), 1.
- [124] Hageman, J. A., Wehrens, R., de Gelder, R., Meerts, W. L. und Buydens, L. M. C., *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 7955.
- [125] Meerts, W. L., Schmitt, M. und Groenenboom, G., *Can. J. Chem.* **82** (2004), 804.
- [126] Allen, H. C. und Cross, P. C.: *Molecular Vib-Rotors*. Wiley, New York, 1963.
- [127] Wu, Y. R. und Levy, D. H., *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 5278.
- [128] *See EPAPS Document No. E-JCPSA6-123-012545 for all calculated Franck-Condon factors.* This document can be reached via a direct link in the online article's HTML reference section or via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>). (2005).
- [129] Held, A. und Pratt, D. W., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993), 9708.
- [130] Hatherley, L. D., Brown, R. D., Godfrey, P. D., Pierlot, A. P., Caminati, W., Damiani, D., Melandri, S. und Favero, L. B., *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 46.
- [131] Tanjaroon, C., Subramanian, R., Karunatilaka, C. und Kukolich, S. G., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004), 9531.
- [132] Nowak, M. J., Lapinski, L., Fulara, J., Les, A. und Adamowicz, L., *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 1562.
- [133] Nimlos, M. R., Kelley, D. F. und Bernstein, E. R., *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 643.
- [134] Held, A., Champagne, B. B. und Pratt, D. W., *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 8732.
- [135] Florio, G. M., Gruenloh, C. J., Quimpo, R. C. und Zwier, T. S., *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 11143.

- [136] Matsuda, Y., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 8397.
- [137] Matsuda, Y., Ebata, T. und Mikami, N., *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 573.
- [138] Kraitichman, J., *Am. J. Phys.* **21** (1953), 17.
- [139] Costain, C. C., *J. Chem. Phys.* **29** (1958), 864.
- [140] Rudolph, H. D., *Struc. Chem.* **2** (1991), 581.
- [141] Nösberger, P., Bauder, A. und Günthard, H. H., *Chem. Phys.* **1** (1973), 418.
- [142] <http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~pc1>.
- [143] Köhn, A. und Hättig, C., *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 5021.
- [144] Brause, R., Krügler, D., Schmitt, M., Kleinerhanns, K., Nakajima, A. und Miller, T. A., *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 224311.

Liste der verwendeten Abkürzungen

2PY	2-Pyridon
2PYH ₂ O	2-Pyridon-Wasser-Cluster
7AI	7-Azaindol
AO	Atomorbital
BSSE	Basis Set Superposition Error
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
CASPT2	Complete Active Space Second Order Perturbation Theory
CI	Configuration Interaction
CIS	Configuration Interaction Singles
CSF	Configuration State Function
DF	Dispergierte Fluoreszenz
DFT	Dichtefunktionaltheorie
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HRLIF	High-Resolution Laser-induced Fluorescence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF	Multi Configurational Self Consistent Field
MPn	Møller-Plesset Störungstheorie n-ter Ordnung
MO	Molekülorbital
RCS	Rotational Coherence Spectroscopy
RI	Resolution of the Identity
RMS	Root Mean Square
RPA	Random Phase Approximation
SCF	Self Consistent Field
SVLF	Single Vibronic Level Fluorescence (s. DF)
STO	Slater Type Orbital
TDDFT	Time-dependent Dichtefunktionaltheorie

Publikationen

1. P. Imhof, **R. Brause**, and 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.*, **2002**, 121:1, 65–70.
2. **R. Brause**, H. Möltgen, and K. Kleinermanns. *Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. Appl. Phys. B*, **2002**, 75:6-7, 711–716.
3. P. Imhof, D. Krügler, **R. Brause**, and K. Kleinermanns. *Geometry change of simple aromatics upon electronic excitation obtained from Franck-Condon fits of dispersed fluorescence spectra. J. Chem. Phys.*, **2004**, 121:6, 2598–2610.
4. **R. Brause**, M. Schmitt, D. Krügler, and K. Kleinermanns. *Determination of the excited state structure of 7-azaindole using a Franck-Condon analysis. Mol. Phys.*, **2004**, 102:14-15, 1615–1623.
5. **R. Brause**, D. Krügler, M. Schmitt, and K. Kleinermanns. *Determination of the excited state structure of 7-azaindole water cluster using a Franck-Condon analysis. J. Chem. Phys.*, **2005**, 123:22, 224311.
6. **R. Brause**, M. Schmitt, and K. Kleinermanns. *Determination of the Excited State Structures of 2-Pyridone and Its Water Cluster. ChemPhysChem*, **submitted 2006**.
7. **R. Brause**, H. Fricke, M. Gerhards, and K. Kleinermanns. *Double Resonance Spectroscopy of Different Conformers of the Neurotransmitter Amphetamine and its Clusters with Water. Chem. Phys.*, **accepted 2006**.

Danksagung

Herzlich danken möchte ich

meinem Betreuer, Prof. Dr. Karl Kleinermanns für die interessante Themenstellung, die persönliche Betreuung und die zahlreichen Anregungen, ohne die diese Arbeit nicht zustandegekommen wäre,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Schmitt für die Zusammenarbeit an den Strukturfits für die Systeme 2-Pyridon und 2-Pyridon-Wasser-Cluster (sowie für die Beantwortung zahlreicher Fragen),

Dr. Daniel Krügler (vorher Spangenberg) für die Hilfe bei dem Programm FCFIT und so manchem Tool, welches über Nacht geschrieben wurde,

Klaus Kelbert für die Hilfe bei so mancher Lötstelle,

meinen Kollegen Dr. Christian Ratzer und Marcel Böhm für ihre Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre,

allen Mitarbeitern des Instituts für das freundliche Arbeitsklima,

den Rechenzentren der Universitäten Düsseldorf und Köln für die großzügige Vergabe von Rechenzeiten,

meinen Eltern und meiner Schwester für ihre ständige Unterstützung,

ganz besonders meiner Freundin Mareike, die immer für mich da war und es hoffentlich auch immer sein wird,

sowie meinem Sonnenschein Jana.

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburtsdatum:	28.04.1974
Geburtsort:	Hilden
Familienstand:	ledig
Kinder:	Jana Marie Brause, *14.03.2005
Eltern:	Neithard Karl-Heinz Brause Zdenka Brause, geb. Mrdeža

Schulischer Werdegang:

1980 - 1984	Adolph-Kolping-Grundschule Hilden
1984 - 1993	Helmholtz-Gymnasium Hilden
04.06.1993	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Studium:

1994 - 2001	Studium der Chemie, Universität Düsseldorf
29.01.1999	Vordiplom, Gesamtnote: befriedigend
04.10.2001	Diplom, Gesamtnote: sehr gut Titel der Diplomarbeit: <i>Dispergierte Fluoreszenzspektroskopie von Biomolekülen</i> (Betreuer: Prof. Dr. Karl Kleineremanns)
05.04.2006	Promotion, Gesamtnote: magna cum laude Titel der Doktorarbeit: <i>Franck-Condon Analyse an Heteroaromaten und Clustern</i>

Seminare und Praktika:

August 2003	European Summer School in Quantum Chemistry, Tjörnap, Schweden.
-------------	--

Tätigkeiten:

Seit Januar 2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie I, Universität Düsseldorf.
2003 - 2005	Organisation der Symposien InCom und LifeCom an der HHU Düsseldorf

Beispielkonfigurationsdatei für das Programm FCFIT

```
# for the boolean value true use "true", "yes", "on", or any integer number  
other than 0. Anything else will assumed to be false
```

```
[Flags]  
FullInfo=false  
ControlInfo=true  
ReadFreqs=false  
UseLUDecomp=false  
InertiaRHS=true  
# Flags whether we want to project out the translational and rotational modes  
from the original read Hessian (force matrix):  
#ProjectTransRot=true  
#PrintHessian=true
```

```
[General]  
AtomCount=14  
SrcPath=resA  
DstPath=resA  
MolName=resA  
Title=Test  
# If SingleDistortion is activated (true), the program will create a single  
distorted molecule and then stop:
```

```

# SingleDistortion=true
# 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
# This leads to the additional, final output of molden .mdn files of the S0
and the S1 state geometries:
SaveMoldenFiles=true
;; New location for the value which determines the geometry fit. We will
firstly look in this section. If the key and value are not found we check
for them in the Recursion section
DoFit=true
;; The following section allows for the computation and fit of changes of ro-
tational constants of additional isotopomers:

    [FurtherIsotopomers]
;; Number of additional isotopomers:
Count = 3
;; Here follow Countlists of nuclid symbols specifying the corresponding iso-
topomers. Note that the nuclids must be declared in the same order as inside
the geometry files!
Iso_1 = C,C,C,C,C,C,18O,H,H,O, H,H,H,H
Iso_2 = C,C,C,C,C,C,18O,D,H,O, H,H,H,H
Iso_3 = C,C,C,C,C,C,16O,D,H,O, H,H,H,H
;; Here follow Countlists of the 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):
DeltaRots_MHz_1= -336.892, 4.639, -31.085
DeltaRots_MHz_2= -332.774, 4.020, -28.772
DeltaRots_MHz_3= -332.892, 2.543, -31.561
;; Here follow Countlists of three nonnegative numbers which determine the
weighting factors of the rotational constants A, B, and C on computing the

```

Chi² value:

DeltaRotWeights_1 = 1, 0.01, 1

DeltaRotWeights_2 = 1, 0.01, 1

DeltaRotWeights_3 = 1, 0.01, 1

[Recursion]

SpectraType=E

SpectraCount=6

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

DoFit=true

;; 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

Bra1=0

File1=resA_null.exp

Bra2=2000

File2=resA_225.exp

Bra3=0000001

File3=resA_325.exp

Bra4=0000000000001

File4=resA_448.exp

Bra5=000000000001

File5=resA_458.exp

Bra6=000000000000001

File6=resA_728.exp

Here you can optionally specify a filename containing frequencies as labels:

#FreqLabelFile=resA_label.exp

;; Optional bool flag (Default: false) specifying whether any *.sim and *.spc output is repeated as *.sim.fc and *.spc.fc files which contain

the absolute FC factors instead of intensities. This global flag can be overridden by local WriteFCFiles flag in the [FurtherLines] section.

```
WriteFCFiles = true
```

;; Optional bool flag (Default: false) specifying whether any *.sim and *.spc output is repeated as *.sim.overlap and *.spc.overlap files which contain the overlap integrals instead of intensities. This global flag can be overridden by local WriteOverlapFiles flag in the [FurtherLines] section.

```
WriteOverlapFiles = true
```

;; Specifies the applied frequency correction for relative intensity calculations from FC factors. The correction should depend on the spectral type and determines the power of the frequency. Feasible values are (case-insensitive):

```
None, Nu1, Nu3, Nu4
```

Nu1 corresponds to absorption spectra, Nu3 and Nu4 to emission spectra (nu3 for photon counting experiments, nu4 for energy detecting experiments), and None is no frequency dependency correction at all (Default: None).

Please note that one has to provide additional NuBaseXX entries for the corresponding electronic transition energy in cases where NuDependence != None. This also applies to corresponding NuBaseXX entries in the FurtherLinesSection!

```
NuDependence= Nu3
```



```
NuBase1 = 30000
NuBase2 = 30000
NuBase3 = 30000
NuBase4 = 30000
NuBase5 = 30000
NuBase6 = 30000
```



```
MaxEnergy=3000
MaxSingleQuanta=4
MaxQuantaSum=5
```

MaxExcitedModes=3

HashSize=0

;; 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=true

SpectraCount=2

Bra1=0

File1=resA_null.exp

Bra2=2000

File2=resA_225.exp

;; Optional bool flag (Default: equal to WriteFCFiles from [Recursion]) specifying whether any *.spc output is repeated as *.spc.fc files which contain the absolute FC factors instead of intensities. This local flag overrides the global WriteFCFiles flag in the [Recursion] section.

WriteFCFiles=true

;; Optional bool flag (Default: equal to WriteOverlapFiles from [Recursion]) specifying whether any *.spc output is repeated as *.spc.overlap files which contain the overlap integrals instead of intensities. This local flag overrides the global WriteOverlapFiles flag in the [Recursion] section.

WriteOverlapFiles=true

;; Needed in case of NuDependence != None from the "Recursion" section!

NuBase1 = 30000

NuBase2 = 30000

[Fit]

```

# Possible input for StateModesUsed:  S0 or S1, or s0 or s1, respectively
StateModesUsed = S0
ChangeModeCount = 3
# if ChangeModeCount == number of frequencies, you can omit the following key
ModeIndices:
ModeIndices = 9, 25, 5
#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, -
;; Chose type of fit solver.  Until now you can use either NL2SOL, PRAXIS,
SIMANN, or PGA (NOT case sensitive)
FitSolver= PGA
;; 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.
UseWeights = true
;; If UseWeight == true, and the following key is given, we do need read the
weights from our files, but use this uniform weight for ALL intensities!
UniformIntensityWeight= 1.5
;;ATTENTION! In contrast to earlier program versions <= 2.0 we changed the
way the fit convergence data were provided.  Instead of a direct access
in the [Fit] section, it has to be given in the corresponding fit solver
sections!

```

```

;; If UseDeltaRotConsts==true we compute a Chi2 value which additionally
includes the deviations of given changes of the rotational constants:
UseDeltaRotConsts=true

;; If UseLineIntents==true we compute a Chi2 value which additionally includes
the deviations of relative line intensities (Default is true):
# UseLineIntents=true

;; Nonnegative numbers which determine the weighting factor of the rotational
constants on computing the Chi2 value:
DeltaAWeight=1
DeltaBWeight=0.01
DeltaCWeight=1

;; 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

;; The following section is needed for the NL2SOL minimizer as well as the
global SIMANN minimizer, which needs this local minimizer:

```

```

[NL2SOL]

```

```

MaxIter = 100
MaxFuncEvals = 110
RelParamConv = 1e-8
RelChiSqrConv = 1e-10
AbsChiSqrConv = 1e-20

```

```

[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
;; Global minimizer section (since version 2.6) using the simulated annealing
variant basin-hopping. While using this minimizer be aware of the fact, that
the program still needs the local minimizer NL2SOL for this option:

```

[SIMANN]

```

;; The program looks for the same number of lower and upper parameter limits,
as parameters are defined. It will use default values -0.5 and +0.5, if
these limits are not provided by the user. Note that the final integer
numbers correspond to the mode numbers which have to be fit:
LowerLimit9 = -0.1
UpperLimit9 = +0.05
LowerLimit25 = -0.4
UpperLimit25 = +0.34
LowerLimit5 = -0.1
UpperLimit5 = +0.05
;; Number of isothermal iteration cycles:
ConstStepWidthCycles = 50
;; If "SubSetSize" is smaller than the number of fitable parameters, the
algorithm will for each new step create a random set of indices which are
actually changed. If "SubSetSize" is equal to the number of parameters or
it is given, we don't create sub spaces. A value > parameter number is an
error.
SubSetSize =

```

```

;; If the following value is available, the algorithm will always determine
an exponentially distributed random set size. Thus, lower subset sizes are
preferred:
UseRandomSetSize = true

;; Maximum number of local minima (including those repeatedly found) to look
for:
MaxLocalMinimCalls = 250

;; Shall we automatically try to estimate the average cost function
“temperature”?
EstimateCostTemp = true

;; If “EstimateCostTemp” was true, the following value, which must > 0,
determines the number of cycle steps used to estimate the average cost
function value (i.e. the  $\text{Chi}^2$  value):
EstimationCycles = 50

;; If “EstimateCostTemp” was false, we need the following initial cost
function “temperature”, i.e. the initially assumed average  $\text{Chi}^2$  value. This
value must be > 0:
InitialCostTemp =

;; Controls the distribution widths of the parameters used in the random
walk. If “UseMaxParamWidths” is true, we use the maximum widths, which is
the span delivered by the parameter limits. If false, we assume that user
defined values (see below) are provided:
UseMaxParamWidths = true

;; User defined parameter distribution widths. Only used, if
“UseMaxParamWidths” is false:
ParamWidth5 =
ParamWidth9 =
ParamWidth25 =

;; Optional section used for all global minimizers. It has the same contents
than the normal [NL2SOL] section, all missing entries are taken from the
required [NL2SOL] section. While the normal [NL2SOL] is used for the last
final iteration, this one is used during each global fit step.

```

[Local-NL2SOL]

#MaxIter = 1

;; Global minimizer section (since version 2.8.5) using the genetic algorithm variant basin-hopping. While using this minimizer be aware of the fact, that the program still needs the local minimizer NL2SOL for this option.

[PGA]

;; The program looks for the same number of lower and upper parameter limits, as parameters are defined. It will use default values -0.5 and +0.5, if these limits are not provided by the user. Note that the final integer numbers correspond to the mode numbers which have to be fit:

LowerLimit9 = -0.1

UpperLimit9 = +0.05

LowerLimit25 = -0.4

UpperLimit25 = +0.34

LowerLimit5 = -0.1

UpperLimit5 = +0.05

;; Number of bits per parameter used in gene pooling. This parameter must be provided. (Maximum: Number of bits per int, usually 31)

BitsPerParam = 25

;; All following parameters are optional. Please read the pgapack documentation for the used default parameters.

;; Max. number of iterations (generations):

GenerationCount = 20

;; Size of gene population:

PopulationSize = 300

;; Percentage of elitism:

Elitism = 50.0

;; Random seed value (Integer, >= 1)

RandomSeed =

;; Crossover type. Feasible values are (case-insensitive):

```

;; 1-Pt, 2-Pt, Uniform
CrossoverType = 2-Pt
;; Crossover probability (%)
CrossoverProb = 85
;; Mutation probability (%)
MutationProb = 5
;; Selection type. Feasible values are (case-insensitive):
;; Prop, SUS, Trn, PTrn
SelectionType =
;; Fitness type. Feasible values are (case-insensitive):
;; Raw, LinNorm, LinRank
FitnessType = Raw
;; Whether duplicate genes are allowed (Boolean)
AllowDuplicates = 0
# The next items are optional. They deliver overall compatibility like
system dependencies:

[General]
# Path deliminators of the respective operating system. Use / for unix, and
for dos or windows systems, default value is /.
PathDelim=/

```

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 18.01.2006

Robert Brause