



# Rotationsaufgelöste elektronische Starkspektroskopie

## Inaugural Dissertation

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

vorgelegt von

**Josefin Wilke**

aus Gronau (Westf.)

Düsseldorf, Juli 2016

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

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

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

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eigenständigkeitserklärung</b>	<b>V</b>
<b>Danksagung</b>	<b>VII</b>
<b>Übersicht</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung . . . . .	1
1.2 Grundlagen der hochauflösenden, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie	2
1.3 Aktueller Stand der Forschung . . . . .	6
1.3.1 Charakterisierung der Natur des ersten elektronisch angeregten Zustands . . . . .	8
1.3.2 5-substituierte Indole . . . . .	11
1.3.3 6-substituierte Indole . . . . .	16
1.4 Starkeffekt . . . . .	19
1.4.1 Symmetrischer Kreisel . . . . .	20
1.4.2 Asymmetrischer Kreisel . . . . .	22
1.5 Bestimmung des elektrischen Dipolmoments mittels rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	23
1.6 Alternative Methoden zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments . . . . .	24
<b>2 Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
2.1 Lasersystem . . . . .	27
2.2 Relative und absolute Frequenzbestimmung . . . . .	30
2.3 Molekularstrahlapparatur . . . . .	30
2.3.1 Erzeugung des Molekularstrahls . . . . .	30
2.3.2 Aufbau der Vakuumapparatur . . . . .	31

2.4	Änderungen am apparativen Aufbau zur Realisierung der Stark-Experimente	33
2.4.1	Erzeugung eines elektrischen Feldes . . . . .	33
2.4.2	Änderung der Polarisierung des Anregungslichts . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Kalibrierung des Gitterabstands</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>Evolutionäre Algorithmen</b>	<b>41</b>
4.1	Erweiterung für den Starkeffekt . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Elektronische Starkspektroskopie an 5-Methoxyindol</b>	<b>45</b>
	Determination of Ground and Excited State Dipole Moments via Electronic Stark Spectroscopy: 5-Methoxyindole . . . . .	45
5.1	Abstract . . . . .	45
5.2	Introduction . . . . .	46
5.3	Theoretical Methods . . . . .	49
5.3.1	<i>Ab initio</i> calculations . . . . .	49
5.3.2	Fitting of the rotationally resolved electronic spectra . . . . .	49
5.4	Experimental Methods . . . . .	50
5.5	Results . . . . .	52
5.5.1	Computational Results . . . . .	52
5.5.2	Experimental Results . . . . .	54
5.6	Discussion . . . . .	54
5.7	Conclusions . . . . .	65
5.8	Acknowledgment . . . . .	66
5.9	Supporting Online Material . . . . .	66
5.9.1	Matrix elements . . . . .	66
5.9.2	Calibration of the electric field strength . . . . .	68
5.10	Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Additivität von Dipolmomenten an 5-substituierten Indolen</b>	<b>77</b>
	On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives . . . . .	77
6.1	Abstract . . . . .	77
6.2	Introduction . . . . .	78
6.3	Results and Discussion . . . . .	80
6.3.1	Computational Results . . . . .	80
6.3.2	Experimental results . . . . .	83

6.3.3	Effects of the substituents . . . . .	85
6.3.4	Experimental application of the additivity-model . . . . .	88
6.4	Conclusions . . . . .	90
6.5	Experimental Section . . . . .	91
6.5.1	Experimental methods . . . . .	91
6.5.2	<i>Ab initio</i> calculations . . . . .	92
6.5.3	Fits of the Rovibronic Spectra Using Evolutionary Algorithms . . . . .	92
6.6	Acknowledgement . . . . .	92
6.7	Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Vermischung von <math>^1L_a/{}^1L_b</math>-Charakter bei 6-substituierten Indolen</b>	<b>95</b>
	On the meaningfulness of the $L_a/L_b$ nomenclature for 6-substituted indoles . . . . .	95
7.1	Abstract . . . . .	96
7.2	Introduction . . . . .	96
7.2.1	Experimental Techniques . . . . .	97
7.2.2	Computational Methods . . . . .	98
7.3	Results . . . . .	99
7.3.1	6-Fluorindole . . . . .	99
7.3.2	6-Methoxyindole . . . . .	105
7.4	Discussion . . . . .	106
7.4.1	Electronic nature of the lowest excited singlet states . . . . .	106
7.5	Conclusions . . . . .	110
7.6	Acknowledgement . . . . .	111
7.7	Supporting Online Material . . . . .	112
7.8	Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	114
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>9</b>	<b>Vollständige Liste aller Publikationen</b>	<b>119</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>121</b>
10.1	Beispielhafte ini-Datei für die Erzeugung einer assignedFit-Datei . . . . .	121
10.2	Beispielhafte assignedFit-Datei . . . . .	122
10.3	Anleitung zur Auswertung von Starkspektren . . . . .	123
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>128</b>



# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Josefin Wilke, dass ich die dieser Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten selbstständig und eigenhändig durchgeführt habe. Desweiteren erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und die aus den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen deutlich als solche gekennzeichnet habe. Diese Dissertation wurde bisher weder im In- noch im Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Düsseldorf, 5. Juli 2016

---

Ort, Datum

---

Josefin Wilke





# Danksagung

Es ist vollbracht! Nach fast neun Jahren verlasse ich die Düsseldorfer Uni und zum Abschluss gilt so einigen Leuten mein herzlichster Dank:

- Prof. Dr. Michael Schmitt für die Betreuung meiner Promotion, die vielen anregenden und ideengebenden Unterhaltungen und natürlich danke ich dir, für deine Flexibilität und dein Verständnis, durch die es möglich war, Beruf und Familie so gut zu vereinbaren.
- Prof Dr. Rainer Weinkauff für die Übernahme des Zweitgutachtens und das nette Arbeitskreis-übergreifende Arbeitsklima.
- Leo Meerts für die stete und schnelle Hilfe bei Problemen und Fragen rund um die evolutionären Algorithmen.
- Der Firma Sirah, besonders Clemens Wünsche und Gerrit Borstel für die kompetente Unterstützung in Bezug auf den Farbstofflaser und die Verdopplereinheit.
- Der Feinmechanikwerkstatt für die schnelle Anfertigen neuer Bauteile.
- Klaus Kelbert für deine unermüdliche Mühe und dein Engagement uns zu helfen. Ohne dich wären so einige Teile unserer Apparatur noch immer nicht betriebsbereit.
- Andrea Lotzwick, dafür dass du die gute Seele des Instituts bist.
- Dem ehemaligen und aktuellem Arbeitskreis für die nette Atmosphäre und das gute Verhältnis untereinander, das einige gute Freundschaften hervorgebracht hat. Nicht nur dank vieler morgendlicher Kuchenrunden und Grillnachmittage verging die Zeit wie im Flug.
- Christian Brand für die tolle Einarbeitung in die Thematik der hochaufgelösten Spektroskopie. Die Unterhaltungen mit dir - wissenschaftlich und auch privat - waren und sind immer eine Bereicherung.

- Meiner Familie für eure Unterstützung während der gesamten Zeit. Auch wenn euch meine Arbeit an der Uni oft sehr fremd vorkam, habt ihr dennoch versucht, aufmerksam zu zuhören, um alles zu verstehen. Bentheim ist immer ein guter Rückzugsort vom Unistress gewesen.
- Martin für deine tatkräftige und liebevolle Hilfe, nicht nur beruflich, sondern auch privat. Ohne dich wäre bereits das Studium nur halb so lustig gewesen. Danke, dass wir die gleichen Lebensziele teilen, durch die wir erfolgreiches Forschen und das Gründen einer Familie vereinen konnten.

# Übersicht

Die rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie kann zur Strukturaufklärung (s. Kap. 1.2) und Charakterisierung der elektronischen Natur des Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustands (s. Kap. 1.3.1) verwendet werden. Zurzeit liegt das Hauptaugenmerk unserer Forschung in der Untersuchung von substituierten Indolderivaten (s. Kap. 1.3). Gemäß der Plattaschen Nomenklatur [1] lassen sich die beiden tiefsten elektronisch angeregten Zustände als  ${}^1L_b$  oder  ${}^1L_a$  bezeichnen. Deren Unterscheidung und Charakterisierung ist sowohl experimentell, als auch mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen über die Orientierung des Übergangsdipolmoments (TDM) möglich. In einer früheren Publikation von Brand *et al.* [2] wurden für das am C6 substituierte Indolderivat 6-Methoxyindol deutlich unterschiedliche TDM-Orientierungen im Experiment und in der Theorie beobachtet, die folglich zu einer unterschiedlichen Bestimmung des Charakters des tiefsten angeregten Zustands führen (s. Kap. 1.3.3). Zur Lösung dieser Diskrepanz wurde der experimentelle Aufbau so umgebaut (s. Kap. 2.4), dass elektrische Dipolmomente mit Hilfe des Starkeffekts (s. Kap. 1.4) bestimmt werden können, da sich darüber ebenfalls die elektronischen Zustände unterscheiden lassen ( $\mu({}^1L_a) > \mu({}^1L_b)$ ). Der erfolgreiche Umbau sowie die ersten experimentell bestimmten Dipolmomente von 5-Methoxyindol sind in der Publikation *Determination of Ground and Excited State Dipole Moments via Electronic Stark Spectroscopy: 5-Methoxyindole* zusammengefasst (s. Kap. 5). In dem Zusammenhang konnte zudem ein Vektoradditionsmodell entwickelt werden, mit dem es möglich ist, die Ausrichtung und die Größe des permanenten Dipolmoments von Indolderivaten über die Addition von Fragmentdipolmomenten des Chromophors und des Substituenten abzuschätzen und vorausszusagen. Dieses Modell ist für den Grundzustand anwendbar, wenn durch den Substituenten die Elektronendichteverteilung an der NH-Gruppe unbeeinflusst bleibt, und für den ersten elektronisch angeregten Zustand, wenn sich die Elektronenwanderung bei elektronischer Anregung vom Pyrrol- zum Benzolring ähnlich wie im reinen Indol verhält. Eine ausführliche Beschreibung des Modells sowie deren Anwendung auf einige 5-substituierte Indolderivate ist in der Veröffentlichung *On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives* zu finden (s. Kap. 6). Die Publikation *On the*

*meaningfulness of the  $L_a/L_b$  nomenclature for 6-substituted indoles* ist der Bestimmung der elektronischen Natur der angeregten Zustände von 6-substituierten Indolen gewidmet (s. Kap. 7). Neben der TDM-Orientierung bietet nun auch die Bestimmung der Dipolmomente eine weitere Möglichkeit die angeregten Zustände zu identifizieren. Nichtsdestotrotz deuten sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Ergebnisse weiterhin auf einen deutlich gemischten Charakter der tiefsten elektronisch angeregten Zustände, sodass eine Unterscheidung zwischen  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  für 6-substituierte Indole nicht mehr möglich ist.

# Abstract

Rotationally resolved fluorescence spectroscopy is a powerful tool to determine the structure of molecules (see chap. 1.2) and to characterize the electronic nature of their ground and first excited singlet state (see chap. 1.3.1). At the moment we are focussed on the investigation of several substituted indole derivatives (see chap. 1.3). The lowest two electronically excited states can be assigned as  ${}^1L_b$  and  ${}^1L_a$  in the nomenclature of Platt [1]. One tool to distinguish between these states is by determining the orientation of the transition dipole moment (TDM) which can be done experimentally and by quantum chemical calculations. In an earlier publication of Brand *et al.* [2] which deals with the C6 substituted indole derivative 6-methoxyindole, the experimentally obtained TDM orientation differs from the calculated one which leads to different characterisations of the lowest excited state (see chap. 1.3.3). To handle this discrepancy the experimental setup was modified (see chap. 2.4) with the aim of determining electric dipole moments due to the Stark effect (see chap. 1.4) in order to get a second possibility to identify the electronic nature experimentally. This is based on the different magnitudes of the dipole moments in the respective states ( $\mu({}^1L_a) > \mu({}^1L_b)$ ). The successful modification and the first determined electric dipole moments of 5-methoxyindole were summarised in the publication *Determination of Ground and Excited State Dipole Moments via Electronic Stark Spectroscopy: 5-Methoxyindole* (see chap. 5). Additionally, we developed a vector additivity model and general rules for their success with the aim to estimate the orientation and the magnitude of the permanent dipole moments in the  $S_0$  and  $S_1$  state by adding the respective dipole moment fragments of the chromophore and substituent. In the ground state the model is valid if the polarity of the pyrrolic NH bond is unaffected due to the substitution. For the excited state the natural flow of electron density moving from the pyrrole towards the phenyl ring must remain like in indole or only be slightly perturbed. A detailed description of this model and its application to several 5-substituted indoles can be found in the article *On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives* (see chap. 6). The publication *On the meaningfulness of the  $L_a/L_b$  nomenclature for 6-substituted indoles* deals with the determination of the electronic nature of the

excited state of 6-substituted indoles (see chap. 7). In addition to the TDM orientation also the electric dipole moment will be used to characterize the excited state. Nevertheless, the experimental and calculated results show again an mixed nature of the lowest excited singlet state so that for 6-substituted indoles a differentiation between  ${}^1L_b$  and  ${}^1L_a$  is no longer possible.

# 1 Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext

## 1.1 Einleitung

Aus der modernen Analytik ist die Spektroskopie heutzutage nicht mehr wegzudenken. Eine treffende Definition beschreibt die Spektroskopie als die "Wissenschaft, die sich mit der Messung von Emissions- und Absorptionsspektren von Licht oder anderer Form elektromagnetischer Strahlung auseinandersetzt." [3] Sie unterteilt sich in viele verschiedene Felder, die je nach Wellenlänge unterschiedliche Informationen über das zu untersuchende Molekül liefern. Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) nutzt die Wechselwirkung zwischen dem Kernspin der Atomkerne und einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld aus, um die im Molekül vorhandenen Atome und deren Nachbarn aufzuklären. [4] Bei der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) werden die Molekülschwingungen und -rotationen durch die Absorption von Infrarotstrahlung angeregt, wodurch vor allem Informationen über die funktionellen Gruppen und Bindungsverhältnisse im Molekül gewonnen werden. [4] Für die Bestimmung der exakten Struktur eines Moleküls mit der Angabe von Bindungslängen und -winkeln eignet sich die rotationsaufgelöste Spektroskopie. Dazu gehört zum einen die Mikrowellenspektroskopie, die Informationen über den elektronischen Grundzustand eines Moleküls liefert, und zum anderen die hochauflösende, laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF - High Resolution Laser Induced Fluorescence), bei der die Struktur vom Grund- und auch vom ersten elektronisch angeregten Zustand aufgeklärt wird. Außerdem können bei dieser Methode mit Hilfe zusätzlicher Informationen auch Aussagen über die Natur des Zustands und mögliche Kopplungen zu anderen elektronischen Zuständen getroffen werden.

## 1.2 Grundlagen der hochauflösenden, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie

Die Hauptträgheitsachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  werden so in das Molekül gelegt, dass sie sich in dessen Massenschwerpunkt treffen. Um jede dieser drei Achsen kann das Molekül rotieren. Eine zusätzliche Annahme, die getroffen wird, ist, dass das Molekül als starrer Rotator betrachtet wird, wodurch es sich bei der Rotation nicht verzerrt. Diese Näherung gilt nur für niedrige Rotationsquantenzahlen, wie sie im Molekularstrahl besetzt sind, sehr gut.

Die exakte Strukturaufklärung bei der rotationsaufgelösten Spektroskopie gelingt über die Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  (s. Gl. 1.1).

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad [Hz] \quad (1.1)$$

Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $I_\gamma$  mit  $\gamma = a, b, c$  die Trägheitsmomente des Moleküls, das sich aus der Multiplikation der Masse  $m$  eines jeden Atoms  $i$  mit dem quadratischen Abstand  $r$  zur jeweiligen Hauptträgheitsachse ergibt (s. Gl. 1.2).

$$I_\gamma = \sum_i m_i r_i^2 \quad (1.2)$$

Hieraus können somit Rückschlüsse auf die exakte Lage aller Atome gezogen werden. Mit Hilfe der verschiedenen Trägheitsmomente  $I_a$ ,  $I_b$  und  $I_c$  eines Moleküls lässt sich dieses einem der fünf Kreiseltypen zuordnen, die in Tabelle aufgelistet sind. Dabei spielt unter anderem das Verhältnis der Hauptträgheitsmomente zueinander sowie die Symmetrie des Moleküls eine große Rolle.

**Tabelle 1.1:** Unterteilung der verschiedenen Kreiseltypen mit ihrer Symmetrieeigenschaft und Beispielen.

Kreiseltyp	Definition	Symmetrieeigenschaft	Beispiel
linear	$I_a = 0, I_b = I_c$	$C_\infty$	HCl
sphärisch	$I_a = I_b = I_c$	mehrere $C_n$ mit $n \leq 2$	SF <sub>6</sub>
prolat symmetrisch	$I_a < I_b = I_c$	$C_n$ mit $n \leq 3$ oder $S_4$	BrCH <sub>3</sub>
oblat symmetrisch	$I_a = I_b < I_c$	$C_n$ mit $n \leq 3$ oder $S_4$	Benzol
asymmetrisch	$I_a < I_b < I_c$	keine $C_n$ mit $n > 2$	Indol

Alle Moleküle, die während dieser Arbeit untersucht wurden, sind asymmetrische Kreisel. Da dessen Energieniveaus nicht so einfach zu bestimmen sind, wird zuerst der einfache



chere, symmetrische Rotor betrachtet. Dabei entsprechen die Energieniveaus  $E$  der Wellenfunktion  $\psi$  laut der Schrödingergleichung 1.3 den Eigenwerten des Hamiltonoperators für die Rotationsenergie  $\widehat{H}_{rot}$ .

$$\widehat{H}_{rot}\psi = E\psi \quad (1.3)$$

mit

$$\widehat{H}_{rot} = \frac{\widehat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\widehat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\widehat{J}_c^2}{2I_c} \quad (1.4)$$

$$\widehat{H}_{rot} = \frac{4\pi^2}{h} (A\widehat{J}_a^2 + B\widehat{J}_b^2 + C\widehat{J}_c^2) \quad (1.5)$$

$\widehat{J}_\gamma$  entspricht dabei dem Drehimpulsoperator.

Die Lösungen für den Hamiltonoperator und der daraus resultierenden Energie der Rotationszustände für den symmetrischen Kreisel lauten für den prolaten Fall unter Berücksichtigung der Beziehung  $A > B = C$  [5]

$$\widehat{H}_{rot} = B\widehat{J}^2 + (A - B)\widehat{J}_a^2 \quad (1.6)$$

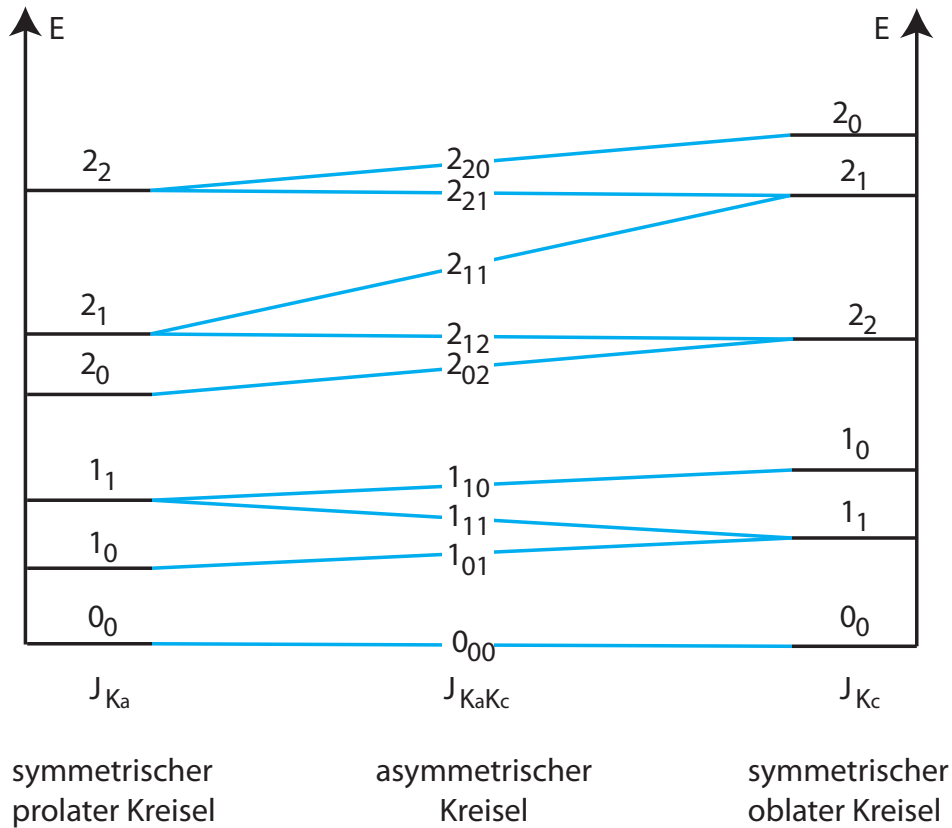
$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (1.7)$$

und für den oblaten Rotator mit  $A = B > C$  [5].

$$\widehat{H}_{rot} = B\widehat{J}^2 + (C - B)\widehat{J}_c^2 \quad (1.8)$$

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (1.9)$$

Die Energiewerte  $E(J, K)$  aus Gl. 1.7 und 1.9 sind in Wellenzahlen  $cm^{-1}$  angegeben. [6] Die Quantenzahl  $K$  kann aufgrund der zweifachen Entartung für  $K \neq 0$  Werte zwischen 0 und  $+J$  annehmen, wodurch für jedes Rotationsniveau  $J$  ( $J + 1$ )  $K$ -Zustände existieren. Für den symmetrischen Kreisel sind lediglich Rotationsübergänge erlaubt, die  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta K = 0$  erfüllen.



**Abbildung 1.1:** Korrelationsdiagramm für die Energieniveaus des asymmetrischen Kreisels beim Übergang vom prolaten zum oblaten symmetrischen Kreisels.[6]

In der Abbildung 1.1 sind die Energieniveaus für die Rotation der beiden symmetrischen und die des asymmetrischen Kreisels dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der asymmetrische Kreisel eine Übergangsform zwischen dem prolaten und dem oblaten Rotor darstellt, der durch kontinuierliche Verformung vom einen Grenzfall zum anderen entsteht. Für den asymmetrischen Rotor ist  $K$  keine gute Quantenzahl mehr. Daher werden zur Beschreibung die Hilfsquantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  benötigt, die den beiden symmetrischen Rotoren zugrunde liegen ( $K_a$  - prolata,  $K_c$  - oblata). Häufig werden die Hilfsquantenzahlen durch den Index  $\tau$  ersetzt, der sich aus der Differenz von  $K_a$  und  $K_c$  bestimmen lässt (s. Gl. 1.10).

$$\tau = K_a - K_c \quad (1.10)$$

Die Entartung der  $K$ -Zustände ist im Vergleich zum symmetrischen Fall aufgehoben, daher existieren  $(2J + 1)$  Energieniveaus, die zum gleichen Gesamtdrehimpuls  $J$  gehören.

Mit dem Index  $\tau$  werden diese Zustände zudem energetisch nummeriert.  $\tau$  nimmt Werte von  $-J$  bis  $J$  an.

Mathematisch kann der Zusammenhang zwischen symmetrischen und asymmetrischen Rotoren durch Linearkombinationen beschrieben werden. Dadurch wird die unbekannte Wellenfunktion des asymmetrischen Kreisels  $\psi_{asym}$  durch Kombinationen der bekannten Wellenfunktionen des symmetrischen Rotors  $\psi_{sym,n} = \psi_{sym,n}(J, K, M)$ , die jeweils mit einem Faktor  $c$  gewichtet werden, ausgedrückt (s. Gl. 1.11).

$$\psi_{asym} = \sum_n c_n \psi_{sym,n}(J, K, M) \quad (1.11)$$

Unter Zuhilfenahme des Asymmetrie-Parameters nach Ray (s. Gl. 1.13) ergibt sich für die Lösung der Energiewerte des asymmetrischen Rotors: [6]

$$E = \frac{1}{2}(A + C)J(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)[J_x^2 - J_y^2 + \kappa J_z^2] \quad (1.12)$$

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.13)$$

Dabei beschreibt der Parameter  $\kappa$  die Abweichung des asymmetrischen Rotors von einem symmetrischen Kreisel. Er kann Werte zwischen  $-1$  (prolat,  $B = C$ ) und  $+1$  (oblat,  $B = A$ ) annehmen. Bei einem vollkommen asymmetrischen Rotor ist  $\kappa = 0$ . [6]

Allerdings ist es bei der Lösung des asymmetrischen Rotors nicht mehr möglich, den Hamiltonoperator auf die Ausdrücke  $J^2$  und  $J$  wie im symmetrischen Fall (1.6 und 1.8) zu reduzieren, daher bleiben  $J_x$ ,  $J_y$  und  $J_z$  bestehen, die sich auf raumfeste Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  beziehen.

Bei der elektronischen Anregung eines asymmetrischen Rotors sind Übergänge erlaubt, bei denen sich der Gesamtdrehimpuls  $J$  um  $-1$ ,  $0$  oder  $+1$  (P-,Q- und R-Zweig) ändert. Zusätzlich muss auch die Änderung der Quantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  betrachtet werden, die zu a-, b- oder c-Übergängen führen (s. Tabelle 1.2).

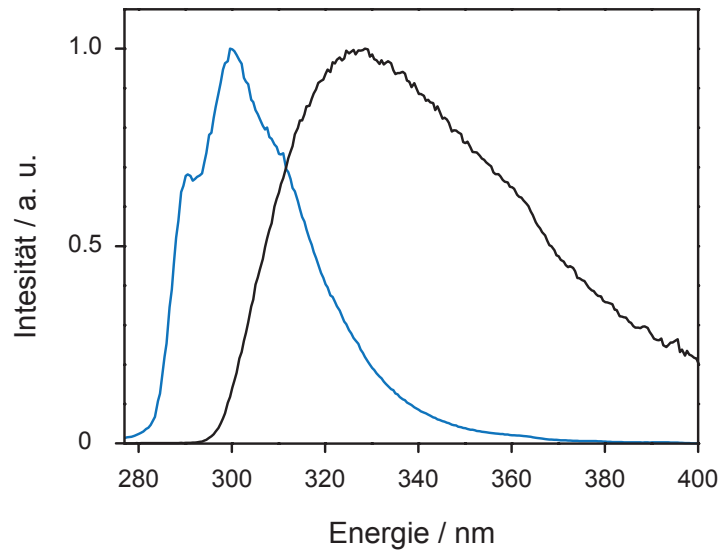
**Tabelle 1.2:** Auswahlregeln für die Rotationsübergänge im asymmetrischen Rotor,  $\mu_\gamma$  mit  $\gamma = a, b, c$  entspricht den permanenten Dipolmomentkomponenten bezüglich einer Achse  $\gamma$ . [7]

a-Typ	$\mu_a \neq 0$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
b-Typ	$\mu_b \neq 0$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
c-Typ	$\mu_c \neq 0$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ $\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

### 1.3 Aktueller Stand der Forschung

Ein großes Forschungsinteresse unserer Arbeitsgruppe liegt zur Zeit in der Untersuchung von substituierten Indolen. Insbesondere in der Bestimmung der elektronischen Natur des tiefsten elektronisch angeregten Zustands  $S_1$ . Denn von Indol selbst ist bekannt, dass sich die energetische Lage seiner beiden tiefsten angeregten Zustände  $S_1$  und  $S_2$  durch die Polarität des Lösemittels beeinflussen lässt. [8–10] Sie werden gemäß der Platt'schen Nomenklatur [1], die später von Weber [11] auf Indol ausgeweitet wurde, als  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  bezeichnet. Im einfachsten kondensierten Aromaten Benzol verläuft das Übergangsmoment im  ${}^1L_a$ -Zustand entlang der Atome und im  ${}^1L_b$  entlang der Bindungen. In Abbildung 1.2 ist zu erkennen, dass in unpolaren Lösemitteln wie Cyclohexan der tiefste angeregte Zustand der  ${}^1L_b$ -Zustand ist, da das Fluoreszenzspektrum für diesen Zustand typische strukturierte Banden aufweist. Bei der Änderung der Lösemittelpolarität zu einer polaren Lösung wie Ethanol geht diese definierte Struktur verloren und die Emissionsbande verschiebt sich in den längerwelligeren Bereich. Diese Verschiebung deutet auf eine bessere Stabilität des angeregten Zustands hin, weshalb der erste angeregte Zustand im polaren Lösemittel der  ${}^1L_a$ -Zustand ist. Denn dieser ist aufgrund seines größeren permanenten Dipolmoments von  $\mu({}^1L_a) = 5,69D$  (im Vergleich zu  $\mu({}^1L_b) = 2,17D$ ) [12] deutlich polarer und kann dadurch besser mit der Umgebung wechselwirken. [13]

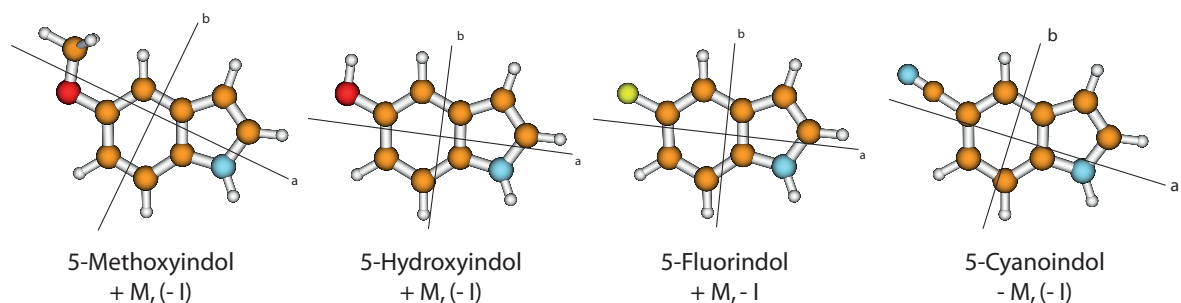
In unserer Arbeitsgruppe wurde untersucht, ob diese Manipulation von angeregten Zuständen auch in der Gasphase möglich ist. Durch experimentelle und theoretische Untersuchungen von Brand *et al.* [14] und Küpper *et al.* [15] an Indol konnte gezeigt werden, dass in der Gasphase der  ${}^1L_b$ -Zustand der erste angeregte Zustand ist. In der Gasphase kann die Lage der Zustände nicht wie in der kondensierten Phase durch die Polarität der Umgebung beeinflusst werden, sondern durch das Anbringen von Substituenten mit unterschiedlichem Charakter an verschiedenen Positionen des Indolgerüsts. Dieser Substituenteneinfluss an unterschiedlichen Positionen auf die elektronisch angeregten Zustände



**Abbildung 1.2:** Fluoreszenzspektren von Indol in Cyclohexan (blau) und Ethanol (schwarz). Die Intensitäten wurden dabei auf 1 *a.u.* normiert.[7]

wurde unter anderem bereits in Lösung von Lami *et al.* [10] und Eftink *et al.* [16] untersucht. In der Gasphase widmeten sich die Arbeitsgruppen um Meerts und um Pratt der Charakterisierung des ersten elektronisch angeregten Zustands verschiedener Methylindole (MI) (3MI, 5MI [17] sowie 1MI, 3MI, 5MI [18]).

Angefangen wurde unsere systematische Studie am C5-Atom des Indols, da dieses die biologisch relevanteste Substitutionsposition darstellt, wie z. B. in den Neurotransmittern Serotonin (5-Hydroxytryptamin) oder Melatonin (N-Acetyl-5-methoxytryptamin). Für die Substitution wurden funktionelle Gruppen mit verschiedenen elektronenschiebenden und -ziehenden Eigenschaften gewählt (s. Abb. 1.3).



**Abbildung 1.3:** Struktur von *anti*-5-Methoxy-, *anti*-5-Hydroxy-, 5-Fluor- und 5-Cyanoindol im jeweiligen Hauptträgheitsachsensystem.

Die Methoxy- und die Hydroxygruppe weisen einen starken mesomer-schiebenden (+M)

und einen schwachen induktiv-ziehenden (-I) Effekt auf. Dadurch sollte die Elektronendichte primär im Benzolring des Indols erhöht werden. Beim Fluoratom heben sich der mesomer-schiebende (+M) und der induktiv-ziehende (-I) Effekt beinahe auf, wodurch es nur zu einer leichten Vergrößerung der Elektronendichte im Indolgerüst kommen sollte. Der vierte untersuchte Substituent ist eine Cyanogruppe, die sowohl mesomer (-M) als auch induktiv (-I) elektronenziehend wirkt. Dieses müsste zu einer Verringerung der Elektronendichte im Benzolring führen.

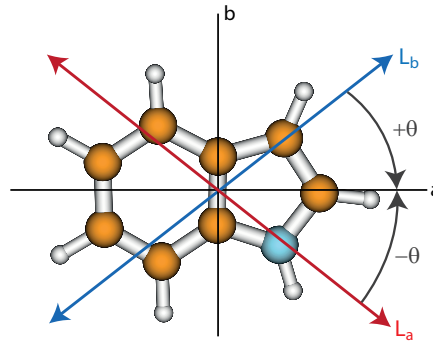
### 1.3.1 Charakterisierung der Natur des ersten elektronisch angeregten Zustands

Die Charakterisierung der elektronischen Natur angeregter Zustände erfolgt in der Regel durch die Betrachtung der drei nachfolgenden Eigenschaften:

- Orientierung des Übergangsdipolmoments (TDM)
- Änderung der Bindungslängen durch die elektronische Anregung
- am elektronischen Übergang beteiligte Grenzorbitale

Die *Orientierung des Übergangsdipolmoments* wird mit dem Parameter  $\theta$  angegeben, welcher den Winkel des TDM mit der Hauptträgheitsachse  $a$  beschreibt. Für Moleküle, in der in Abbildung 1.4 dargestellten Anordnung, entspricht ein positives Vorzeichen einer Drehung des Vektors im Uhrzeigersinn auf die Hauptträgheitsachse  $a$  und ein negatives einer Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn. Im Indol selbst stehen die beiden Übergangsdipolmomente beinahe senkrecht aufeinander mit  $\theta_{calc}(^1L_a) = -46^\circ$  und  $\theta_{calc}(^1L_b) = +55^\circ$ , wobei der Vektor für den  $^1L_a$ -Zustand in Richtung des Stickstoffatoms orientiert ist.[14]

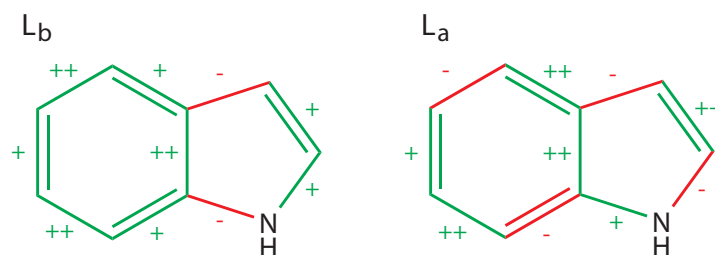
Dieses Kriterium beruht im Gegensatz zu den zwei noch folgenden sowohl auf Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen (CC2/cc-pVTZ) als auch auf experimentell gewonnenen Daten. Allerdings ergibt die Analyse der experimentellen Daten lediglich die Projektion des Übergangsdipolmoments auf die Hauptträgheitsachse. Somit kann vorerst keine Aussage über das absolute Vorzeichen getroffen werden. Es gibt jedoch zwei Methoden dieses Vorzeichen zu bestimmen. Zum einen über die Auswertung des Achsenorientierungswinkels  $\theta_T$  und zum anderen über Messungen von deuterierten Isotopomeren. Bei beiden Verfahren wird die Beziehung zwischen dem festen TDM-Vektor und einem gedrehten Hauptträgheitsachsensystem (PAS) ausgenutzt. Denn der Achsenorientierungswinkel  $\theta_T$  beschreibt die Drehung des PAS durch die Geometrieänderung bei der



**Abbildung 1.4:** Orientierung des Übergangsdipolmoments für den  ${}^1L_a$ - und im  ${}^1L_b$ -Zustand von Indol.

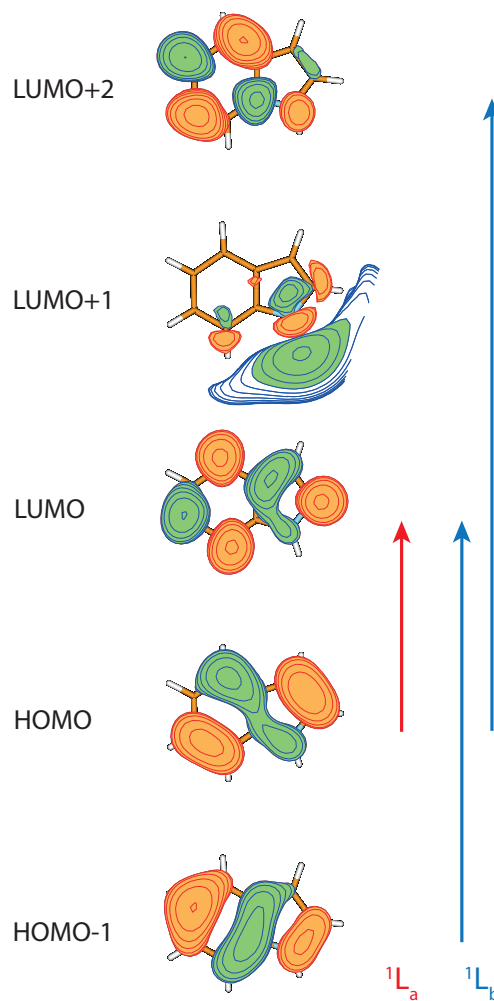
Molekülanregung, wobei die Drehung bei der Deuterierung durch die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen ein schwereres Deuteriumatom erfolgt. Somit konnte für Indol experimentell ein Winkel von  $\theta_{exp}({}^1L_b) = +38,3^\circ$  [19] bestimmt werden, was auf einen  ${}^1L_b$ -Charakter des  $S_1$ -Zustands hinweist.

Bei einer Anregung in den  ${}^1L_b$ -Zustand beim Indol vergrößern sich hauptsächlich die *Bindungslängen* im Benzolring (s. Abb. 1.5 links), wobei sie sich bei einer  ${}^1L_a$ -Anregung alternierend über das gesamte Molekül verändern (s. Abb. 1.5 rechts). [14] ++, bzw. -- entspricht etwa einer Änderung um  $\pm 4$  bis  $6 \text{ pm}$ , +, bzw. - einer Änderung von  $\pm 0,5$  bis  $3 \text{ pm}$ . Die genauen Bindungslängenänderungen für die  ${}^1L_b$ - und  ${}^1L_a$ -Anregung im Indol sind in Tabelle 1.4 zusammengefasst.



**Abbildung 1.5:** Änderungen der Bindungslängen bei der elektronischen  ${}^1L_b$ - (links) und  ${}^1L_a$ -Anregung (rechts) von Indol, die mit CC2/cc-pVTZ-Rechnungen bestimmt wurden.

Bei der Betrachtung der *Grenzorbitale*, die bei der jeweiligen Anregung im Indol beteiligt sind (s. Abb. 1.6), wird deutlich, dass der Hauptanteil (81 %) der  ${}^1L_a$ -Anregung aus dem Übergang des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO - highest occupied



**Abbildung 1.6:** Darstellung der Grenzorbitale, die an der  ${}^1L_a$ - bzw. der  ${}^1L_b$ -Anregung von Indol beteiligt sind.[14]

molecular orbital) in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) besteht. Die  ${}^1L_b$ -Anregung hingegen ist eine Linearkombination zweier Übergänge, die zu 72,3 % aus dem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO - Übergang und zu 21,2 % aus dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 - Übergang besteht. [14]

Zudem fällt auf, dass das LUMO+1 - Orbital einem Rydbergorbital entspricht. Dieses spielt jedoch bei der Anregung keine Rolle. Bei einem Rydbergzustand befindet sich ein Elektron in einem Orbital, das weit vom Kern entfernt liegt. Durch diese starke Delokalisation ist der Zustand normalerweise sehr energiearm.[20] Erst durch den Einsatz eines großen Basissatzes können diese Rydbergorbitale in den Bereich der Grenzorbitale gebracht werden. [21] Die Anzahl an verschobenen Rydbergorbitalen hängt zudem auch vom Molekül ab, wie in Abbildung 1.9 zu erkennen ist.



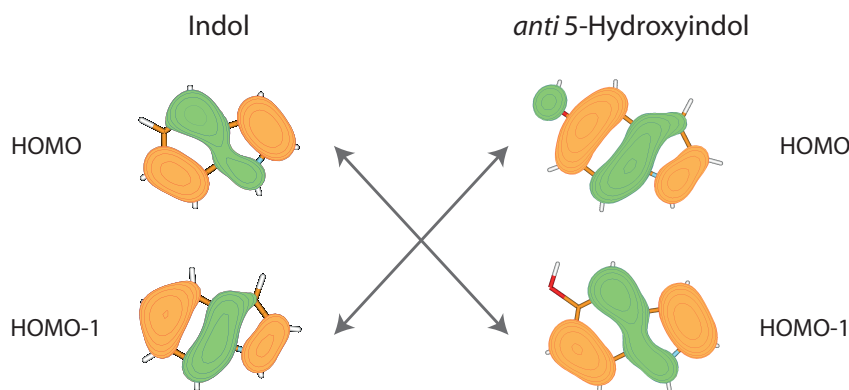
### 1.3.2 5-substituierte Indole

Die 5-substituierten Indole wurden bereits von Brand und Oeltermann untersucht. Brand *et al.* widmeten sich dem *anti*-5-Methoxy- (5MOI) [22] und dem 5-Fluorindol (5FI) [23]. Oeltermann *et al.* untersuchten 5-Cyano- (5CI) [24] sowie den Konformererraum von 5-Hydroxyindol (5OHI) [25]. Die theoretisch und experimentell ermittelten Winkel des TDMS mit der Hauptträgheitsachse  $a$   $\theta_{calc}$  und  $\theta_{exp}$  der untersuchten 5-substituierten Indole sind in der Tabelle 1.3 zusammengefasst und in der Abbildung 1.8 ist die aus quantenchemischen Rechnungen bestimmte absolute Orientierung des TDMS im jeweiligen Hauptträgheitsachsensystem für den Grund- und den ersten angeregten Zustand grafisch dargestellt. Abbildung 1.9 zeigt eine Übersicht der Grenzorbitale der untersuchten Moleküle, die bei der elektronischen Anregung beteiligt sind. Über den zweiten angeregten Zustand des 5FI kann keine Aussage getroffen werden, da dieser quantenchemisch nicht optimiert werden konnte.

Da der Methoxy- und der Hydroxysubstituent den gleichen +M-Effekt aufweisen, ähnelt sich die elektronische Natur des ersten angeregten Zustands vom 5MOI und vom 5OHI sehr, weshalb diese beiden Moleküle im Folgenden gemeinsam betrachtet werden. Da sich die beiden 5OHI-Isomere (*anti*, *syn*) nur in der Ausrichtung eines Wasserstoffatoms unterscheiden, was hierbei keinen merklichen Einfluss auf die elektronische Natur der Zustände hat, wird im Weiteren nicht speziell zwischen beiden Isomeren differenziert. Die Bindungslängen im 5MOI und im 5OHI verändern sich bei der elektronischen Anregung in den ersten angeregten Zustand wie bei der  $^1L_b$ -Anregung im Indol.

Bei der Betrachtung der Grenzorbitale dürfen nur deren Konturen mit denen vom Indol verglichen werden. Denn die energetische Reihenfolge einiger Grenzorbitale verändert sich durch die Substitution einer Hydroxy- oder Methoxygruppe, da der Substituent in 5-Position einen zusätzlichen Knoten beim entsprechenden HOMO-1 - Orbital des Indols erzeugt. Abbildung 1.7 zeigt, dass dadurch die Orbitale, die im Indol HOMO und HOMO-1 entsprechen, im 5OHI bzw. im 5MOI ihre energetische Lage tauschen und dadurch zum HOMO-1 und HOMO werden. Das führt dazu sich die Bezeichnungen für das gleiche Orbital bei verschiedenen Molekülen unterscheiden können. Das gleiche Verhalten tritt auch beim 5-Fluorindol auf.

Die  $S_1$ -Anregung beim 5MOI (5OHI) setzt sich zu 82,8 % aus dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO - Übergang (84,6 % HOMO  $\rightarrow$  LUMO) und zu 6,3 % aus dem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+3 - Übergang (8,4 % HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+5) zusammen. Diese Übergänge entsprechen dem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO - und dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 - Übergang im Indol, was ebenfalls



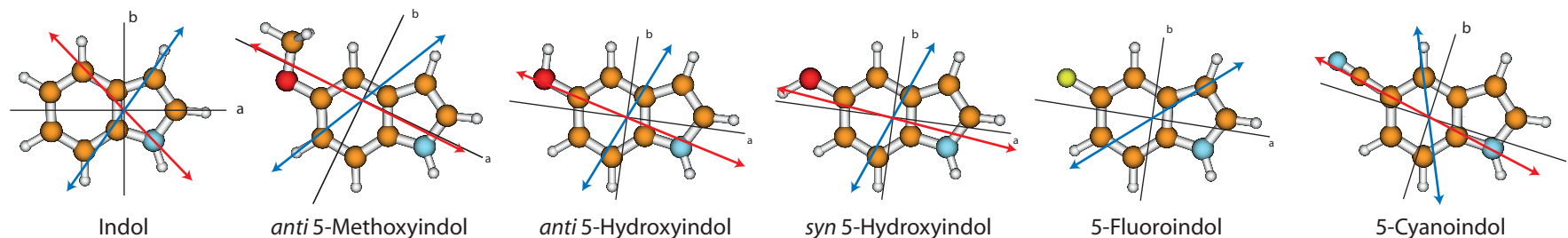
**Abbildung 1.7:** Darstellung der HOMO - und HOMO-1 - Grenzorbitale im Indol (links) und im *anti* 5-Hydroxyindol (rechts).

für die  ${}^1L_b$ -Natur des  $S_1$ -Zustands im 5MOI und 5OHI spricht. Diese beiden Kriterien stützen sich auf quantenchemische Rechnungen (CC2/cc-pVTZ). Die Orientierung des Übergangsdipolmoments hingegen wird sowohl theoretisch als auch aus dem Experiment bestimmt. Die Winkel vom Übergangsdipolmoment des ersten angeregten Zustands vom 5MOI ( $\theta_{calc}(S_1) = +64^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = \pm 58,4^\circ$ ) und vom 5OHI (*anti*:  $\theta_{calc}(S_1) = +66^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = \pm 54^\circ$ ; *syn*:  $\theta_{calc}(S_1) = +70^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = \pm 63^\circ$ ) ähneln in der Theorie und im Experiment dem der  ${}^1L_b$ -Anregung im Indol ( $\theta_{calc}(S_1) = +55^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = +38,3^\circ$ ), wodurch der  ${}^1L_b$ -Charakter des ersten angeregten Zustands im 5MOI und 5OHI auch über das dritte Kriterium zweifelsfrei bestimmt werden konnte.

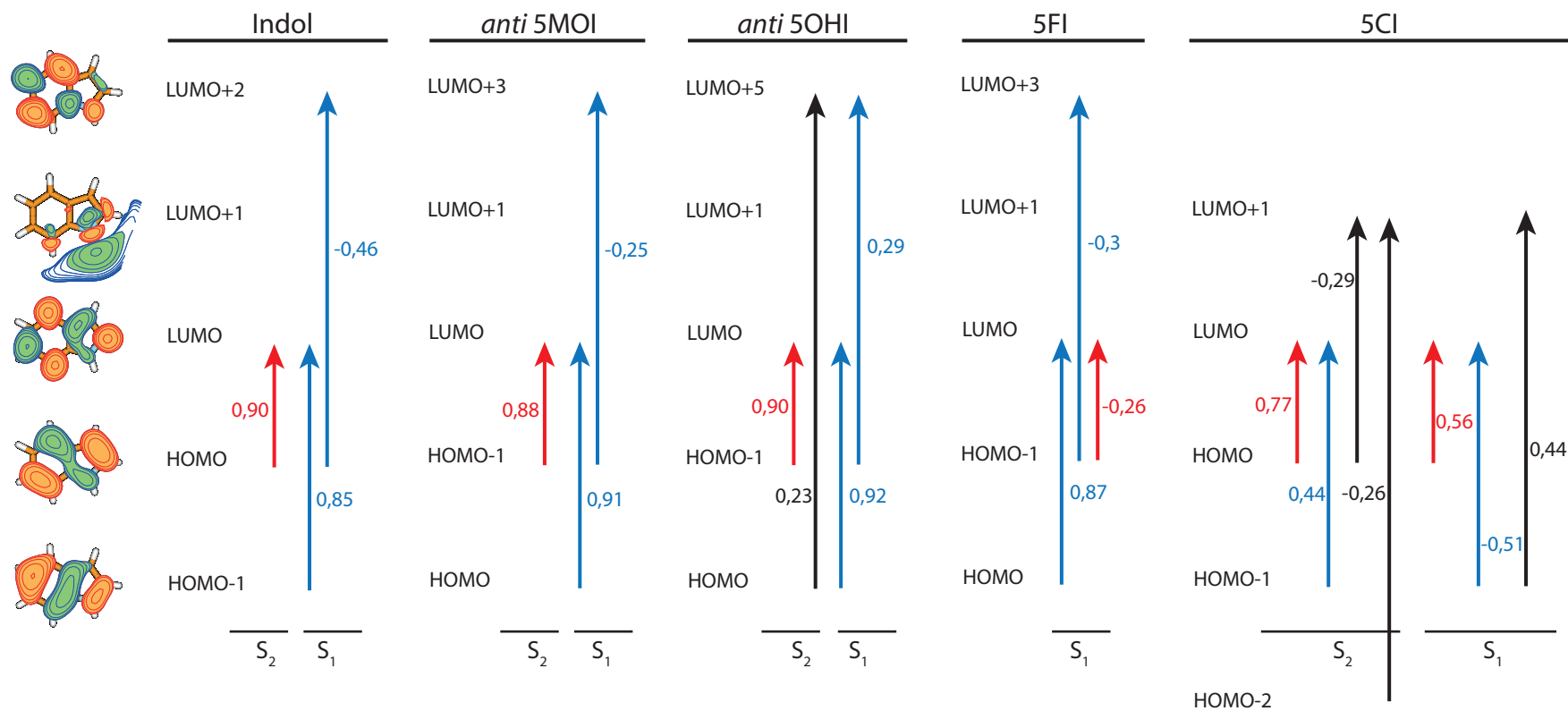
Als nächstes wird die Natur des  $S_1$ -Zustands vom 5FI betrachtet. Beim Fluorsubstituent heben sich elektronenschiebende mesomere und -ziehende induktive Effekte nahezu auf. Das führt dazu, dass sich die Bindungslängenänderungen im Zuge der Anregung nicht sonderlich von denen der  ${}^1L_b$ -Anregung im Indol unterscheiden. Auch die Übergangsdipolmomente des 5FI ( $\theta_{calc}(S_1) = +40^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = \pm 59^\circ$ ) verhalten sich ähnlich wie im  ${}^1L_b$ -Zustand des Indols ( $\theta_{calc}(S_1) = +55^\circ$ ,  $\theta_{exp}(S_1) = +38,3^\circ$ ). Jedoch fällt bei den Beiträgen zu den am Übergang beteiligten Grenzorbitalen auf, dass ein weiterer Anteil im Vergleich zu den beiden vorher diskutierten Molekülen 5MOI und 5OHI hinzukommt. Denn die  $S_1$ -Anregung besteht zu 75,7 % aus einem HOMO  $\rightarrow$  LUMO -, zu 9 % aus einem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+3 - und zu 6,8 % aus einem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO - Übergang. Verglichen mit Indol entsprechen sie dem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO - ( ${}^1L_b$ ), dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 - ( ${}^1L_b$ ) und dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO - Übergang ( ${}^1L_a$ ). Folglich weist die Analyse des ersten angeregten Zustands hauptsächlich auf einen  ${}^1L_b$ -Charakter hin.

**Tabelle 1.3:** Zusammenfassung der theoretisch und experimentell bestimmten Übergangsdipolmomente  $\theta_{calc}$  und  $\theta_{exp}$  für den ersten ( $S_1$ ) und zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ) sowie der theoretischen und experimentellen Anregungsenergien in ersten angeregten Zustand  $\nu_{0,calc}$  und  $\nu_{0,exp}$ .

Zustand	Indol [14]		<i>anti</i> 5MOI [22]		<i>anti</i> 5OHI [25]		<i>syn</i> 5OHI [25]		5FI [23]		5CI [26]	
	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
$\theta_{calc} / ^\circ$	+55	-46	+64	-1	+66	-15	+70	-6	+40	-	-9.4	-65.1
$\theta_{exp} / ^\circ$	+38,3	-	$\pm 58,4$	-	$\pm 54$	-	$\pm 63$	-	$\pm 59$	-	$\pm 3$	-
$\nu_{0,calc} / \text{cm}^{-1}$	36 496	37 324	33 483	37 816	33 562	37 535	33 207	37 607	34 355	-	34 881	37 002
$\nu_{0,exp} / \text{cm}^{-1}$	35 231	-	33 120	-	32 904	-	32 673	-	34 355	-	33 874	-



**Abbildung 1.8:** Darstellung aller untersuchten 5-substituierten Indole (5MOI, 5OHI, 5FI und 5CI) und Indol selbst mit den dazugehörigen (theoretischen) Übergangsdipolmomenten für den Grund- ( $S_1$ , blau) und ersten angeregten Zustand ( $S_2$ , rot).

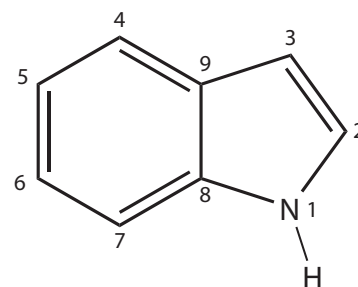


**Abbildung 1.9:** Darstellung der am elektronischen Übergang beteiligten Grenzorbitale der untersuchten 5-substituierten Indole (5MOI, 5OHI, 5FI und 5CI) in Bezug auf die Grenzorbitale von Indol selbst für den ersten ( $S_1$ ) und den zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ). Mit der Färbung der Pfeile wird der  $^1L_b$ - (blau), bzw.  $^1L_a$ -Charakter (rot) des Übergangs dargestellt.

Zuletzt wird das Verhalten von 5CI diskutiert. Bei diesem Molekül spricht alles für einen sehr stark gemischten  ${}^1L_a$ - ${}^1L_b$ -Charakter des ersten angeregten Zustands. Schon bei der Betrachtung der Bindungslängenänderungen fällt auf, dass die Änderungen zwischen der reinen  ${}^1L_b$ - und  ${}^1L_a$ -Anregung des Indols liegen (s. Tab. 1.4).

**Tabelle 1.4:** Bindungslängenänderungen (in *pm*) während der elektronischen Anregung für Indol [14] und 5CI [26]. Für die Nummerierung der Atome siehe Abbildung 1.10.

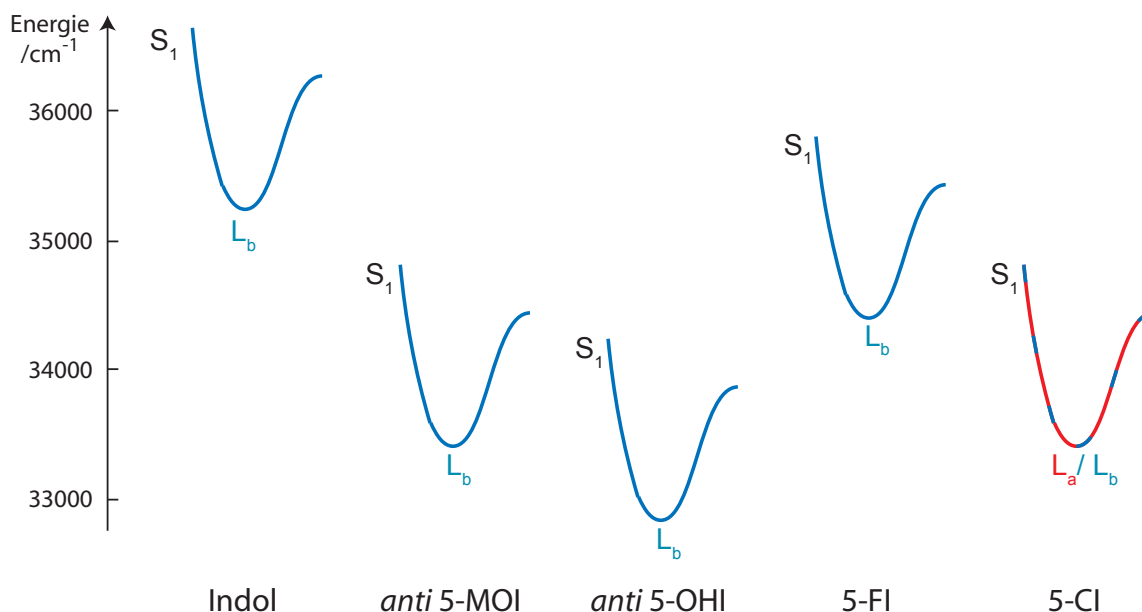
	Indol	5CI	Indol
	$\Delta(S_1 - S_0)$	$\Delta(S_1 - S_0)$	$\Delta(S_2 - S_0)$
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	+4,0	-1,7	-3,6
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	+0,6	+2,1	+6,3
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	-0,2	-2,1	-0,9
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	+4,6	+4,8	+3,9
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	+1,5	+3,0	-2,8
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	+3,9	+3,4	+6,6
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	+1,2	+0,6	-0,6
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	+4,0	+4,0	-1,2
N <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	-1,6	+0,6	+3,6
C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub>	+0,6	+1,6	+1,9



**Abbildung 1.10:** Struktur des Indols mit der dazugehörigen Atomnummerierung.

Auch die Beiträge der Grenzorbitalanregungen sind gemischt. Es liegt bei der  $S_1$ -Anregung im 5CI (Vergleich zu Indol) zu 31,4 % ein HOMO  $\rightarrow$  LUMO - (HOMO  $\rightarrow$  LUMO,  ${}^1L_a$ ), zu 26,0 % ein HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO - (HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO,  ${}^1L_b$ ) und zu 19,4 % ein HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 - Übergang vor. Die Orientierung des Übergangsdipolmoments ( $\theta_{calc} = -9,4^\circ$  und  $\theta_{exp} = \pm 3^\circ$ ) weist eher auf einen  ${}^1L_a$ -Charakter hin. Somit lassen alle drei Kriterien darauf schließen, dass durch die Substitution einer funktionellen Gruppe mit -M-Effekt die Natur des ersten angeregten Zustand einen stark gemischten Charakter aufweist, der leicht zur  ${}^1L_a$ -Natur neigt.

In Abbildung 1.11 ist die energetische Lage des ersten angeregten Zustands  $S_1$  der untersuchten 5-substituierten Indole (*anti* 5MOI, *anti* 5OHI, 5FI und 5CI) und Indol selbst dargestellt. Zusätzlich gibt die Färbung des Potentials die Natur des Zustands wider, dabei entspricht blau einem  ${}^1L_b$ - und rot einem  ${}^1L_a$ -Charakter. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der erste angeregte Zustand im 5MOI, 5OHI und 5FI einen  ${}^1L_b$ -Charakter aufweist. Die elektronenschiebende Methoxy- und Hydroxygruppe stabilisieren somit den  ${}^1L_b$ -Zustand energetisch um etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Indol. Das Fluoratom, das



**Abbildung 1.11:** Energetische Lage des ersten angeregten Zustands  $S_1$  von Indol, *anti* 5MOI, *anti* OHI, 5FI und 5CI. Die Farbe gibt die Natur des Zustands wider, dabei entspricht blau einem  ${}^1L_b$ - und rot einem  ${}^1L_a$ -Charakter.

hingegen nur wenig Elektronendichte in das Indolsystem schiebt, führt lediglich zu einer Stabilisierung um etwa  $900\text{ cm}^{-1}$ . Bei dem elektronenziehenden Cyano-Substituenten allerdings kann keine eindeutige Zuordnung der Natur zu  ${}^1L_a$  oder  ${}^1L_b$  mehr getroffen werden, da ein sehr gemischter Charakter vorliegt, der jedoch eher eine  ${}^1L_a$ -Tendenz zeigt.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine Manipulation in Form einer Verschiebung der angeregten Zustände in der Gasphase durch die Substitution verschiedener funktioneller Gruppen, die sich in ihren elektronenziehenden und -schiebenden Eigenschaften unterscheiden, möglich ist, um dadurch letztendlich die Natur des ersten angeregten Zustands zu verändern.

### 1.3.3 6-substituierte Indole

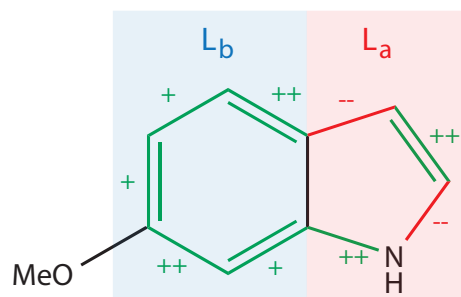
Neben der Auswirkung des Substituenteneffekts auf die Manipulation der elektronisch angeregten Zustände, soll auch der Einfluss der Substitutionsposition näher untersucht werden. Dafür wurde zunächst die C6-Position am Indolgerüst gewählt.

Die Ergebnisse am *syn* und am *anti* Konformer vom 6-Methoxyindol (6MOI) wurden bereits von Brand *et al.* veröffentlicht.[2] Es stellte sich heraus, dass die Natur des angeregten Zustands vom 6MOI, genau wie beim 5CI, nicht eindeutig zu zuordnen ist. Ein genauerer Blick auf die unter 1.3.1 getroffenen Charakterisierungskriterien zeigt zudem eine Diskre-

panz zwischen der theoretischen und experimentellen Zuordnung.

Zuerst werden die theoretischen Ergebnisse, die aus den CC2/cc-pVTZ-Rechnungen gewonnen wurden, betrachtet. Die Orientierung des Übergangsdipolmoments für *anti* (*syn*) 6MOI deutet mit  $\theta_{calc} = -39^\circ$  ( $\theta_{calc} = -41^\circ$ ) auf einen  ${}^1L_a$ -Zustand hin (vgl.  $\theta_{calc} = -46^\circ$  für den  ${}^1L_a$ -Zustand des Indols).

Die Bindungslängenänderungen zeigen für die  $S_1$ -Anregung von *anti* und *syn* 6MOI im Benzolring die typische Aufweitung wie bei der  ${}^1L_b$ -Anregung im Indol, wobei die Bindungslängen im Pyrrolring sich alternierend wie bei der  ${}^1L_a$ -Anregung im Indol verändern (s. Abb. 1.12).

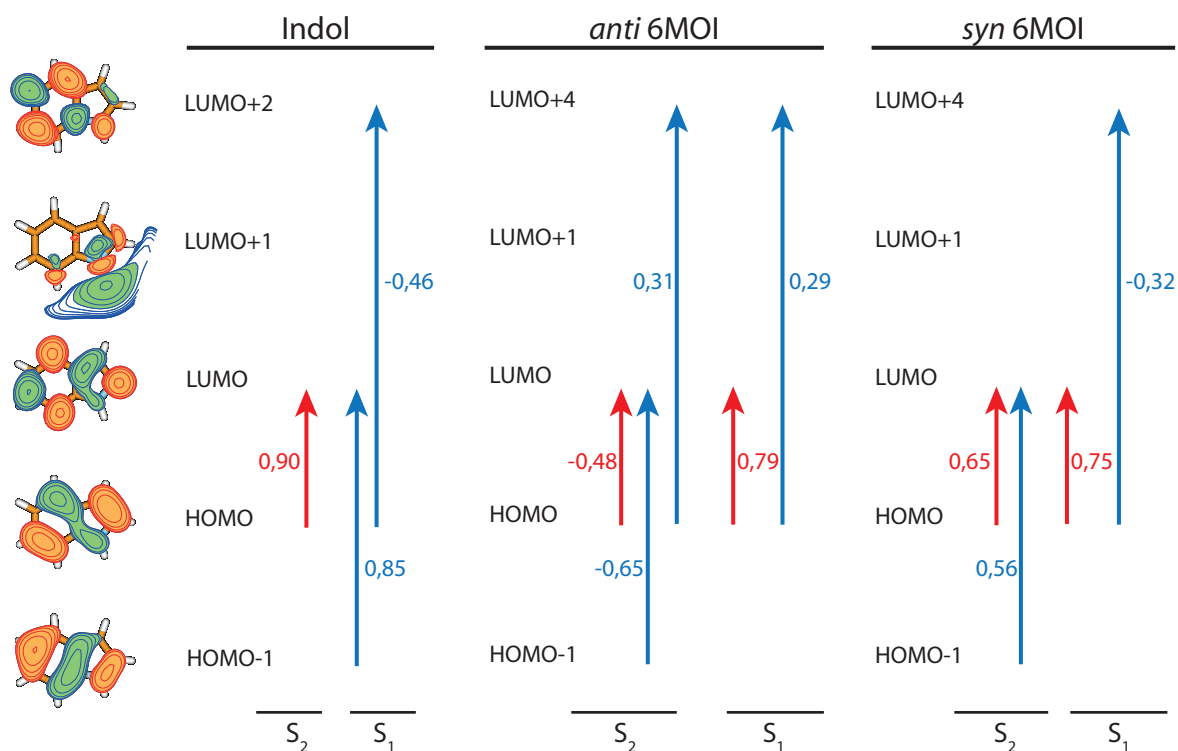


**Abbildung 1.12:** Änderungen der Bindungslängen von 6MOI bei der elektronischen  $S_1$ -Anregung.

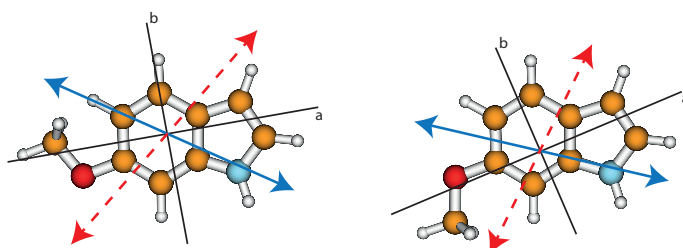
Die Grenzorbitale, die an der elektronischen  $S_1$ -Anregung beteiligt sind, setzen sich beim *anti* (*syn*) 6MOI zu 62 % (56 %) aus einem HOMO  $\rightarrow$  LUMO - ( ${}^1L_a$ ) und zu 8 % (10 %) aus einem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+4 - Übergang ( ${}^1L_b$ ) zusammen (s. Abb. 1.13).

Insgesamt weist die theoretische Analyse der Anregung in den ersten angeregten Zustand eher auf einen  ${}^1L_a$ -Charakter hin.

Aus den experimentellen Daten kann der Winkel des Übergangsdipolmoments  $\theta$  bestimmt werden. Über die Auswertung verschieden deuterierter Isotopomere und des Achsemumorientierungswinkels konnte zudem das absolute Vorzeichen für diesen Winkel ermittelt werden. In Abbildung 1.14 sind die theoretischen und experimentell bestimmten TDM-Vektoren dargestellt. Für das *anti* (*syn*) 6MOI ergibt sich ein Wert von  $\theta_{exp} = +34,2^\circ$  ( $\theta_{exp} = +36,2^\circ$ ). Daher charakterisiert das Experiment den ersten elektronisch angeregten Zustand mit einer  ${}^1L_b$ -Natur. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen.



**Abbildung 1.13:** Darstellung der am elektronischen Übergang beteiligten Grenzorbitale von *anti* und *syn* 6MOI in Bezug auf die Grenzorbitale von Indol selbst für den ersten ( $S_1$ ) und den zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ). Mit der Färbung der Pfeile wird der  ${}^1L_b$ - (blau), bzw.  ${}^1L_a$ -Charakter des Übergangs dargestellt.



**Abbildung 1.14:** Darstellung der Orientierung des theoretischen (rot, gestrichelt) und experimentellen (blau) Übergangsdipolmoments des *anti* (links) und *syn* (rechts) 6MOI.



Es bleibt die Frage offen, ob das Ergebnis des Experiments oder das der Theorie aussagekräftiger ist. Zur Zeit kann aus den experimentellen Daten nur die Orientierung des Übergangsdipolmoments für die Zuordnung der elektronischen Natur des angeregten Zustands gewonnen werden, wobei die Theorie zudem auch die Bindungslängenänderungen und die beteiligten Grenzorbitale berücksichtigt. Um dem Experiment mehr Gewicht zu kommen zu lassen, gibt es für die Charakterisierung noch ein weiteres Kriterium, wodurch sich ein  $^1L_a$ - und ein  $^1L_b$ -Zustand unterscheiden lassen. Dieses ist das permanente elektrische Dipolmoment. Denn wie bereits erwähnt, ist ein Zustand mit  $^1L_a$ -Charakter polarer und weist somit ein höheres Dipolmoment auf. Bei Indol z. B. ist das Dipolmoment für den  $^1L_a$ -Zustand ( $\mu(^1L_a) = 5,69D$ ) mehr als doppelt so groß wie für  $^1L_b$  ( $\mu(^1L_b) = 2,17D$ ). [12] Daher wäre es ein großer Vorteil, das permanente Dipolmoment experimentell bestimmen zu können.

## 1.4 Starkeffekt

Für die experimentelle Bestimmung elektrischer Dipolmomente wird der Starkeffekt ausgenutzt. Dieser Effekt soll im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung ist in den Büchern von Kroto [5] sowie Gordy und Cook [27] zu finden. Der Starkeffekt beschreibt den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Rotationsniveaus eines Moleküls. Die Wechselwirkung wird mittels Störungstheorie berücksichtigt. Dabei setzt sich der Hamiltonoperator  $\widehat{H}_{Stark}$  aus dem Hamiltonoperator für die Rotationsenergie  $\widehat{H}_{rot}$  addiert mit einem Störterm  $H'$  zusammen (s. Gl. 1.14).

$$\widehat{H}_{Stark} = \widehat{H}_{rot} + H' \quad (1.14)$$

mit

$$H' = \varepsilon \widehat{H}_\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^2 \widehat{H}_\varepsilon^{(2)} \quad (1.15)$$

Dabei entspricht  $\varepsilon$  dem angelegten elektrischen Feld in  $Z$ -Richtung. Für die Bestimmung der Starkenergie genügen der lineare und der quadratische Störanteil. [28] Der im Störterm verwendete Hamiltonoperator  $\widehat{H}_\varepsilon$  setzt sich aus dem angelegten elektrischen Feld  $\varepsilon$ , dem elektrischen Dipolmoment des Moleküls  $\mu$  zu den molekülfesten Hauptträgheitsachsen  $a, b, c$  und dem Richtungskosinus der  $a, b, c$ -Achse in Bezug auf die raumfeste  $Z$ -Achse  $\Phi_{Z\gamma}$  zusammen (s. Gl. 1.16).

$$\widehat{H}_\varepsilon = -\varepsilon \sum_{\gamma=a,b,c} \mu_\alpha \Phi_{Z_\gamma} \quad (1.16)$$

Der Richtungskosinus wird benötigt um die molekülfesten Koordinaten  $\gamma$  mit der raumfesten Koordinate  $Z$  in Übereinstimmung zu bringen. Generell wird nicht nur das permanente Dipolmoment des Moleküls vom elektrischen Feld beeinflusst, sondern es wird ein zusätzliches Dipolmoment induziert. Dieses ist aber sehr klein im Vergleich zum permanenten Dipolmoment und kann daher für die weitere Betrachtung des Starkeffekts vernachlässigt werden.

Die Gesamtenergie  $E_{Stark}$  eines Rotationsniveaus ergibt sich dementsprechend aus der Addition der ungestörten Energie  $E^{(0)}$ , der Starkenergie 1. Ordnung  $E_\varepsilon^{(1)}$  und der Starkenergie 2. Ordnung  $E_\varepsilon^{(2)}$  (s. Gl. 1.17).

$$E_{Stark} = E^{(0)} + E_\varepsilon^{(1)} + E_\varepsilon^{(2)} \quad (1.17)$$

### 1.4.1 Symmetrischer Kreisel

Zuerst wird erneut der einfachere Fall, der symmetrische Kreisel, betrachtet. Hierbei verläuft das Dipolmoment entlang der Hauptträgheitsachse  $c$ , daher ist  $\mu_c = \mu$  und  $\mu_a = \mu_b = 0$ . Daraus ergibt sich für den Hamiltonoperator

$$\widehat{H}_\varepsilon = -\mu\varepsilon\Phi_{Z_c} \quad (1.18)$$

Mit Hilfe dieses Operators lässt sich dann die Energie für den Starkeffekt 1. Ordnung  $E_\varepsilon^{(1)}$  (s. Gl. 1.19) und 2. Ordnung  $E_\varepsilon^{(2)}$  (s. Gl. 1.20) bestimmen.

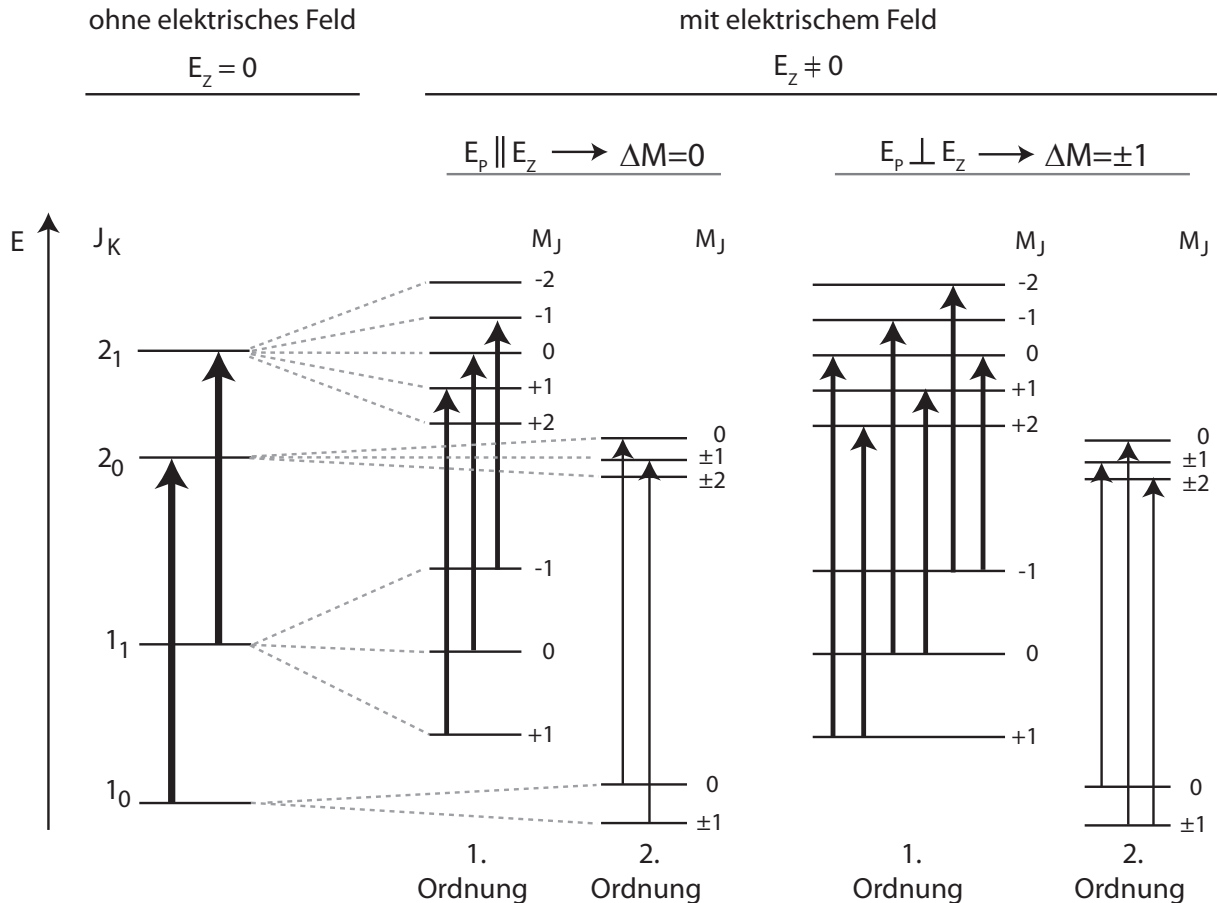
$$E_\varepsilon^{(1)} = -\frac{\mu\varepsilon KM_J}{J(J+1)} \quad (1.19)$$

und

$$E_\varepsilon^{(2)} = \frac{\mu^2\varepsilon^2}{2hB} \left[ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M_J^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] \quad (1.20)$$

Es ist zu erkennen, dass beim Starkeffekt 1. Ordnung die  $M_J$ -Entartung komplett aufgehoben wird und sich dadurch  $(2J+1)$  Rotationsniveaus ergeben, wobei beim Effekt 2. Ordnung die Entartung nur teilweise verschwindet, da durch das Quadrat von  $M_J$  nur  $(J+1)$  Zustände vorliegen.

Für  $K \neq 0$  dominiert der Starkeffekt 1. Ordnung gegenüber dem 2. Ordnung, da dessen Aufspaltung um etwa einen Faktor 10 bis 100 kleiner ist. Für  $K = 0$  gibt es keinen Starkeffekt 1. Ordnung, da dann  $E_\varepsilon^{(1)} = 0$  ist. Somit spielt für  $K = 0$  nur der Effekt 2. Ordnung eine Rolle.



**Abbildung 1.15:** Darstellung der Starkaufspaltung (1. und 2. Ordnung) für den  $J = 1 \rightarrow 2$  - Übergang eines symmetrischen Kreisels. Ist die Polarisation des Anregungslichtes  $E_P$  parallel (senkrecht) zum angelegten elektrischen Feld  $E_Z$ , sind Übergänge mit  $\Delta M = 0$  ( $\Delta M = \pm 1$ ) erlaubt.[27]

In Abbildung 1.15 ist die Starkaufspaltung für den  $J = 1 \rightarrow 2$  - Übergang eines symmetrischen Kreisels dargestellt. Je nachdem wie die Polarisation des Anregungslichtes im Vergleich zum angelegten elektrischen Feld ausgerichtet ist, sind verschiedene  $M$ -Übergänge erlaubt. Ist das Anregungslicht parallel polarisiert, werden  $\pi$ -Übergänge mit  $\Delta M = 0$  beobachtet und bei einer senkrechten Polarisation sind  $\sigma$ -Übergänge mit  $\Delta M = \pm 1$  erlaubt. Für eine gute Aufspaltung von etwa  $100 \text{ MHz}$  und mehr wird für den Starkeffekt 1. Ordnung etwa eine elektrische Feldstärke von einigen Hundert  $\text{V/cm}$  benötigt. Da der Effekt

2. Ordnung um einiges unsensitiver ist, muss hierbei für eine ähnlich gute Aufspaltung eine Feldstärke von einigen Tausend  $V/cm$  angelegt werden.

### 1.4.2 Asymmetrischer Kreisel

Penney [28] sowie Golden und Wilson [29] weiteten den Starkeffekt auf Moleküle aus, die in die Klasse der asymmetrische Kreisel fallen. Bei diesen Molekülen ist, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, die K-Entartung aufgehoben. Das führt dazu, dass für diese Rotoren nur der Starkeffekt 2. Ordnung beobachtbar ist. [6]

$$E_{\varepsilon,\gamma}^{(2)} = \mu_\gamma^2 \varepsilon^2 \sum_{J',\tau'} \frac{\langle J, \tau, M_J | \Phi_{Z_\gamma} | J', \tau', M_J \rangle^2}{E_{J_\tau}^0 - E_{J'\tau'}^0} \quad (1.21)$$

Für die gesamte Starkenergie eines Zustands  $J, \tau, M_J$  müssen alle Beiträge der verschiedenen Dipolkomponenten  $\gamma = a, b, c$  addiert werden. Mit der Summe über  $J', \tau'$  werden alle Zustände berücksichtigt, die mit dem Ausgangsniveau  $J_\tau$  wechselwirken können. Das sind somit alle Zustände, die über nicht-verschwindene Matrixelemente miteinander verbunden sind ( $J' = J - 1, J, J + 1$ ).

$$E_{\varepsilon,\gamma}^{(2)} = \mu_\gamma^2 \varepsilon^2 \left[ \frac{(J^2 - M_J^2)}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} \frac{\langle J, \tau | \Phi_{Z_\gamma} | J - 1, \tau' \rangle^2}{E_{J_\tau}^0 - E_{J-1,\tau'}^0} + \frac{M_J^2}{4J^2(J + 1)^2} \sum_{\tau'} \frac{\langle J, \tau | \Phi_{Z_\gamma} | J, \tau' \rangle^2}{E_{J_\tau}^0 - E_{J\tau'}^0} + \frac{(J + 1)^2 - M_J^2}{4(J + 1)^2(2J + 1)(2J + 3)} \sum_{\tau'} \frac{\langle J, \tau | \Phi_{Z_\gamma} | J + 1, \tau' \rangle^2}{E_{J_\tau}^0 - E_{J+1,\tau'}^0} \right] \quad (1.22)$$

Es ist zu erkennen, dass die  $(2J+1)$ fache  $M$ -Entartung teilweise aufgehoben wird. Somit spaltet ein Rotationszustand durch  $M_J^2$  in  $(J+1)$ -Unterniveaus auf.

Golden und Wilson [29] haben die Gleichung 1.22 durch die Separation von  $M_J^2$  und die Einführung von reduzierten Starkkoeffizienten  $A_{J_\tau}$  und  $B_{J_\tau}$  in eine verkürzte Form gebracht (s. Gl. 1.23).

$$E_{\varepsilon,\gamma}^{(2)} = \frac{2\mu_\gamma^2 \varepsilon^2}{A + C} [A_{J_\tau}(\kappa, \alpha) + B_{J_\tau}(\kappa, \alpha)] \quad (1.23)$$

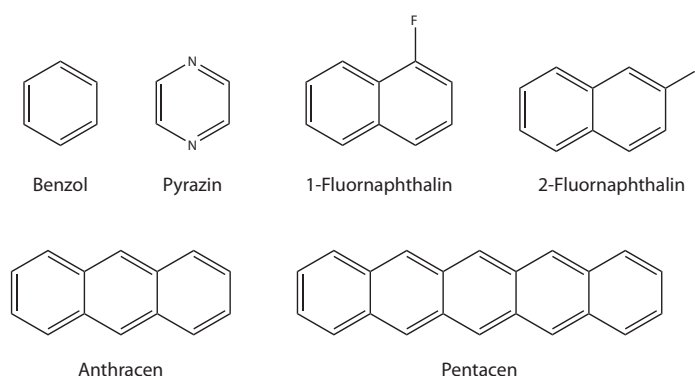
mit

$$\alpha = \frac{(A - C)}{(A + C)}, \quad \kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.24)$$

Mit dieser verkürzten Formel wurden für verschiedene Kombinationen von  $\alpha$  und  $\kappa$  bis zu einem  $J = 2$  die reduzierten Starkkoeffizienten  $A_{J_r}$  und  $B_{J_r}$  bestimmt und tabellarisch festgehalten, wodurch die Starkenergie 2. Ordnung für asymmetrische Rotoren ohne großen Aufwand berechnet werden kann.[29] Für steigende  $J$ -Werte erschwert sich die Berechnung der Starkenergie, da mit  $J$  auch die Anzahl an interagierenden Rotationsniveaus steigt. Daher können die Energien dann nur noch numerisch bestimmt werden (s. Abschnitt 4.1).

## 1.5 Bestimmung des elektrischen Dipolmoments mittels rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie

Die Arbeitsgruppen von Achim Hese aus Berlin und David Pratt aus Pittsburgh haben bereits elektrische Dipolmomente mit Hilfe rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie bestimmt.

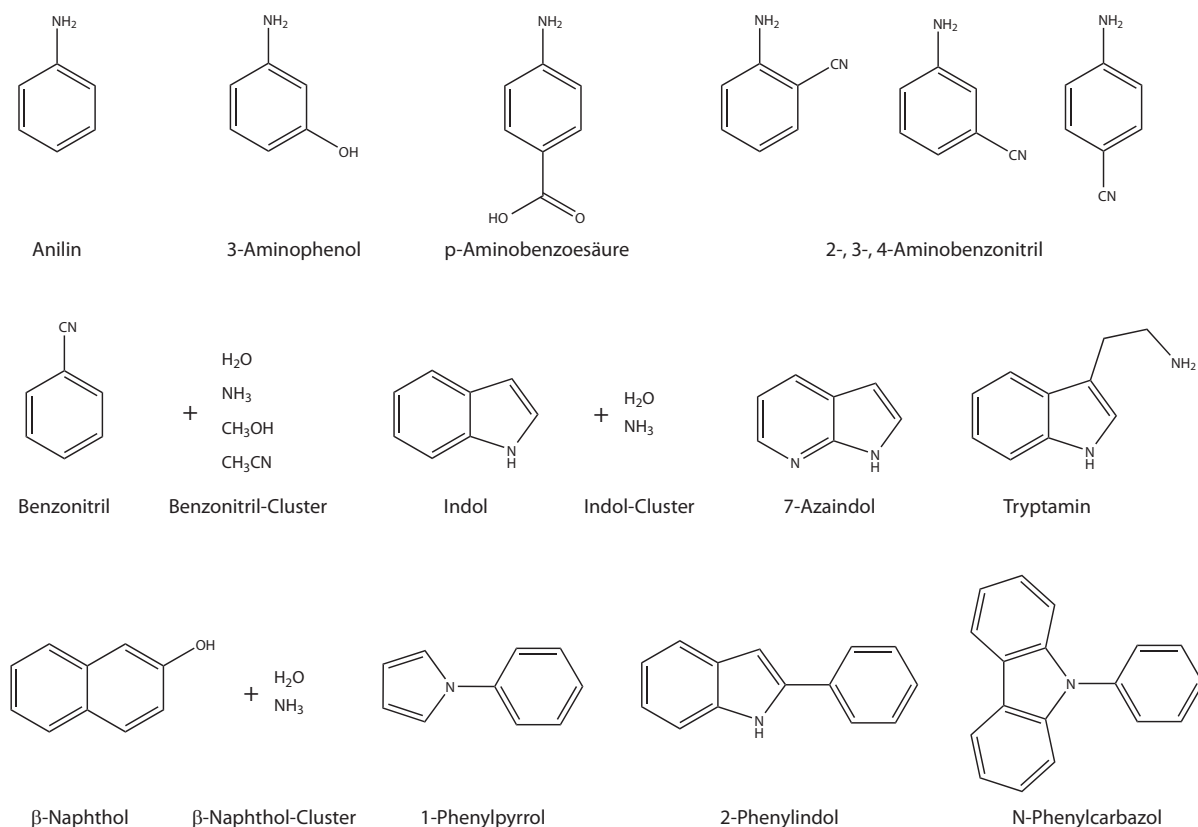


**Abbildung 1.16:** Darstellung der Moleküle, von denen bereits in der Arbeitsgruppe von Hese die Dipolmomente mittels rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie gemessen wurde.

Hese untersuchte zyklische Aromaten wie Benzol [30] und Pyrazin [31] sowie kondensierte Sechsringsysteme wie Anthracen [32], Pentacen [33], 1- und 2-Fluornaphthalin [34, 35] (s. Abb. 1.16).

Pratt widmete sich substituierten Aromaten, wie Anilin [36], substituierte Aniline (3-Aminophenol [37], p-Aminobenzoesäure [38], 2-, 3- und 4-Aminobenzonitril [39, 40]), Benzonitril [40], Benzonitril-Clustern (Wasser, Ammoniak, Methanol und Acetonitril) [41], Indol [12], Indol-Clustern (Wasser [12] und Ammoniak [42]), 7-Azaindol [43, 44] und einigen Tryptamin-Konformeren [45]. Außerdem untersuchte er Charge-Transfer-Komplexe

wie  $\beta$ -Naphthol [46],  $\beta$ -Naphthol-Cluster (Ammoniak [46] und Wasser [47]) sowie Phenylsubstituierte Heterocyclen (1-Phenylpyrrol [48], 2-Phenylindol und N-Phenylcarbazol [49]) (s. Abb. 1.17).



**Abbildung 1.17:** Darstellung der Moleküle, von denen bereits in Arbeitsgruppe von Pratt die Dipolmomente mittels rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie gemessen wurde.

## 1.6 Alternative Methoden zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments

Elektrische Dipolmomente von Molekülen können auch mit der *Mikrowellenspektroskopie* bestimmt werden.[50] Dabei wird wie bei der rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie der Starkereffekt ausgenutzt. Diese Methode liefert sehr präzise Ergebnisse der Dipolmomente, allerdings nur für den elektronischen Grundzustand.

Zudem können elektrische Dipolmomente oder vielmehr die Änderung des Dipolmoments zwischen dem Grund- und einem angeregten Zustand durch *elektrooptische Absorptionsmessungen* in Lösung bestimmt werden.[51] Hierbei wird die Lage und die Intensität der

elektronischen Banden eines Moleküls durch den Einfluss eines elektrischen Feldes verändert. Einflussgrößen auf die Veränderung der Bandenlage sind das Dipolmoment des Moleküls im elektronischen Grundzustand, die Dipolmomentänderung bei Anregung sowie die Richtung des Übergangsmomentes relativ zum Dipolmoment im Grund- und angeregten Zustand. Die Intensität der Banden hängt von der Beeinflussung des Übergangsmomentes durch das elektrische Feld ab.[52]

Durch den Einsatz verschiedener Lösemittel können zudem *solvatochrome Verschiebungen* beobachtet werden.[52, 53] Denn Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, polarisieren die sie umgebenden Lösemittelmoleküle, wodurch um die gelösten Moleküle ein elektrisches Feld entsteht, das von Onsager als Reaktionsfeld definiert wurde. [54] Das Reaktionsfeld ist abhängig von den Dipolmomenten, den Polarisierbarkeiten und der räumlichen Anordnung der gelösten Moleküle sowie der Lösemittelmoleküle selbst. Es wird durch die Ausrichtung der Lösemittelmoleküle relativ zum gelösten Molekül bestimmt.[52, 53] Die Anordnung des gelösten Moleküls wird durch einen Hohlraum beschrieben, der von den Lösemittelmolekülen erzeugt wird. Der Radius dieses Hohlrums wird auch Onsager-radius genannt und geht bei der Berechnung des Reaktionsfeldes mit der dritten Potenz ein.[55] Durch diesen starken Einfluss des Onsager-radius und der Schwierigkeit seiner exakten Bestimmung durch die Lösemittelabhängigkeit kommt es zu großen Ungenauigkeit der Dipolberechnung in der Solvatochromie. Dieses wird besonders beim Vergleich mit den präzisen Werten aus hochauflösenden Gasphasenmessungen deutlich. Beispielsweise unterscheiden sich die Ergebnisse für Indol um etwa eine Größenordnung (Solvatochromie -  $\Delta\mu = 1,04$  D, Gasphase  $\Delta\mu = 0,14$  D) [56, 57] Der Grund für diese starke Abweichung liegt bei den hohen Feldern neben der Lösemittelabhängigkeit in der Natur der feldinduzierten Störung, die von den Lösemittelmolekülen ausgeübt werden. Die hohen Felder koppeln hauptsächlich energetisch naheliegende angeregte Zustände, was zu einem effektiven Dipolmoment führt, das sich aus den Dipolmomenten der koppelnden Zustände und dem Übergangsmoment zwischen den Zuständen zusammensetzt.[57] Dieser Effekt kann als eine Art feldinduzierter Ausleihprozess des Dipolmoments betrachtet werden, der von dem Zustand mit dem stärkeren elektrischen Dipolmoment ausgeht.

Eine weitere Methode ist die *Thermochromie*. Hierbei wird die Temperatur des Lösemittels variiert, wodurch thermochrome Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsbanden hervorgerufen werden.[53] Die so ermittelten Änderungen des elektrischen Dipolmoments zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand sind im Vergleich zur Solvatochromie in guter Übereinstimmung mit den Gasphasenmessungen, da durch den Einsatz von nur einem Lösungsmittel das zuvor erwähnte Problem der Lösemittelabhängigkeit umgangen

wird. Für Anilin beispielsweise wurde thermochrom eine Dipoländerung von  $\Delta\mu = 0,84$  D [58] bestimmt, die sich kaum von den Ergebnissen aus der Gasphase  $\Delta\mu = 0,85$  D [59] unterscheiden. Der solvatochrom bestimmte Wert hingegen liegt bei  $\Delta\mu = 3,5$  D.[60, 61]



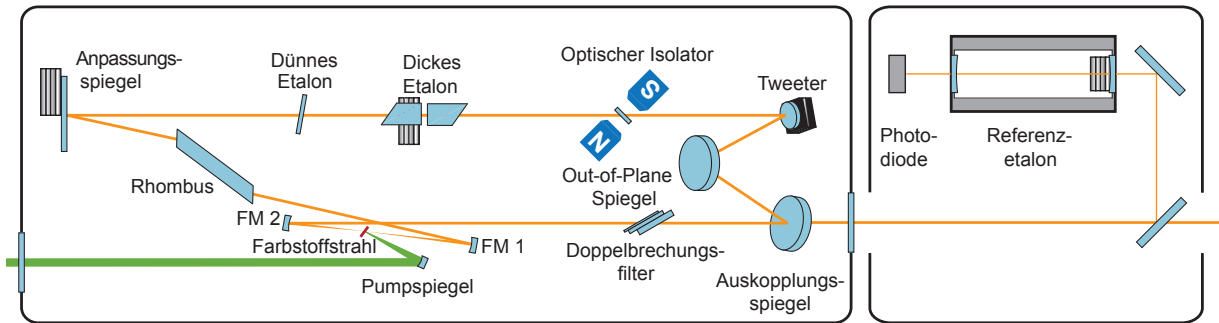
## 2 Experimenteller Aufbau

Für die Durchführung der rotationsaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird ein spezieller Aufbau benötigt. Dieser unterteilt sich in das Lasersystem, zwei Frequenzbestimmungseinheiten und in die Molekularstrahlapparatur.

### 2.1 Lasersystem

Um elektronisch angeregte Zustände von Molekülen zu populieren wird hochenergetisches Licht im UV-Bereich benötigt. Dieses wird mit Hilfe von drei hintereinander geschalteten Elementen erzeugt: dem Pumplaser, dem Farbstofflaser und dem Frequenzverdoppler.

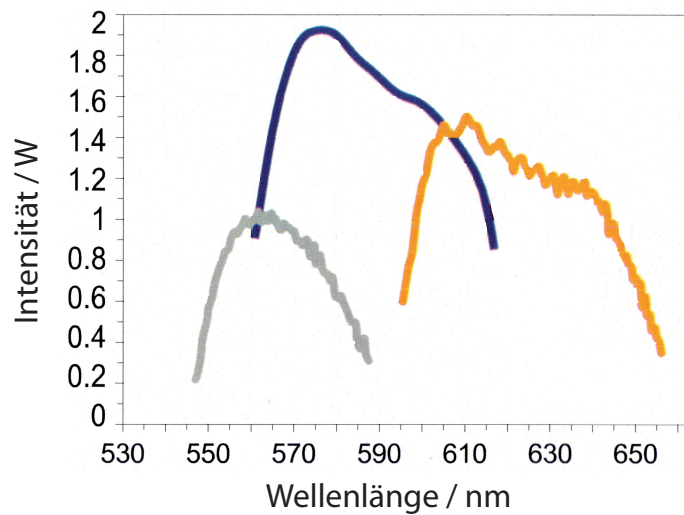
Der zu Beginn meiner Arbeit verwendete *Pumplaser* ist ein Argonionenlaser der Firma Coherent. Dieser kann sowohl Licht der Wellenlänge  $514,5 \text{ nm}$  als auch  $488 \text{ nm}$  mit maximal  $8,5 \text{ W}$  emittieren, wovon jedoch ausschließlich die  $514,5 \text{ nm}$  Linie verwendet wurde. Zuletzt wurde der Argonionenlaser durch einen Diodenlaser „Millenia eV 15“ der Firma Spectra Physics ersetzt. Dieser emittiert Licht bei einer Wellenlänge von  $532 \text{ nm}$  bei einer Maximalleistung von  $15 \text{ W}$ . Mit Hilfe des Argonionen-, bzw. Diodenlasers wird der *Farbstofflaser* „Matisse DS“ der Firma Sirah gepumpt. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des Farbstofflasers zu sehen. Das Licht aus dem Argonionen-, bzw. Diodenlasers wird über den Pumpspiegel auf den freien Farbstoffstrahl geleitet. Dadurch beginnen die Farbstoffmoleküle zu fluoreszieren. Der verwendete Farbstoff ist in Ethylenglykol gelöst und wird mit etwa  $15 \text{ bar}$  gepumpt. Durch diesen hohen Druck wird sichergestellt, dass die Fluoreszenz durch Übergänge in Tripletzustände nicht verzögert wird. Damit sich das emittierte Fluoreszenzlicht nur entgegen des Uhrzeigersinns ausbreitet, wird ein optischer Isolator und ein out-of-plane-Spiegel benötigt. Durch den optischen Isolator wird die Polarisation des Fluoreszenzlichts geändert. Diese Änderung wird durch den um  $13^\circ$  gekippten out-of-plane-Spiegel entgegen des Uhrzeigersinns kompensiert. Im Uhrzeigersinn summieren sich diese beiden Effekte, was einen Intensitätsverlust an den Brewsterfenstern zur Folge hat, wodurch sich die Welle nur in der Vorzugsrichtung entgegen des Uhrzeigersinns ausbreitet und verstärkt.



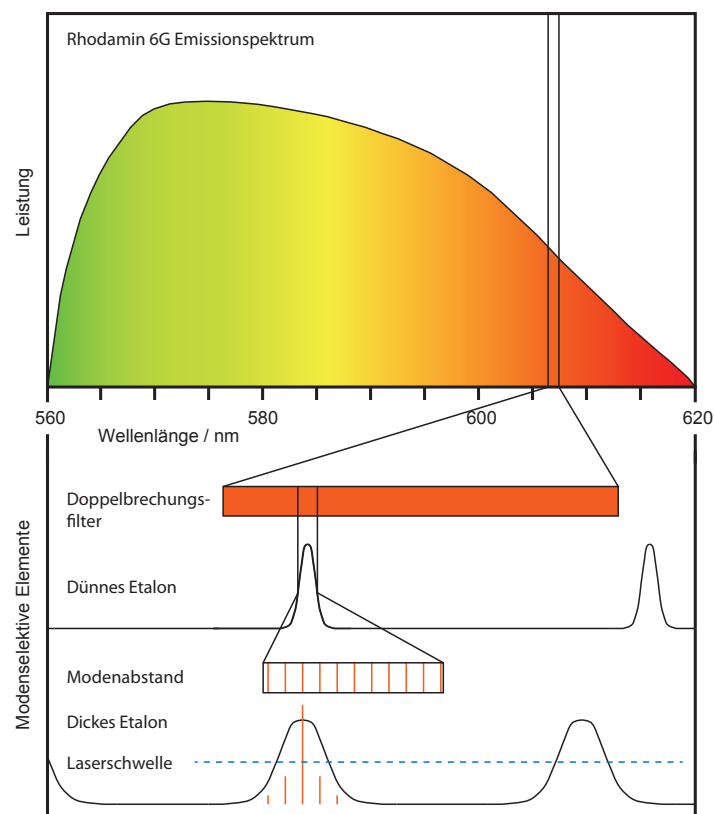
**Abbildung 2.1:** Schematischer Überblick des Farbstofflasers „Matisse DS“ [62]: FM 1 und FM 2 sind zwei Umlenkspiegel (folding mirror).

Der Wellenlängenbereich des Fluoreszenzlichts ist abhängig vom verwendeten Farbstoff. Rhodamin 110 emittiert im Bereich von etwa 545 bis 585  $nm$ . Daran schließt Rhodamin 6G mit 560 bis 615  $nm$  an, gefolgt von Rhodamin B mit 595 bis 655  $nm$  (s. Abb. 2.2). Die jeweiligen Farbstoffe zeigen ein breites Emissionsspektrum von 40 bis 60  $nm$ . Für das Experiment wird hingegen ein sehr schmalbandiges Anregungslicht benötigt. Dafür sorgen drei wellenlängenselektierende Elemente im Farbstofflaser (s. Abb. 2.3). Am größten wirkt der *Doppelbrechende Filter*. Dieser besteht aus drei hintereinander gesetzten Quartzplatten, die im Brewsterwinkel zum einfallenden Licht orientiert sind. Die Dicke der Platten stehen im Verhältnis von 1:3:14 zueinander, wobei die dünnste Platte eine Dicke von 325  $\mu m$  aufweist. [62] Das nächstfeinere Element ist ein Fabry-Pérot-Etalon, welches *Dünnes Etalon* genannt wird. Dieses besteht aus zwei teildurchlässigen Spiegeln, die einen festen Abstand zueinander haben. Zudem gibt es noch ein *Dickes Etalon*, das wie ein Fabry-Pérot-Interferometer funktioniert. Es ist aus zwei parallelen Prismen mit einer dazwischenliegenden Luftschicht aufgebaut. Eines der Prismen ist auf einen Piezomotor montiert, wodurch sich der Abstand der beiden Prismen zueinander verändern lässt. Durch diesen Gesamtaufbau wird erreicht, dass der Laser auf nur einer Mode mit einer Frequenz arbeitet. Zur Stabilisierung des Lasers wird ein hochstabiles Referenzetalon verwendet. Dieses kompensiert kleinste Störungen innerhalb des Resonators, die zum Beispiel durch Vibrationen oder Fluktuationen im Farbstoffstrahl entstehen, mit Hilfe des Tweeters, der sich auf einem schnell bewegenden Piezoelement befindet. Während des Scan-Vorgangs des Lasers wird die optische Weglänge des Resonators durch den Anpassungsspiegel verändert, welcher auf einem langsamen Piezoelement montiert ist.

Der Großteil des emittierten Lichts aus dem Farbstofflaser wird in einer *Verdopplungseinheit* der Firma Spectra Physics, dem „Wavetrain“, frequenzverdoppelt. Der Resonator ist hierbei in einer Delta-Anordnung aufgebaut. In ihm befindet sich ein  $\beta$ -Bariumborat-



**Abbildung 2.2:** Emissionskurven der verwendeten Farbstoffe Rhodamin 110 (grau), Rhodamin 6G (blau) und Rhodamin B (gelb) im Matisse DS bei einer Pumpleistung von 10 W bei 532 nm. Alle drei Farbstoffe sind in Ethylenglykol gelöst.[62]



**Abbildung 2.3:** Emissionsspektrum von Rhodamin 6G in Ethylenglykol. Die unteren Spuren zeigen die Wirkungsweise der wellenlängenselektierenden Elemente im Matisse DS.[62]

Kristall, der über nichtlineare Effekte, die Frequenz des einfallenden Lichtes verdoppelt. Das erzeugte UV-Licht wird über mehrere Umlenkspiegel in die Molekularstrahlapparatur geleitet.

## 2.2 Relative und absolute Frequenzbestimmung

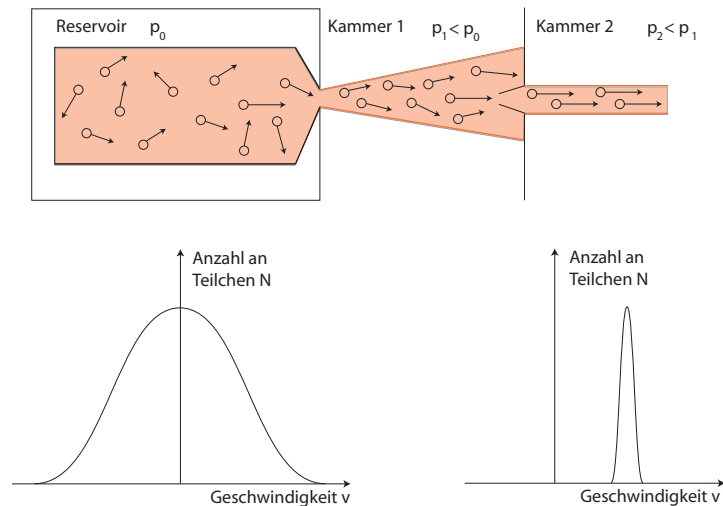
Ein kleiner Teil des emittierten Lichts aus dem Farbstofflaser wird zur relativen und absoluten Frequenzbestimmung benötigt. Für die *relative Frequenzbestimmung* wird ein Referenzetalon genutzt. Dieses ist wie ein Fabry-Pérot-Etalon aufgebaut. Da die Geschwindigkeit des Anpassungsspiegels während des Scan-Vorgangs nicht absolut konstant verläuft, können leichte Verschiebungen im aufgenommenen rotationsaufgelösten Spektrum entstehen. Um diese zu kompensieren, wird zusätzlich das transmittierte Licht des Referenzetalons aufgezeichnet, wobei der Abstand zwischen zwei Transmissionslinien genau  $149,9434(56)$  MHz entspricht. Mit Hilfe dieses Referenzspektrums kann anschließend das rotationsaufgelöste Spektrum linearisiert werden. Zusätzlich wird für die *absolute Frequenzbestimmung* ebenfalls ein äußerer Standard benötigt. Dafür wird ein Absorptionsspektrum von Iod aufgenommen. Die Anregungsübergänge von Iod sind tabellarisch erfasst [63] und liefern eine Genauigkeit von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  auf die genaue Position.

## 2.3 Molekularstrahlapparatur

### 2.3.1 Erzeugung des Molekularstrahls

Bei der Expansion eines Gases ins Vakuum, das sich unter einem gewissen Druck  $p_0$  in einem Reservoir befindet, gibt es viele Stöße der Moleküle untereinander, wenn die mittlere freie Weglänge des Moleküls klein gegenüber der Düsenöffnung ins Vakuum ist. Durch die schnelle Expansion ist kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich, wodurch sie adiabatisch verläuft. Im Reservoir ist die Ausbreitung und die Geschwindigkeit der Moleküle ungerichtet und lässt sich durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben (s. Abb. 2.4). Während der Expansion wandelt sich fast die gesamte Energie des Moleküls in gerichtete Strömungsenergie um. Dadurch nimmt die innere Energie des Gases stark ab, wodurch es sich rapide abkühlt. Durch die vielen Stöße beim Verlassen des Reservoirs übertragen die Moleküle solange Translationsenergie aufeinander bis die Geschwindigkeit im gesamten Gas annähernd gleich ist, wodurch sich die Geschwindigkeitsverteilung stark verengt. Durch den Einsatz eines Skimmers, der zwei Kammern mit unterschiedlichen Drücken verbindet, wird die Ausbreitungsrichtung des expandierten Gases eingeschränkt, so dass sich

letztendlich alle Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit in die gleiche Richtung ausbreiten, wodurch sich zudem die Dopplerverbreiterung minimiert. Um eine Clusterbildung während der Expansion durch Stöße untereinander zu verhindern, wird die *seeded beam*-Technik genutzt. Dabei wird zusätzlich ein edles Trägergas durch die Düse expandiert. Das führt dazu, dass die Konzentration an zu untersuchenden Molekülen klein im Vergleich zum Edelgas ist, wodurch die Stöße und die damit verbundene Energieübertragung zwischen Probemolekülen und Trägergas stattfinden.[64]



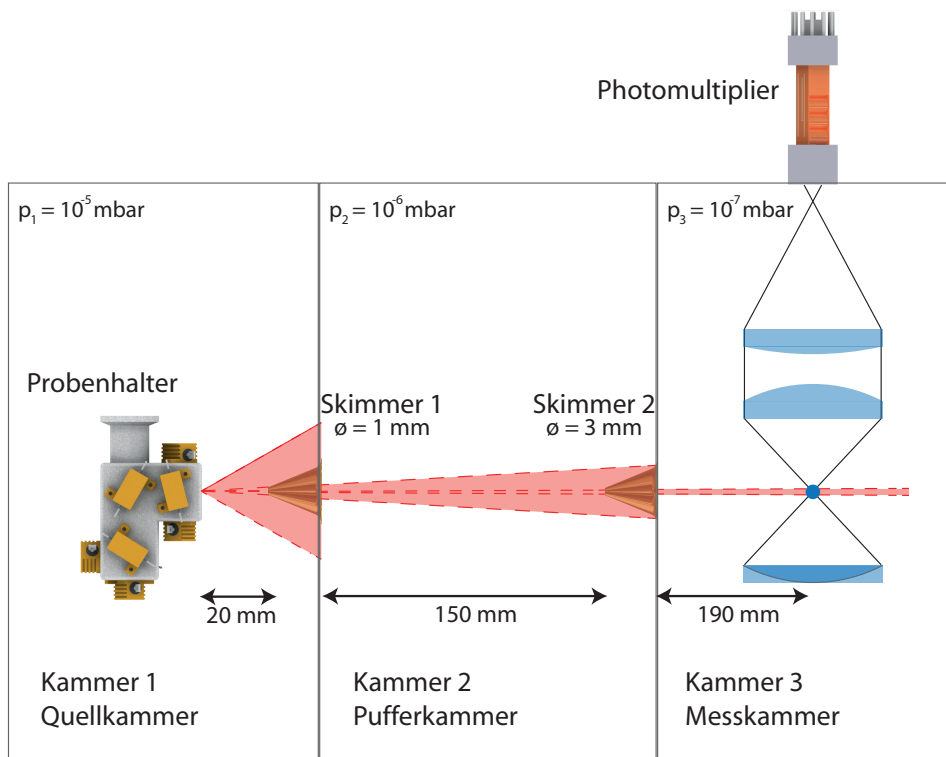
**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der adiabatischen Expansion ins Vakuum, zusammen mit der jeweiligen Geschwindigkeitsverteilung vor und nach Expansion.[64]

### 2.3.2 Aufbau der Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur besteht insgesamt aus drei verschiedenen Kammern, die über Skimmer miteinander verbunden sind (s. Abb. 2.5). Die meist feste, zu untersuchende Probe wird über die gleiche Zuleitung wie das Trägergas Argon in den Probenhalter gebracht. Dieses ermöglicht eine Probenzugabe ohne die gesamte Apparatur zu belüften. Der Probenhalter kann auf etwa  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt werden, um den zu untersuchenden Feststoff in die Gasform zu überführen. Der Argonstrom kann auf einen Wert zwischen 200 und 900 *mbar* reguliert werden. Um trotz dieses hohen Gasballastes einen Druck von  $10^{-5}\text{ mbar}$  in der Quellkammer zu gewährleisten, wird eine Öldiffusionspumpe mit einer sehr starken Saugleistung benötigt. Die für die Expansion verwendete Düse kann einen Durchmesser zwischen 80 und 500  $\mu\text{m}$  haben. Für die Experimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde eine 200  $\mu\text{m}$  Düse verwendet. 20 *mm* hinter der Düsenöffnung befindet sich bereits der erste Skimmer mit einem Durchlass von 1 *mm*. In der Pufferkammer liegt ein

Druck von  $10^{-6}$  mbar vor, der mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe erzeugt wird. 150 mm hinter dem ersten Skimmer befindet sich der zweite mit einer Öffnung von 3 mm, der die zweite Kammer mit der Messkammer verbindet. In dieser dritten Kammer sorgt ebenfalls eine Turbomolekularpumpe für einen Druck von  $10^{-7}$  mbar. Für alle Hochvakuumpumpen wird ein Vorvakuum benötigt, das durch je eine Kombination aus Wälzkolben- und Drehschieberpumpe erzeugt wird.

In der Messkammer kreuzen sich der Molekularstrahl und das UV-Anregungslicht, das durch einen blauen Punkt in der Abbildung 2.5 dargestellt wird. Dadurch beginnen die Probemoleküle zu fluoreszieren und das emittierte Licht wird über zwei Linsen und einen Spiegel auf den Photomultiplier gebündelt. Die Datenerfassung erfolgt über das Programm „KHiDaq“, das von ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises entwickelt wurde. [65, 66]



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls durch die verschiedenen Kammern der Vakuumanlage.[7]

## 2.4 Änderungen am apparativen Aufbau zur Realisierung der Stark-Experimente

Zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten mittels rotationsaufgelöster Laserspektroskopie musste der bestehende Aufbau, so wie er in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurde, leicht modifiziert werden. Für die Ausnutzung des Starkeffekts wird ein statisches elektrisches Feld benötigt. Dieses hebt teilweise die  $M$ -Entartung der Rotationsniveaus auf, wie im Abschnitt 1.4 genauer erklärt wurde. Des Weiteren soll die Polarisation des Anregungslichts gedreht werden können. Dadurch wird ermöglicht, Spektren mit verschiedenen Auswahlregeln aufzunehmen, wodurch die Genauigkeit der Auswertung erhöht wird.

### 2.4.1 Erzeugung eines elektrischen Feldes

Das elektrische Feld wird in dem Bereich benötigt, in dem sich Molekularstrahl und Anregungslicht kreuzen. Dazu werden zwei Nickel-Drahtgitter in einem Abstand von 23,49  $mm$  symmetrisch um den Kreuzungspunkt angeordnet, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Die Nickelgitter haben jeweils einen Durchmesser von 50  $mm$  und eine Maschendichte von 28 Drähten pro Zentimeter. Trotz der hohen Drahtdichte erlauben die Gitter eine Transmission von 95 % im UV-Bereich, wodurch nur wenig Fluoreszenzlicht für die Detektion verloren geht. Auf jedes Gitter kann eine Spannung zwischen 0 und 500  $V$  angelegt werden, die sich in der Polung (positiv/ negativ) unterscheiden. Insgesamt kann so ein homogenes Feld mit einer Spannung von maximal 1000  $V$  erreicht werden, was bei einem Gitterabstand von 2,349  $cm$  einer Feldstärke  $\varepsilon$  von etwa 425,71  $V/cm$  entspricht.

Um die Homogenität des elektrischen Feldes zu überprüfen, wird die Berechnungsmethode von Parker [67] genutzt. Die Formel 2.1 beschreibt die Feldstärke  $\varepsilon(0, 0, Z)$  in  $Z$ -Richtung in Bezug auf den Ausgangspunkt  $\varepsilon(0, 0, 0)$ , der hier den Kreuzungspunkt von Molekularstrahl und Anregungslicht darstellt.

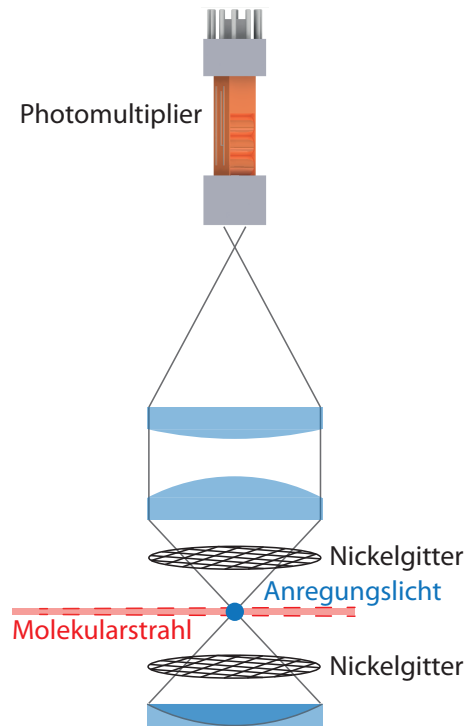
$$\varepsilon(0, 0, Z) = \varepsilon(0, 0, 0) \frac{R^3}{(Z^2 + R^2)^{3/2}} \quad (2.1)$$

$R$  ist der Plattenradius der Nickelgitter.

Zuerst muss das Detektionsvolumen  $V_{Det}$  bestimmt werden, um daraus die Ausdehnung in  $Z$ -Richtung zu berechnen. Das Detektionsvolumen setzt sich multiplikativ aus der Größe des Molekularstrahls (3  $mm$  x 3  $mm$ ) und der Breite des Anregungslichtes (3  $mm$ ) zusam-

men (s. Gl. 2.2). Die Ausmaße des Molekularstrahls werden durch den zweiten Skimmer bestimmt, der im jetzigen Aufbau eine Öffnung von  $3\text{ mm}$  besitzt.

$$V_{Det} = 3\text{ mm} * 3\text{ mm} * 3\text{ mm} = 27\text{ mm}^3 \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.6:** Anordnung der Nickelgitter in der Vakuumapparatur zur Erzeugung eines elektrischen Feldes.

Für die exakte Berechnung der  $Z$ -Ausdehnung wird das Detektionsvolumen  $V_{Det}$  gleich einem Kugelvolumen  $V_{Kugel}$  gesetzt.

$$V_{Det} = V_{Kugel} \quad (2.3)$$

$$27\text{ mm}^3 = \frac{4}{3}\pi Z^3 \quad (2.4)$$

Daraus ergibt sich  $Z = 1,86\text{ mm}$ .



Anschließend werden der Plattenradius von  $R = 25 \text{ mm}$  und die Z-Ausdehnung  $Z = 1,86 \text{ mm}$  in die Gleichung 2.1 eingesetzt.

$$\varepsilon(0, 0, 1, 86) = \varepsilon(0, 0, 0) \frac{(25 \text{ mm})^3}{[(1,86 \text{ mm})^2 + (25 \text{ mm})^2]^{3/2}} \quad (2.5)$$

$$= \varepsilon(0, 0, 0) 0.991754 \quad (2.6)$$

$\varepsilon(0, 0, 0)$  lässt sich nach Gleichung 2.7 über die Potentialdifferenz  $V$  zwischen den Platten und dessen Radius  $R$  berechnen. Maximal kann die Potentialdifferenz  $V_{max}$  beim jetzigen Aufbau  $1000 \text{ V}$  betragen.

$$\varepsilon(0, 0, 0) = \frac{V}{2R} = \frac{1000 \text{ V}}{2 * 25 \text{ mm}} \quad (2.7)$$

$$= 20 \text{ V/mm} \quad (2.8)$$

Zu Abschätzung von Inhomogenitätseffekten wird die Abweichung der Feldstärke in Bezug auf dessen Ursprung nach Gleichung 2.9 bestimmt.

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon(0, 0, 0)} = \frac{\varepsilon(0, 0, 0) - \varepsilon(0, 0, z)}{\varepsilon(0, 0, 0)} \quad (2.9)$$

$$= \frac{20 \text{ V/mm} - (20 \text{ V/mm} * 0.991754)}{20 \text{ V/mm}} \quad (2.10)$$

$$= 8 * 10^{-3} \quad (2.11)$$

Mit dieser Abweichung kann anschließend die resultierende Frequenzverbreiterung für den quadratischen Starkeffekt nach Gleichung 2.12 bestimmt werden. Dabei beträgt die maximale Starkverschiebung  $\nu_{max}$   $200 \text{ MHz}$ .

$$\Delta\nu = 2 * \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon(0, 0, 0)} * \nu \quad (2.12)$$

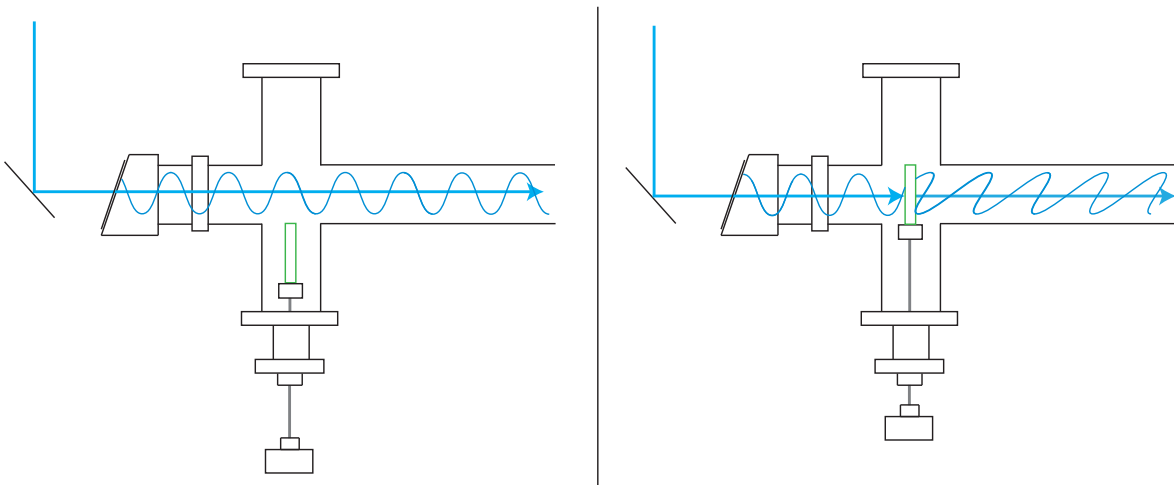
$$= 2 * 8 * 10^{-3} * 200 \text{ MHz} \quad (2.13)$$

$$= 3,2 \text{ MHz} \quad (2.14)$$

Diese Verbreiterung von  $3,2 \text{ MHz}$  ist um einiges kleiner als die Linienbreite im Spektrum (etwa  $18 \text{ MHz}$ ). Deshalb können mögliche Inhomogenitätseffekte vernachlässigt werden und somit das erzeugte Feld als homogen angesehen werden.

### 2.4.2 Änderung der Polarisation des Anregungslichts

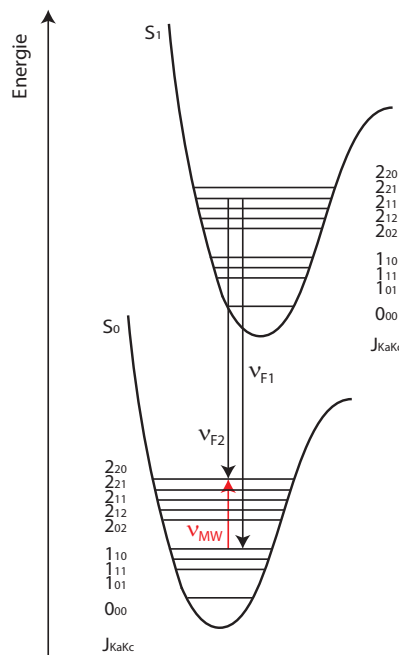
Als weitere Modifikation wurde eine  $\lambda/2$ -Platte der Firma Bernhard Halle Nachfolger benötigt. Diese ist für die Transmission im UV-Bereich von  $240$  bis  $380 \text{ nm}$  ausgelegt. Die Verzögerungsplatte wird auf einer Dreh-/ Schiebedurchführung innerhalb der Vakuumapparatur montiert (s. Abb. 2.7). Dadurch ist es möglich, sie schnell und einfach in den Strahlengang zu bringen, ohne das System belüften zu müssen. Ohne die  $\lambda/2$ -Platte ist die Polarisation des Anregungslichtes parallel zur Ausrichtung des elektrischen Feldes. Dadurch sind nur Übergänge erlaubt, die sich während der Anregung in der  $M$ -Quantenzahl um  $\Delta M = 0$  ändern. Durch das Einbringen der Verzögerungsplatte in den Strahlengang (s. rechte Seite in Abb. 2.7) wird die Polarisation des einfallenden UV-Lichtes um  $90^\circ$  gedreht, da die optische Achse des  $\lambda/2$ -Plättchens in einem  $45^\circ$ -Winkel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes steht. Dadurch entsteht aus parallel polarisiertem Licht, senkrecht polarisiertes Licht, was dazu führt, dass nur noch Übergänge mit einer  $M$ -Quantenzahländerung von  $\Delta M = \pm 1$  zulässig sind.



**Abbildung 2.7:** Links: Einbau der  $\lambda/2$ -Platte (grün) auf einer Dreh-/ Schiebedurchführung in die Vakuumapparatur. Rechts: Verzögerungsplatte befindet sich im Strahlengang und verändert somit dessen Polarisation von parallel zu senkrecht polarisiertem Licht.

### 3 Kalibrierung des Gitterabstands

Für die Erzeugung des homogenen elektrischen Feldes zur Realisierung der Starkexperimente wurden zwei Nickelgitter in die bestehende Vakuumapparatur eingebracht. Um den genauen Abstand der beiden Gitter zu bestimmen, wurde ein rotationsaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von Benzotrinitrifluor aufgenommen. Diese Substanz wurde zur Kalibrierung gewählt, da ihr Dipolmoment im Grundzustand durch Mikrowellenmessungen sehr genau bekannt ist ( $\mu_a = 4,5152(68)D$ )[68]. Mit dieser Information ist es möglich, die angelegte Feldstärke zu ermitteln.



**Abbildung 3.1:** Darstellung der Energieniveaus eines asymmetrischen Rotor im Grundzustand  $S_0$  und im ersten angeregten Zustand  $S_1$ . Zur Vereinfachung der Grafik wurde auf die M-Entartung verzichtet. Durch Subtraktion zweier Rotationsübergänge (schwarz), die aus demselben angeregten Zustand stammen, lässt sich ein Mikrowellenübergang (rot) simulieren.

Der erste Schritt bestand darin, mit Hilfe des Fluoreszenzspektrums ein Mikrowellenspektrum zu simulieren. Dafür müssen jeweils zwei Übergänge im aufgenommenen Spek-

trum gefunden werden, die aus demselben angeregten Zustand stammen. Durch eine anschließende Subtraktion der beiden Übergangsfrequenzen  $\nu_{F1}$  und  $\nu_{F2}$  kann ein Mikrowellenübergang mit zugehöriger Frequenz  $\nu_{MW}$  simuliert werden (s. Abb. 3). Für die exakte Bestimmung der jeweiligen Übergangsfrequenzen  $\nu_{F1}$  und  $\nu_{F2}$  und der dazugehörigen Standardabweichungen wird mit Hilfe des Programms „Answer42“ ein gaußförmiges Linienprofil an die ausgewählten Banden angelegt (Operation  $\rightarrow$  Nichtlinearer Fit  $\rightarrow$  Ein Linienprofil...). Insgesamt wird so ein Mikrowellenstrichspektrum mit elf Banden generiert. Alle elf erzeugten Übergänge mit den jeweiligen Frequenzen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Intensitäten der Mikrowellenbanden im Strichspektrum wird einfachheitshalber auf 1 *a.u.* gesetzt.

**Tabelle 3.1:** Liste aller erhaltenen Grundzustandsübergänge aus der Bestimmung der Kombinationsdifferenzen. Neben den beobachteten Frequenzen (in MHz) ist zudem die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Frequenzen ( $\Delta(\text{beob.} - \text{ber.})$ ) angegeben.

$J'K'_aK'_cM' \leftarrow J''K''_aK''_cM''$	beob. Frequenz	$\Delta(\text{beob.} - \text{ber.})$
1101 $\leftarrow$ 1111	977.76	-1.37
2021 $\leftarrow$ 1011	5541.63	-1.42
2121 $\leftarrow$ 1111	5515.19	0.52
2111 $\leftarrow$ 1111	6559.08	3.85
2121 $\leftarrow$ 1101	4538.16	2.62
2111 $\leftarrow$ 1101	5582.05	-0.28
2112 $\leftarrow$ 2122	1172.83	-2.84
3132 $\leftarrow$ 2122	7861.89	1.37
3222 $\leftarrow$ 2212	8631.51	0.29
3212 $\leftarrow$ 2202	8025.31	-3.34
4232 $\leftarrow$ 3222	11206.30	3.45

Die Auswertung des erzeugten Mikrowellenstrichspektrums wird mit dem Programm *assignedFit* [69] durchgeführt. Zuerst muss dafür eine Datei generiert werden, mit der der *assignedFit* gestartet werden kann. Am einfachsten gelingt dieses durch einen *CMA-ES*-Fit, bei dem der Befehl „output for assigned Fit=1“ eingefügt wird. Eine beispielhafte ini-Datei ist im Anhang unter 10.1 zu finden. In der so erzeugten Startdatei für den *assignedFit* (s. 10.2) sind neben der Liste aller Parameter auch die einzelnen Übergänge mit ihren Quantenzahlen, Frequenzen, Intensitäten und Unsicherheiten zu finden. Für genaue Informationen über alle aufgelisteten Parameter siehe [69]. Die Unsicherheiten müssen auf die Werte aus dem Gaußprofilfit angepasst werden. Anschließend kann mit Hilfe des Kommandos „assignedFit name.dat“ die Auswertung gestartet werden. Der einzige unbekannte Parameter bei diesem Fit war die elektrische Feldstärke. Sie beträgt  $\varepsilon = 404,46 \pm 0,74 \text{ V/cm}$ .

---

Um abschließend den Abstand der beiden Nickelgitter zu bestimmen, wird noch die angelegte Spannung  $U$  benötigt. Dafür wurde mit einem Digitalmultimeter der Firma Amprobe die tatsächlich ausgegebene Spannung  $U_a$  gemessen und damit die Abweichung zur vorgegebenen Spannung  $U_v$  bestimmt. Das Multimeter besitzt eine Messgenauigkeit von 1 %. Die Spannung  $U_a$  bei der Aufnahme des Fluoreszenzspektrums von Benzotrinitril betrug folglich  $950 \pm 1 V$ , was zu einem effektiven Gitterabstand von  $2,349(5) cm$  führt. In Tabelle 3.2 sind die mit dem Multimeter gemessenen Spannungen sowie die daraus resultierenden Feldstärken zusammengefasst.

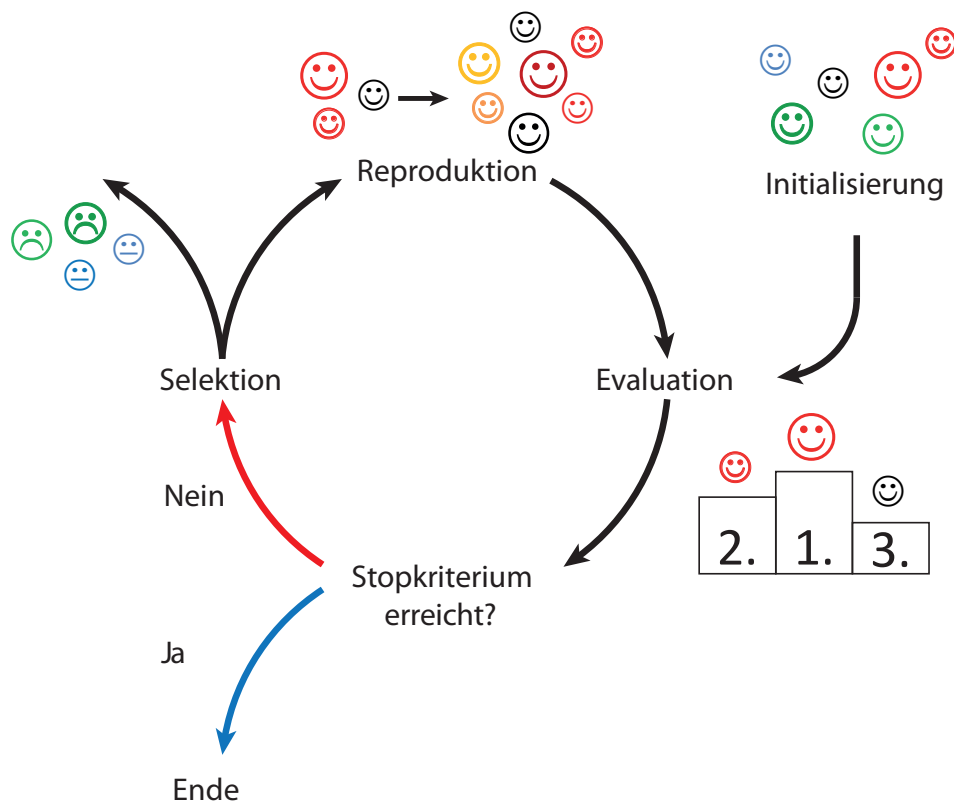
**Tabelle 3.2:** Liste der tatsächlich ausgegebenen Spannungen  $U_a$ , die bei einem bestimmten vorgegebenen Wert  $U_v$  erzeugt werden, gemeinsam mit der resultierenden Feldstärke  $\varepsilon$  bei einem effektiven Gitterabstand von  $2,349 cm$ .

vorgegebene Spannung $U_v$	ausgegebene Spannung $U_a$	resultierende Feldstärke $\varepsilon$
/ V	/ V	/ V/cm
0	0	0
118	181,1	77,10
236	237,4	101,06
472	473	201,36
708	711	302,68
928	933	397,19
944	950	404,43



## 4 Evolutionäre Algorithmen

Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren werden mit Hilfe von evolutionären Algorithmen ausgewertet. Das Programm nutzt neben evolutionäre Strategien (ES) eine Kovarianz-Matrix-Anpassung (CMA), wodurch der CMA-ES-Algorithmus besonders für nichtlineare, nichtkonvexe Optimierungen geeignet ist.



**Abbildung 4.1:** Schematischer Überblick des zyklischen Ablaufs der evolutionären Algorithmen.

Diese Methode bietet den großen Vorteil, dass das gesamte Spektrum in einem analysiert wird und nicht einzelne Banden für sich. Dadurch ist es möglich auch große und komplexe Systeme zu untersuchen. Leo Meerts und Michael Schmitt entwickelten die bereits bestehenden Algorithmen für rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektren von Hageman

*et al.* [70] ab 2004 weiter [71, 72]. Für das Programm werden Startparameter und ein kleiner Bereich um diese benötigt, in dem der Algorithmus die Werte ändern darf. Zu den Parametern gehören unter anderem die Rotationskonstanten im Grund- ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) und ersten angeregtem Zustand ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), der Winkel des Übergangsdipolmoments mit der  $a$ -Achse  $\theta$  und die Temperatur des Molekularstrahls. Zuerst werden verschiedene Anfangsspektren, sogenannte Individuen generiert, die sich in den Werten der Startparameter unterscheiden. In Abbildung 4.1 ist der Kreislauf des Algorithmusprogramms dargestellt. Jedes Smiley entspricht einem Individuum, die im ersten Schritt evaluiert werden. Dafür wird eine Kostenfunktion verwendet, die ein Maß für die Qualität der Lösung darstellt. Dabei werden das experimentelle und das simulierte Spektrum gegeneinander verschoben und die Überlappfunktion beschreibt die Sensitivität der Kostenfunktion. Wenn noch keine perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation vorliegt, werden die schlechten Individuen verworfen und basierend auf den Besten werden neue Individuen über genetische Rekombinationen erzeugt. Danach startet der Kreislauf erneut bis eine perfekte Lösung gefunden wurde. Die Größe der Individuen sowie die Anzahl der Zyklen kann vom Benutzer festgelegt werden, meistens belaufen sie sich auch einen Wert von etwa 500.

## 4.1 Erweiterung für den Starkeffekt

Wie bereits unter dem Abschnitt 1.4.2 angemerkt wurde, muss die Starkenergie für asymmetrische Kreisel mit einem  $J > 2$  numerisch bestimmt werden. Daher wurde von Leo Meerts in den bestehenden evolutionären Algorithmus die folgenden Gleichungen zur numerischen Berechnung der Matrixelemente der Dipolkomponenten in  $a$ ,  $b$  und  $c$ -Richtung implementiert. [69, 73]

Für die  $a$ -Komponente:

$$\langle J, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^a | J, K, M \rangle = -\mu_a \mathcal{E} \frac{MK}{J(J+1)} \quad (4.1)$$

$$\langle J+1, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^a | J, K, M \rangle = -\mu_a \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J+1)^2 - K^2} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \quad (4.2)$$



Für die  $b$ -Komponente:

$$\langle J, K + 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^b | J, K, M \rangle = -\mu_b \mathcal{E} \frac{M \sqrt{(J - K)(J + K + 1)}}{2J(J + 1)} \quad (4.3)$$

$$\langle J + 1, K \pm 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^b | J, K, M \rangle = \mu_b \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)} \sqrt{(J + 1)^2 - M^2}}{2(J + 1) \sqrt{(2J + 1)(2J + 3)}} \quad (4.4)$$

Für die  $c$ -Komponente:

$$\langle J, K + 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^c | J, K, M \rangle = i\mu_c \mathcal{E} \frac{M \sqrt{(J - K)(J + K + 1)}}{2J(J + 1)} \quad (4.5)$$

$$\langle J + 1, K \pm 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^c | J, K, M \rangle = -i\mu_c \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)} \sqrt{(J + 1)^2 - M^2}}{2(J + 1) \sqrt{(2J + 1)(2J + 3)}} \quad (4.6)$$



# 5 Elektronische Starkspektroskopie an 5-Methoxyindol

In diesem Kapitel ist die erste Veröffentlichung zum Thema der elektronischen Starkspektroskopie zu finden. Dabei wird die neue Methode zur Bestimmung der permanenten Dipolmomente im Grund und ersten angeregten Zustand am Beispiel von 5-Methoxyindol präsentiert.

## Determination of Ground and Excited State Dipole Moments via Electronic Stark Spectroscopy: 5-Methoxyindole

Josefin Wilke,<sup>a)</sup> Martin Wilke,<sup>a)</sup> W. Leo Meerts,<sup>b)</sup> <sup>1</sup> and Michael Schmitt<sup>a)</sup> <sup>2</sup>

<sup>a)</sup> Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40225 Düsseldorf, Germany.

<sup>b)</sup> Radboud University, Institute for Molecules and Materials, NL-6525 AS Nijmegen, The Netherlands.

### 5.1 Abstract

The dipole moments of the ground and lowest electronically excited singlet state of 5-methoxyindole have been determined by means of optical Stark spectroscopy in a molecular beam. The resulting spectra arise from a superposition of different field configurations, one with the static electric field almost parallel to the polarization of the exciting laser radiation, the other nearly perpendicular. Each field configuration leads to different intensities in the rovibronic spectrum. With an automated evolutionary algorithm approach

---

<sup>1</sup>E-mail: leo.meerts@science.ru.nl

<sup>2</sup>E-mail: mschmitt@uni-duesseldorf.de

the spectra can be fit and the ratio of both field configurations can be determined. A simultaneous fit of two spectra with both field configurations improved the precision of the dipole moment determination by a factor of two. We find a reduction of the absolute dipole moment from 1.59(3) D to 1.14(6) D upon electronic excitation to the lowest electronically excited singlet state. At the same time, the dipole moment orientation rotates by  $54^\circ$  showing the importance of the determination of the dipole moment components. The dipole moment in the electronic ground state can approximately be obtained from a vector addition of the indole and the methoxy group dipole moments. However, in the electronically excited state vector addition completely fails to describe the observed dipole moment. Several reasons for this behavior are discussed.

## 5.2 Introduction

In the present publication we will show optical Stark spectra in a molecular beam environment employing two different field configurations simultaneously. For the static electric field being 100 % parallel or perpendicular to the polarization of the exciting laser radiation, different selection rules exist. By rotating the polarization of the laser light a superposition of transitions from both selection rules occurs. Spectra with a constant ratio of both field configurations (80:20 and 20:80 %) are fit simultaneously to a common set of dipole moments in the electronic ground and excited states, respectively.

While for the electronic ground state the additivity of bond dipole moments is a well known rule with wide applicability in organic chemistry for molecules in solution, this concept has rarely been tested for isolated molecules or for molecules in electronically excited states. The group of Pratt pioneered this application using electronic Stark spectroscopy.[40]

The dipole moments of electronically excited states may differ considerably from those of the ground state, as a consequence of the altered electron distribution upon excitation. This change of the dipole moment upon electronic excitation has a large influence on solvation dynamics, which is largely governed by the interactions of solute and solvent dipole moments. Also the conformations of flexible biomolecules like e.g. peptides depend on the relative orientations of the backbone dipole moments, the  $\alpha$ -helix being the consequence of aligned microscopic dipole moments of the peptide bonds.[74, 75] The conformations might be subject to geometry changes upon the changed dipolar interactions between the different moieties after electronic excitation.

At the same time the size of the dipole moment can be used to label electronically exci-

ted states. For cata-condensed aromatic hydrocarbons the two lowest electronically excited states are called  $L_a$  and  $L_b$  state in the nomenclature of Platt.[1] The labeling scheme has later been extended to indoles by Weber. [11] One has to keep in mind however, that for molecules without two-fold rotation axis along the long inertial axis of the molecule, the meaningfulness of this nomenclature is doubtful. For molecules with the required symmetry, the transition moment of  $L_a$  goes through the atoms for  $L_b$  it runs through the bonds. The close-lying  $L_a$  and  $L_b$  states in indoles have very different dipole moments, the  $L_a$  state dipole moment being much larger than that of the  $L_b$  state.[12, 76] Thus, both states have a very different stabilization in polar surroundings. The different dipole moments can be used to distinguish easily between the different electronic states. Of course, this applies to all electronically excited states that differ in dipole moment. The determination of the permanent dipole orientation is based on frequency shifts in an electric field, while the transition dipole moment is evaluated from relative intensities in the rovibronic spectrum, which have a larger experimental uncertainties, than the frequencies. Therefore, the angle of the permanent dipole moment can be determined more precisely than that of the transition dipole moment, in cases, in which the electronic nature of the excited state is still unknown.

Historically, excited-state dipole moments (or more precisely their changes upon electronic excitation) have been determined from electrooptical absorption measurements [51] or from solvatochromic shifts in solvents of different static dielectric constants.[53, 77] This method of using solvent shifts, engender criticism by Lombardi [56, 57], who compared so determined excited state dipole moment changes with those from high resolution gas phase Stark effect measurements. In some cases the condensed phase values exceeded the more precise gas phase values by an order of magnitude. The reason for this strong discrepancy is the approximative nature of the field induced perturbations in case of the strong fields, exerted by the solvents. This strong field couples especially energetically close-lying electronically excited states, leading to an effective dipole moment, which is a combination of the excited state dipole moments of the coupled states as well as the transition moment between these two states.[57] This effect can be viewed as a field induced dipole moment borrowing from the state with the larger dipole moment. Especially for substituted indoles, for which the energetic distance between the lowest electronically excited singlet states is small, this perturbation plays a large role. The use of thermochromic shifts of fluorescence spectra for the determination of  $S_1$ -state dipole moments[58, 78] yields more reliable values, than the aforementioned methods, because artificial effects by the use of different solvents are excluded.

The most reliable values for dipole moments of ground and electronically excited states are obtained from gas phase electronic Stark experiments, since the dependence of the frequency shift of individual rovibronic lines from the electric field strength yields immediately the dipole moment in ground and excited state. Moreover, not only the absolute value of the total dipole moment can be determined, but also the unsigned Cartesian components of the dipole moment in both electronic states. Along with quantum chemical computations, they can be used to determine the absolute orientation of the dipole moment. This is especially important in cases in which the orientation of the dipole moment changes upon electronic excitation. Hese and coworkers, [34] and later Pratt and coworkers[36] used the Stark effect in rotationally resolved electronic spectra of large polyatomic molecules to determine the dipole moments in the ground and the lowest electronically excited singlet states. Apart from these spectroscopic techniques a time domain approach to excited state dipole moments in the gas phase is used in coherent beat techniques with a Stark field, pioneered in the groups of Zare,[79] Huber,[80] and Tanaka[81].

The methoxy substituent in 5-position of 5-methoxyindole (5MOI) leads to a large redshift of the  ${}^1L_b$  state relative to that of indole and the  ${}^1L_a / {}^1L_b$  gap increases to about  $3000\text{ cm}^{-1}$  as shown by Martinaud and Kadiri [82]. Additionally to the energy gap between the lowest singlet states, methoxy substituents may change the angle  $\theta_{ab}$  between the  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  transition dipole moment vectors, as shown by Eftink *et al.*[16].  $\theta_{ab}$  is  $92^\circ$  for the unsubstituted indole [83] and  $85^\circ$  for 5-methoxyindole [84].

Resonant two-photon ionization (R2PI) spectra of jet-cooled 5MOI have been reported by Hager *et al.* [85] up to  $1200\text{ cm}^{-1}$  above the electronic origin and excited state lifetimes have been determined for various vibronic bands. R2PI spectra of 5MOI and of 1:1 and 1:2 adducts with water, methanol, and triethylamine were presented by Huang *et al.* [86]. The rotational constants of 5MOI in the electronic ground state and of several vibronic bands of the excited  ${}^1L_b$  state have been determined by Brand *et al.* [22], which proved that all observed bands belong to the *anti*-methoxy conformer. Florio *et al.* [87] showed that all bands in the laser induced fluorescence (LIF) spectrum of 5MOI arise from a single ground state level, which they assigned to the *anti*-methoxy conformer (see Figure 6.2).

In what follows, we will present an analysis of the ground and excited state dipole moments of 5MOI by a fit of the dipole moment components to electronic Stark spectra with a constant ratio of two different field configurations.

## 5.3 Theoretical Methods

### 5.3.1 *Ab initio* calculations

The equilibrium geometries of the electronic ground and the lowest excited singlet states were optimized using the approximate coupled cluster singles and doubles model (CC2) employing the resolution-of-the-identity approximation (RI), [88–90] employing Dunning’s correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) from the TURBOMOLE library. [91, 92] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [93] implemented in the TURBOMOLE program suite. [94] The transition state for the interchange of the *syn* and *anti* conformers was optimized using the Trust Radius Image Minimization (TRIM) algorithm, [95] implemented in the TURBOMOLE package, at the CC2/cc-pVTZ level of theory. A natural bond orbital (NBO) analysis [96] has been performed at the CC2 optimized geometries using the wavefunctions from the CC2 calculations as implemented in the TURBOMOLE package. [94]

### 5.3.2 Fitting of the rotationally resolved electronic spectra

The rotationally resolved electronic spectra are fit using evolutionary strategies (ES), described in detail in Refs. [71, 97–99] For the fits of the Stark spectra we used the CMA-ES algorithm. In this variant mutations are adapted via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism. The CMA-ES does not leave the choice of strategy parameters open to the user, only the population size can be set. Finding good strategy parameters is considered to be part of the algorithm design. [99]

The spectra with different field configurations were fit simultaneously to a common set of dipole moment components in both electronic states. The intensities of the rotational lines are calculated from the eigenvectors of the Stark Hamiltonian and the direction cosine matrix elements. The static electric field mixes the rovibronic eigenstates, so that  $J$ ,  $K_a$ , and  $K_c$  are no good quantum numbers any more. For the static electric field parallel to the polarization of the exciting laser radiation  $M$  is the only remaining good quantum number, and  $\Delta M = 0$  selection rules hold, while a static electric field perpendicular to the polarization of the laser radiation leads to  $\Delta M = \pm 1$  selection rules. In principle, the static electric field can also mix torsional eigenstates, which are due to hindered internal motions. Since the barrier to threefold rotation of the methoxy group is so high that with our resolution no torsional splitting for the origin band is observed a rigid rotor Stark Hamiltonian can be employed. The original source code of David Borst from David

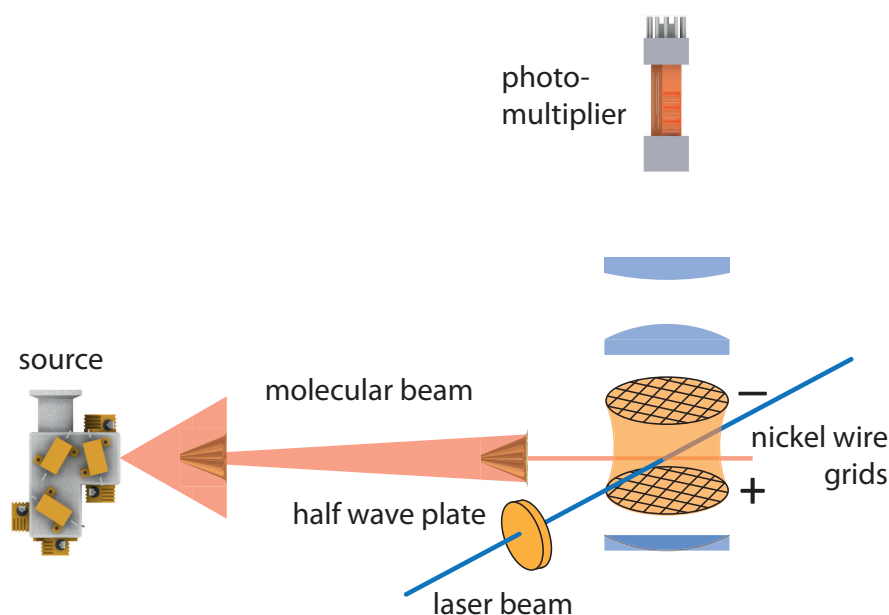
Pratt's group in Pittsburgh, in which the Stark contributions to the asymmetric rotor Hamiltonian were implemented,[36, 100] was modified in order to run the program in multi-processor mode. Details are given in the online supporting material.[101]

## 5.4 Experimental Methods

5MOI ( $\geq 98\%$ ) was purchased from Carbolution and used without further purification. The experimental set up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail elsewhere.[102, 103] In brief, the laser system consists of a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 6G, pumped with 7 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser (Coherent, Sabre 15 DBW). The dye laser output was coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics Wavetrain) for second harmonic generation. The resulting output power was constant at about 25 mW during the experiment. The molecular beam was formed by co-expanding 5MOI, heated to 190°C, and 400 mbar of argon through a 200  $\mu\text{m}$  nozzle into the vacuum chamber. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 mm and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The resulting resolution is 18 MHz (FWHM) in this set up. In the third chamber, 360 mm downstream of the nozzle, the molecular beam crosses the laser beam at a right angle. In the detection volume, which is formed by a concave mirror ( $f = 25$  mm) in a distance of 50 mm below the crossing of molecular beam and laser beam and a plano-convex lens ( $f = 50$  mm) at a distance of 50 mm above the molecular beam - laser beam crossing, the Stark plates have been inserted. The fluorescence volume is much less than 1 mm<sup>3</sup>, hence effects due to inhomogeneity of the Stark field hardly play any role. The parallel light from the collection optics is then focussed onto the photocathode of a UV enhanced photomultiplier tube (Thorn EMI 9863QB) using a lense of  $f = 130\text{mm}$  in a distance of 70 mm. The Stark plates consist of a parallel pair of electroformed nickel wire mesh (18 mesh per mm, 50 mm diameter) with a transmission of 95% in the UV. Their mutual distance is roughly 23 mm, symmetrically with respect to the laser beam.

The polarization plane of the incoming laser beam can be rotated by 90° inside the vacuum chamber by means of an achromatic  $\lambda/2$  plate (Bernhard Halle 240 - 380 nm). The  $\lambda/2$  plate can be pushed in or pulled out from the beamway using a linear motion vacuum feedthrough. Figure 5.1 shows the imaging optics with the Stark arrangement. The effective distance of the Stark plates was calibrated using Stark spectra of benzonitrile, measured before by Borst *et al.* [40], with the exactly known  $\mu_a$  of the ground state





**Figure 5.1:** View of the molecular beam and the imaging optics with the Stark arrangement.

from microwave Stark measurements.[68] The reason for measuring the electronic Stark spectrum of benzonitrile for calibration of the effective Stark plate distance and not the primary standard carbonyl sulfide (OCS) is the fact that OCS does not fluoresce. Nevertheless, through the dipole moments from Ref.[68] this spectrum is directly calibrated with respect to the very accurately known OCS dipole moment.[104]

In order to determine the distance of the Stark plates we recorded the  $S_1 \leftarrow S_0$  origin transition of benzonitrile at  $36\,512.74\text{ cm}^{-1}$  with a voltage at the Stark plates of  $950 \pm 1\text{ V}$  with parallel field configuration. From all observed bands we selected 20 transitions which share their excited state level with one of the other transitions so that a list of 10 ground state transitions was created from the combination differences. A stick microwave spectrum with these 10 transitions included was finally fit using a standard assigned frequency fit. Details are given in the online supplementary material [101] and for the standard assigned frequency fit in Appendix B of Ref.[98].

## 5.5 Results

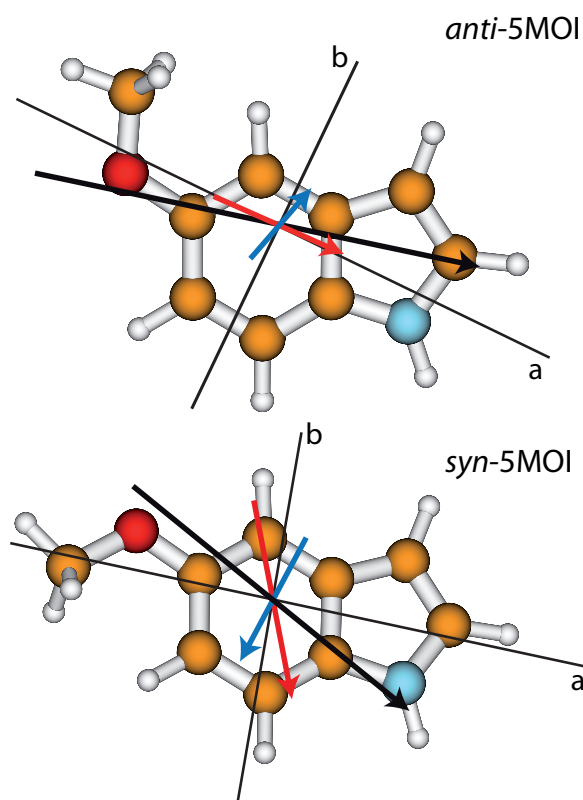
### 5.5.1 Computational Results

Optimized structures of the lowest three singlet states of the *syn* and *anti* conformers of 5MOI, calculated at the CC2/cc-pVTZ level of theory, can be found in Tables S3 - S5 of the online supplementary material.[101] Table 6.1 shows the CC2/cc-pVTZ calculated adiabatic excitation energies  $\nu_0$  of the lowest two electronically excited singlet states, their oscillator strengths  $f$ , the angle of the transition dipole moment with the inertial  $a$ -axis  $\theta$ , the cartesian components of the permanent dipole moments  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$ , the total dipole moment  $\mu$ , and the angle of the permanent dipole moment with the inertial  $a$ -axis  $\theta_D$ . The angle  $\theta_D$  will be used in the discussion of the experimental results, since from electronic Stark spectroscopy only the unsigned values of the Cartesian components of the dipole moment can be determined, leading to an indeterminacy of the sign of  $\theta_D$ . This can be removed by comparison to the calculations.

**Table 5.1:** Calculated properties of the ground and lowest two electronically excited states of the *anti*- and *syn*-conformer of 5MOI at their respective CC2/cc-pVTZ optimized geometries. This includes the zero-point energy corrected adiabatic excitation wavenumber  $\nu_0$ , the oscillator strength  $f$ , the angle of the transition dipole moment  $\theta$ , and the angle of the permanent dipole moment  $\theta_D$  with the main inertial axis  $a$ . A positive sign of the angle means a clockwise rotation of the (transition) dipole moment vector onto the  $a$ -axis. Additionally, the cartesian components and the permanent dipole moment of the electronic states are given.

conformer state	<i>anti</i>			<i>syn</i>		
	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	-	33 483	37 816	-	32 721	37 547
$f$	-	0.08	0.18	-	0.08	0.17
$\theta / ^\circ$	-	+ 64	- 1	-	+64	-9
$\mu_a / \text{D}$	1.64	0.29	5.15	1.00	0.49	4.03
$\mu_b / \text{D}$	0.07	1.05	1.27	2.35	1.70	2.03
$\mu_c / \text{D}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mu / \text{D}$	1.64	1.09	5.30	2.56	1.77	4.51
$\theta_D / ^\circ$	+2	+75	+14	-67	-106	-27

The calculated dipole moment vectors of the *syn*- and *anti*-conformer of 5MOI for all three states are shown in Figure 6.2. The respective centers of nuclear masses and nuclear charges are quasi-coincident. While the angles of the transition dipole moments with the main inertial axes and the oscillators strengths  $f$  are practically the same for the *syn* and *anti* conformers of 5MOI, there are large variations in size and even direction of the permanent dipole moments in all three singlet states between the two conformers.



**Figure 5.2:** Calculated dipole moment vectors for the  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $S_2$  states of the *anti* and the *syn* conformer of 5MOI. Red arrows designate the  $S_0$ -state dipole moments, blue those of the  $S_1$  and black those of the  $S_2$ -states, respectively. A positive sign of  $\theta$  in Table 6.1 is defined as clockwise rotation of the dipole moment vector onto the *a*-axis.

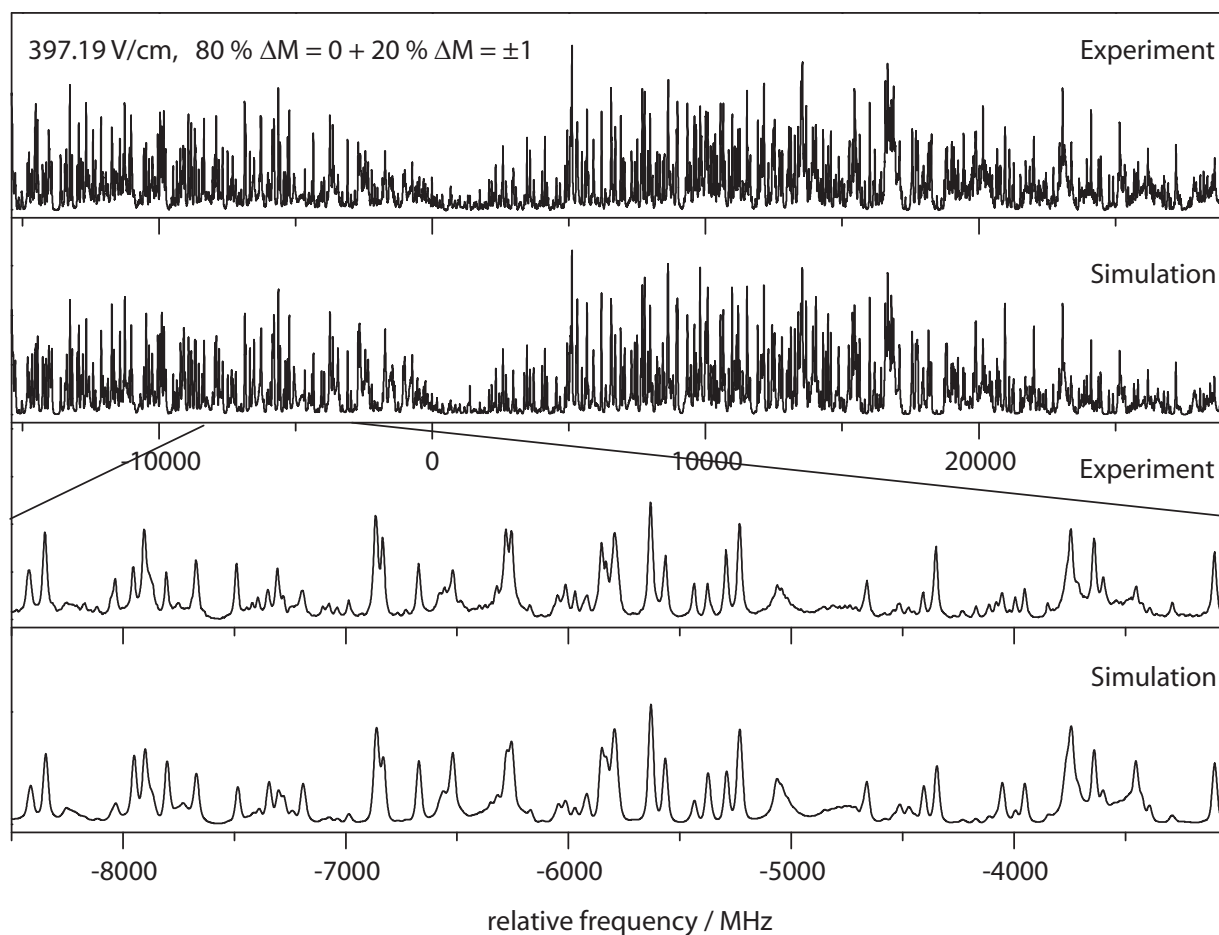
## 5.5.2 Experimental Results

Figure 5.3 and 5.4 show the rotationally resolved electronic spectra of the electronic origin of *anti*-5MOI at a field strength of 397.19 V/cm measured with almost parallel and perpendicular orientation of the laser light with respect to the static electric field. The simulation in both figures was created by using the best parameters from a CMA-ES fit given in Table 5.2. The uncertainties of the parameters are given in parentheses and are obtained as standard deviations by performing a quantum number assigned fit. This classical fit in which quantum numbers are assigned to each individual transition is described in detail in Appendix B of Ref.[98] In this fit only transitions are included that would be used in a typical manual assignment of the spectrum; that is transitions with an intensity larger than 5% of the maximum intensity and with rotational quantum numbers up to  $J = 15$  for the calculation of the Stark spectra. A test with larger  $J$ -values was performed and showed no visible difference to the  $J = 15$  case. A great advantage of the CMA-ES fit is that the analysis of a spectrum created by pure parallel or perpendicular field geometries is also possible as the analysis of a spectrum with a rotated polarization of the laser beam. Moreover, even the ratio between both field configurations can be determined. This is possible because the analysis is not based on quantum numbers but line-shapes. The reason for the deviation of 20 % from a perfect parallel or perpendicular orientation of the laser light with respect to the static electric field can be explained with birefringent effects of the quartz windows due to stress. The fact that the ratio is inverted by inserting the half-wave plate shows that it works correctly and rotates the orientation by  $90^\circ$ .

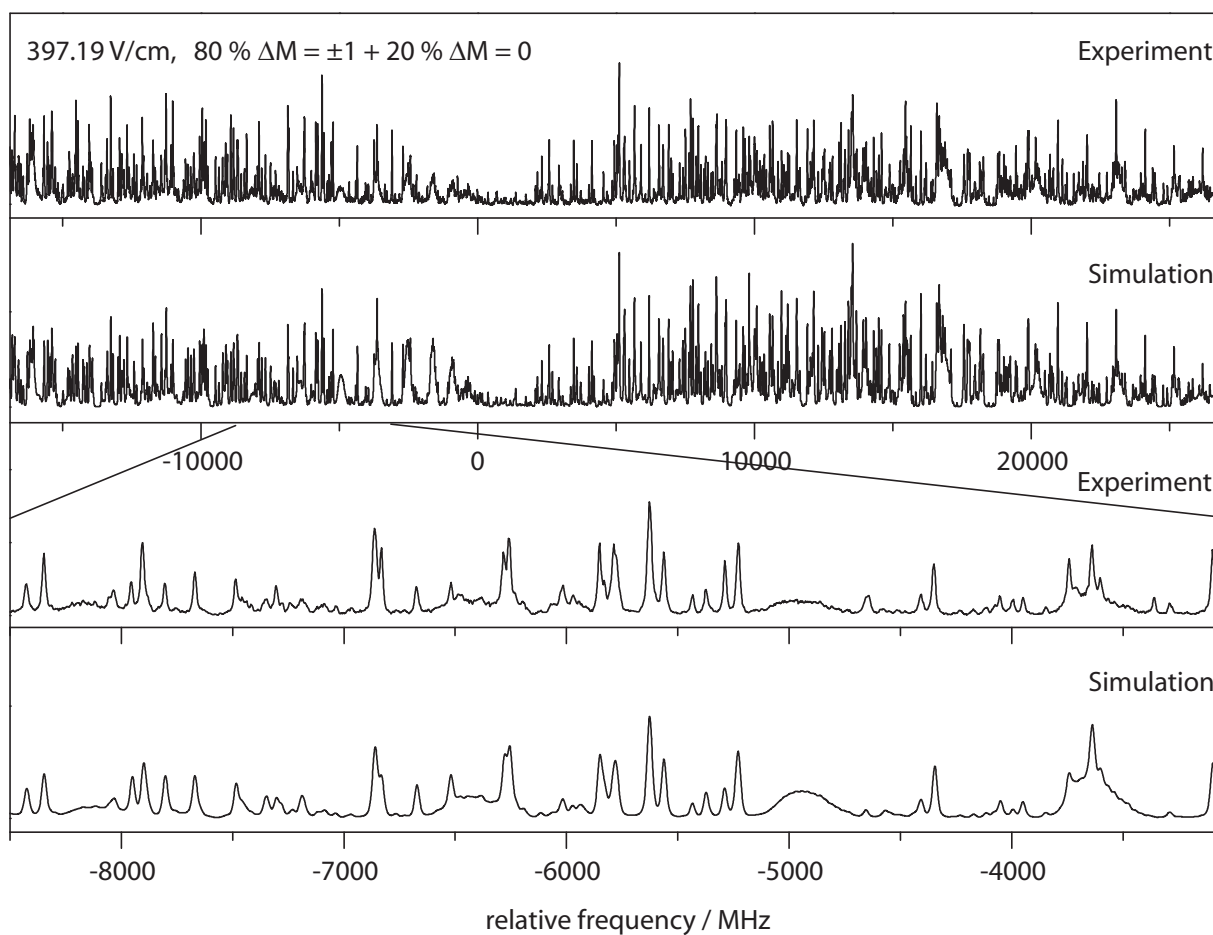
Figure 5.5 compares the two Stark spectra of *anti*-5MOI that were fit together to the dipole moments in both electronic states leading to the dipole moment components of ground and excited states, respectively, presented in Table 5.2. The spectra were fit with the rotational constants, the rotational temperature(s), transition dipole moment orientation, and the band origin wavenumber kept constant at the values from the fit of the field free spectrum. [22]

## 5.6 Discussion

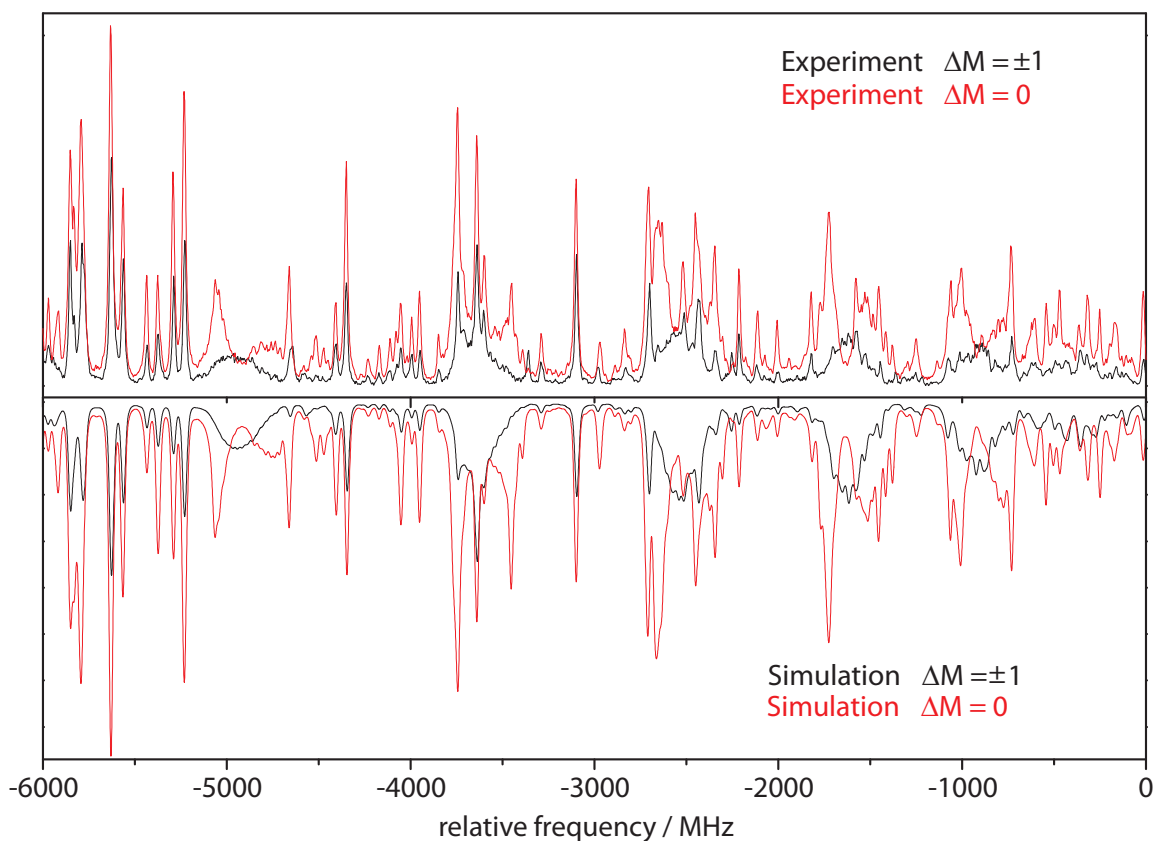
The permanent dipole moment of *anti*-5MOI has been determined from electronic Stark spectra with different field configurations. Several fits have been performed on individual spectra and simultaneously on different field configurations. Provision was made in the fitting procedure for the case of mixed selection rules. They result from a deviation of perfectly parallel and perpendicular field geometries. Indeed, the fit showed that the spec-



**Figure 5.3:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *anti* conformer of 5-methoxyindole at 397.19 V/cm with 80 % transitions of  $\Delta M = 0$  and 20 % transitions of  $\Delta M = \pm 1$  along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 5.2.



**Figure 5.4:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *anti* conformer of 5-methoxyindole at 397.19 V/cm with 80 % transitions of  $\Delta M = \pm 1$  and 20 % transitions of  $\Delta M = 0$  along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 5.2.



**Figure 5.5:** Experimental Stark spectra of the electronic origin of the *anti* conformer of 5MOI at electric field strengths of 397.19 V/cm with inversed weights of the ratio between a parallel and perpendicular polarization of the laser beam to the electric field. The red trace belongs to set 1 with a almost parallel ( $\Delta M = 0$ ) and the blue trace to set 2 with a nearly perpendicular polarization of the laser beam to the electric field ( $\Delta M = \pm 1$ ). The lower half of the figure shows the simulated spectra as they are analyzed with the CMA-ES algorithm.

**Table 5.2:** Experimental and CC2/cc-pVTZ calculated molecular parameters of *anti*-5MOI determined from the rovibronic Stark spectra of the electronic origin. The rotational constants and the orientation of the transition dipole moment with respect to the inertial *a*-axis  $\theta$  were taken from [22] and kept constant during the fit of the Stark spectra. Changes of the rotational constants are defined as:  $\Delta B_g = B'_g - B''_g$ , with  $B_g$  as rotational constants with respect to the inertial axes  $g = a, b, c$ . Double-primed constants belong to the ground state and single-primed to the excited state.  $\nu_0$  is the center frequency of the band,  $\Delta\nu_{Lorentz}$  the Lorentz contribution to the line width, full width at half height (FWHM) and  $t_{1/2}$  the lifetime of the lowest electronically excited state. The angle of the permanent dipole moment with the main inertial axis *a* is described as  $\theta_D$ . Additionally, the Cartesian components and the permanent dipole moment of the ground  $\mu''_i$  and first electronically excited state  $\mu'_i$  are given. The out-of-plane dipole component  $\mu_c$  was held fixed at 0.0 D for both electronic states. For the determination of the population of each rovibronic level the model from Wu and Levy [105] is used, where  $T_1$  and  $T_2$  are the two temperatures, and  $\omega$  is a weighting factor.

	Experiment	CC2/cc-pVTZ	
		<i>anti</i> -5MOI	<i>syn</i> -5-MOI
$A''$ / MHz	2851.84(15)	2843	3408
$B''$ / MHz	757.92(3)	762	707
$C''$ / MHz	601.33(4)	603	588
$\mu''_a$ / D	1.53(1)	1.64	1.00
$\mu''_b$ / D	0.42(6)	0.07	2.35
$\mu''_c$ / D	0.00(0)	0.00	0.00
$\mu''$ / D	1.59(3)	1.64	2.56
$\theta''_D$ / °	$\pm 15(1)$	+2	-67
$A'$ / MHz	2752.50(16)	2738	3311
$B'$ / MHz	759.19(5)	763	705
$C'$ / MHz	597.68(7)	599	584
$\Delta A$ / MHz	-99.34(22)	- 105	-97
$\Delta B$ / MHz	1.26(6)	+ 1	-2
$\Delta C$ / MHz	-3.66(8)	- 4	-4
$\mu'_a$ / D	0.41(11)	0.29	0.49
$\mu'_b$ / D	1.06(2)	1.05	1.70
$\mu'_c$ / D	0.00(0)	0.00	0.00
$\mu'$ / D	1.14(6)	1.09	1.77
$\theta'_D$ / °	$\pm 69(1)$	+75	-106
$\theta$ / °	$\pm 58.4(5)$	+ 64	+64
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	33 120.53(2)	33 483	32 721
$\Delta\nu_{Lorentz}$ / MHz	24(1)	-	-
$t_{1/2}$ / ns	6.6(3)	-	-
$T_1$ / K	3.77	-	-
$T_2$ / K	3.02	-	-
$\omega$	0.20	-	-



**Table 5.3:** Planar dipole moment components with relative uncertainties in parentheses from various fits of different selection rules at a field strength of 397.19 V/cm.

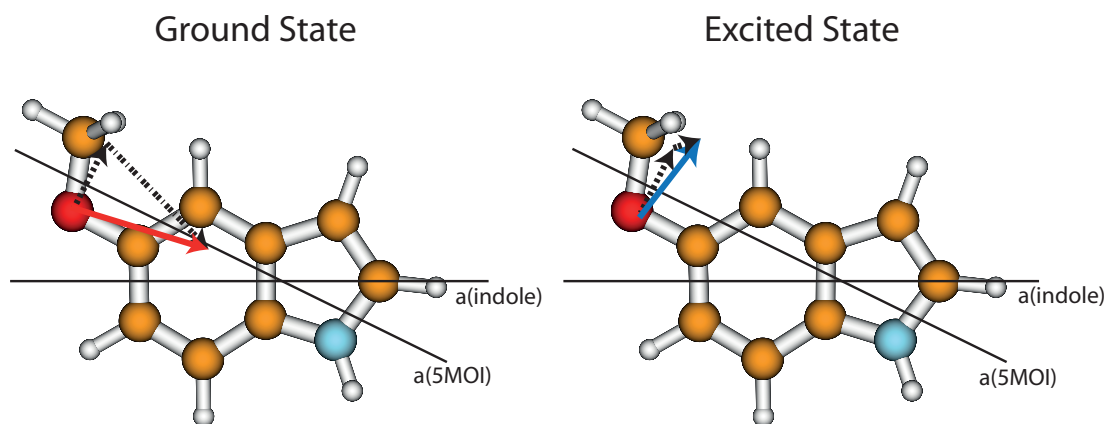
	Selection rule	$\mu''_a / D$	$\mu''_b / D$	$\mu'_a / D$	$\mu'_b / D$
set 1	80 % $\Delta M = 0$ / 20 % $\Delta M = \pm 1$	1.53(3)	0.39(10)	0.43(15)	1.12(4)
set 2	80 % $\Delta M = \pm 1$ / 20 % $\Delta M = 0$	1.57(3)	0.35(10)	0.33(20)	1.07(3)
set 3	set 1 + set 2	1.53(1)	0.42(6)	0.41(11)	1.06(2)

trum with parallel geometry is a superposition of 80 % parallel and 20 % perpendicular transitions, while the perpendicular field geometry results in 20 % parallel and 80 % perpendicular transitions. The combined fit increases the precision of the determination of the dipole moment components by a factor of two, as shown in Table 5.3. In this table, the ground and excited state dipole moments and their relative uncertainties from all fits are compared. The relative uncertainties of the combined fit decrease compared to the individual fits. This can be rationalized, since the consideration of the intensities from both field configurations adds new independent information to the fit. Additionally, the correlation between the parameters is decreased. As the parameter correlation is small in the chosen example, we will not pursue this effect, but it might get importance in cases of stronger parameter correlations. For sake of clarity, we gave the parameter correlation matrices for three different fits with parallel and perpendicular fit separately and together in the online supplementary material.[101]

The experimental results for the dipole moment components in the ground and lowest excited singlet state are compared to the CC2/cc-pVTZ calculated values in Table 5.2. A fair agreement is found both for the absolute values as well as the components of the dipole moments. Both the components of the transition dipole moment, as well of the permanent dipole moment suffer from the indeterminacy of the sign of the components, i.e. the sign of the dipole orientation angle with the  $a$ -axis  $\theta_D$  and the transition dipole orientation angle  $\theta$  are not determined in our experiment. However, from a comparison with the *ab initio* calculations of the dipole moments, it is clear that the angles  $\theta_D$  are  $+15^\circ$  for the  $S_0$  and  $+69^\circ$  for the excited state. This means that the dipole moment vector is rotated by  $54^\circ$  upon excitation to the lowest excited singlet state, cf. the graphical representation of the calculated dipole moments in Figure 6.2.

Under the assumption that inductive effects are small the ground state dipole moment vectors of both conformers can be thought as being composed of the indole dipole moment vector and the dipole moment vector of the methoxy group by vector addition. Inductive effects are consequence of mutual polarization of adjacent bonds, mostly through resonance effects. Since the -M-effect of the methoxy group is small, the assumption seems to

be correct in the present case.



**Figure 5.6:** Left: Vector subtraction of the experimental ground state dipole moment of *anti*-5MOI (straight red line) and the dipole moment increment of the OCH<sub>3</sub> group (dotted line). The resulting vector is close to the ground state dipole moment of unsubstituted indole (dash-dotted line). Right: the same diagram for the electronically excited state. The red (S<sub>0</sub>) and blue (S<sub>1</sub>) 5MOI vectors correspond to the experimentally determined vectors in Table 5.2, they are just shifted from the center of charge to the methoxy group for sake of clarity.

The methoxy group dipole moment is obtained from the incremental values of 0.86 D for the C-O bond dipole and of 1.16 D for the H<sub>3</sub>C-O group dipole moment, with an C-O-C angle of 108°.[106] Subtracting the so calculated dipole moment vector of the methoxy group from the experimentally determined *anti*-5MOI ground state dipole moment vector should result in the dipole moment vector of unsubstituted indole. The respective vector diagram is shown in the left half of Figure 5.6. It should be pointed out that the *anti*-5MOI vector has been shifted from the center of charge of the molecule to the methoxy group for sake of clarity. The dash-dotted difference vector ( $\vec{\mu}_{indole}^{S_0} = \vec{\mu}_{5MOI}^{S_0} - \vec{\mu}_{methoxy}$ ) has indeed the correct direction of the indole dipole moment, which has been determined from electronic Stark spectroscopy by Pratt and coworkers to be 45.5° with respect to the inertial *a*-axis in indole.[12] This inertial axis is shown along with the respective axis of *anti*-5MOI in Figure 5.6. The calculated angle from the difference vector to the indole *a*-axis is 45°, the length of the indole dipole vector from Figure 5.6 is 1.75 D in fair agreement with the absolute experimental value of 1.96 D.[12] The situation completely changes for the S<sub>1</sub> state (right half of Figure 5.6). Here, vector subtraction of  $\vec{\mu}_{5MOI}^{S_1}$  and  $\vec{\mu}_{methoxy}$  leads to a vector, which is both in direction and size, completely different from the S<sub>1</sub> state dipole moment vector of indole, reported by Kang *et al.*[12]. The resulting dipole vector

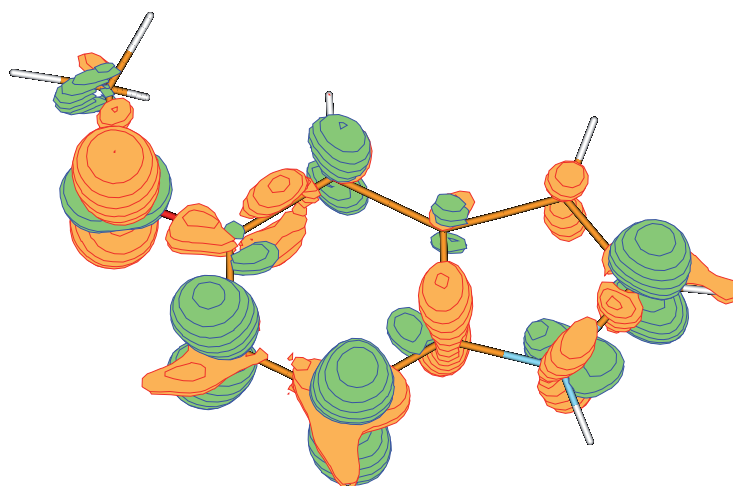
makes an angle of  $15^\circ$  with the indole  $a$ -axis, while the experimentally determined angle is  $33^\circ$ , and the absolute value of the dipole moment, represented by this vector decreases by 1.0 D, while the experimental value from Ref. [12] decreases only by 0.1 D upon electronic excitation.

What is the reason for this obvious asymmetry between the additivity rule for dipole increments in the ground and excited state permanent dipole moments? It is instructive to view two limiting cases for the dipole moment additivity rule: Systems in which the  $S_0$  dipole increments add vectorially and systems in which this is true for the  $S_1$  state. The first case is observed e.g. in 3-aminophenol.[37] 3-aminophenol is a planar molecule in both electronic states, i.e. the dipole moment lies in the plane of the molecule. The two substituents in *meta* positions are sufficiently electronically isolated, to prevent interaction of the electrons that are responsible for the dipole moment, leading to an additivity of the dipole moments of aniline and phenol to that of 3-aminophenol. For the  $S_1$  state of this molecule the additivity does not hold. Reese *et al.* [37] discussed this deviation in light of a different mixing of two electronically excited states for off-axis substituted molecules. Pratt and coworkers have shown that unsymmetrical *off-axis* substitution in divinylbenzenes leads to a mixing of the  $L_a$  and  $L_b$  states.[107] The other limiting case is found e.g. for 4-aminobenzonitrile.[40] In this case, we have a substitution symmetric with respect to the  $a$ -axis. The dipole moments in the  $S_1$  states of aniline and benzonitrile add up to the  $S_1$  dipole moment of 4-aminobenzonitrile. However, the additivity rule does not work for the  $S_0$  state. The reason for this unexpected behavior is that aniline and aminobenzonitrile have different degrees of non-planarity in the ground state (benzonitrile is planar). Thus, the heavy atom structure of aniline and aminobenzonitrile is different with respect to the amino group. This applies only to the electronic ground state, since aniline and aminobenzonitrile are planar in the excited state.

5MOI, indole, and the methoxy group have planar symmetry in the electronic ground state. Thus, it is not surprising that we observe additivity for the dipole moment increments in this state. Actually, *off-axis* substitution violates the original condition of Platt (at least  $C_2$ -symmetry) for classification as  $L_a$  or  $L_b$  states. In our case, the energetic difference between  $L_a$  and  $L_b$  state is much smaller in indole than in 5MOI. Therefore, it can be argued that for indole the excited states mix to a higher extent. Since the  $L_a$  state has a higher dipole moment than the  $L_b$  state and a different orientation (cf. Table 6.1), the resulting excited state dipole moment depends strongly on the composition of the excited state. This different amount of  $L_a/L_b$  mixing in indole and 5MOI is then the reason for the non-additivity of the dipole moments in the excited state. Another reason for the

non additivity of the dipole moments in the excited state might be that 5MOI shows a considerable participation of charge transfer character in the  $S_1$  state, which is not present in indole.

In many molecules it is possible to determine the direction of the transition dipole moment from the frontier orbitals. However, when strong  $\sigma$  (inductive) effects govern the electron density distribution after excitation, great care has to be taken, not to overstress the fundamental rules, which are based on electron density effects in the  $\pi$ -space in case of the frontier orbitals.

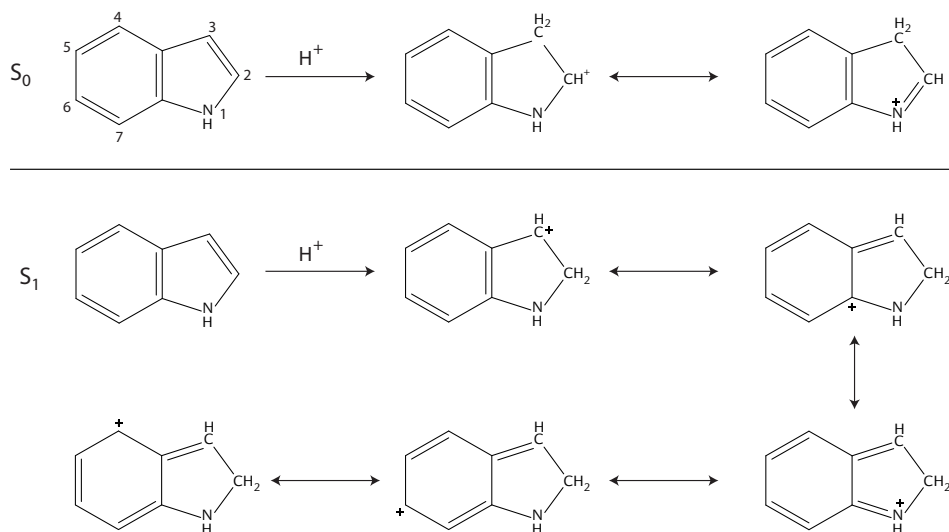


**Figure 5.7:** Electron density difference plot for *anti*-5MOI. Orange contours indicate regions with loss of electron density, green contours indicate gain of electron density.

Figure 5.7 shows a plot of the CC2/cc-pVTZ calculated  $S_1 - S_0$  electron density differences. Orange contours indicate regions with loss of electron density, green contours indicate gain of electron density. The charge redistribution upon electronic excitation shows a net charge flow from the pyrrole to the benzene ring as in comparable 5-substituted indoles.[23] The large effect of the methoxy substituent is readily to be seen from Figure 5.7. While for the methoxy  $\pi$  electrons the electron density decreases (it is shifted into the chromophore), the  $\sigma$  density at the methoxy O atom increases upon electronic excitation. There is an opposite charge density change observed for the  $\sigma$  electrons compared to the  $\pi$  electrons also for some of the carbon and nitrogen atoms in the indole chromophore. Other atoms show only density changes for the  $\pi$  electrons. Since the density changes in the  $\sigma$  space are not contained in the frontier orbitals, which all belong to the  $\pi$  space, the direction of the transition dipole moment in this molecule can not be determined in a straightforward manner like for smaller or higher symmetric molecules.

The largest increase of electron density upon electronic excitation happens at C(2) of

the pyrrole ring. In the ground state of indole, it is position C(3) which has the highest electron density and is the favorite site of electrophilic substitution, due to the possibility of an iminium stabilization. Thus, electrophilic substitution like protonation or alkylation at 2-position in indoles is difficult to achieve. A synthetic route to these products is the transition metal catalyzed 2-alkylation of indoles via CDH activation. From the electron density difference plot we propose a possible alternative route to 2-substituted products via a photoinduced activation by excitation to the  $S_1$  state, cf. Figure 5.8.

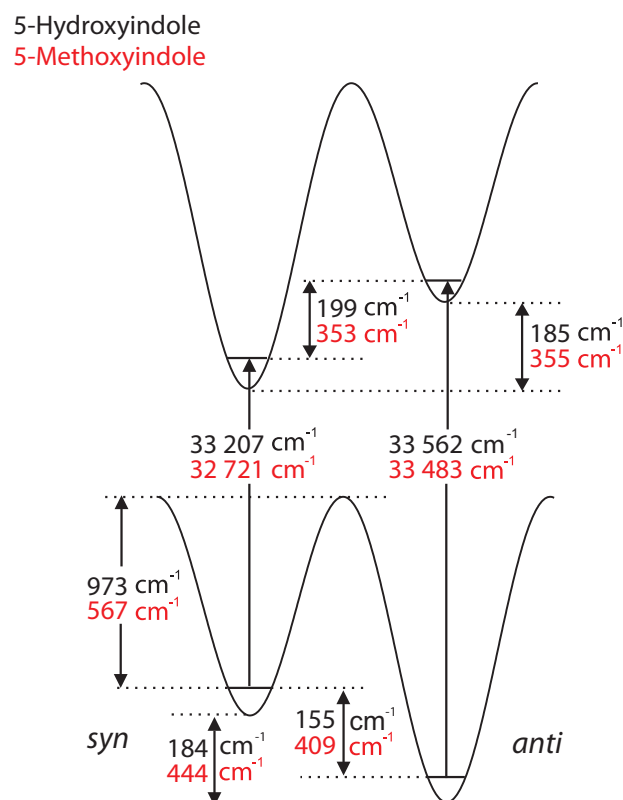


**Figure 5.8:** Protonation at the region of highest electron density at C(3) for the ground state with a subsequent stabilization of the iminium ion expressed by two tautomeric forms (upper half of the figure) and at C(2) for the excited state (lower half of the figure).

From a natural population analysis using the CC2/cc-pVTZ wave functions,[96] we obtain a net charge difference of 0.14 electrons between the pyrrole and the benzene ring upon electronic excitation for the heavy atoms of both rings (excluding the methoxy group contribution). The methoxy group itself donates 0.10 electron charges to the benzene ring upon excitation so that the total effect is only a charge difference of 0.04 electron charges between the rings. Estimating the center of the ring distance between pyrrole and benzene to 2.5 Å, we obtain a change of the dipole moment upon electronic excitation of 0.48 D, close to the *ab initio* calculated value of 0.55 D and to the experimental value of 0.45 D.

The last topic that we will discuss is the surprising absence of the *syn* conformer in the molecular beam studies published until now. Since there is nothing special about this conformer, while for similar substituted indoles both rotamers are observed experimentally (e.g. 5-hydroxyindole (5HOI) [25], 6-methoxyindole [2]), the most plausible explanation for

the absence of *syn*-5MOI in the molecular beam spectrum is given by Florio *et al.*, namely that "the preexpansion population in *syn*-oriented 5-MOI can be converted into the *anti* conformer via collisions with the buffer gas in the expansion".[87] This happens efficiently due to the low barrier to isomerization of about 1.4 kcal/mole.[87] We calculated the energy difference of the *syn*- and *anti* conformers of 5MOI at the CC2/cc-pVTZ level of theory to be  $409\text{ cm}^{-1}$  (including zero-point energy correction) with the *anti* conformer being the more stable one, and the barrier between them to  $567\text{ cm}^{-1}$ , cf. Figure 5.9. This is about half of the barrier in 5HOI ( $973\text{ cm}^{-1}$ ) and at the same time the relative stability of *anti* vs. *syn* conformer increases from  $155\text{ cm}^{-1}$  for 5HOI to  $409\text{ cm}^{-1}$  for 5MOI. The combined effect of the larger stabilization of the *anti* minimum of 5MOI with respect to 5HOI and the much lower barrier separating the 5MOI conformers is most probably the reason for the dominance of the *syn* conformer in the 5HOI spectrum and its absence in the 5MOI spectrum.



**Figure 5.9:** CC2/cc-pVTZ calculated relative energies of the *syn* and *anti* conformers of 5MOI (red numbers) and 5HOI (black numbers), their  $S_0$ - $S_1$  excitation energies, and barriers separating the minima of the conformers.

## 5.7 Conclusions

Comparison of the excited state dipole moment to that of the ground state for *anti*-5MOI shows that the dipole moment, which is oriented nearly along the inertial *a*-axis in the ground state, is rotated by  $-54^\circ$  anticlockwise. This rotation is much larger than the respective rotation of the dipole moment upon excitation in bare indole of  $-12^\circ$ .<sup>[12]</sup> Furthermore, the absolute value of  $\mu$  decreases from 1.59 D in the ground state to 1.14 D in the excited state of *anti*-5MOI ( $\Delta\mu = -0.45$  D), larger than in indole ( $\Delta\mu = -0.11$  D). The CC2/cc-pVTZ calculated values of  $-73^\circ$  for  $\theta_D$  and of  $-0.55$  D for  $\Delta\mu$  of *anti*-5MOI match fairly well.

For the electronic ground state, the dipole moment vector of *anti*-5MOI can be constructed from a vector addition of the methoxy group and the indole dipole moment vectors with good precision. This procedure completely fails for the lowest excited singlet state. Electronic excitation leads to a changed electron density in the chromophore, which is partially accompanied by an electron density shift from or to the substituent. Depending on the acceptor or donor properties of the substituents and even more on the electronic nature (mesomeric or inductive substituents) the concept of vector addition of bond or group dipole moments completely fails for excited states.

Finally, we could show that the precision of the determination of dipole moments of the lowest two singlet states of 5MOI from optical Stark measurement in rovibronically resolved spectra can be improved by a simultaneous fit of two spectra with both field configurations leading to different  $\Delta M$  selection rules. Comparison to the results of CC2/cc-pVTZ calculations shows a fair agreement for the absolute experimental value not only of the total dipole moment in the  $S_0$  and the  $S_1$  states, but also for the respective Cartesian components of the dipole moments.

One might ask, whether a field configuration with  $45^\circ$  between the static electric field and the exciting laser field would not lead to the same results in a single spectrum. We tested this technique and found that the spectral congestion due to the existence of 50 % parallel and 50 % perpendicular transitions in one spectrum deteriorates the fit of the dipole moments considerably. For the future we plan to extend the experiment with a  $\lambda/4$  wave plate. Using right and left circular polarized light, the  $\Delta M = \pm 1$  transitions can be broken down to  $\Delta M = +1$  and  $\Delta M = -1$  transitions, therefore reducing the complexity and congestion of dense Stark spectra of larger molecules. These spectra can then again be fitted along with spectra from different field configurations.

Spectra taken at lower field strength show a decreased precision for the dipole moment determination. Since for 5MOI, the chosen field strength is clearly still not sufficient for

pulling out all  $M$ -states from transitions up to  $J = 15$ , which are populated under our molecular beam conditions. Still higher field strengths will enable us to increase the precision further, especially for the case of small absolute dipole moments and/or small changes of the dipole moment upon electronic excitation. Currently, we are implementing a new high voltage source which will allow to reach field strengths up to 10.000 V/cm. This is achieved by increasing the applied voltage and decreasing the plate separation at the same time. Effects due to field inhomogeneities are minimized by a new plate configuration with a grounded ring electrode around the existing plate set up. Using this new set up, the precision with which the dipole moments can be determined will be increased, while at the same time, much smaller dipole moments can still be measured. From simulations for a field strength of 10.000 V/cm, we deduce that an absolute dipole moment down to 0.01 D for one state or a difference down to 0.01 D between two states can still be measured. The determination of small absolute dipole moments along with small changes upon vibrational excitation using high field strengths of over 50 kV/cm has been shown for the propargyl radical in helium droplets by Küpper *et al.*[108]

## 5.8 Acknowledgment

We gratefully acknowledge the help of David Plusquellic for making available the source of the Stark program for an asymmetric rotor molecule which was originally developed by David Borst in the group of David Pratt. Michael Schmitt thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support of this work (SCHM 1043/12-1). Computational support and infrastructure was provided by the "Center for Information and Media Technology"(ZIM) at the Heinrich-Heine-University Düsseldorf (Germany).

## 5.9 Supporting Online Material

### 5.9.1 Matrix elements

The elements of the rigid rotor Hamiltonian on the basis of symmetric rotor functions in absence of an electric field are according to [109]:

$$\langle J, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | J, K, M \rangle = \frac{(B + C)}{2} [J(J + 1) - K^2] + AK^2 \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | J, K \pm 2, M \rangle &= \frac{(C - B)}{4} [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.2)$$



In the presence of a dc electric field  $\mathcal{E}$  additional terms arise from the Stark effect. The Stark Hamiltonian can be written as:

$$\widehat{\mathbf{H}}_{stark} = \mathcal{E}\widehat{\mu} \quad (5.3)$$

This Hamiltonian can be factorized into the three projections of the dipole moment  $\mu$  onto the main inertial axes  $a$ ,  $b$ , and  $c$ .

For the  $a$  component one obtains the matrix elements:[27]

$$\langle J, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^a | J, K, M \rangle = -\mu_a \mathcal{E} \frac{MK}{J(J+1)} \quad (5.4)$$

$$\langle J+1, K, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^a | J, K, M \rangle = -\mu_a \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J+1)^2 - K^2} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \quad (5.5)$$

For the  $b$ -component:[27]

$$\langle J, K+1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^b | J, K, M \rangle = -\mu_b \mathcal{E} \frac{M\sqrt{(J-K)(J+K+1)}}{2J(J+1)} \quad (5.6)$$

$$\langle J+1, K \pm 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^b | J, K, M \rangle = \mu_b \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \quad (5.7)$$

and for  $c$ :[27]

$$\langle J, K+1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^c | J, K, M \rangle = i\mu_c \mathcal{E} \frac{M\sqrt{(J-K)(J+K+1)}}{2J(J+1)} \quad (5.8)$$

$$\langle J+1, K \pm 1, M | \widehat{\mathbf{H}}_{Stark}^c | J, K, M \rangle = -i\mu_c \mathcal{E} \frac{\sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \quad (5.9)$$

These equations are implemented in the computer code developed by David Borst [36, 100]. Since the original code was designed in time that computer memory was still an issue Borst chose to communicate the information between the various parts of the program though disk writing and subsequent reading. We have used Borst code as a basis and modified the code such that all intermediate results are kept in memory. This significantly speeds up the code necessary for the Evolutionary Algorithm calculations.

### 5.9.2 Calibration of the electric field strength

A few words about the homogeneity of the applied electric field. We follow G.W. Parker, "Electric Field Outside a Parallel Plate Capacitor", Am. J. Phys. 70 (5), 502-507, (2002), equations (19) + (20):

$$E(0, 0, z) = E(0, 0, 0)R^3/(z^2 + R^2)^{3/2} \quad (5.10)$$

With  $4/3\pi z^3 = 1 \text{ mm}^3$  (at maximum) follows  $z = 0.62 \text{ mm}$  and from the radius of the Stark plates  $R = 25 \text{ mm}$  we obtain  $E(0,0,0.62) = 1.0009$ . This is a deviation of  $9 \cdot 10^{-4}$ , we take  $1 \cdot 10^{-3}$ . Thus,  $\Delta E/E_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ . This means the spread in the frequency  $\Delta\nu = 2 \cdot 10^{-3}\nu$  due to the quadratic Stark effect. The Stark shift is maximal 200 MHz, so  $\Delta\nu = 0.4 \text{ MHz}$ , which is much smaller than the line-widths, hence effects due to inhomogeneity of the field are negligible.

With the known value for the ground state dipole moment  $\mu_a$  of benzonitrile from Wohlfart *et al.*,[68] the fit of the electric field strength yielded a value of  $404.46 \pm 0.74 \text{ V/cm}$ . Using the measured voltage of  $950 \pm 1 \text{ V}$ , a Stark plate distance of  $23.49 \pm 0.05 \text{ mm}$  could be determined. The quantum numbers of the combination differences used for the fit and the values of the experimental combination differences, as well as the fitted line positions are given in Table 5.4 of the online supplementary material.

The electric field strength  $E$  of two plane plates, which are charged by the voltage  $U$  in a distance  $d$ , is defined as  $U/d$ . The voltage applied to the Stark plates is generated by a stabilized high voltage source and is stable to 1 ‰. The precision, with which the dipole moment can be determined, therefore depends on the exact knowledge of the plate distance. We simulated a microwave spectrum, using the ground state parameters of benzonitrile from Wohlfart *et al.*[68] The reason for choosing benzonitrile for calibration of the Stark plate distance is that its dipole moment has been calibrated to the accurately known dipole moment of carbonyl sulfide (OCS).[104] OCS itself does not fluoresce in the respective frequency range. Using the simulated microwave spectrum, we looked for transitions in our fluorescence spectrum, which share their excited state level, i.e. whose difference depends only on the ground state parameters. The electric field strength was then fit to reproduce best these combination differences. Table 5.4 gives the quantum numbers and the observed and calculated frequencies of the chosen transitions. The fit yielded a field strength of  $404.46 \pm 0.74 \text{ V/cm}$ . Using the measured voltage of  $950 \pm 1 \text{ V}$ , an effective Stark plate distance of  $23.49 \pm 0.05 \text{ mm}$  could be determined.

**Table 5.4:** List of all selected ground state transitions for the determination of the combination differences. Frequencies are given in MHz.

$J'K'_aK'_cM'$	$\leftarrow$	$J''K''_aK''_cM''$	obs.	obs. - calc.
1101	$\leftarrow$	1111	977.76	-1.37
2021	$\leftarrow$	1011	5541.63	-1.42
2121	$\leftarrow$	1111	5515.19	0.52
2111	$\leftarrow$	1111	6559.08	3.85
2121	$\leftarrow$	1101	4538.16	2.62
2111	$\leftarrow$	1101	5582.05	-0.28
2112	$\leftarrow$	2122	1172.83	-2.84
3132	$\leftarrow$	2122	7861.89	1.37
3222	$\leftarrow$	2212	8631.51	0.29
3212	$\leftarrow$	2202	8025.31	-3.34
4232	$\leftarrow$	3222	11206.30	3.45

**Table 5.5:** Parameter correlation matrix of the dipole moment components from a fit of the Stark spectra with an electric field strength of 397.19 V/cm and different weights of the selection rules.

	$\mu''_a$	$\mu''_b$	$\mu'_a$	$\mu'_b$
	397.19 V/cm set 1 80 % $\Delta M = 0 + 20 \Delta M \pm 1$			
$\mu''_a$	1.000	-0.453	-0.337	-0.072
$\mu''_b$	-0.453	1.000	0.167	0.706
$\mu'_a$	-0.337	0.167	1.000	-0.225
$\mu'_b$	-0.072	0.706	-0.225	1.000
	397.19 V/cm set 2 80 $\Delta M \pm 1 + 20 \Delta M = 0$			
$\mu''_a$	1.000	-0.482	0.082	-0.336
$\mu''_b$	-0.482	1.000	-0.016	0.646
$\mu'_a$	0.082	-0.016	1.000	-0.338
$\mu'_b$	-0.336	0.646	-0.338	1.000
	397.19 V/cm set 1 + set 2			
$\mu''_a$	1.000	-0.446	-0.135	-0.165
$\mu''_b$	-0.446	1.000	0.050	0.675
$\mu'_a$	-0.135	0.050	1.000	-0.284
$\mu'_b$	-0.165	0.675	-0.284	1.000

**Table 5.6:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized  $S_0$  cartesian coordinates of *anti*-5MOI (in bohr).

c	-2.94015802	3.53702315	0.00731872
c	-1.25590359	1.42706680	0.00052358
c	1.23620190	2.41695786	0.01777023
n	1.04146825	5.01249840	0.03391893
c	-1.47179424	5.68702475	0.02788723
c	-1.62466534	-1.21070287	-0.01828722
c	0.49709102	-2.75991680	-0.01901541
c	2.96550844	-1.73611281	-0.00156455
c	3.36384375	0.84902137	0.01688832
o	0.42299288	-5.35030712	-0.03598491
c	-2.02688687	-6.43912013	-0.05180173
h	-4.97531770	3.49267638	-0.00165963
h	-2.01673367	7.64847753	0.03869654
h	2.50171548	6.22738252	0.04935532
h	-3.51734410	-1.97530684	-0.03154694
h	5.26362126	1.60872450	0.03021230
h	4.53832078	-3.04114237	-0.00301412
h	-1.74200704	-8.47038689	-0.06223968
h	-3.09574178	-5.89841516	1.62955692
h	-3.08261434	-5.87936094	-1.73522574

**Table 5.7:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized  $S_1$  cartesian coordinates of *anti*-5MOI (in bohr).

c	-2.97059973	3.56160739	0.00744468
c	-1.30783843	1.43592080	0.00080770
c	1.26073497	2.40594128	0.01805341
n	1.03964369	4.96300478	0.03365189
c	-1.52488457	5.73424491	0.02771836
c	-1.69699638	-1.19769991	-0.01772672
c	0.52924179	-2.74387791	-0.01806491
c	3.03884499	-1.78434521	-0.00123216
c	3.44578536	0.88076053	0.01753917
o	0.39947612	-5.29808428	-0.03483342
c	-2.05174823	-6.44724220	-0.05233518
h	-5.00702313	3.49829461	-0.00166551
h	-2.01871909	7.70490425	0.03833664
h	2.52093868	6.15997503	0.04777370
h	-3.57141556	-1.99821381	-0.03085450
h	5.32378743	1.68359220	0.03062686
h	4.57579461	-3.12610675	-0.00317642
h	-1.70291577	-8.46672470	-0.06375777
h	-3.10725390	-5.92068650	1.63422654
h	-3.09325580	-5.89918320	-1.74074420

**Table 5.8:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized S<sub>2</sub> cartesian coordinates of *anti*-5MOI (in bohr).

c	-2.90314760	3.50427483	0.00749967
c	-1.26468184	1.41072771	0.00087201
c	1.22611651	2.39586589	0.01788722
n	1.00626633	5.07322864	0.03422961
c	-1.41448273	5.78534728	0.02853363
c	-1.71518999	-1.26474346	-0.01832128
c	0.50155901	-2.77901352	-0.01842993
c	2.93447823	-1.76451938	-0.00149396
c	3.42736835	0.92503474	0.01770290
o	0.42631418	-5.38086557	-0.03529646
c	-2.01909599	-6.47351281	-0.05237764
h	-4.94305217	3.47956343	-0.00123213
h	-1.98378128	7.73917368	0.03867643
h	2.49811629	6.26370683	0.04822735
h	-3.60911079	-2.01141604	-0.03138867
h	5.31653258	1.69356329	0.03058134
h	4.49571731	-3.08626709	-0.00313579
h	-1.72864703	-8.50558161	-0.06389763
h	-3.09187104	-5.93977463	1.62830249
h	-3.07781125	-5.91871090	-1.73515097

**Table 5.9:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized  $S_0$  cartesian coordinates of *syn*-5MOI (in bohr).

c	-2.54525132	4.20133758	0.00895037
c	-1.33111450	1.78608914	0.00788025
c	1.32006115	2.24425135	0.02474618
n	1.65977457	4.82679796	0.03527301
c	-0.66533887	5.99829054	0.02584029
c	-2.21111849	-0.70994133	-0.00576243
c	-0.46419116	-2.67605402	-0.00235911
c	2.15922220	-2.19087939	0.01452546
c	3.07045554	0.27883418	0.02819975
o	-1.47322929	-5.06689061	-0.01656299
c	0.27621122	-7.09708788	-0.01455261
h	-4.54550523	4.57705335	-0.00142554
h	-0.79694093	8.03013098	0.03182591
h	3.33613428	5.71947254	0.04844475
h	-4.20715251	-1.15520847	-0.01893259
h	5.08600900	0.63174168	0.04109999
h	3.49955984	-3.72833923	0.01710480
h	-0.85362196	-8.80938471	-0.02778735
h	1.48051338	-7.05784070	-1.69065637
h	1.46125224	-7.07116321	1.67548274

**Table 5.10:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized  $S_1$  cartesian coordinates of *syn*-5MOI (in bohr).

c	-3.30343175	4.22781854	0.22478083
c	-1.83433937	1.97710809	0.06391823
c	0.77172083	2.66332927	0.53854203
n	0.76698493	5.19561302	0.94908926
c	-1.70099102	6.22452224	0.77283192
c	-2.38350100	-0.58101518	-0.42678807
c	-0.31591073	-2.32311931	-0.42107683
c	2.24372952	-1.64228661	0.04569473
c	2.80719190	0.94509264	0.54389389
o	-1.04543525	-4.72303300	-0.91129516
c	0.87339947	-6.63497728	-0.95339221
h	-5.31956111	4.37097755	-0.03298695
h	-2.02441226	8.21059114	1.04884664
h	2.32933433	6.21599897	1.33397783
h	-4.26221316	-1.28849320	-0.80208168
h	4.72161700	1.55975268	0.91087202
h	3.72877343	-3.03491903	0.02645809
h	-0.10965865	-8.38343631	-1.37296723
h	2.25797612	-6.22299460	-2.41891051
h	1.79872678	-6.75652961	0.88059315



**Table 5.11:** CC2/cc-pVTZ calculated optimized S<sub>2</sub> cartesian coordinates of *syn*-5MOI (in bohr).

c	-2.53938128	4.14643125	-0.02069058
c	-1.36384525	1.76772356	-0.01746754
c	1.29032397	2.24175058	0.01909370
n	1.61868969	4.90283244	0.03640428
c	-0.62644140	6.06472661	0.01340689
c	-2.31740669	-0.75741129	-0.04174628
c	-0.46313978	-2.69802104	-0.02642663
c	2.14496982	-2.19170734	0.00967257
c	3.15373965	0.34087778	0.03295460
o	-1.43678633	-5.10533306	-0.04982205
c	0.33033768	-7.11570589	-0.03540071
h	-4.54092562	4.53697684	-0.04426571
h	-0.80036854	8.09333493	0.02115762
h	3.31091399	5.77941900	0.06266746
h	-4.30794246	-1.19943779	-0.06976940
h	5.15954088	0.70831632	0.06342618
h	3.47539106	-3.74043180	0.02046428
h	-0.77984456	-8.84164206	-0.05748388
h	1.54809844	-7.05992362	-1.70239919
h	1.50395885	-7.07464174	1.66338479

## 5.10 Eigener Anteil an der Publikation

Dieser Teil der Arbeit wurde bereits am 28. Januar 2016 unter dem Titel *Determination of ground and excited state dipole moments via electronic Stark spectroscopy: 5-methoxyindole* im Journal of Chemical Physics (impact factor: 2,952) von den Autoren Josefin Wilke, Martin Wilke, W. Leo Meerts und Michael Schmitt veröffentlicht (**144**, 044201 (2016)).

Der Aufbau des Starkexperiments und die Durchführung der Versuche wurden von Martin Wilke und mir gemacht. Für die Auswertung und Interpretation der Spektren bin ich verantwortlich. Zudem habe ich beim Verfassen dieser Veröffentlichung neben Martin Wilke und Michael Schmitt mitgewirkt.

Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an der Publikation auf 65 %.

# 6 Additivität von Dipolmomenten an 5-substituierten Indolen

In dieser Veröffentlichung sind die bestimmten elektrischen Dipolmomente für den Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand der Moleküle *anti*-5-Hydroxy-, 5-Fluor- und 5-Cyanoindol zusammengetragen. Außerdem wird ein Modell vorgestellt, mit dessen Hilfe die Dipolmomente von substituierten Indolen über eine Vektoraddition aus dem Dipolmoment von Indol selbst und dem der substituierten funktionellen Gruppe ermittelt werden können. Es werden Regeln für den Erfolg dieses Vektormodells im jeweiligen Zustand postuliert.

## On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives

Josefin Wilke,<sup>a)</sup> Martin Wilke,<sup>a)</sup> Christian Brand,<sup>a),b)</sup> W. Leo Meerts,<sup>c)</sup> and Michael Schmitt<sup>a)</sup> <sup>1</sup>

<sup>a)</sup> *Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie, D-40225 Düsseldorf, Germany.*

<sup>b)</sup> *University of Vienna, Faculty of Physics, VCQ, A-1090 Vienna, Austria.*

<sup>c)</sup> *Radboud University, Institute for Molecules and Materials, Felix laboratory, NL-6525 AS Nijmegen, The Netherlands.*

### 6.1 Abstract

The estimate of the magnitude and the orientation of molecular electric dipole moments from the vector sum of bond or fragment dipole moments is a widely used approach in

---

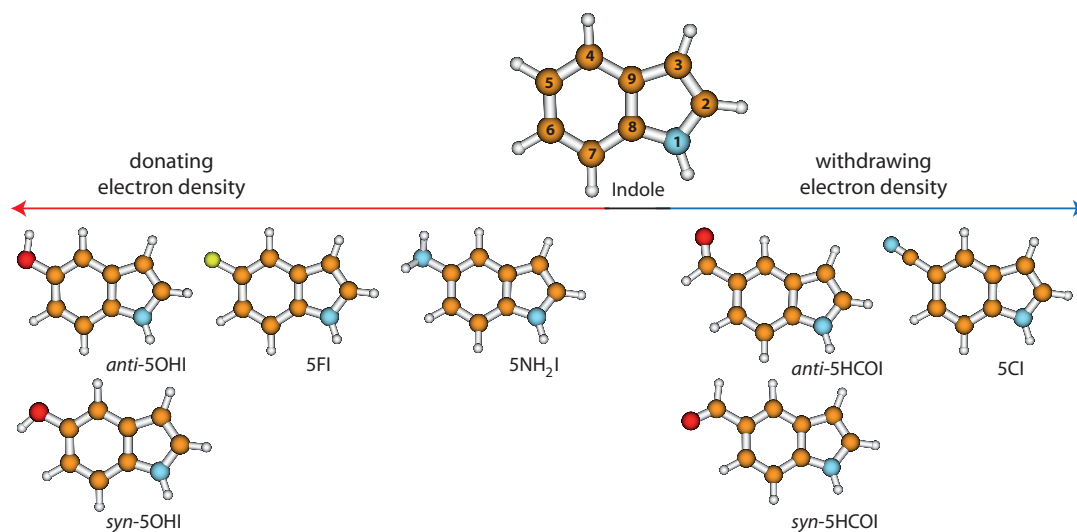
<sup>1</sup>E-mail: mschmitt@uni-duesseldorf.de

chemistry. However, the limitations of this intuitive model have rarely been tested experimentally, especially for electronically excited states. In the present study we find rules for a number of indole derivatives using rotationally resolved electronic Stark spectroscopy and *ab initio* calculations. Based on a natural bond orbital analysis we discuss whether the vector addition rule can be applied in a given electronic state. From the comparison of the experimental data to *ab initio* calculations we deduce that the additivity is not given when the flow of electron density from the substituent is opposed to that inside the chromophore.

## 6.2 Introduction

The emission properties of the aromatic amino acid tryptophan critically depend on the polarity of the local surrounding.[110] This is due to the interaction of two close-lying electronically excited states, denoted  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  in the nomenclature of Platt[1, 11]. In an apolar surrounding, the  ${}^1L_b$ -state is the lowest excited state. In a polar environment the  ${}^1L_a$ -state is stabilized significantly due to its larger electric dipole moment compared to the  ${}^1L_b$ -state. The same holds true for indole, which is the chromophore of tryptophan.[76, 111–114] However, not only external factors determine the relative order of the excited states, also substituents with different characteristics may have an influence.[9, 16, 115, 116] A cyano group attached to the chromophore in position 5 (cf. Figure 6.1), for instance, reverses the energetic ordering of the electronic states *in vacuo*, while a methoxy group increases the  ${}^1L_a/{}^1L_b$ -gap by more than  $2000\text{ cm}^{-1}$ . [24, 82]

A precise method to investigate the electronic nature of an excited state is the rotationally resolved fluorescence spectroscopy. Here, parameters like the nuclear geometry in the excited state and the orientation of the electronic transition dipole moment contain a wealth of information about the nature of the observed state and possible couplings to other states.[14, 15] In combination with *ab initio* calculations the experimental data can be interpreted. However, this interpretation is not always unambiguous. An additional diagnostic tool is the magnitude and orientation of the permanent electric dipole moment. Rotationally resolved electronic Stark spectroscopy was pioneered in the groups of Hese[34] and Pratt[36]. From the shift of line positions the permanent electric dipole moments for indole were determined to be  $1.856(13)\text{ D}$  for the  $S_1$  state and  $1.963(13)\text{ D}$  for the  $S_0$  state,[12] the latter being in agreement with the value derived from microwave spectroscopy.[117] In a recent publication we discussed the permanent dipole moments of 5-methoxyindole in the  $S_0$  and  $S_1$  state.[118] While the total dipole moment in the



**Figure 6.1:** Atomic numbering of the heavy atoms of indole and overview of the investigated systems with the effects of the substituents.

electronic ground state can be described in good approximation by the vectorial sum of the partial dipole moments of the chromophore and the substituent, this intuitive model breaks down for the electronically excited state. We ascribed this to the electron-donating properties of the methoxy group changing the flow of electron density in the chromophore upon electronic excitation. The additivity of dipole moments was also discussed in detail for multiply substituted derivatives of benzene.[37, 39, 40] Pratt and coworkers used a different method, where the dipole moments are constructed from the addition of the those of the respective singly substituted chromophores. The success of the additivity-model strongly depends on the position and nature of the substituent. While for 3-aminophenol the dipole moment increments only add vectorially in the ground state, the opposite behavior is observed for 4-aminobenzonitrile. Excited state mixing for off-axis substituted molecules and different degrees of non-planarity of the component parts in the ground state were discussed to explain the unexpected behavior.

In the present publication we will expand our studies on the additivity of electric dipole moments to indole derivatives substituted at position 5 (cf. Figure 6.1). These are the *syn*- and *anti*-conformers of 5-hydroxyindole (5OHI), 5-fluoroindole (5FI), 5-aminoindole (5NH<sub>2</sub>I), 5-formylindole (5HCOI), and 5-cyanoindole (5CI). Each substituent has different electronic properties which are evaluated with respect to its influence on the overall dipole moment.

Based on a natural bond orbital (NBO) analysis of the molecules we discuss whether the vector addition fails or works in the ground and excited states. With the experimentally

determined dipole moments of 5-fluoroindole, 5-cyanoindole and *anti*-5-hydroxyindole the success of the vector additivity-model and the postulated rules are tested.

## 6.3 Results and Discussion

### 6.3.1 Computational Results

Table 6.1 summarizes the absolute dipole moments of all investigated molecules including indole in their lowest three singlet states,[14, 23–25] computed at the CC2/cc-pVTZ level of theory. Furthermore, the angles of the dipole moments with the main inertial  $a$ -axis  $\theta_D$  are calculated from the Cartesian coordinates of the dipole moments  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , and  $\mu_c$ . For 5-cyanoindole the genuine CC2 method predicts the wrong order of the lowest two electronically excited singlet states in the adiabatic approximation.[24] However, inclusion of spin-component scaling (SCS) in the CC2 calculations yields an energetic ordering, which is in agreement with the experimental results. For that reason all further results for 5-cyanoindole refer to SCS-CC2/cc-pVTZ calculations. For the  $S_2$ -state of 5-fluoroindole the geometry optimization always leads to a transition state.

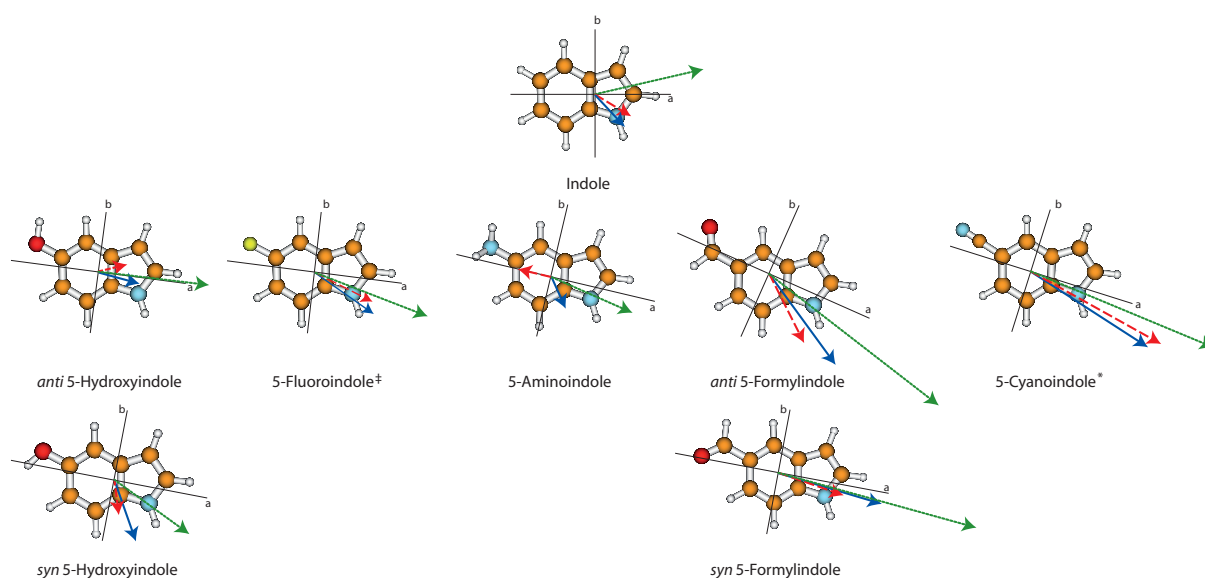
The permanent dipole moments of all systems but 5-cyanoindole decrease upon excitation to the  $S_1$ -state. For indole, 5-aminoindole, and 5-fluoroindole the decrease is between 3 and 10% while the dipole moment of both 5-hydroxyindole and 5-formylindole conformers decreases between 30 and 40% relative to the dipole moment in the  $S_0$ -state. The dipole moment of 5-cyanoindole increases by about 10%.

The electric dipole moment of the  $S_2$  state increases for all molecules by about 3 D upon excitation from the ground state with the exception of 5-formylindole, for which the increase is approximately 5 D. Depending on the individual components of the dipole moment along the main inertial  $a$ - and  $b$ -axis, the dipole vectors are oriented differently in their molecular frames. Figure 6.2 shows the calculated dipole moment vectors for the lowest three singlet states of indole and the 5-substituted derivatives. All arrows are starting in the center of mass (practically coincident with the center of charge) of the respective molecule and are pointing from the negative to the positive charge. The length of the vectors is proportional to the magnitude of the dipole moment.

**Table 6.1:** Calculated ground and excited state dipole moments of indole, 5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, 5-aminoindole, 5-formylindole, and 5-cyanoindole\* at their respective (SCS)\*-CC2/cc-pVTZ optimized geometries. Beside the absolute dipole moments  $\mu$ , also the respective Cartesian coordinates  $\mu_i$  along the main inertial axes  $i = a, b, c$  and the angle of the permanent dipole moment  $\theta_D$  with the main inertial  $a$ -axis are given. A positive sign of the angle means a clockwise rotation of the dipole moment vector onto the  $a$ -axis (cf. Figure 6.2). <sup>a)</sup> Values are obtained at CC2/cc-pVTZ level of theory. <sup>b)</sup> Values are obtained at SCS-CC2/cc-pVTZ level of theory. <sup>c)</sup> Values belong to a transition state at CC2/cc-pVTZ level of theory.

state	indole <sup>a)</sup> [14]			<i>anti</i> -5OHI <sup>a)</sup> [25]			<i>syn</i> -5OHI <sup>a)</sup> [25]			5FI <sup>a)</sup> [23]			5NH <sub>2</sub> I <sup>a)</sup>			<i>anti</i> -5HCOI <sup>a)</sup>			<i>syn</i> -5HCOI <sup>a)</sup>			5CI <sup>b)</sup> [24]		
	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\mu_a$ / D	1.52	1.85	5.53	2.15	1.42	5.69	1.50	0.61	4.56	3.27	3.14	5.98	0.87	1.67	4.31	5.10	3.08	10.63	5.48	3.50	10.45	6.82	7.44	10.08
$\mu_b$ / D	1.65	1.14	1.33	0.24	0.58	0.11	2.61	1.81	2.12	1.73	1.05	1.36	1.11	0.01	0.87	2.70	2.50	2.62	0.58	0.47	0.94	1.92	1.69	0.96
$\mu_c$ / D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	0.45	0.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mu$ / D	2.24	2.17	5.69	2.16	1.54	5.69	3.01	1.91	5.03	3.70	3.31	6.14	1.78	1.73	4.50	5.77	3.96	10.95	5.51	3.53	10.49	7.08	7.63	10.13
$\theta_D$ / °	-47	-31	+13	-6	+22	+1	-60	-71	-25	-28	-19	-13	-52	0	-11	-30	-39	-14	-6	-8	-5	-15	-12	-5

While the heavy atoms remain always within one plane for most of the molecules, this is not the case for *anti*-5-hydroxyindole in the  $S_2$ -state. The hydrogen atom of the hydroxyl group is tilted by  $15^\circ$  and the hydrogen atom at C4 by  $-14^\circ$  out of the molecular plane. This leads to a non-zero  $\mu_c$  component of the  $S_2$  dipole moment of *anti*-5-hydroxyindole. In the same way 5-aminoindole has non-zero  $\mu_c$  components in all states due to the hydrogen atoms of the amino group which are out-of-plane by around  $30^\circ$  due to an inversion motion. However, the expected fast inversion leads to vibrational averaging of the  $c$ -component of the dipole moment.[36] Therefore, the vibrationally averaged  $c$ -component of 5-aminoindole is expected to be zero. For a better comparison, the projection of all dipole moment vectors onto the  $ab$ -plane are shown in Figure 6.2.



**Figure 6.2:** (SCS)\*-CC2/cc-pVTZ calculated dipole moment vectors for the  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $S_2$  states of indole and various 5-substituted indole derivatives. Blue arrows designate the  $S_0$ -state dipole moments, red dashed those of the  $S_1$  and green dotted those of the  $S_2$ -states, respectively. A positive sign of  $\theta_D$  in Table 6.1 is defined as a clockwise rotation of the dipole moment vector onto the  $a$ -axis. ‡ From the frequency analysis the  $S_2$ -state of 5FI at CC2/cc-pVTZ level of theory is identified as a transition state.

The ground state dipole moment of *anti*-5-hydroxyindole is oriented almost along the  $a$ -axis, while for the other molecules the  $b$ -components have larger contributions which leads to a rotation of the dipole vector in the respective molecular frames. For *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, and 5-cyanoindole the dipole moment vector rotates counterclockwise upon excitation from the ground to the lowest excited state, like it is observed for bare indole. A clockwise rotation of the dipole moment vectors can be found for *syn*-5-hydroxyindole, 5-aminoindole, and both conformers of 5-formylindole. With the exception



of 5-aminoindole the dipole moment is rotated by less than  $30^\circ$  upon electronic excitation. For the  $S_2$  dipole vectors a counterclockwise rotation upon excitation from the ground state is observed for all molecules.

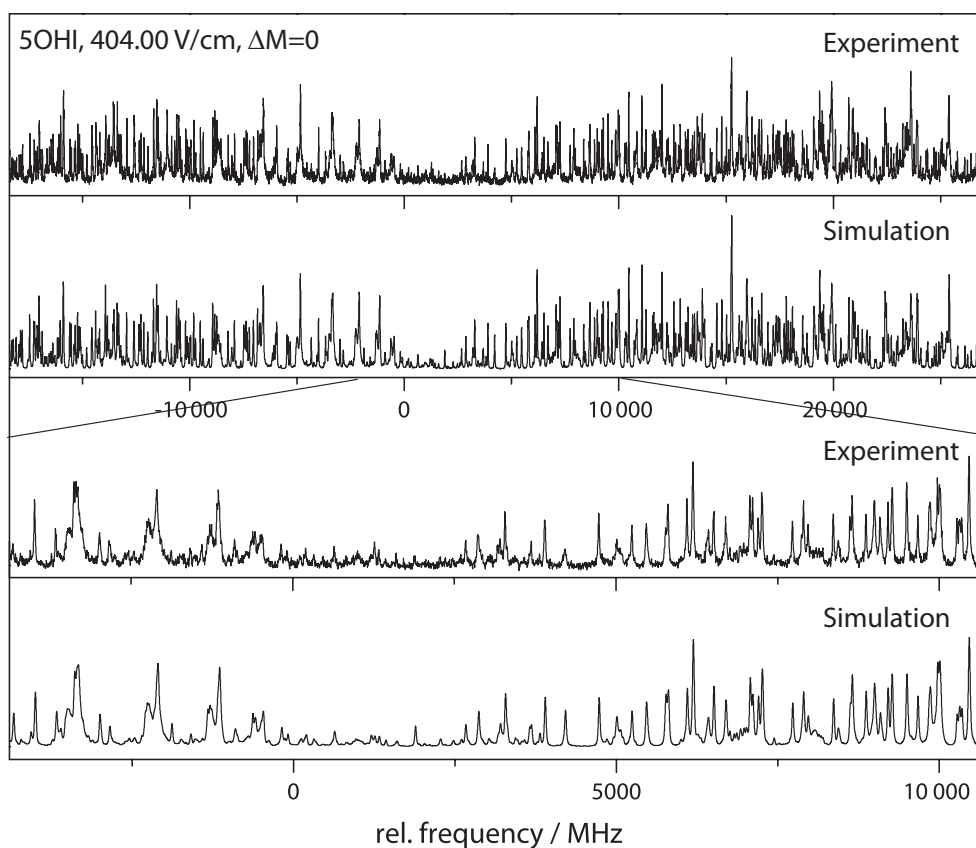
### 6.3.2 Experimental results

The rotationally resolved electronic spectrum of the electronic origin of *anti*-5-hydroxyindole at a field strength of 404.00 V/cm measured with a polarization of the laser light, which is almost parallel to the static electric field, is depicted in Figure 6.3. As shown previously, a simultaneous analysis of Stark spectra with different field configurations improves the precision in the determination of the dipole moment.[118] Hence, we fitted spectra with different field configurations simultaneously for both *anti*-5-hydroxyindole and 5-fluoroindole. The field configurations are defined by the orientation of the electric field with respect to the polarization of the exciting laser radiation. If the electric field is 100 % parallel (perpendicular) to the polarization of the exciting laser radiation, only transition with  $\Delta M=0$  ( $\Delta M=\pm 1$ ) are allowed. Due to technical reasons we always observe a mixture of parallel and perpendicular selection rules with a ratio of 1:4 in the experiment. In the following we will denote the Stark spectra according to the leading contribution:  $\Delta M=0$  for 80 % parallel and 20 % perpendicular selection rules and vice versa for  $\Delta M=\pm 1$ .

For the *syn*-conformer of 5-hydroxyindole the signal-to-noise (S/N)-ratio was not sufficient to allow an analysis of the spectra. In case of 5-cyanoindole the determination of the dipole moments is based on a Stark spectrum at an electric field strength of 197.53 V/cm with the leading contribution of  $\Delta M = 0$  transitions. Figure 6.4 shows a small portion of the zero-field spectrum in comparison to the Stark spectrum at 197.53 V/cm along with the simulations of the CMA-ES fit. Due to the large dipole moment, large changes in the spectrum are detectable even at smaller electric field strengths.

In the fit of the respective Stark spectra of all investigated molecules, the rotational constants in the ground and electronically excited state and the orientation of the transition dipole moment with respect to the inertial *a*-axis were kept constant and taken from the previous publications.[23–25] Table 6.2 shows the experimentally determined absolute values as well as the individual components of the dipole moments in the ground and lowest electronically excited state of *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole and 5-cyanoindole in comparison to those of indole[12].

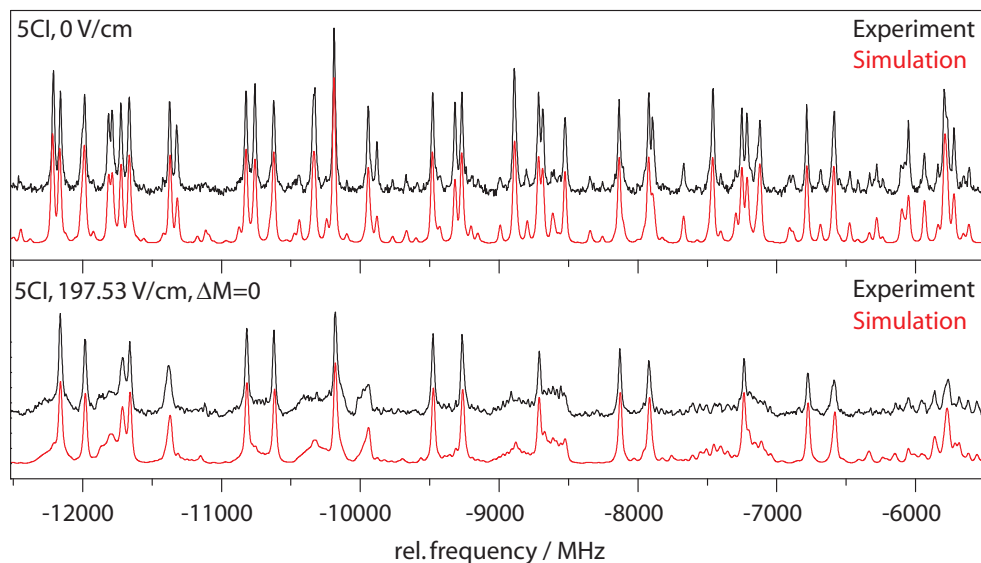
Comparing the experimental dipole moments of the investigated molecules *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, and 5-cyanoindole and their components in Table 6.2 with



**Figure 6.3:** Rotationally resolved electronic spectrum of the electronic origin of the *anti*-conformer of 5-hydroxyindole at 404.00 V/cm with 80 % transitions of  $\Delta M = 0$  and 20 % transitions of  $\Delta M = \pm 1$  along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters.

**Table 6.2:** Molecular parameters from the fits to the rotationally resolved electronic spectra of indole, *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, and 5-cyanoindole. This includes the unsigned Cartesian coordinates and the value of the absolute dipole moments in the ground and lowest electronically excited state. Additionally, the angle of the respective dipole moments with the main inertial *a*-axis  $\theta_D$  are given.

state	indole[12]		<i>anti</i> -5OHI		5FI		5CI	
	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>
$\mu_a / D$	1.367(8)	1.556(8)	2.14(1)	1.53(2)	3.27(1)	3.14(1)	6.96(3)	8.01(2)
$\mu_b / D$	1.40(1)	1.01(1)	0.18(9)	0.17(10)	1.56(1)	1.07(2)	1.59(3)	1.62(3)
$\mu_c / D$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mu / D$	1.963(13)	1.856(13)	2.15(2)	1.54(3)	3.62(1)	3.32(2)	7.14(4)	8.17(3)
$\theta_D / ^\circ$	$\pm 45.5(4)$	$\pm 33.0(6)$	$\pm 5(5)$	$\pm 6(6)$	$\pm 26(1)$	$\pm 19(1)$	$\pm 13(2)$	$\pm 11(2)$



**Figure 6.4:** Rotationally resolved electronic spectrum of a small portion of the electronic origin in the P-branch at zero field and at 197.53 V/cm with 80 % transitions of  $\Delta M = 0$  and 20 % transitions of  $\Delta M = \pm 1$  along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters.

the calculated values in Table 6.1 we observe a nearly perfect agreement between theory and experiment. This is especially true for the magnitudes of the dipole moments. However, for both states of indole and for the excited state dipole moment of 5-cyanoindole discrepancies up to 15 % are observed. Regarding the components of the permanent dipole moment also a good agreement between theory and experiment becomes apparent. Just for *anti*-5-hydroxyindole the calculations overestimate the influence of the *b*-component of the excited state dipole moment. Since the opposite behavior is observed for the *a*-component, the resulting magnitude of the dipole moment is in good agreement with the theoretical predictions. Based on these results, the signs of experimental angles  $\theta_D$  can be assigned from the calculated ones. As a result, the dipole moment vectors are rotated counterclockwise by  $11^\circ$  for *anti*-5-hydroxyindole,  $9^\circ$  for 5-fluoroindole and  $2^\circ$  for 5-cyanoindole upon excitation to the lowest excited singlet state.

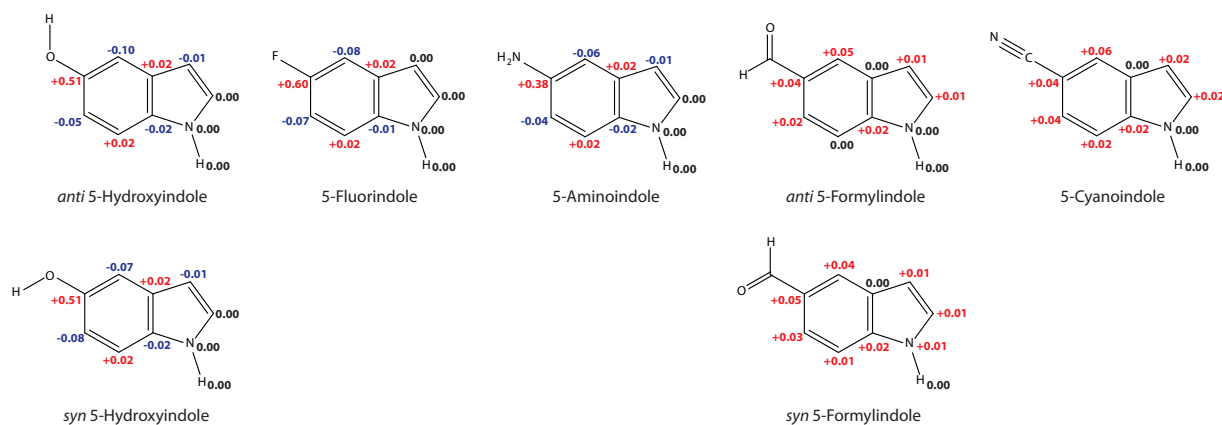
### 6.3.3 Effects of the substituents

As shown for *anti*-5MOI,[118] the dipole moment of the indole chromophore and the dipole moment of the substituent fragment can be added vectorially. The success of this model depends critically on the mutual influence of the fragment dipole moments. In the following, we will investigate if this behavior is common to substituted indoles and in

which cases the model will fail.

The hydroxyl, the amino group, and the fluorine atom donate electron density to the conjugated  $\pi$ -systems through mesomeric effects (+M), while the mesomerically withdrawing (-M) cyano and formyl groups decrease the electron density. Additionally, all substituents are exerting an inductive electron withdrawing (-I) effect. In order to get a more quantitative overview, a NBO analysis in the ground and lowest excited state has been performed for all substituted molecules including indole itself.

First we take a look at the change of the natural charges in the electronic ground state resulting from the different substituents. Figure 6.5 summarizes the results for all molecules and their conformers. The (-I)-effect of the hydroxyl, amino group, and of the fluorine atom is mainly concentrated at C5. Furthermore, these substituents exert a (+M)-effect mainly towards C4 and C6. For the strongly withdrawing (-M) formyl and cyano groups a decrease of electron density in the whole chromophore is observed. The effect of the substituent is mainly concentrated on the phenyl ring and no or at most minimal changes are observed in the pyrrole ring. Since the ground state dipole moment of indole is dominated by the NH group of the pyrrole ring (cf. Figure 6.2), which is unaffected by substitution at C5, we have two dipole moments which are decoupled from each other. Hence, a success of the vector additivity-model can be expected for all 5-substituted indole derivatives in the electronic ground state.



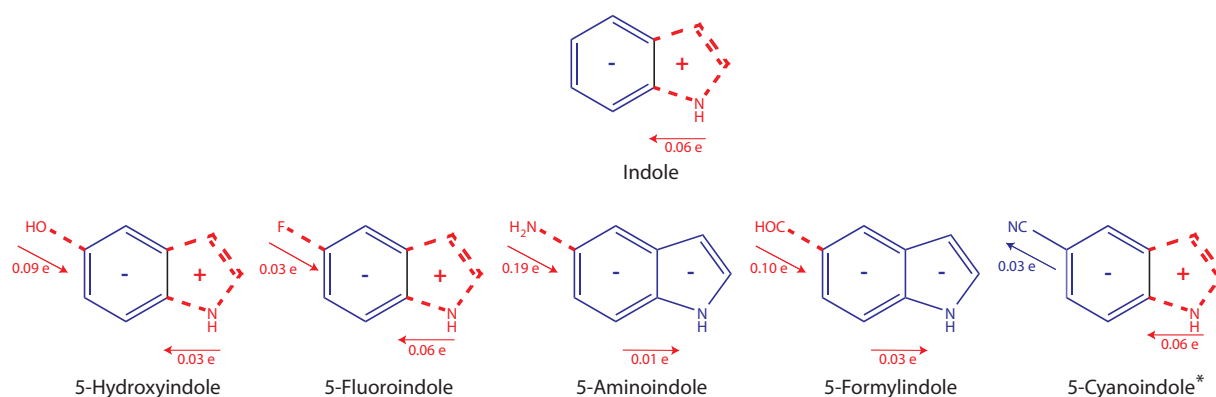
**Figure 6.5:** Differences of the natural charges in the ground state between the 5-substituted indoles and indole itself  $\Delta(q_{5XI} - q_{indole})$  at the heavy atoms of the indole chromophore. Positive values are given in red and indicate that the respective atoms become more positive due to the addition of the substituent and vice versa.

Secondly, we will look for general rules for the successful application of the model in the electronically excited state. The differences of the natural charges between the ground and the lowest electronically excited state of all molecules are calculated and depicted in

Figure 6.6. For the parent molecule indole, an excitation from the ground to the lowest excited state leads to a charge migration of 0.06 electron charges from the pyrrole to the phenyl ring. This value is halved by the addition of a hydroxyl group. Simultaneously, the substituent donates electron density towards the chromophore of about 0.10 electron charges and increases the electron density inside the phenyl ring. For the amino- and formyl-substituted indoles this effect is even enhanced. The amount of charge which is donated from the substituent upon excitation varies depending on the substituent. The greatest effect is exerted by the amino group which provides a charge migration of 0.19 charges towards the phenyl ring, while the formyl group donates 0.10 charges. Due to the strong effects of the amino and the formyl substituents, the natural charge migration between the pyrrole and phenyl ring is mostly cancelled or even reversed.

In the case of 5-fluoroindole and 5-cyanoindole the direction of charge migration from the pyrrole to the phenyl ring is the same as in indole. Furthermore, the effect of the substituents on the  $\pi$ -system is significantly smaller than for the aforementioned molecules. All substituents with the exception of 5-cyanoindole are donating electron density upon excitation from the ground to the lowest electronically excited state. For the hydroxyl, and amino group as well as for the fluorine atom this is not surprising. However, the formyl group is known to withdraw electron density. Why does the effect of the formyl group change upon electronic excitation? The lowest electronic excitation of 5-formylindole predicted at  $26\,854\text{ cm}^{-1}$  for the *syn*- and at  $26\,478\text{ cm}^{-1}$  for the *anti*-conformer by CC2/cc-pVTZ calculations corresponds to a weak  $\pi^* \leftarrow n$  transition, like it is observed in keto-groups.[119] This transition is accompanied by a shift of electron density from the oxygen towards the carbon atom. Hence, we attribute the electron-donating properties of the aldehyde group to a pure excitation of the side chain. Since the  $S_1$ -state of 5-formylindole is hard to investigate experimentally due to its low oscillator strength, we will also take a look on the substituent properties in the  $S_2$ -state, which is a  $\pi^* \leftarrow \pi$  transition and is predicted from the CC2/cc-pVTZ calculations to lie at  $33\,345\text{ cm}^{-1}$  (*syn*-5HCOI) and  $32\,962\text{ cm}^{-1}$  (*anti*-5HCOI). Here, the electron withdrawing character of the formyl group increases and the electron density of the substituent is increased upon excitation by 0.24 electrons while the pyrrole ring donates 0.20 electrons towards the phenyl ring.

From the results of the NBO analysis and the knowledge that the vector additivity fails for 5MOI in the excited state, we postulate that the additivity-model fails when the flow of electron density from the substituent is opposed to that inside the indole chromophore. This is observed for 5-hydroxyindole, 5-aminoindole, and 5-formylindole in the  $S_1$ -state. When the effect is weak or the substituent supports the natural charge migration inside



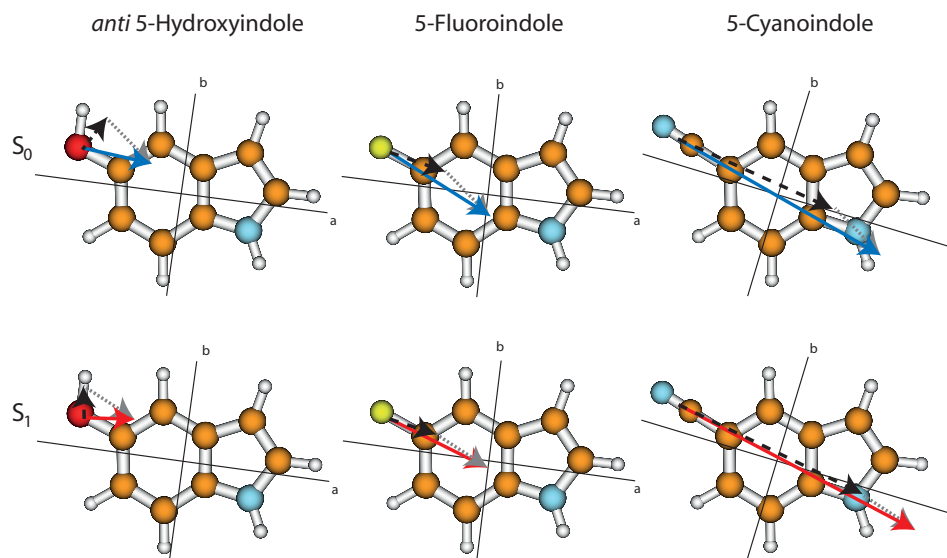
**Figure 6.6:** Charge migrations upon excitation ( $\Delta(q_{S_1} - q_{S_0})$ ) between the pyrrole and phenyl ring of the indole chromophore along with the influence of the respective substituents, calculated with a natural bond orbital analysis at (SCS)\*-CC2/cc-pVTZ level of theory. Blue-colored aromatic rings or substituents indicate that the respective fragment gain electron density due to the electronic excitation and for red-colored dashed aromatic rings or substituents the electron density decreases.

the bare chromophore, the model also works in the excited state. This is the case for 5-fluoroindole, 5-cyanoindole and for 5-formylindole in the  $S_2$ -state.

### 6.3.4 Experimental application of the additivity-model

In the next step we want to check whether the overall dipole moment vector of substituted indoles can be decomposed into the respective dipole moment contributions from the chromophore and the substituent. As mentioned previously, this model works for *anti*-5MOI in the ground state, while it fails for the first electronically excited state.[118] Figure 6.7 shows the vector diagrams for *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, and 5-cyanoindole in the ground and first electronically excited state. Subtracting the experimentally determined dipole moment vector of the substituted indole (cf. Table 6.2) from those of indole from ref. [12] should lead to the dipole moment vector of the substituent ( $\vec{\mu}_X = \vec{\mu}_{5XI} - \vec{\mu}_{\text{indole}}$ ). For the sake of clarity the dipole moment vectors have been shifted from the center of charge of the molecule to those of the substituent. Since the substituent dipole moment is not only determined by the substituent itself, but also by the connected carbon atom at the phenyl ring, methanol, methyl fluoride, and methyl cyanide can be used as reference systems to validate the magnitude and orientation of the resulting substituent dipole moment. For methyl fluoride and methyl cyanide experimental values are available.[120] The magnitude and orientation of the methanol dipole moment is calculated at CC2/cc-pVTZ level of theory. This should lead to a hydroxyl group dipole moment of 1.64 D

which makes an angle of  $-58^\circ$  counterclockwise with the C-O axis. The fluorine and cyano group dipole moments lie along the bond axis and have a magnitude of 1.8572(10) D and 3.913(2) D.[120]



**Figure 6.7:** Upper trace: Vector subtraction of the experimental ground state dipole moments (blue lines) of *anti*-5-hydroxyindole, 5-fluoroindole, and 5-cyanoindole and the experimental ground state dipole moment of indole (grey dotted lines). The resulting vector gives the dipole moment increment of the substituent (black dashed line). Lower trace: The same diagram was made for the lowest electronically excited state. For the sake of clarity, all vectors are shifted to the center of charge of the respective substituents.

The constructed dipole moments of the C-OH fragment from Figure 6.7 have a value of 1.20 D in the ground state and 1.00 D in the excited state and are rotated by around  $75^\circ$  ( $115^\circ$ ) counterclockwise from the C-O axis. For 5-fluoroindole and 5-cyanoindole the vector subtraction leads to a substituent dipole vector that points along the C-F or C-CN axis in both states. The strengths of the constructed dipole moments are 1.69 D in the ground and 1.50 D in the excited state for 5-fluoroindole and 5.23 D and 6.25 D for 5-cyanoindole. Consequently, the dipole moments of the substituent fragments can be described quite properly for all molecules in the ground state. For 5-fluoroindole and 5-cyanoindole the vector additivity-model also shows in the excited state a fair agreement, especially in the orientation of the substituent dipole moment. Larger deviations in the magnitude of the dipole moments in the excited state can be explained with the altered electron distribution. From the NBO analysis (cf. Figure 6.6) we know that the fluorine atom donates electron density upon excitation inside the chromophore, while the electron density of the cyano

group is increased in the excited state. This leads to a decrease (increase) of the dipole moment of the C-F (C-CN) fragment upon excitation. Similar to the observation for *anti*-5MOI, the model fails to describe the substituent dipole moment of *anti*-5-hydroxyindole in the excited state.

## 6.4 Conclusions

The dipole moments of 5-cyanoindole, 5-fluoroindole, and the *anti*-conformer of 5-hydroxyindole have been determined by means of electronic Stark spectroscopy in the ground and lowest electronically excited state. Upon excitation, the permanent dipole moment is rotated between 2° and 11° counterclockwise depending on the substituent. This is comparable to the rotation of the dipole moment vectors of bare indole (16° counterclockwise).[12] The absolute ground state dipole moments are increasing in the same way as the polarity of the substituents is increasing (hydroxyl - fluorine - cyano) from 2.15 D over 3.62 D to 7.14 D. Additionally, a similar change of the dipole moments upon excitation of around 0.5 D is observed. While the dipole moments decrease for 5-hydroxyindole and 5-fluoroindole, it increases for 5-cyanoindole. The CC2/cc-pVTZ calculated dipole moments in both states match well with the experimentally determined ones. However, in some cases the experimental and calculated absolute dipole moment agree well, but when looking into the details of dipole moment components along the main inertial axes it becomes obvious, that this agreement is the result of a fortuitous cancellation of errors. The determination of both the absolute dipole moment, as well as its direction within the molecular frame is crucial for a comparison with *ab initio* calculations, especially when it comes to electronically excited states.

Based on the theoretical investigation of several 5-substituted indole and the acceptor or donor properties of the respective substituents in the ground and lowest electronically excited state general rules for the success of the vector additivity-model have been deduced. In the ground state the model is valid if the polarity of the pyrrolic NH bond is unaffected due to the substitution. For the excited state the natural flow of electron density moving from the pyrrole towards the phenyl ring must remain or only be slightly perturbed. This theory has been tested experimentally for 5-cyanoindole, 5-fluoroindole, and the *anti*-conformer of 5-hydroxyindole and it could be shown that the vector additivity-model works qualitatively well in the ground and electronically excited state for 5-fluoroindole and 5-cyanoindole, while it completely fails in the excited state for *anti*-5-hydroxyindole. Similar observations have been already made for *anti*-5MOI. [118]



## 6.5 Experimental Section

### 6.5.1 Experimental methods

5-Hydroxyindole ( $\geq 98\%$ ) was purchased from Carbolution, and 5-fluoroindole ( $\geq 98\%$ ) as well as 5-cyanoindole ( $\geq 98\%$ ) from Activate Scientific. All samples were used without further purification.

The experimental set up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail elsewhere.[102, 103] In brief, the laser system consists of a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 6G and Kiton Red, pumped with 7 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser (Coherent, Sabre 15 DBW). The dye laser output was coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics Wavetrain) for second harmonic generation. The resulting output power was constant at about 17 mW for 5-hydroxyindole (50 mW for 5-fluoroindole and 20 mW for 5-cyanoindole) during the experiment. The molecular beam was formed by co-expanding 5-hydroxyindole (5-fluoroindole, 5-cyanoindole), heated to 196°C (72°C, 205°C), and 910 mbar (540 mbar, 500 mbar) of argon through a 200  $\mu\text{m}$  nozzle into the vacuum chamber. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 mm and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The resulting resolution is 18 MHz (FWHM) in this set up. In the third chamber, 360 mm downstream of the nozzle, the molecular beam crosses the laser beam at a right angle. In the detection volume, which is formed by a concave mirror ( $f = 25$  mm) in a distance of 50 mm below the crossing of molecular beam and laser beam and a plano-convex lens ( $f = 50$  mm) at a distance of 50 mm above the molecular beam - laser beam crossing, the Stark plates have been inserted. The light from the collection optics is then focussed onto the photocathode of a UV enhanced photomultiplier tube (Thorn EMI 9863QB) using a lense of  $f = 130$  mm in a distance of 70 mm. The Stark plates consist of a parallel pair of electroformed nickel wire grids (18 mesh per mm, 50 mm diameter) with a transmission of 95% in the UV. Their effective distance is  $23.49 \pm 0.05$  mm, symmetrically aligned with respect to the laser beam. The calibration of the Stark plate distance is described in detail in the Supplementary Material for Publication of ref. [118]. The polarization plane of the incoming laser beam can be rotated by 90° inside the vacuum chamber by means of an achromatic  $\lambda/2$  plate (Bernhard Halle 240 - 380 nm). The  $\lambda/2$  plate can be pushed in or pulled out from the beamway using a linear motion vacuum feedthrough leading to different field configurations.

### 6.5.2 *Ab initio* calculations

The equilibrium geometries of the electronic ground and the lowest excited singlet states were optimized using second-order approximate coupled-cluster (CC2) calculations employing the resolution-of-the-identity approximation (RI), [88–90] with Dunning’s correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) from the TURBOMOLE library. [91, 92] For the structure optimizations of 5-cyanoindole spin-component scaling (SCS) modifications to CC2 were taken into account. [121] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [93] implemented in the TURBOMOLE program suite. [94] A natural bond orbital analysis (NBO) [96] has been performed at the CC2 optimized geometries using the wavefunctions from the CC2 calculations as implemented in the TURBOMOLE package. [94]

### 6.5.3 Fits of the Rovibronic Spectra Using Evolutionary Algorithms

The rotationally resolved electronic spectra are fit using evolutionary strategies (ES), described in detail in refs. [71, 97–99] For the fits of the Stark spectra we used the CMA-ES algorithm. In this variant mutations are adapted via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism.

The spectra with different field configurations were fit simultaneously to a common set of dipole moment components in both electronic states using the CMA-ES algorithm. [118] The intensities of the rotational lines are calculated from the eigenvectors of the Stark Hamiltonian and the direction cosine matrix elements. The static electric field mixes the rovibronic eigenstates, so that  $J$ ,  $K_a$ , and  $K_c$  are no good (pseudo-)quantum numbers any more,  $M$  is the only remaining good quantum number. For the static electric field parallel to the polarization of the exciting laser radiation  $\Delta M = 0$  selection rules hold, while a static electric field perpendicular to the polarization of the laser radiation leads to  $\Delta M = \pm 1$  selection rules.

## 6.6 Acknowledgement

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support of this work (SCHM 1043/12-1)). Christian Brand acknowledges financial support from the Alexander von Humboldt foundation through a Feodor-Lynen fellowship. Computational support and infrastructure was provided by the "Center for Information and Media Technology" (ZIM)

at the Heinrich-Heine-University Düsseldorf (Germany). Granted computing time at Universitätsrechenzentrum Köln is gratefully acknowledged.

## 6.7 Eigener Anteil an der Publikation

Dieser Teil der Arbeit mit dem Titel *On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives* von den Autoren Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, Leo Meerts und Michael Schmitt wurde am 01. Juni 2016 vom A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (impact factor: 3,419) zur Veröffentlichung akzeptiert (DOI: 10.1002/cphc.201600420).

Die Experimente wurden von Martin Wilke und mir durchgeführt. Mit der Auswertung und Interpretation der Spektren war ich betraut. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Martin Wilke angefertigt. Außerdem habe ich neben Martin Wilke, Christian Brand und Michael Schmitt beim Verfassen dieser Veröffentlichung mitgewirkt.

Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an der Publikation auf 60 %.

# 7 Vermischung von $^1L_a/{}^1L_b$ -Charakter bei 6-substituierten Indolen

In dieser Publikation werden die Ergebnisse des 6-Fluorindols vorgestellt und mit denen vom 6-Methoxyindol verglichen. Die elektronische Natur des ersten elektronisch angeregten Zustands wird neben der TDM-Orientierung auch über die elektrischen Dipolmomente bestimmt. Aus den experimentellen und theoretischen Ergebnissen für beide Moleküle kann festgehalten werden, dass eine Einteilung zu einer reinen  $^1L_b$ - bzw.  $^1L_a$ -Natur nicht mehr einwandfrei möglich ist, wodurch die Plattsche Nomenklatur für die 6-substituierten Indole in Frage gestellt wird.

## On the meaningfulness of the $L_a/L_b$ nomenclature for 6-substituted indoles

Josefin Wilke,<sup>a),b)</sup> Martin Wilke,<sup>a),b)</sup> Christian Brand,<sup>a),c)</sup> J. Dominik Spiegel,<sup>d)</sup>  
Christel M Marian,<sup>d)</sup> and Michael Schmitt<sup>a)</sup> <sup>1</sup>

<sup>a)</sup> *Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie,  
D-40225 Düsseldorf, Germany.*

<sup>b)</sup> *These authors are contributed equally.*

<sup>c)</sup> *University of Vienna, Faculty of Physics, VCQ,  
A-1090 Vienna, Austria.*

<sup>d)</sup> *Heinrich-Heine-Universität, Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie,  
D-40225 Düsseldorf, Germany.*

---

<sup>1</sup>E-mail: mschmitt@uni-duesseldorf.de

## 7.1 Abstract

On the basis of the transition dipole moment orientation and the permanent electric dipole moment the lowest two electronically excited states of indole and several 5-substituted indole derivatives can be assigned as an  $^1L_a$  or  $^1L_b$  state. Rotationally resolved electronic Stark spectroscopy in combination with high level *ab initio* calculations offer a possibility to determine these characteristics and the electronic nature of the excited states. In the present contribution we will extend the high resolution study on substituted indole derivatives to 6-methoxyindole and 6-fluoroindole by determining the electric dipole moments in the electronic ground and excited state. From the magnitude of the dipole moments and the transition dipole moment orientation in the lowest electronically excited states the nature of the excited states has been evaluated. Changing the substitution position from 5 to 6 leads to a breakdown of the  $^1L_a$ / $^1L_b$  nomenclature due to heavily mixed excited states.

## 7.2 Introduction

Fluorescence spectroscopy is a widely used method to obtain static and dynamic structural information about proteins. [13, 122–124] These encompass folding and denaturation [125, 126], conformational dynamics, [127] the kinetic constants of enzymatic reactions [128] and biomolecular binding processes. [129] While often synthetic dyes or the green fluorescent protein are used, probes based on the aromatic amino acids have the advantage that they are minimal perturbative to the protein structure. Within this group tryptophan takes a prominent position. This is mainly due to the interplay between its two nearly iso-energetic electronically excited states, denoted as  $^1L_a$  and  $^1L_b$ . Depending on the polarity of the local surrounding the states switch their energetic order which leads to characteristic changes of the emission properties. [130, 131] Furthermore, tryptophan is often used in fluorescence resonant energy transfer (FRET) measurements, [13] which shed a light on the mutual orientation, the distance and the spectral shifts of the chromophores involved. Non-natural amino acids greatly enhance the spectrum of donor-acceptor pairs while keeping the perturbation of the protein structure to a minimum. [132–135] However, in order to make full use of the potential of non-natural amino acids their photo-physical properties have to be known. As shown for a number of substituted derivatives of tryptophan [132, 134] and its chromophore indole [24, 82, 136] the introduction of substituents can alter the energetic spacing between  $^1L_a$  and  $^1L_b$  state. While substitution at position 5 (cf. Figure 7.1) has an influence on the energetic spacing and even the energetic ordering between

$^1L_a$  and  $^1L_b$ , it retains the respective electronic nature: The  $^1L_a$  is dominated by a LUMO  $\leftarrow$  HOMO transition while the  $^1L_b$  is a nearly equal mixture of (LUMO+1)  $\leftarrow$  HOMO and LUMO  $\leftarrow$  (HOMO-1) contributions.[22] However, in a previous study we observed that approximate coupled-cluster calculations (CC2) predict that the electronic identities ( $^1L_a$  and  $^1L_b$ ) are lost in the system 6-methoxyindole.[2] Both electronically excited states are heavily mixed and also the excited state dipole moments are predicted to be virtually identical. This stands in contrast to the experimental results which point towards the  $^1L_b$  being lowest in energy. However, this assignment was solely based on the orientation of the transition dipole moment (TDM). Here, we revisit the system 6-methoxyindole and compare it to 6-fluoroindole. From the experimentally observed permanent electric dipole moments in the  $S_0$  and  $S_1$  state we find further evidence that the lowest excited singlet states of 6-methoxyindole and 6-fluoroindole are heavily mixed and that the TDM orientations can no longer be used to identify the nature of the excited states. Overall, a classification as an  $^1L_a$  or  $^1L_b$  state seems questionable.

### 7.2.1 Experimental Techniques

6-Fluoroindole ( $\geq 98\%$ ) was purchased from Activate Scientific, and 6-methoxyindole ( $\geq 98\%$ ) from Apollo Scientific. All samples were used without further purification. The experimental set up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail elsewhere.[102, 103] In brief, the laser system consists of a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 6G, pumped with 7.5 W of the 514 nm line of an Ar<sup>+</sup>-ion laser (Coherent, Sabre 15 DBW). The dye laser output was coupled into an external folded ring cavity (Spectra Physics Wavetrain) for second harmonic generation. The resulting output power was constant at about 12 mW during the experiments. The molecular beam was formed by co-expanding 6-fluoroindole (6-methoxyindole), heated to 144°C (200°C), and 550 mbar (700 mbar) of argon through a 200  $\mu\text{m}$  nozzle into the vacuum chamber. The molecular beam machine consists of three differentially pumped vacuum chambers that are linearly connected by skimmers (1 mm and 3 mm, respectively) in order to reduce the Doppler width. The resulting resolution is 18 MHz (FWHM) in this set up. In the third chamber, 360 mm downstream of the nozzle, the molecular beam crosses the laser beam at a right angle. In the detection volume, which is formed by a spherical mirror ( $f = 25$  mm) in a distance of 50 mm below the crossing of molecular beam and laser beam and a plano-convex lens ( $f = 50$  mm) at a distance of 50 mm above the molecular beam - laser beam crossing, the Stark plates have been inserted. The light from the collection optics is then focussed onto the photocathode of a

UV enhanced photomultiplier tube (Thorn EMI 9863QB) using a lense of  $f = 130$  mm. The Stark plates consist of a parallel pair of electroformed nickel wire grids (18 mesh per mm, 50 mm diameter) with a transmission of 95% in the UV. Their effective distance is  $23.49 \pm 0.05$  mm, symmetrically aligned with respect to the laser beam. It was calibrated via the accurately known dipole moment of benzonitrile.[68, 118]. The polarization plane of the incoming laser beam can be rotated by  $90^\circ$  inside the vacuum chamber by means of an achromatic  $\lambda/2$  plate (Bernhard Halle 240 - 380 nm). The  $\lambda/2$  plate can be pushed in or pulled out from the beamway using a linear motion vacuum feedthrough leading to different field configurations.

## 7.2.2 Computational Methods

### Quantum chemical calculations

The equilibrium geometries of the electronic ground and the lowest excited singlet states were optimized using second-order approximate coupled-cluster (CC2) calculations employing the resolution-of-the-identity approximation (RI),[88–90] with Dunning’s correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) from the TURBOMOLE library. [91, 92] Additionally, spin-component scaling (SCS) modifications to CC2 were taken into account.[121] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [93] implemented in the TURBOMOLE program suite. [94]

### Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms

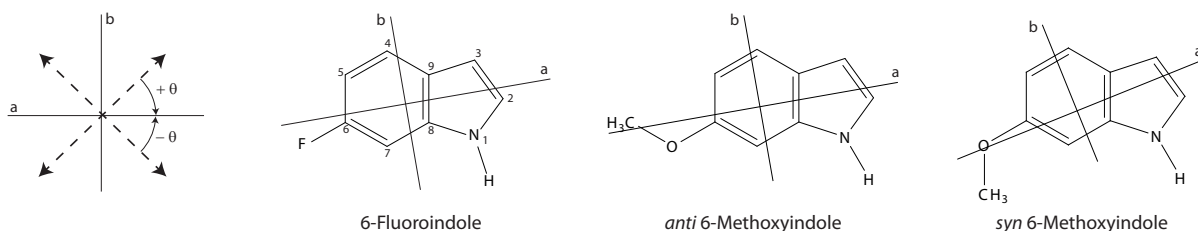
The rotationally resolved electronic spectra are fit using evolutionary strategies (ES), described in detail in refs. [71, 97–99] For the fits of the Stark spectra we used the CMA-ES algorithm. In this variant mutations are adapted via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism. This (CMA-ES) algorithm was developed by Ostermeier and Hansen [137, 138] and is designed especially for optimization on rugged search landscapes that are additionally complicated due to noise, local minima and/or sharp bends. It belongs to a group of global optimizers that were inspired by natural evolution.

The spectra with different field configurations were fit simultaneously to a common set of dipole moment components in both electronic states using the CMA-ES algorithm.[118] The intensities of the rotational lines are calculated from the eigenvectors of the Stark Hamiltonian and the direction cosine matrix elements. The static electric field mixes the rovibronic eigenstates, so that  $J$ ,  $K_a$ , and  $K_c$  are no good (pseudo-) quantum numbers



any more,  $M$  is the only remaining good quantum number. For the static electric field parallel to the polarization of the exciting laser radiation  $\Delta M = 0$  selection rules hold, while a static electric field perpendicular to the polarization of the laser radiation leads to  $\Delta M = \pm 1$  selection rules.

## 7.3 Results



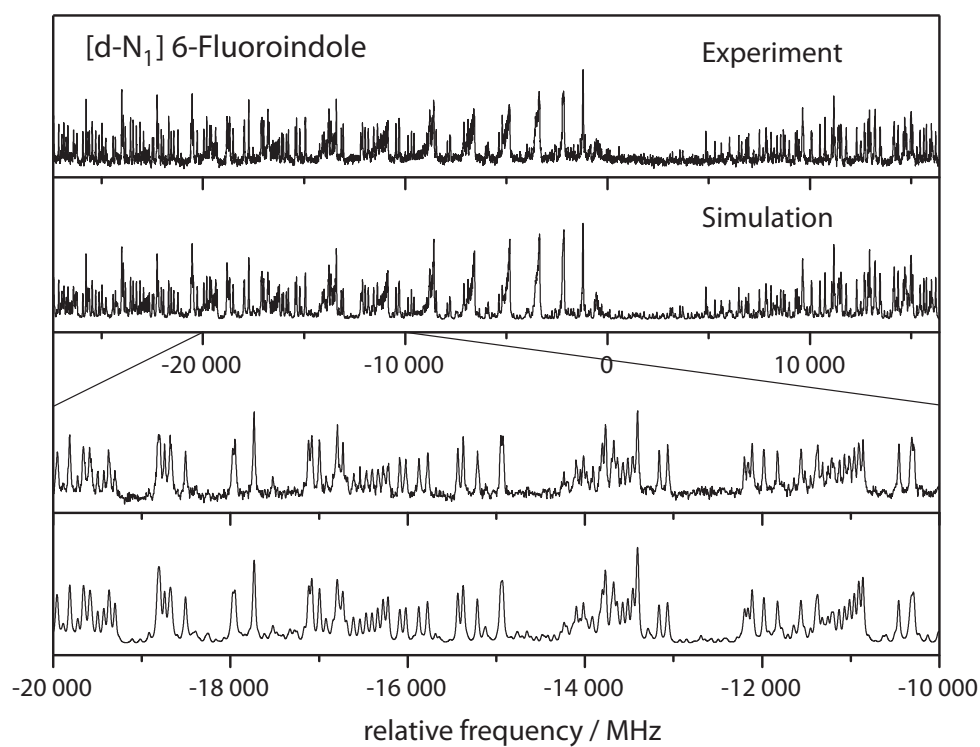
**Figure 7.1:** Definition of the possible signs of the TDM angle  $\theta$  and the structures of 6-fluoroindole and both conformers of 6-methoxyindole in their respective principle axis frame with the atomic numbering of the heavy atoms of indole.

### 7.3.1 6-Fluoroindole

The rotationally resolved spectra of the electronic origins of 6-fluoroindole and of one deuterated isotopomer have been measured. The spectrum of the latter is shown in Figure 7.2. The molecular parameters obtained from the best fits are summarized together with the theoretical values at CC2/cc-pVTZ level of theory in Table 7.1. These are the rotational constants in the ground ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) and excited state ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), their changes upon excitation ( $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$ ), and the inertial defects of the respective states ( $\Delta I$ ). Additionally, the angles of the transition dipole moment (TDM) with the main inertial  $a$ -axis  $\theta$  and the center frequencies  $\nu_0$  are given.

The calculated rotational constants given in Table 7.1 are in good agreement with the experimental values for both the ground and excited state structures. From the calculated inertial defects, which are a measure for the nonplanarity of a molecule in a given electronic state and are defined as  $\Delta I = I_C - I_A - I_B$ , we deduce a planar structure in both states. While the excitation energy is in good agreement with previously published results, [139, 140] we observe a slight deviation of the excited state lifetime compared to the value reported by Sulkes and Borthwick.[139]

The band type of the electronic origin of 6-fluoroindole is an  $ab$  hybrid, with 79 %  $a$ -type and 21 %  $b$ -type leading to an in-plane angle of the TDM with the main inertial



**Figure 7.2:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the deuterated [d-N<sub>1</sub>] 6-fluoroindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.1.

**Table 7.1:** Molecular parameters for 6-fluoroindole and a deuterated isotopomer in their ground and first electronically excited states from a CMA-ES fit and at CC2/cc-pVTZ level of theory. Changes of the rotational constants are defined as:  $\Delta B_g = B'_g - B''_g$ , with  $B_g$  as rotational constants with respect to the inertial axes  $g = a, b, c$ . Double-primed constants belong to the ground state and single-primed to the excited state.  $\theta$  is the orientation angle of the TDM,  $\nu_0$  the center frequency of the respective band and  $\tau$  the lifetime of the lowest electronically excited state.

	Calculation	Experiment	
	6FI	6FI	d <sub>1</sub> -6FI
$A''$ / MHz	3478.8	3474.94(5)	3360.86(7)
$B''$ / MHz	1027.5	1027.96(1)	1021.92(2)
$C''$ / MHz	793.2	793.45(1)	783.79(2)
$\Delta I''$ / amu Å <sup>2</sup>	0.00	-0.13	-0.12
$A'$ / MHz	3335.5	3332.37(5)	3227.02(8)
$B'$ / MHz	1031.7	1029.31(2)	1023.07(2)
$C'$ / MHz	788.0	786.75(2)	777.11(2)
$\Delta I'$ / amu Å <sup>2</sup>	0.00	-0.28	-0.26
$\Delta A$ / MHz	-143.3	-142.57(1)	-133.84(1)
$\Delta B$ / MHz	4.2	1.34(1)	1.15(1)
$\Delta C$ / MHz	-5.2	-6.70(1)	-6.68(1)
$\theta$ / °	-44	±27.6(1)	±25.1(1)
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	35 924	34 977.54	34 987.97
$\tau$ / ns	-	5.1(5)	6.9(5)

$a$ -axis of  $\pm 27.6^\circ$ . Since the analysis only yields the projection of the TDM vector onto the principal axis system (PAS), the absolute sign of the angle cannot be determined from this information alone. The analysis of isotopomeric spectra is one possibility to solve this problem. An exchange of one hydrogen atom by deuterium leads to a rotation of the PAS towards the heavier deuterium but has no influence on the TDM orientation, as it was shown previously. [141, 142] Thus, the position of the deuteration must be determined first. In the first two lines of Table 7.2 the experimentally determined rotational constants for the deuterated isotopomer and the differences between theory and experiment for the undeuterated molecule are given. The following lines contain the computed constants for all possible singly deuterated isotopomers from the *ab initio* structures and their differences with the experimental values including the error of the calculation given in the second line. The best agreement is obtained for the isotopomer deuterated at position  $N_1$ . Consequently, the PAS is rotated clockwise. From the fact that the angle  $\theta$  decreases upon deuteration the sign of  $\theta$  for 6-fluoroindole is determined to be negative (cf. Figure 7.1).

Additionally, rotationally resolved electronic Stark spectra of 6-fluoroindole at a field strength of 397.19 V/cm with different field configurations have been recorded (cf. Figure

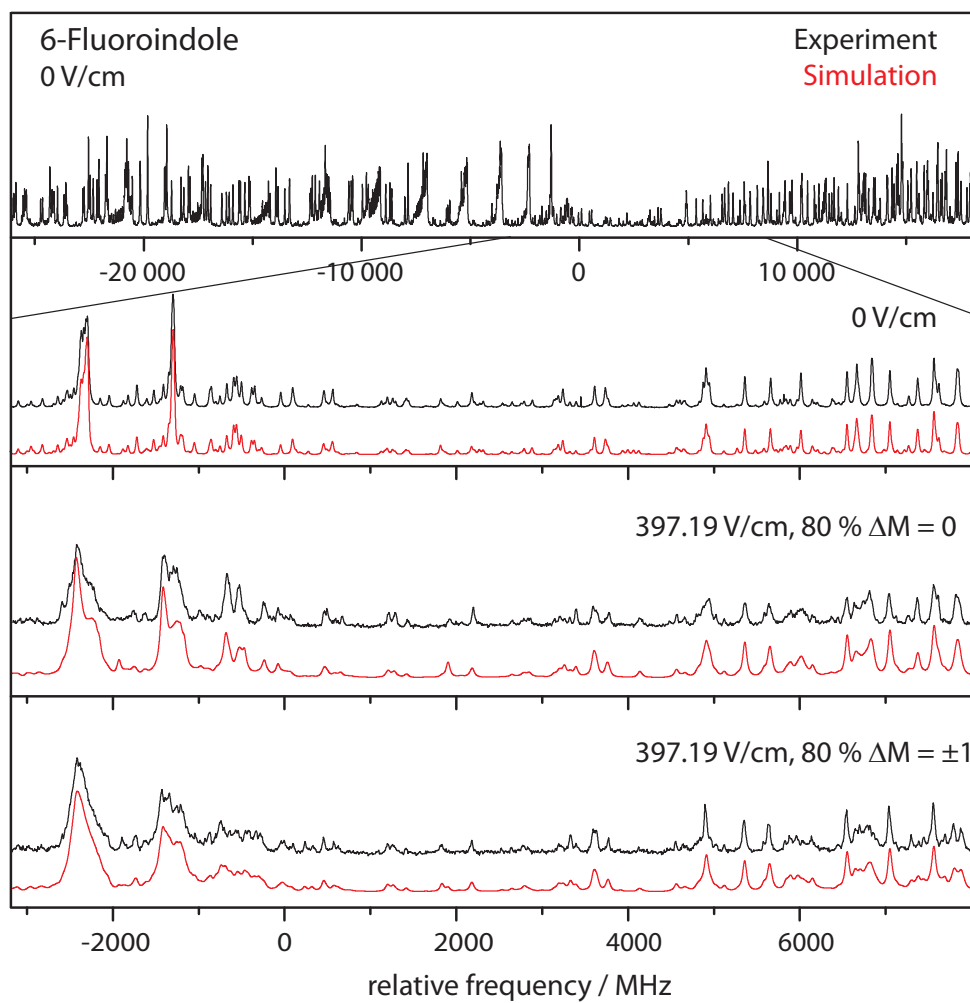
**Table 7.2:** Comparison of the experimentally determined rotational constants of the singly deuterated isotopomer of 6-fluorindole to values taken from the CC2/cc-pVTZ calculations. The theoretical values are corrected by the difference between theory and experiment for the undeuterated species (line 2). The resulting deviations from the experimental value are displayed in brackets for each deuterated form.

	$A''$	$B''$	$C''$	$A'$	$B'$	$C'$
experimental	3360.9	1021.9	783.8	3227.0	1023.1	777.1
$\Delta_{\text{exp.-theory}} (d_0)$	-1.9	+0.9	+0.6	-1.1	-2.0	-0.9
<b>d<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	<b>3358.9</b>	<b>1020.2</b>	<b>782.5</b>	<b>3225.7</b>	<b>1024.0</b>	<b>777.3</b>
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	<b>(-3.9)</b>	<b>(-0.8)</b>	<b>(-0.7)</b>	<b>(-2.5)</b>	<b>(-1.1)</b>	<b>(-0.8)</b>
d <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	3467.0	997.9	774.8	3325.2	1001.6	769.7
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+104.2)	(-23.2)	(-8.3)	(+97.0)	(-23.5)	(-8.3)
d <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	3404.5	1010.5	779.2	3265.4	1015.2	774.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+47.7)	(-10.5)	(-4.0)	(+37.2)	(-9.9)	(-3.6)
d <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	3306.0	1027.5	783.9	3169.2	1031.7	778.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(-56.8)	(+6.5)	(+0.7)	(-58.9)	(+6.7)	(+0.3)
d <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	3369.2	1016.0	782.0	3262.8	1019.4	776.7
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+33.5)	(-5.0)	(-1.2)	(+34.6)	(-5.6)	(-1.3)
d <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	3370.5	1025.4	786.2	3230.9	1029.8	780.9
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+7.8)	(+4.4)	(+3.0)	(+2.8)	(+4.7)	(+2.9)

7.3). These were fitted simultaneously to improve the precision in the determination of the dipole moment.[118] The field configurations are defined by the orientation of the electric field with respect to the polarization of the exciting laser radiation. If the electric field is 100 % parallel (perpendicular) to the polarization of the exciting laser radiation, only transition with  $\Delta M=0$  ( $\Delta M=\pm 1$ ) are allowed. Due to technical reasons we always observe a mixture of parallel and perpendicular selection rules with a ratio of 1:4 in the experiment.

During the analysis of the spectra the rotational constants, the rotational temperatures, and the relative band origin were kept constant at the values from the fit of the field free spectrum (see Table 7.1). Table 7.3 compares the experimentally and theoretically determined absolute dipole moments  $\mu$  in the lowest three singlet states of 6-fluorindole as well as their components along each axis  $\mu_i$  ( $i = a, b, c$ ) and the angles of the dipole moment with the main inertial  $a$ -axis  $\theta_D$  in the ground and lowest two electronically excited states.

For the ground state CC2 and SCS-CC2 calculations yield almost identical absolute dipole moments and dipole moment orientations for 6-fluorindole. Due to the fact that with genuine CC2 no convergence could be reached for the  $S_2$  state, we will concentrate on the



**Figure 7.3:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of 6-fluoroindole at 0 V/cm with a zoomed part of the spectrum at 0 V/cm and 397.19 V/cm with both field configurations along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.1 and 7.3.

**Table 7.3:** Calculated and experimental ground and excited state dipole moments of 6-fluoroindole and both conformers of 6-methoxyindole, obtained at (SCS)-CC2/cc-pVTZ level of theory or a CMA-ES fit of the rotationally resolved electronic spectra. Besides the absolute dipole moments  $\mu$ , also the respective Cartesian coordinates  $\mu_i$  along the main inertial axes  $i = a, b, c$  and the angle of the permanent dipole moment  $\theta_D$  with the main inertial  $a$ -axis are given. A positive sign of the angle corresponds to a clockwise rotation of the dipole moment vector onto the  $a$ -axis (cf. Figure 7.1).

	<i>anti</i> -6MOI			<i>syn</i> -6MOI			6FI		
	CC2/cc-pVTZ								
state	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\mu_a$ /D	0.25	0.66	1.68	0.29	0.54	2.60	2.53	4.60	-
$\mu_b$ /D	0.79	1.75	1.08	3.01	4.28	3.81	1.39	2.35	-
$\mu_c$ /D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
$\mu$ /D	0.83	1.87	2.00	3.08	4.31	4.61	2.88	5.17	-
$\theta_D$ / °	-72	-69	-33	-85	-83	-56	-29	-27	-
	SCS-CC2/cc-pVTZ								
state	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\mu_a$ /D	0.26	0.24	1.96	1.02	0.36	2.63	2.55	3.03	5.24
$\mu_b$ /D	0.71	1.40	1.30	2.87	3.78	3.99	1.33	1.55	1.90
$\mu_c$ /D	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mu$ /D	0.76	1.42	2.35	3.05	3.80	4.78	2.88	3.40	5.57
$\theta_D$ / °	-70	-80	-34	-70	-85	-57	-27	-27	-20
	Experiment								
state	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\mu_a$ /D	-	-	-	0.22(20)	0.42(11)	-	2.47(2)	3.31(2)	-
$\mu_b$ /D	-	-	-	2.88(1)	3.43(1)	-	0.44(8)	0.69(6)	-
$\mu_c$ /D	-	-	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-
$\mu$ /D	-	-	-	2.89(3)	3.46(2)	-	2.51(3)	3.38(3)	-
$\theta_D$ / °	-	-	-	±86(1)	±83(1)	-	±10(4)	±12(3)	-

comparison of the dipole moments in the  $S_1$  state. Taking SCS modifications into account leads to a considerable decrease of 1.8 D in the total dipole moment for 6-fluoroindole in the lowest electronically excited state. This effect occurs for both dipole moment components  $\mu_a$  and  $\mu_b$ , so that the orientation of the dipole moment vector remains the same.

Comparing the calculated ground state values with the experimental ones in Table 7.3, a good agreement in the total dipole moment and the leading contribution  $\mu_a$  can be observed. The smaller component  $\mu_b$  is overestimated from theory, which leads to different dipole moment orientations. For the  $S_1$  state the results from SCS-CC2 calculations show a much better agreement with the experimental values, especially in the total dipole moment and the  $\mu_a$  component.

### 7.3.2 6-Methoxyindole

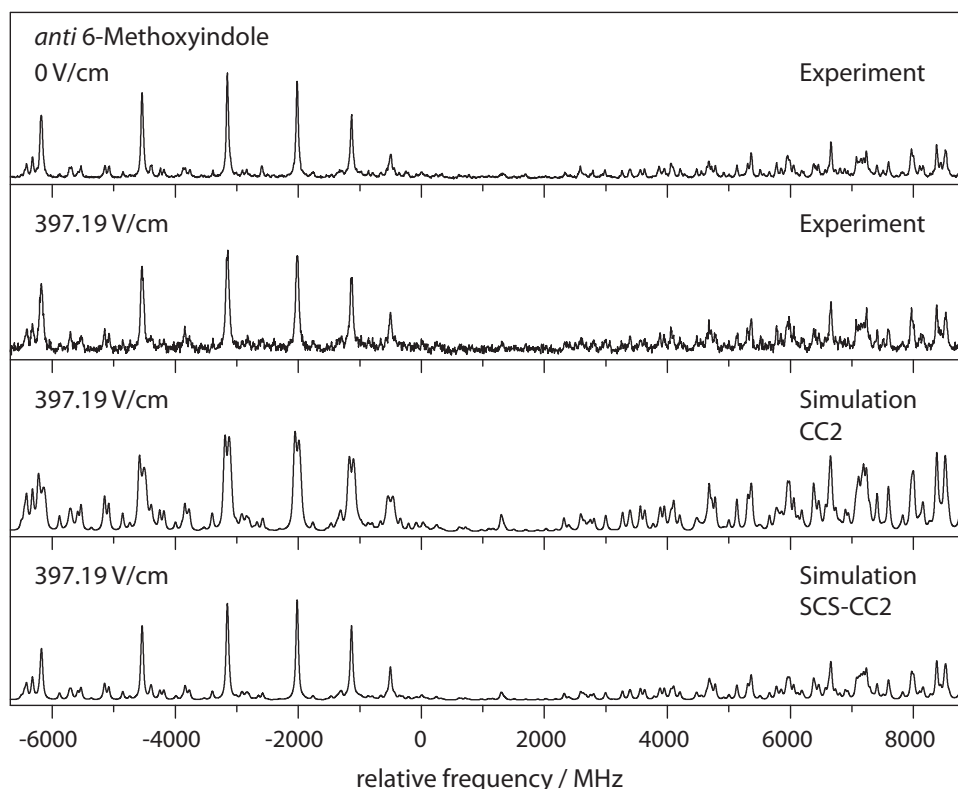
For another 6-substituted indole derivative the ground and excited state dipole moments have been determined: the *syn*-conformer of 6-methoxyindole. Here the dipole moment determination is based on a Stark spectrum at 397.19 V/cm with the leading contribution of  $\Delta M = 0$  transitions, which is shown in the online supporting material. Unfortunately, the the signal-to-noise (S/N)-ratio with the other field configuration was not sufficient to allow an analysis of the spectrum.

From the comparison of the calculated and experimental dipole moments in Table 7.3, a fairly agreement between experiment and theory in the ground state becomes apparent. In the lowest excited state the SCS-CC2 calculated total dipole moment and the Cartesian coordinates match pretty well with the experimental results, while CC2 shows larger deviations, as it was already observed for 6-fluoroindole. In general, the addition of SCS modifications leads to a decrease of the total dipole moment in the  $S_1$  state and an increase in the  $S_2$  state. As a consequence of this, the difference of the  $S_1$  and  $S_2$  dipole moments increases from 0.30 D to 0.98 D.

Similar observations can be made for the *anti*-conformer of 6-methoxyindole. In the first electronically excited state the total dipole moment decreases by 0.45 D due to the addition of SCS-modifications, while dipole moments in the second electronically excited state increase by 0.35 D.

In order to validate if SCS-CC2 calculations predict the excited state dipole moments systematically better, experimental results for the *anti*-conformer are necessary. Due to the low absolute dipole moments no or at least minimal changes are detectable at our maximum field strength of 397.19 V/cm (cf. Figure 7.4). Consequently, it is not possible to determine the dipole moments experimentally. However, it is possible to make test

calculations of the experimental Stark spectra by using the fixed theoretical dipole moment components in the ground and lowest electronically excited state derived from CC2 and SCS-CC2 calculations given in Table 7.3, which are depicted in Figure 7.4. Comparing both simulated spectra with the experimental one, shows that the contours and intensities of the rotational lines are in a significant better agreement with the SCS-CC2 calculated values.



**Figure 7.4:** Zoomed part of the rovibronic spectrum of the electronic origin of *anti*-6-methoxyindole at 0 V/cm and 397.19 V/cm with the main contribution of  $\Delta M = 0$  transitions. In the third and fourth line simulated spectra at 397.19 V/cm with  $\Delta M = 0$  transitions are given using the calculated dipole moment components from CC2/cc-pVTZ and SCS-CC2/cc-pVTZ calculations (cf. Table 7.3).

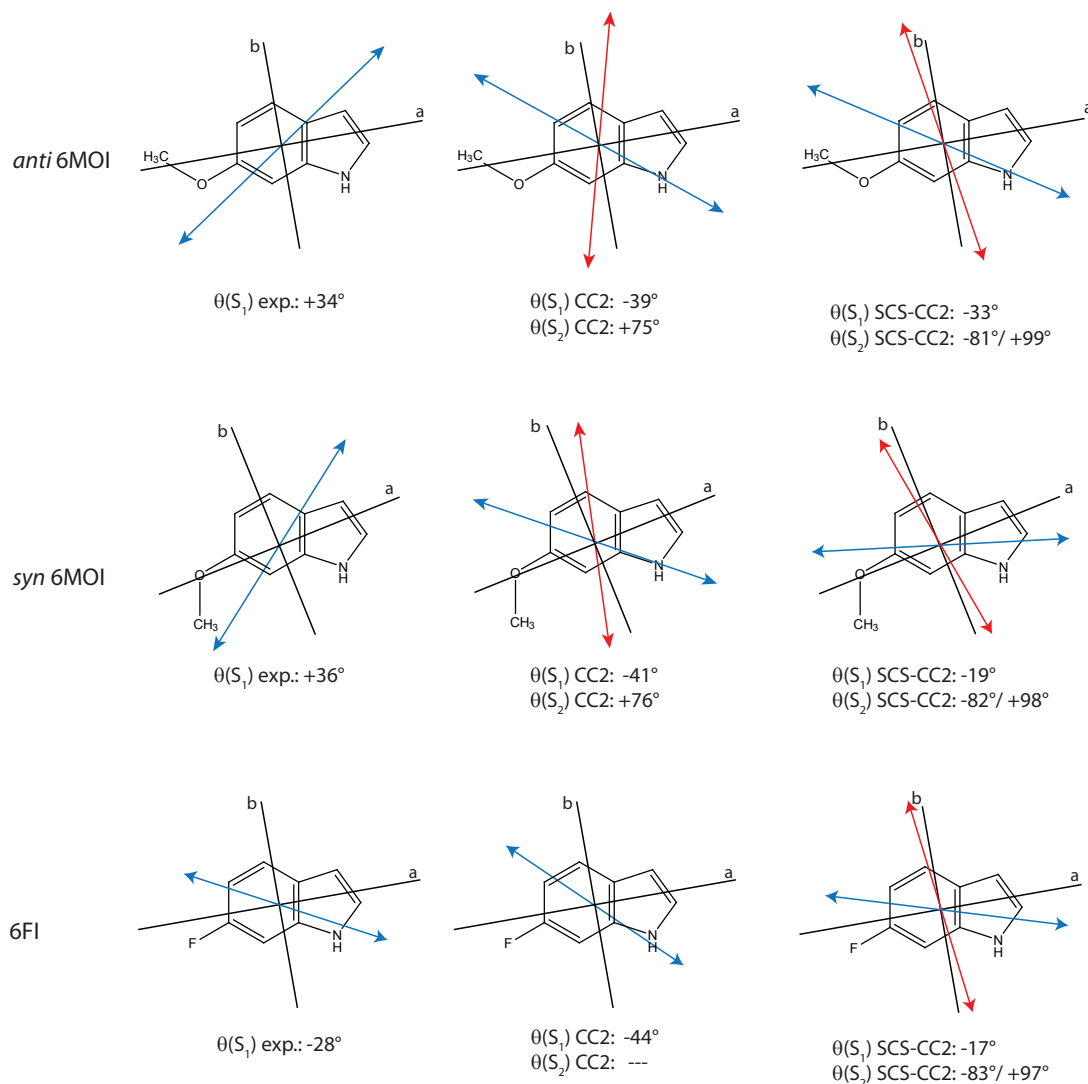
## 7.4 Discussion

### 7.4.1 Electronic nature of the lowest excited singlet states

The orientation of the TDM vector, given by the angle  $\theta$  (cf. Figure 7.1), is an important indication whether the nature of the electronically excited states in indole and substituted indoles is of  $^1L_a$  or  $^1L_b$  character. [14, 84] In this context, a clockwise rotation of the TDM



vector onto the inertial  $a$ -axis leading to a positive sign of the angle is an indication for an  ${}^1L_b$  state, while a counterclockwise rotation and a negative sign corresponds to an  ${}^1L_a$  state. In Figure 7.5 the experimental and calculated TDM orientations of the lowest two electronically excited states for 6-fluoroindole and 6-methoxyindole are shown.



**Figure 7.5:** Experimental and theoretical TDM vectors for the lowest two electronically excited states of 6-methoxyindole[2] and 6-fluoroindole. The  $S_1$  state TDM vectors are given in blue, while the respective vectors for the  $S_2$  state are marked in red. The theoretical values belong to *ab initio* calculations at CC2/cc-pVTZ and SCS-CC2/cc-pVTZ level of theory.

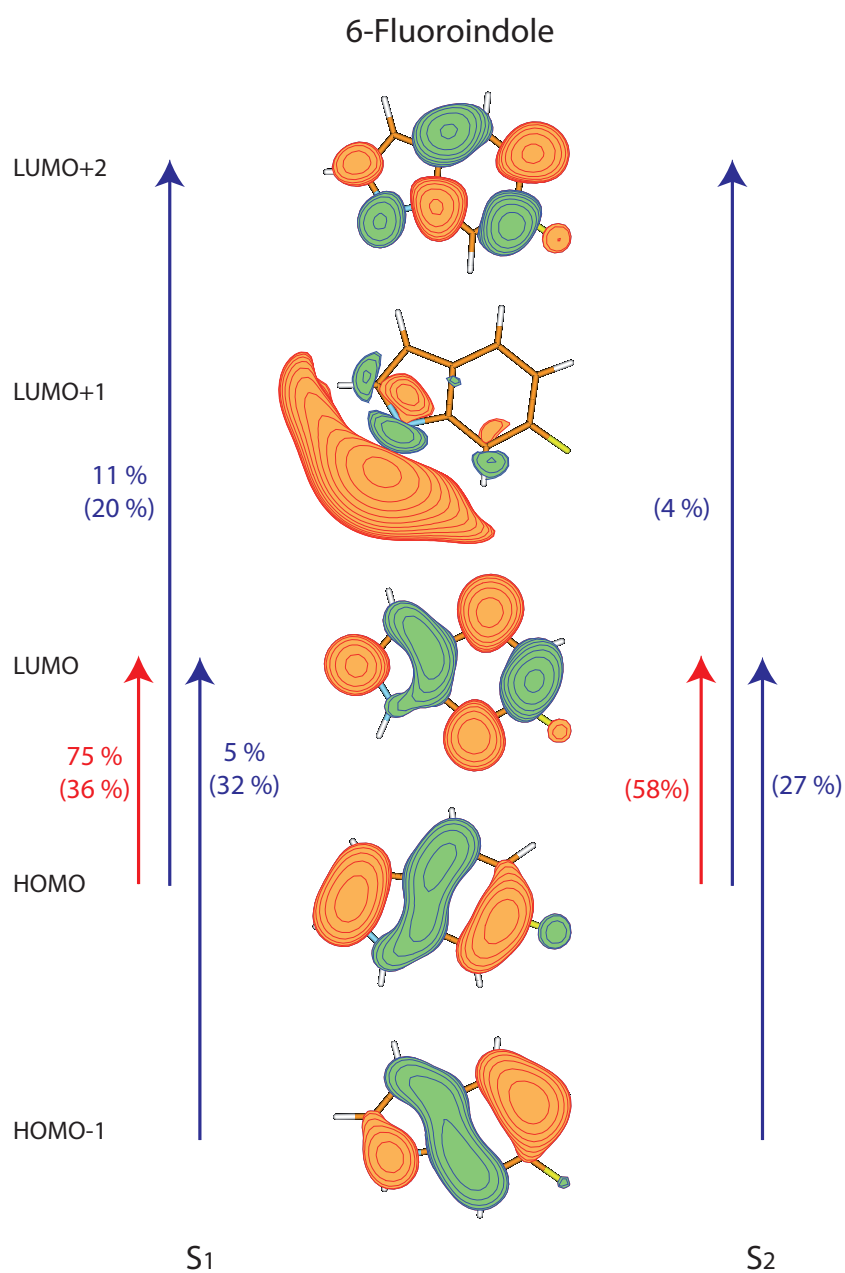
While the experimental results on 6-methoxyindole reveal a positive sign for the  $\theta$  angle in the lowest electronically excited state,[2] the opposite behavior is observed for 6-fluoroindole. The latter is in agreement with the theoretical results at CC2 and SCS-CC2 level of theory, which both predict a negative angle for the  $S_1$  state TDM vector. Although

different signs are observed for the angle of the second electronically excited state TDM vector depending on the method, both CC2 and SCS-CC2 predict a similar orientation almost along the inertial  $b$ -axis. Overall, the excited state TDM vectors are separated by around  $60^\circ$ . This stands in contrast to the typical behavior in indole and the respective 5-substituted derivatives, where the vectors are almost orthogonal and the  $S_1$  state TDM vector possess a positive sign and the  $S_2$  state vector a negative. [14, 16, 22, 23, 84]

In a linear dichroism study of stretched polyethylene films a large sensitivity of the TDM orientation on the position of the substitution at the benzene ring, especially at position 6, was observed, which leads to negative signs for angle of the excited states TDM vectors with the inertial  $a$ -axis. [84] Albinsson and Norden supposed that the large rotation of the TDM vectors arises from an increasing amount of LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation in the  $S_1$  state. [84] In order to verify this, we will take a look at the orbitals which contribute to the electronic excitation to the excited states. In Figure 7.6 the frontier orbitals of 6-fluoroindole and their contributions are compiled. According to genuine CC2 calculations, the major contribution to the  $S_1$  state with an amount of 75 % is a LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation, indicating an  $^1L_a$ -like state. Weaker contributions of 16 % belong to an  $^1L_b$ -like state. With the SCS-CC2 calculations the weighting of the leading contributions in the  $S_1$  state change significantly: 36 %  $^1L_a$  and 52 %  $^1L_b$ , resulting in a large increase of the  $^1L_b$  character and decrease of the  $^1L_a$  character. For the  $S_2$  state the contributions are reversed again with 58 %  $^1L_a$  and 30 %  $^1L_b$  character.

A similar behavior was observed for 6-methoxyindole, where the  $S_1$  state is dominated by a LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation and the  $S_2$  state exhibits  $^1L_b$  and  $^1L_a$  contributions. The aforementioned effect of SCS-CC2 in comparison to CC2 is weakly pronounced for 6-methoxyindole. Only a slight increase in the  $^1L_b$  character in the  $S_1$  state to 16 % and 25 % depending on the conformer is observed, while the  $S_2$  state shows equal amounts of  $^1L_b$  and  $^1L_a$  transitions. [2]

Based on the orbital contributions a highly mixed character of both excited states is observed for 6-methoxyindole and 6-fluoroindole. Comparing the amount of the LUMO  $\leftarrow$  HOMO contribution in the  $S_1$  state between the 5- and 6-substituted indole derivatives, a increase of around 65 % according to CC2/cc-pVTZ calculations occurs for the methoxy- and fluoro-substituted indole derivatives. [2, 22, 23] Following the argumentation of Albinsson and Norden, this large increase could be the reason for the unexpected TDM orientation of 6-fluoroindole and 6-methoxyindole in the first excited state. However, when we assign this contribution to be responsible for the negative sign of the  $\theta$  angle we cannot explain the experimentally determined TDM vector of the 6-methoxyindole conformers.



**Figure 7.6:** Frontier orbitals of 6-fluoroindole and leading contributions according to (SCS)-CC2/cc-pVTZ calculations. The percentage of the contributions belonging to the SCS-CC2 calculations are given in parenthesis.

[2] This suggests that the orientation of the TDM vector is affected by factors which are not accounted for yet. Currently, attempts to search for a possible influence of a conical intersection or couplings to other states are being prepared. The brief conclusion is that the TDM orientation is no longer a good indicator of the nature of the excited state, at least for the systems discussed here.

Beside the TDM orientation the absolute dipole moment is a valuable tool to distinguish between the polar  $^1L_a$  and the nonpolar  $^1L_b$  state. For indole, 5-methoxyindole, 5-hydroxyindole, and 5-fluoroindole, where the lowest electronically excited state is characterized as an  $^1L_b$  state, a decrease of the total dipole moment upon excitation of 0.1 - 0.6 D was observed. [12, 143] With the  $^1L_a$  as the lowest excited state as it is the case for 5-cyanoindole [24], an increase of the dipole moment upon excitation of around 1 D occurs. [143] If we compare these results with the dipole moments of the 6-substituted indole derivatives, two facts become apparent. First, for both molecules, *syn*-6-methoxyindole and 6-fluoroindole, the experimentally determined change of the total dipole moment upon excitation is +0.57 D and +0.87 D. Moreover, the theoretical results show nearly identical dipole moments for the lowest two electronically excited states with a maximum difference of 1 D with the exception of the SCS-CC2 calculations of 6-fluoroindole, where the difference is a little bit enhanced.

Consequently, from the experimental and theoretical dipole moments the  $S_1$  or  $S_2$  states can neither be identified as an  $^1L_b$  or  $^1L_a$  state and the mixed character of the excited states, which was already observed from the orbital contributions, is confirmed.

## 7.5 Conclusions

The structures of 6-fluoroindole in the ground and lowest electronically excited state and the dipole moments of 6-fluoroindole and the *syn*-conformer of 6-methoxyindole in both states have been determined by means of rotationally resolved electronic Stark spectroscopy in combination with high level *ab initio* calculations.

For the transition dipole moment a large sensitivity of the position of the substitution at the indole chromophore is observed. While the TDM orientations of the excited states of 5-substituted indole derivatives behave similar to those in indole and are nearly orthogonal, a substitution at position 6 leads to a strong rotation and a decrease in the angle between both vectors. The largest effect occurs for the TDM vector of the lowest electronically excited state, where the vector seems to be mirrored at the inertial *a*-axis and shows a different sign. Consequently, the TDM orientations can no longer be used to identify the

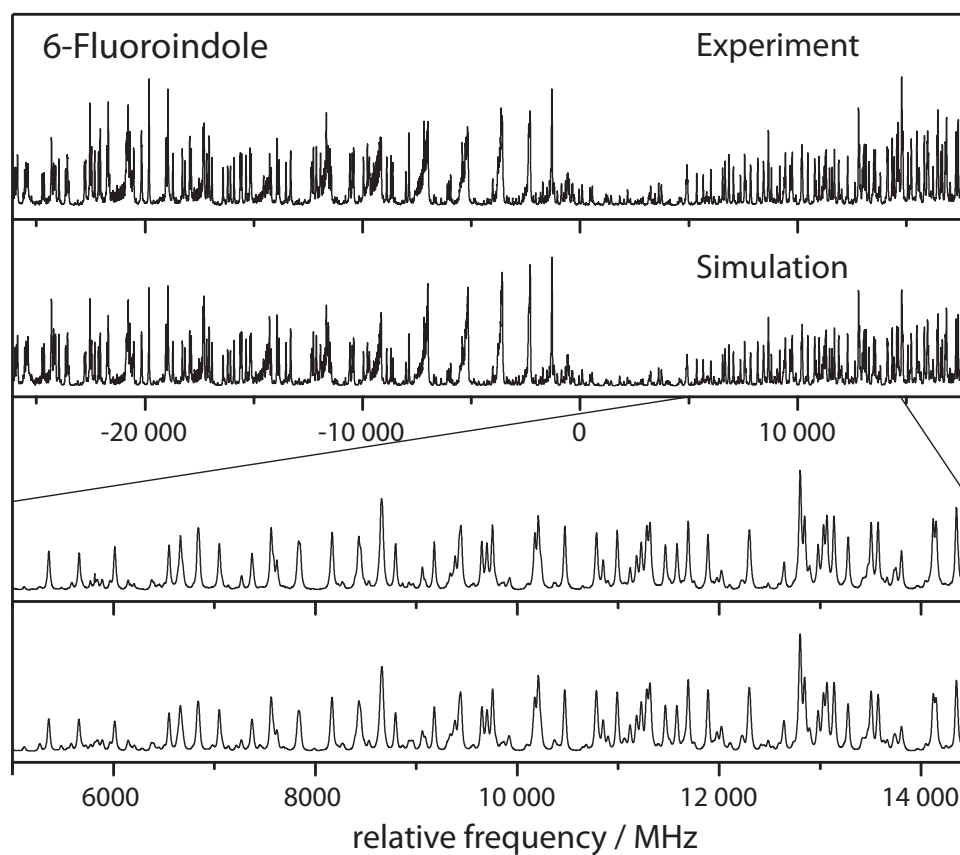
electronic nature of the excited states.

Furthermore, theory predicts a heavily mixed character of the excited states for 6-substituted indole derivatives, so that the  ${}^1L_a/{}^1L_b$  nomenclature has no sense anymore. This was confirmed by the electric dipole moments, which are almost identical for the lowest excited states and increase slightly upon excitation. Surprisingly, the SCS modification to CC2 is in much better agreement with the absolute dipole moment and the coordinates in the excited states for both investigated systems. Test calculations for the missing conformer of 6-methoxyindole with the calculated dipole moment components at CC2 and SCS-CC2 level of theory confirmed the aforementioned behavior.

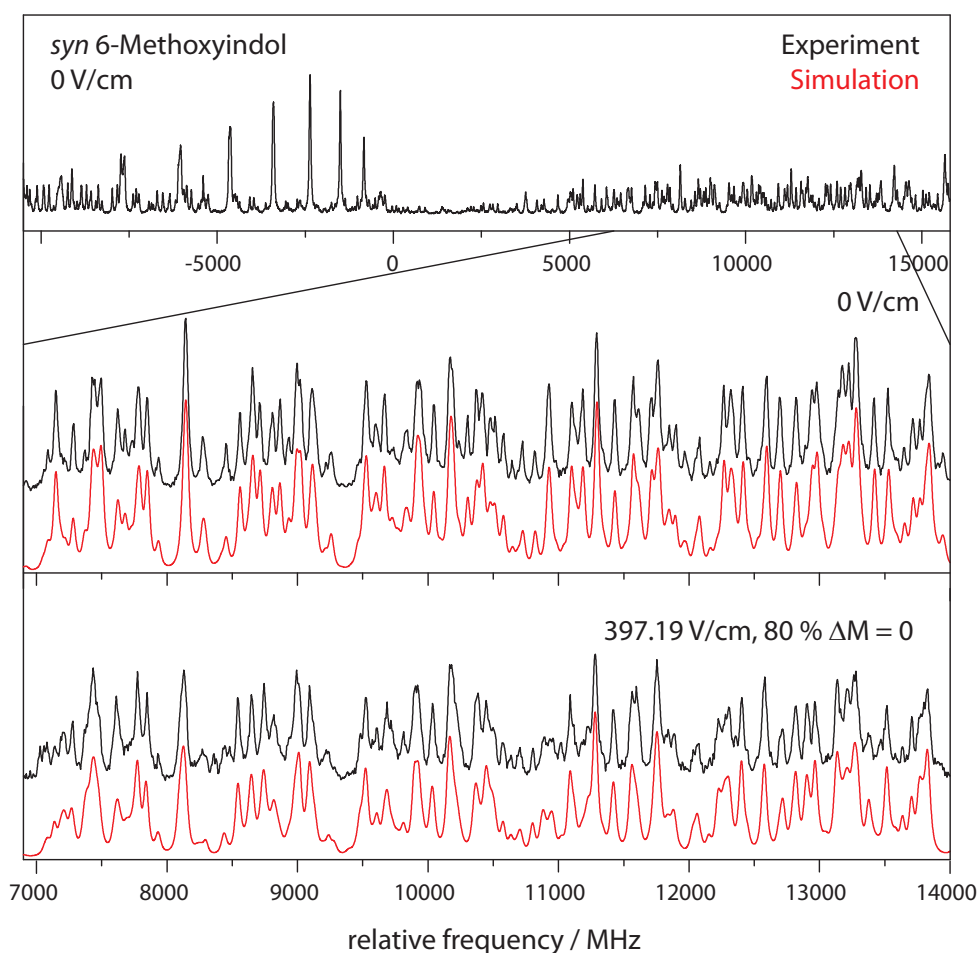
## 7.6 Acknowledgement

We gratefully acknowledge the help of Leo Meerts for making available the analysis of the electronic Stark spectrum with our CMA-ES algorithm. Michael Schmitt thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM 1043/12-2) and Christian Brand the Alexander von Humboldt foundation through a Feodor-Lynen fellowship for financial support of this work. Computational support and infrastructure was provided by the "Center for Information and Media Technology" (ZIM) at the Heinrich-Heine-University Düsseldorf (Germany). Granted computing time at Universitätsrechenzentrum Köln is gratefully acknowledged.

## 7.7 Supporting Online Material



**Figure 7.7:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 6-fluoroindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.1.



**Figure 7.8:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *syn*-conformer of 6-methoxyindole at 0 V/cm with a zoomed part of the spectrum at 0 V/cm and 397.19 V/cm with both field configurations along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in the full article.

## 7.8 Eigener Anteil an der Publikation

Dieser Teil der Arbeit wird voraussichtlich in einigen Wochen unter dem Titel *On the meaningfulness of the  $L_a/L_b$  nomenclature for 6-substituted indoles* im Journal of Physical Chemistry A (impact factor: 2,693) von den Autoren Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, J. Dominik Spiegel, Christel M. Marian und Michael Schmitt eingereicht.

Zum jetzigen Zeitpunkt sind Teile der quantenchemischen Rechnungen noch nicht abgeschlossen, weshalb der Artikel noch nicht an die angegebene Zeitschrift abgeschickt wurde.

Gemeinsam mit Martin Wilke habe ich die Experimente für diese Veröffentlichung durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren wurden von mir ausgewertet und interpretiert. Die quantenchemischen Rechnungen zur Geometrieoptimierung wurden von Martin Wilke gemacht. Die weiterführenden quantenchemischen Rechnungen haben Dominik Spiegel und Christel Marian angefertigt. In Zusammenarbeit mit Martin Wilke, Christian Brand und Michael Schmitt habe ich die Veröffentlichung verfasst.

Bei dieser Publikation teile ich mir die Erstautorenschaft mit Martin Wilke, wodurch sich ein von mir geleisteter Anteil von 35 % ergibt.



## 8 Zusammenfassung

Die Grundlage dieser Arbeit sind die bisherigen Untersuchungen an verschiedenen 5- und 6-substituierten Indolen mittels hochauflösender laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie und die damit verbundene Bestimmung der elektronischen Natur ihrer angeregten Zustände.[2, 22–25] Als Referenzmolekül dient Indol selbst, von dem für den  $S_1$ -Zustand ein  $^1L_b$ - und für den  $S_2$ -Zustand ein  $^1L_a$ -Charakter nachgewiesen werden konnte.[14, 19, 76] 5-Methoxy-, 5-Hydroxy- und 5-Fluorindol weisen ebenfalls für den ersten angeregten Zustand einen  $^1L_b$ -Charakter auf, wobei im 5-Cyanoindol ein gemischter Charakter mit einer  $^1L_a$ -Tendenz vorliegt. Für 6-Methoxyindol treten jedoch Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen ( $^1L_a$ -Natur) und experimentellen ( $^1L_b$ -Natur) Resultaten auf. Daraufhin wurde mit Hilfe des Starkeffekts die elektrischen Dipolmomente für den Grund und den angeregten Zustand dieser substituierten Indole bestimmt, um ein weiteres Kriterium für die Charakterisierung des elektronisch angeregten Zustands zu haben.

Dafür musste zuerst der apparative Aufbau in zweierlei Hinsicht modifiziert werden. Zum einen wurde ein statisches elektrisches Feld benötigt, das durch das Einbringen zweier Nickeldrahtgitter erzeugt wird, die sich oberhalb und unterhalb der Ebene befinden, in der sich der Molekularstrahl und das Anregungslicht kreuzen. Zum anderen war das Ziel, die Polarisation des Anregungslichtes von parallel zu senkrecht polarisiertem Licht zu verändern, um Starkspektren mit unterschiedlichen Auswahlregeln ( $\Delta M = 0$  bzw.  $\Delta M = \pm 1$ ) aufzunehmen. Dieses wurde mit Hilfe einer  $\lambda/2$ -Platte realisiert, die auf einer Dreh-/Schiebedurchführung montiert ist, wodurch sie unkompliziert in und aus dem Strahlengang geschoben werden kann.

Zusätzlich zu den Umbaumaßnahmen an der Apparatur mussten die bestehenden evolutionären Algorithmen für den Starkeffekt weiterentwickelt werden. Diese Implementierung wurde dankenswerterweise von Leo Meerts durchgeführt.

Der erfolgreiche Umbau und die ersten experimentell bestimmten elektrischen Dipolmomente wurden in dem Artikel *Determination of ground and excited state dipole*

*moments via electronic Stark spectroscopy: 5-methoxyindole* vorgestellt.[118] Das elektrische Dipolmoment für den Grundzustand des *anti*-5-Methoxyindols liegt bei  $\mu_{S_0} = 1,59(3)$   $D$  und im angeregten Zustand bei  $\mu_{S_1} = 1,14(6)$   $D$ . Es konnte gezeigt werden, dass sich das Dipolmoment bei elektronischer Anregung um  $\Delta\mu = -0.45$   $D$  ändert, was um einiges stärker ist als im reinen Indol ( $\Delta\mu = -0.11$   $D$ ). Zudem rotiert der Dipolvektor bei der Anregung von einer nahezu parallelen Ausrichtung entlang der  $a$ -Achse im Grundzustand um etwa  $-54^\circ$  entgegen dem Uhrzeigersinn.

Durch die Aufnahme der Starkspektren mit verschiedenen Auswahlregeln ( $\Delta M = 0$  und  $\Delta M = \pm 1$ ) und durch die Möglichkeit mit den evolutionären Algorithmen mehrere Spektren simultan zu fitten, konnte die Genauigkeit der Analyse um einen Faktor zwei verbessert werden. Durch die Auswertung wurde deutlich, dass das Anregungslicht nicht zu 100 % parallel bzw. senkrecht polarisiert ist, sondern dass die parallele Polarisation aufgrund von Spannungen innerhalb der Optiken (Umlenkspiegel, Durchtrittsfenster) aus einem Verhältnis von 80 % parallel und 20 % senkrecht polarisiertem Licht besteht. Für die senkrechte Polarisation drehen sich die Verhältnisse um (80 % senkrecht, 20 % parallel).

Es wurde gezeigt, dass sich der Dipolmomentsvektor von 5-Methoxyindol im Grundzustand aus den Fragmentdipolvektoren des Chromophors Indol sowie des Substituenten ermitteln lässt ( $\vec{\mu}_{5MOI} = \vec{\mu}_{Indol} + \vec{\mu}_{Methoxy}$ ). Dieses Modell bricht jedoch für den angeregten Zustand zusammen. Als möglicher Grund wird die Änderung der Elektronendichte im Chromophor durch die Anregung vermutet. Eine genauere Betrachtung dieses Modells sowie das Aufstellen allgemeiner Regeln für das Scheitern bzw. den Erfolg wurde in der nächsten Veröffentlichung vorgenommen.

Diese lautet *On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives* und beinhaltet die experimentelle Bestimmung der elektrischen Dipolmomente für den Grund- und den ersten angeregten Zustand von *anti*-5-Hydroxy- ( $\mu_{S_0} = 2,15(2)$   $D$ ,  $\mu_{S_0} = 1,54(3)$   $D$ ), 5-Fluor- ( $\mu_{S_0} = 3,62(1)$   $D$ ,  $\mu_{S_0} = 3,32(2)$   $D$ ) und 5-Cyanoindol ( $\mu_{S_0} = 7,14(4)$   $D$ ,  $\mu_{S_0} = 8,17(3)$   $D$ ). Die Substituenten weisen verschiedene elektronische Effekte auf. Die Hydroxygruppe hat einen starken mesomer-schiebenden (+M) und einen induktiv-ziehenden (-I) Charakter. Beim 5-Fluorindol heben sich der mesomer-schiebende (+M) und der induktiv-ziehende (-I) des Fluoratoms nahezu auf. Der Cyanosubstituent wirkt sowohl mesomer- als auch induktiv-ziehend (-M, -I). Mit steigender Polarität des Substituenten (Hydroxy < Fluor < Cyano) nimmt auch die Größe des permanenten Dipolmoments von 2.15  $D$  über 3,62  $D$  auf 7,14  $D$  zu. Durch die

---

elektronische Anregung ändert sich das Dipolmoment um etwa 0,5  $D$ . Für 5-Hydroxy- und 5-Fluorindol nimmt es ab, für 5-Cyanoindol hingegen zu.

Neben den oben genannten Molekülen wurde zudem auch für 5-Amino- (+M, -I) sowie für *anti*- und *syn*-5-Formylindol (-M, -I) der Einfluss der Substituenten bzw. ihrer elektronischer Eigenschaften auf das Dipolmoment theoretisch untersucht. Mit Hilfe von Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analysen konnten gewisse Regeln aufgestellt werden, anhand derer abgeschätzt werden kann, ob die Vektoraddition für den Grund- und/ oder den angeregten Zustand möglich ist.

Das elektrische Dipolmoment von Indol im Grundzustand wird hauptsächlich von der NH-Gruppe am Pyrrolring dominiert. Daher lässt sich der Erfolg des Vektoradditivitätsmodells im Grundzustand daran ermesen, in wie weit die Substitution Auswirkungen auf die Elektronenverteilung an der NH-Gruppe hat. Es konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten funktionellen Gruppen vorrangig die Elektronendichte im Benzolring beeinflussen und dadurch kein Einfluss auf die NH-Gruppe ausgeübt wird. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen lässt sich somit der Dipolvektor von 5-substituierten Indolen in die des Chromophors und des Substituenten zerlegen.

Im reinen Indol wandern bei der Anregung in den  $S_1$  etwa 0,06 Elektronen vom Pyrrol- zum Benzolring. Wird diese Elektronenwanderung durch den Substituenten unterstützt oder nur geringfügig gestört, lässt sich das Vektoradditionsmodell auch im ersten angeregten Zustand anwenden. Eine funktionelle Gruppe mit einem mesomer-schiebenden Charakter hingegen bringt Elektronendichte vom Substituenten in Richtung des Benzolrings, wodurch die Elektronenwanderung zwischen Pyrrol- und Benzolring stark vermindert bzw. sogar umgekehrt wird. Das hat zur Folge, dass die Vektoraddition für diese Substituenten (z. B. Methoxy oder Hydroxy) im ersten angeregten Zustand nicht funktioniert.

In der dritten Veröffentlichung *On the meaningfulness of the  $L_a/L_b$  nomenclature for 6-substituted indoles* wurde die Thematik bezüglich der Charakterisierungsschwierigkeiten des ersten angeregten Zustands bei 6-substituierten Indolen aufgegriffen. Auf Grundlage der Orientierung des Übergangsdipolmoments (TDM) beider Konformere des 6-Methoxyindols konnte der niedrigste elektronisch angeregte Zustand experimentell als  ${}^1L_b$ -ähnlich charakterisiert werden, was in Kontrast zur Theorie steht, die ein umgekehrtes Vorzeichen für den TDM-Vektor liefert ( ${}^1L_a$ -Charakter).[2] Untersuchungen an einem weiteren 6-substituierten Indol, dem 6-Fluorindol, ergeben für den ersten angeregten Zustand experimentell wie auch theoretisch ein negatives TDM-Vorzeichen. Somit ist eine starke Sensitivität der TDM-Orientierung in Abhängigkeit der Position des Substituenten,

insbesondere an Position 6, zu erkennen. Aufgrund der deutlichen Abweichungen zum Modellsystem Indol stellt die TDM-Orientierung somit kein hinreichendes Kriterium mehr da, welches zur Charakterisierung der Zustände verwendet werden kann.

Daher wurden neben den feldfreien Messungen für 6-Fluorindol sowie für *syn*- und *anti*-6-Methoxyindol auch Starkspektren mit einer Feldstärke von 397,19 V/cm aufgenommen. Daraus ergibt sich für den Grundzustand des 6-Fluorindols (*syn*-6-Methoxyindol) ein elektrisches Dipolmoment von  $\mu_{S_0} = 2,51(3) D$  ( $\mu_{S_0} = 2,89(3) D$ ) und für den ersten elektronisch angeregten Zustand eines von  $\mu_{S_1} = 3,38(3) D$  ( $\mu_{S_1} = 3,46(2) D$ ). Der leichte Anstieg der Dipolmomente im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand, weist wie im 5-Cyanoindol eher auf einen  $^1L_a$ -Charakter dieses Zustands hin. Die Starkspektren des *anti*-6-Methoxyindol zeigen leider fast keine Aufspaltung, wodurch sie nicht auswertbar sind. Der Grund dafür liegt in den kleinen elektrischen Dipolmomenten (SCS-CC2:  $\mu_{S_0} = 0,76 D$ ,  $\mu_{S_1} = 1,42 D$ ). Überraschenderweise wird eine deutlich bessere Übereinstimmung in den Gesamtdipolmomenten sowie auch in den jeweiligen Komponenten im angeregten Zustand durch Hinzunahme der SCS-Modifikation in die CC2-Rechnungen beobachtet.

Die theoretischen Ergebnisse zeigen zudem, dass die Dipolmomente der beiden tiefsten elektronisch angeregten Zustände nahezu identisch sind. Da auch über die Orbitalanregungen keine eindeutige Unterscheidung der Zustände getroffen werden kann, ist eine Charakterisierung dieser Zustände für 6-substituierte Indole zu einer  $^1L_a$ - oder  $^1L_b$ -Natur nicht mehr möglich.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die Bestimmung der elektrischen Dipolmomente mittels rotationsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie eine wertvolle Bereicherung zur Charakterisierung der elektronischen Natur von Zuständen eines Moleküls bietet. Es war möglich ein Vektoradditionsmodell zu entwickeln, mit dessen Hilfe es möglich ist über Fragmente die Ausrichtung und die Größe eines permanenten Dipolmoments abzuschätzen und vorauszusagen. Zudem wurden Regeln für den Erfolg dieses Modells aufgestellt.

## 9 Vollständige Liste aller Publikationen

- Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, J. Dominik Spiegel, Christel M. Marian and Michael Schmitt: On the meaningfulness of the  $L_a/L_b$  nomenclature for 6-substituted indoles. *J. Phys. Chem. A*, **to be submitted**
- Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, Leo Meerts and Michael Schmitt: On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives. *ChemPhysChem*, 10.1002/cphc.201600420
- Martin Wilke, Christian Brand, Josefin Wilke, and Michael Schmitt: The Conformational Space of the Neurotransmitter Serotonin: How the Rotation of a Hydroxyl Group Changes All. *PCCP*, **18**, 13538-13545, 2016
- José Arturo Ruiz-Santoyo, Josefin Wilke, Martin Wilke, John T. Yi, David W. Pratt, Michael Schmitt, and Leonardo Álvarez-Valtierra: Electronic spectra of 2- and 3-tolunitrile in the gas phase. I. A study of methyl group internal rotation via rovibronically resolved spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **144**, 044303, 2016
- Josefin Wilke, Martin Wilke, W. Leo Meerts, and Michael Schmitt: Determination of ground and excited state dipole moments via electronic Stark spectroscopy: 5-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, **144**, 044201, 2016
- Christian Brand, Josefin Rolf, Martin Wilke, and Michael Schmitt: High Resolution Electronic Spectroscopy of Vibrationally Hot Bands of Benzimidazole. *J. Phys. Chem. A*, **117** (48), 12812–12820, 2013



# 10 Anhang

## 10.1 Beispielhafte ini-Datei für die Erzeugung einer assignedFit-Datei

```
# Resource file created by ga using the final parameter values
#
comment=origin of benzonitrile for stark measurements, Parameters taken from full fit: stark 0 v, s0 Dipol Küpper et al
input experimental stick spectrum=spectra/Benzonitrile_944V_MW-Sim_2_nu0.dat
experimental stick spectrum=1
type of spectrum=ab
#lineshape=voigt
minimum intensity line=0.001
maximum j value=25
create ini file=1
random seeds=3
nr generations=50
population size=50
output Experimental stick spectrum=0
create file stark lines=1
pure microwave spectrum=1
Calculate derivatives for Stark lines=1
full width overlap function=0
CMA-ES algorithm=1
True intensities in stark calculation=0
Include Delta j levels in stark calculation=1
test calculation=1
remove parts spectrum=remove_parts_2_5_nu0.dat
output for assigned Fit=1
logfile=logs/benzonitrile_944V_MW-Sim_2-neu_+-5assignedFit_nu0
#
# Parameter set 1
parameter= 1          A"          5655.27
parameter= 2          B"          1546.88
parameter= 3          C"          1214.40
parameter= 41         Dipole-a"    4.52
parameter= 42         Dipole-b"    0.00
parameter= 43         Dipole-c"    0.00
parameter= 44         Elect.F.    405.14      395.14      415.14
parameter= 82         Phi          90.00
parameter= 83         Theta       85.19
parameter= 90         T1          3.92
parameter= 91         T2_re1     3.74
parameter= 92         T2_weight  0.21
parameter= 98         Scaling     1.00
parameter= 100        Nu_0        0           -10          10
parameter= 101        DeltaA      -182.15
parameter= 102        DeltaB      -37.10
parameter= 103        DeltaC      -30.89
parameter= 141        Dipole-a'   4.52
parameter= 142        Dipole-b'   0.00
parameter= 143        Dipole-c'   0.00
parameter= 198        Delta_M     0.00
parameter= 200        Hamiltonian 14.00
#
```

## 10.2 Beispielhafte assignedFit-Datei

```

origin of benzonitrile for Stark measurements, Parameters taken from full fit: Stark 0 V, S0 Dipol Küpper et al
1A"      5655.270
2B"      1546.880
3C"      1214.400
41Dipole-a"  4.520000
42Dipole-b"  0.000000
43Dipole-c"  0.000000
44Elect.F.  405.289      0.500      395.140      415.140
82Phi     90.000000
83Theta   85.190000
90T1      3.920000
91T2_rel  3.740000
92T2_Weight 0.210000
98Scaling  1.000000
100Nu_0   -0.201510      0.500000-10.000000 10.000000
101DeltaA  -182.150
102DeltaB  -37.100000
103DeltaC  -30.890000
141Dipole-a'  4.520000
142Dipole-b'  0.000000
143Dipole-c'  0.000000
198Delta_M  0.000000
200Hamiltonia 14.000000

25 1 2 0 879.134000 11302.855000 0.001000
7 6 0 0 0 42 14 0 0 0 0 1 1 1 1

1 1 1 1 0 1 1 1 1 3 2 979.134 100 2.7
1 1 2 0 2 1 1 0 1 1 1 5543.052 100 2.6
1 1 2 1 2 1 1 1 1 2 2 5514.671 100 2.7
1 1 2 1 1 1 1 1 1 3 2 6555.234 100 3.5
1 1 2 1 2 1 1 1 0 2 3 4535.537 100 1.6
1 1 2 1 1 1 1 1 0 3 3 5580.334 100 6.4
1 1 2 1 1 2 2 1 2 3 2 1175.673 100 5.0
1 1 3 1 3 2 2 1 2 2 2 7860.525 100 5.0
1 1 3 2 2 2 2 2 2 4 4 8631.216 100 1.6
1 1 3 2 1 2 2 2 0 2 5 8028.65 100 1.6
1 1 4 2 3 2 3 2 2 4 4 11202.855 100 4.2

FITSIG
EXIT

```



## 10.3 Anleitung zur Auswertung von Starkspektren

### *Vorbereitung*

Als erstes müssen alle aufgenommenen Spektren (mit und ohne Spannung und mit beiden Auswahlregeln) auf den gleichen Ursprung  $\nu_0$  gesetzt werden. Zudem sollten die Intensitäten aller Spektren so angepasst werden, dass sie etwa gleich sind, um mögliche Unterschiede in der UV-Leistung zu berücksichtigen. Dabei ist aber zu beachten, dass je höher die angelegte Spannung wird, die Intensität aufgrund der Aufspaltung generell ein wenig abnimmt.

Bevor mit der eigentlichen Auswertung begonnen werden kann, sollten alle Spektren genauestens betrachtet werden, um die Änderungen der Banden beim Anlegen der Spannung (z. B. 0 V vs. 400 V) oder beim Wechseln der Polarisation des Anregungslichtes ( $\Delta M = 0$  vs.  $\Delta M = \pm 1$ ) zu beobachten. Dabei kann überprüft werden, in welchen Bereichen des Spektrums besonders viele bzw. wenige Änderungen auftauchen und ob die angelegte Spannung überhaupt für das System ausreichend war, um die Banden aufzuspalten. Denn für Moleküle mit einem kleinen elektrischen Dipolmoment oder einer kleinen Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand kann die zur Zeit maximale Spannung von 400 V zu gering sein, um gute Aufspaltungen innerhalb des Spektrums zu sehen.

### *0 V - Fit*

Im Anschluss wird zuerst das 0 V - Spektrum gefittet. Wenn bereits Rotationskonstanten aus früheren Publikationen vorhanden sind, werden diese als feste Werte angenommen. Falls mit den festen Rotationskonstanten festgestellt wird, dass das experimentelle und das simulierte Spektrum im Vergleich zueinander gestaucht oder gestreckt sind, muss zusätzlich der FSR-Wert (parameter = 93 FSR 1.00 0.99 1.01) bestimmt werden.

### *„einfacher“ Starkfit*

Nach erfolgreichem 0 V - Fit wird anfangs ein „einfaches“ Starkspektrum ausgewertet. Das heißt es wird kein simultaner Fit gestartet, sondern es wird nur ein Spektrum gewählt, z. B. bei einer angelegten Spannung von etwa 400 V und mit der Auswahlregel  $\Delta M = 0$ . In Abbildung 10.1 ist eine beispielhafte ini-Datei dargestellt. Alle Parameter werden dabei aus dem 0 V - Fit übernommen. Zusätzlich wird benötigt:

- das angelegte elektrische Feld (parameter 44) in  $V/cm$ ,
- die Dipolkomponenten  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  und  $\mu_c$  für den Grund- (parameter 41-43) und den

- angeregten Zustand (parameter 141-143) in Debye,
- die gewählte Auswahlregel (parameter 198 = 0 für  $\Delta M = 0$ , 1 für  $\Delta M = \pm 1$ , 2 für beide zusammen),
  - das Verhältnis zwischen paralleler und senkrechter Polarisation des Anregungslichts (parameter 199 = 80 für  $\Delta M = 0$  und 20 für  $\Delta M = \pm 1$ , aber wenn das Verhältnis berücksichtigt werden soll, muss der Parameter 198 gleich 2 sein),
  - der Hamiltonian muss auf 14 gesetzt werden.

Das korrekte elektrische Feld kann entweder aus der Tabelle 3.2 im Kapitel 3 entnommen werden oder muss mit Hilfe des Plattenabstands von 2,349 *cm* bestimmt werden, wobei zusätzlich mittels eines Multimeters die tatsächlich ausgegebene Spannung ermittelt werden muss.

Die Start-Dipolkomponenten werden aus quantenchemischen Rechnungen entnommen. Über den Parameter 198 wird das Verhältnis von parallel polarisiertem Licht  $I_0$  zur gesamten Lichtintensität  $I_{tot}$  beschrieben. Aktuell liegt das Verhältnis der Polarisation des Anregungslichts für die Auswahlregel  $\Delta M = 0$  ( $\Delta M = \pm 1$ ) bei 80 (20) % parallel und 20 (80) % senkrecht polarisiertem Licht.

Begonnen wird mit einer Testrechnung, um die richtige Größe von  $J$  und den passenden Spektrumsausschnitt zu ermitteln. Am besten werden ein paar Testrechnungen gemacht mit verschiedenen  $J = 10, 15, 20, 25$ . Aus dem Vergleich dieser Testspektren kann entschieden werden, wie groß  $J$  sein muss, um einen möglichst großen Teil des experimentellen Spektrums sinnvoll widerzugeben. Es ist zu beachten, dass je größer  $J$  ist, desto länger dauert auch der Fit. Daher ist es gut, ein möglichst kleines  $J$  zu wählen. Meist ist ein  $J = 15$  vollkommen ausreichend. Außerdem kann über den Vergleich der Testspektren gesehen werden, an welchen Stellen (links und rechts vom Ursprung  $\nu_0$ ) das experimentelle Spektrum am besten abgeschnitten wird. Die richtigen Stellen sind diejenigen, an denen das simulierte Spektrum das Experiment nicht mehr korrekt wiedergibt.

Auch die Einstellung der Populationsgröße entscheidet über die Dauer eines Fits. Mit einer Größe (population size) von 50 werden gute Ergebnisse erzielt. Ebenfalls sollte die Anzahl an Generationen nicht zu hoch eingestellt werden. Ein Wert (nr generations) von 100 ist häufig empfehlenswert.

Erstmal werden nur die Dipolmomente gefittet. Im Anschluss können dann auch Theta, die Temperaturen und Delta Lorentz frei gegeben werden. Entweder iterativ zu den Dipolmomenten oder alles zusammen, je nachdem wie gut die Übereinstimmung bereits ist. Durch die Freigabe von Theta, den Temperaturen und Delta Lorentz wird die

Kostenfunktion verbessert, allerdings sind die „echten“ Werte, die aus dem 0 V - Fit.

```
# Resource file created by ga using the final parameter values
#
comment=origin of indole for Stark measurements, Parameters taken from full fit: Stark 0 v
experimental spectrum=spectra/Spektrumname.dat
type of spectrum=ab
lineshape=voigt
minimum intensity line=0.001
maximum j value=15
create Ini file=1
random seeds=3
nr generations=100
population size=50
create file stark lines=1
Calculate derivatives for stark lines=1
full width overlap function=0
logfile=logs/logname
CMA-ES algorithm=1
True intensities in stark calculation=0
Include Delta J levels in stark calculation=1
test calculation=0
#
# Parameter set 1
parameter= 1          A"          3476.93
parameter= 2          B"          1028.40
parameter= 3          C"          793.82
parameter= 41         Dipole-a"    2.69          2.19          3.19
parameter= 42         Dipole-b"    0.79          0.29          1.29
parameter= 43         Dipole-c"    0.00
parameter= 44         Elect.F.     397.19
parameter= 82         Phi          90.00
parameter= 83         Theta        13.04          3.63          23.63
parameter= 90         T1          5.06          3.06          7.06
parameter= 91         T2_rel      2.18          0.18          4.18
parameter= 92         T2_weight   0.24          0.14          0.34
parameter= 95         DeltaLorentz 38.83         28.83         48.83
parameter= 96         DeltaGauss  18.00
parameter= 98         scaling    1.00
parameter= 100        Nu_0      23093.41       22993.41       23193.41
parameter= 101        DeltaA     -142.63
parameter= 102        DeltaB     1.35
parameter= 103        DeltaC     -6.72
parameter= 141        Dipole-a'   3.49          2.99          3.99
parameter= 142        Dipole-b'   0.85          0.35          1.35
parameter= 143        Dipole-c'   0.00
parameter= 198        Delta_M    2.00
parameter= 199        I_0/I_tot  80.00
parameter= 200        Hamiltonian 14.00
```

**Figure 10.1:** Eine beispielhafte ini-Datei für die Auswertung von einem Starkspektrum

### *Simultaner Starkfit*

Am besten werden zwei Spektren mit einer hohen Spannung z. B. 400 V/cm und mit beiden Auswahlregeln gewählt. Die richtigen Bereiche der Spektren (so wie vorher beschrieben) müssen zuerst ausgeschnitten werden. Alle Spektren sollten den gleichen Bereich zeigen. Anschließend müssen beide Spektren in einer Datei zusammengeführt werden. Allerdings muss zwischen beiden Spektren etwa ein Abstand von 70.000 MHz liegen, damit sich später beim Fit die simulierten Spektren nicht überlagern. Wichtig ist es, den genauen Abstand zwischen beiden Spektren zu kennen, damit der Ursprung vom zweiten Spektrum richtig ermittelt werden kann.

Zum Fitten selbst wird ein zweites Parameterset benötigt und der Befehl *remove parts spectrum=removed\_part.dat*. In dieser kleinen remove-parts-Datei ist der Abschnitt defi-

niert, in dem kein Spektrum vorhanden ist, also die vorher festgelegte Lücke zwischen zwei Spektren. Bei einem simultanen Fit von zwei Spektren besteht die kleine Datei lediglich aus zwei Werten. Der erste gibt den letzten Punkt vom ersten Spektrum an und der zweite den ersten Punkt vom zweiten Spektrum. Eine beispielhafte ini-Datei mit zwei Parametersets ist in Abbildung 10.2 zu sehen.

Die Vorgehensweise ist analog zum „einfachen“ Starkfit.

```

# Resource file created by ga using the final parameter values
#
comment=origin of indole for Stark measurements, Parameters taken from full fit: Stark 0 v
experimental spectrum=spectra/Spektrumname.dat
type of spectrum=ab
lineshape=voigt
minimum intensity line=0.001
maximum j value=15
create ini file=1
random seeds=3
nr generations=100
population size=50
create file stark lines=1
calculate derivatives for stark lines=1
full width overlap function=0
logfile=logs/logname
CMA-ES algorithm=1
True intensities in Stark calculation=0
Include Delta j levels in Stark calculation=1
remove parts spectrum=removed_part.dat
test calculation=0
#
# Parameter set 1 dM=0
parameter= 1          A"          3476.93
parameter= 2          B"          1028.40
parameter= 3          C"          793.82
parameter= 41         Dipole-a"    2.69          2.19          3.19
parameter= 42         Dipole-b"    0.79          0.29          1.29
parameter= 43         Dipole-c"    0.00
parameter= 44         Elect.F.     397.19
parameter= 82         Phi          90.00
parameter= 83         Theta        13.04          3.63          23.63
parameter= 90         T1          5.06          3.06          7.06
parameter= 91         T2_rel       2.18          0.18          4.18
parameter= 92         T2_weight    0.24          0.14          0.34
parameter= 95         DeltaLorentz 38.83         28.83         48.83
parameter= 96         DeltaGauss   18.00
parameter= 98         Scaling      1.00
parameter= 100        Nu_0         23093.41      22993.41      23193.41
parameter= 101        DeltaA         -142.63
parameter= 102        DeltaB          1.35
parameter= 103        DeltaC         -6.72
parameter= 141        Dipole-a'     3.49          2.99          3.99
parameter= 142        Dipole-b'     0.85          0.35          1.35
parameter= 143        Dipole-c'     0.00
parameter= 198        Delta_M       2.00
parameter= 199        I_0/I_tot    80.00
parameter= 200        Hamiltonian  14.00
#
#
# Parameter set 2 dM=+/-1
parameter= 1          A"          3476.93
parameter= 2          B"          1028.40
parameter= 3          C"          793.82
parameter= 41         Dipole-a"    2.69          E 1
parameter= 42         Dipole-b"    0.79          E 1
parameter= 43         Dipole-c"    0.00
parameter= 44         Elect.F.     397.19
parameter= 82         Phi          90.00
parameter= 83         Theta        13.04          E 1
parameter= 90         T1          5.06          E 1
parameter= 91         T2_rel       2.18          E 1
parameter= 92         T2_weight    0.24          E 1
parameter= 95         DeltaLorentz 38.83         E 1
parameter= 96         DeltaGauss   18.00
parameter= 98         Scaling      1.00
parameter= 100        Nu_0         136884.41     136784.41     136984.41
parameter= 101        DeltaA         -142.63
parameter= 102        DeltaB          1.35
parameter= 103        DeltaC         -6.72
parameter= 141        Dipole-a'     3.49          E 1
parameter= 142        Dipole-b'     0.85          E 1
parameter= 143        Dipole-c'     0.00
parameter= 198        Delta_M       2.00
parameter= 199        I_0/I_tot    20.00
parameter= 200        Hamiltonian  14.00
#

```

Figure 10.2: Eine beispielhafte ini-Datei für die simultane Auswertung zweier Starkspektren



# Literaturverzeichnis

- [1] J. R. Platt. Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 17:484–495, 1949.
- [2] Christian Brand, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, and Michael Schmitt. Position matters: High resolution spectroscopy on 6-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 138:024321, 2013.
- [3] P. M. Skrabal. *Spektroskopie - Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV-bis zum NMR-Bereich*. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 2009.
- [4] Manfred Hesse, Herbert Meier, and Bernd Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, volume 8. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2012.
- [5] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover Publications, Inc., New York, 1992.
- [6] W. Demtröder. *Molekülphysik - Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2003.
- [7] C. Brand. Shaping and Modeling Electronically Excited States of Indoles, Dissertation, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2013.
- [8] Benjamin L. van Duuren. Solvent Effects in the Fluorescence of Indole and Substituted Indoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(8):2954–2960, 1961.
- [9] Hans Lami. On the possible role of a mixed valence rydberg state in the fluorescence of indoles. *J. Chem. Phys.*, 67(7):3274–3281, 1977.
- [10] Hans Lami and Nicole Glasser. Indole’s solvatochromism revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 84(2):597–604, 1986.
- [11] G. Weber. Fluorescence-polarization spectrum and electronic-energy transfer in tyrosine, tryptophan and related compounds. *Biochem. J.*, 75:335–345, 1960.

- [12] Cheolhwa Kang, Timothy M. Korter, and David W. Pratt. Experimental measurement of the induced dipole moment of an isolated molecule in its ground and electronically excited states: Indole and indole-h<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, 122:174301, 2005.
- [13] J Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum, New York, USA, 3 edition, 2006.
- [14] Christian Brand, Jochen Küpper, David W. Pratt, W. Leo Meerts, Daniel Krügler, Jörg Tatchen, and Michael Schmitt. Vibronic coupling in indole: I. theoretical description of <sup>1</sup>L<sub>a</sub> and <sup>1</sup>L<sub>b</sub> interactions and the absorption spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4968–4997, 2010.
- [15] Jochen Küpper, David W. Pratt, W. Leo Meerts, Christian Brand, Jörg Tatchen, and Michael Schmitt. Vibronic coupling in indole: II. Investigation of the <sup>1</sup>L<sub>a</sub>-<sup>1</sup>L<sub>b</sub> interaction using rotationally resolved electronic spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4980–4988, 2010.
- [16] Maurice R. Eftink, LeRoy A. Selvidge, Patrik R. Callis, and Aden A. Rehms. Photophysics of Indole Derivatives: Experimental Resolution of L<sub>a</sub> and L<sub>b</sub> Transitions and Comparison with Theory. *J. Phys. Chem.*, 94:3469–3479, 1990.
- [17] Karen Remmers, Erko Jalviste, Ivan Mistrik, Giel Berden, and W. Leo Meerts. Internal rotation effects in the rotationally resolved S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>L<sub>a</sub>) ← S<sub>0</sub> origin bands of 3-methylindole and 5-methylindole. *The Journal of Chemical Physics*, 108(20):8436–8445, 1998.
- [18] Timothy M. Korter and David W. Pratt. Perturbations of the Fully Resolved Electronic Spectra of Large Molecules by the Internal Rotation of Attached Methyl Groups. Influence of Complex Formation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(18):4010–4017, 2001.
- [19] Giel Berden, W. Leo Meerts, and Erko Jalviste. Rotationally resolved ultraviolet spectroscopy of indole, indazole, and benzimidazole: Inertial axis reorientation in the S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>L<sub>b</sub>) *The Journal of Chemical Physics*, 103(22):9596–9606, 1995.
- [20] Robert Mulliken. The Rydberg States of Molecules. Parts I-V. *Journal of the American Chemical Society*, 86(16):3183–3197, 1964.



- [21] C. Sandorfy. Rydberg states in chemistry. *International Journal of Quantum Chemistry*, 19(6):1147–1156, 1981.
- [22] Christian Brand, Olivia Oeltermann, David W. Pratt, Rainer Weinkauff, W. Leo Meerts, Wim van der Zande, Karl Kleinermanns, and Michael Schmitt. Rotationally resolved electronic spectroscopy of 5-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 133:024303–1–024303–11, 2010.
- [23] Christian Brand, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, Jörg Tatchen, and Michael Schmitt. Ground and electronically excited singlet state structures of 5-fluoroindole, deduced from rotationally resolved electronic spectroscopy and *ab initio* theory. *ChemPhysChem*, 13:3134–3138, 2012.
- [24] Olivia Oeltermann, Christian Brand, Bernd Engels, Jörg Tatchen, and Michael Schmitt. The structure of 5-cyanoindole in the ground and lowest electronically excited singlet state, deduced from rotationally resolved electronic spectroscopy and *ab initio* theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:10266–10270, 2012.
- [25] Olivia Oeltermann, Christian Brand, Martin Wilke, and Michael Schmitt. Ground and Electronically Excited Singlet State Structures of the *syn* and *anti* Rotamers of 5-Hydroxyindole. *J. Phys. Chem. A*, 116:7873–7879, 2012.
- [26] Christian Brand, Beatrice Happe, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, and Michael Schmitt. High resolution spectroscopy of several rovibronically excited bands of 5-cyanoindole – The effect of vibrational averaging. *Journal of Molecular Structure*, 2012.
- [27] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, New York, 3 edition, 1984.
- [28] W. G. Penney. The Stark effect in band spectra. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 11(70):602–609, 1931.
- [29] S. Golden and Jr E. Bright Wilson. The Stark Effect for a Rigid Asymmetric Rotor. *The Journal of Chemical Physics*, 16(7):669–685, 1948.
- [30] M. Okruss, R. Müller, and A. Hese. High-resolution ultraviolet laser spectroscopy on jet-cooled benzene molecules: Ground and excited electronic state polarizabilities determined from static Stark effect measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 110(21):10393–10402, 1999.

- [31] M. Okruss, F. Penn, and A. Hese. Stark effect and fluorescence quenching in the  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$  rovibronic spectrum of pyrazine. *Journal of Molecular Structure*, 348:119–122, 1995.
- [32] V. Bendkowsky, E. Heinecke, and A. Hese. High-resolution laser spectroscopy on the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition of jet-cooled anthracene: Rotational structure and Stark effect. *Journal of Chemical Physics*, 127(22), 2007.
- [33] E. Heinecke, D. Hartmann, and A. Hese. Laser spectroscopy of free pentacene molecules (II): Stark effect of the vibrationless  $S_1 \leftarrow S_0$  transition. *The Journal of Chemical Physics*, 118(1):113–120, 2003.
- [34] M. Okruss and B. Rosenow A. Hese. Electric properties of organic molecules. the ground and excited vibronic state dipole moments of 1-fluoronaphthalene. *Chem. Phys. Letters*, 220:286, 1994.
- [35] M. Okruss. Rotationsstruktur- und Starkeffektuntersuchungen an ausgewählten aromatischen Molekülen im Überschalldüsenstrahl mittels hochauflösender UV-Laserspektroskopie, Dissertation, Technische Universität, Berlin, 2005.
- [36] T. M. Korter, D. R. Borst, C. J. Butler, and D. W. Pratt. Stark Effects in Gas-Phase Electronic Spectra. Dipole Moment of Aniline in Its Excited  $S_1$  State. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:96–99, 2001.
- [37] Jennifer A. Reese, Tri V. Nguyen, Timothy M. Korter, and David W. Pratt. Charge Redistribution on Electronic Excitation. Dipole Moments of *cis*- and *trans*-3-Aminophenol in Their  $S_0$  and  $S_1$  Electronic States. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:11387–11392, 2004.
- [38] D. M. Mitchell, P. J. Morgan, and D. W. Pratt. Push-Pull Molecules in the Gas Phase: Stark-Effect Measurements of the Permanent Dipole Moments of p-Aminobenzoic Acid in Its Ground and Electronically Excited States. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(49):12597–12601, 2008.
- [39] Diane M. Miller, Philip J. Morgan, and David W. Pratt. On the Electric Dipole Moments of Asymmetric Tops: Measurement by High-Resolution Electronic Spectroscopy in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(25):6964–6970, 2009.

- [40] D. R. Borst, T. M. Korter, and D. W. Pratt. On the additivity of bond dipole moments. stark effect studies of the rotationally resolved electronic spectra of aniline, benzonitrile and aminibenzonitrile. *Chem. Phys. Letters*, 350:485–490, 2001.
- [41] David R. Borst, David W. Pratt, and Martin Schafer. Molecular recognition in the gas phase. Dipole-bound complexes of benzonitrile with water, ammonia, methanol, acetonitrile, and benzonitrile itself. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(32):4563–4571, 2007.
- [42] Adam J. Fleisher, Justin W. Young, and David W. Pratt. Experimentally measured permanent dipoles induced by hydrogen bonding. The Stark spectrum of indole-NH<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(25):8990–8998, 2012.
- [43] Cheolhwa Kang, John T. Yi, and David W. Pratt. Stark effects in the gas phase: Dipole moment of 7-azaindole in its ground and electronically excited states. *Chemical Physics Letters*, 423(1–3):7–12, 2006.
- [44] Justin W. Young, Zachary D. Pozun, Kenneth D. Jordan, and David W. Pratt. Excited Electronic State Mixing in 7-Azaindole. Quantitative Measurements Using the Stark Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(49):15695–15700, 2013.
- [45] Tri V. Nguyen and David W. Pratt. Permanent electric dipole moments of four tryptamine conformers in the gas phase: A new diagnostic of structure and dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 124(5):054317, 2006.
- [46] A. J. Fleisher, P. J. Morgan, and D. W. Pratt. Charge transfer by electronic excitation: Direct measurement by high resolution spectroscopy in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics*, 131(21):211101, 2009.
- [47] Adam J. Fleisher, Justin W. Young, David W. Pratt, Alessandro Cembran, and Jiali Gao. Flickering dipoles in the gas phase: Structures, internal dynamics, and dipole moments of  $\beta$ -naphthol-H<sub>2</sub>O in its ground and excited electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 134(11):114304, 2011.
- [48] J. A. Thomas, J. W. Young, A. J. Fleisher, L. Alvarez-Valtierra, and D. W. Pratt. Stark-Effect Studies of 1-Phenylpyrrole in the Gas Phase. Dipole Reversal upon Electronic Excitation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(13):2017–2019, 2010.

- [49] J. W. Young, V. Vaquero-Vara, J. T. Yi, D. W. Pratt, G. Moreno-Vargas, and L. Alvarez-Valtierra. Using high resolution electronic spectroscopy to probe the effects of ring twist on charge transfer in 2-phenylindole and N-phenylcarbazole. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(25):10251–10257, 2013.
- [50] C.H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [51] Wolfgang Liptay. *Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States*, volume I, chapter 4, pages 129–229. Academic Press, New York, 1974.
- [52] W. Liptay, B. Dumbacher, and H. Weisenberger. Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld. VII. Elektrooptische und dielektrische Messungen an einigen Farbstoffen. *Zeitschrift für Naturforschung*, 23 a:1601–1612, 1968.
- [53] Paul Suppan. Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50(3):293–330, 1990.
- [54] Lars Onsager. Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8):1486–1493, 1936.
- [55] W. Liptay. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen. *Zeitschrift für Naturforschung*, 20 a:1441–1471, 1965.
- [56] John R. Lombardi. Solvatochromic shifts: A reconsideration. *J. Phys. Chem. A*, 102:2817–2823, 1998.
- [57] John R. Lombardi. Solvatochromic shifts reconsidered: Field-induced mixing in the nonlinear region and application to indole. *J. Phys. Chem. A*, 103:6335–6338, 1999.
- [58] A. Kawski, B. Kuklinski, and P. Bojarski. Dipole moment of aniline in the excited  $S_1$  state from thermochromic effect on electronic spectra. *Chem. Phys. Letters*, 415:251–255, 2005.
- [59] John R. Lombardi. Dipole Moments of the Lowest Singlet  $\pi^* \leftarrow \pi$  States in Phenol and Aniline by the Optical Stark Effect. *The Journal of Chemical Physics*, 50(9):3780–3783, 1969.

- [60] Paul Suppan. Excited-state dipole moments from absorption/fluorescence solvatochromic ratios. *Chemical Physics Letters*, 94(3):272–275, 1983.
- [61] Dimitri Noukakis and Paul Suppan. Excited state dipole moments of fluoroanilines from solvatochromic shift measurements. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 43(11):1317–1322, 1987.
- [62] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH. Matisse User’s Guide. Version 1.12.
- [63] S. Gerstenkorn and P. Luc. Atlas du Spectre d’Absorption de la Molecule d’Iodine, 1978.
- [64] W. Demtröder. *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, volume 4. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [65] M. J. Böhm. Rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie an flexiblen Molekülen und Molekülkomplexen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2010.
- [66] J. Küpper. Rotationsauflösende Laserspektroskopie: Beziehung zwischen Struktur und interner Dynamik von Molekülen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2000.
- [67] G. W. Parker. Electric field outside a parallel plate capacitor. *American Journal of Physics*, 70(5):502–507, 2002.
- [68] K. Wohlfart, M. Schnell, J. U. Grabow, and J. Küpper. Precise dipole moment and quadrupole coupling constants of benzonitrile. *J. Mol. Spec.*, 247:119–121, 2008.
- [69] W. L. Meerts and M. Schmitt. Description and features of the programs ga and ga-mr: Automated assign and fit programs for high resolution spectra using Evolutionary Algorithms, 2014.
- [70] J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. Leo Meerts, and L. M. C. Buydens. Direct determination of molecular constants from rovibronic spectra with genetic algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18):7955–7962, 2000.
- [71] W. Leo Meerts, M. Schmitt, and G. Groenenboom. New applications of the genetic algorithm for the interpretation of high resolution spectra. *Can. J. Chem.*, 82:804–819, 2004.

- [72] W. Leo Meerts and Schmitt Michael. A new automated assign and analysing method for high-resolution rotationally resolved spectra using genetic algorithms. *Physica Scripta*, 73(1):C47, 2006.
- [73] J. R. Lombardi. Stark Effect in Electronic Spectra - Asymmetric Rotor. *Journal of Chemical Physics*, 48(1):348ff, 1968.
- [74] W. G. J. Hol, P. T. Van Duijnen, and H. J. C. Berendsen. The  $\alpha$ -helix dipole and the properties of proteins. *Nature*, 273:443–446, 1978.
- [75] Daniel R. Ripoll, Jorge A. Vila, and Harold A. Scheraga. On the orientation of the backbone dipoles in native folds. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102:7559–7564, 2010.
- [76] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Ab initio investigations on the photophysics of indole. *Chem. Phys. Letters*, 315:293–298, 1999.
- [77] Takehiro Abe and Idowu Iweibo. Comparison of the excited-state dipole moments and polarizabilities estimated from solvent spectral shifts with those from electro-optical measurements. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58:3415–3422, 1984.
- [78] A. Kowski, B. Kuklinski, and P. Bojarski. Dipole moment of benzonitrile in its excited  $S_1$  state from thermochromic shifts of fluorescence spectra. *Chem. Phys. Letters*, 419:309–312, 2006.
- [79] P. J. Brucat and R. N. Zare. *Mol. Phys.*, 55:277–285, 1985.
- [80] P. Schmidt, H. Bitto, and J. Robert Huber. Excited state dipole moments in a polyatomic molecule determined by stark quantum beat spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 88:696–704, 1988.
- [81] Nobuhiro Ohta and Takehiko Tanaka. Stark quantum beats and electric dipole moment in the  $s_1$  state of pyrimidine vapor. *J. Chem. Phys.*, 99:3312 – 3319, 1993.
- [82] M. Martinaud and A. Kadiri. Comparative sensibility of the  $S_1 \leftarrow S_0$  and  $S_2 \leftarrow S_0$  indole electronic transitions to environment perturbations. the position of the 0-0 bands in polar media. *Chem. Phys.*, 28:473–485, 1978.
- [83] Y. Yamamoto and J. Tanaka. Polarized absorption spectra of crystals of indole and its related compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45:1362–1366, 1972.

- [84] B. Albinsson and B. Nordén. Excited-state properties of the indole chromophore – electronic-transition moment directions from linear dichroism measurements – effect of methyl and methoxy substituents. *J. Phys. Chem.*, 96:6204, 1992.
- [85] J. W. Hager, D. R. Demmer, and S. C. Wallace. *J. Phys. Chem.*, 91:5513, 1984.
- [86] Yuhui Huang and Mark Sulkes. Jet-cooled solvent complexes with indoles. *J. Phys. Chem.*, 100:16479, 1996.
- [87] Gina M. Florio, Richard A. Christie, Kenneth D. Jordan, and Timothy S. Zwier. Conformational Preferences of Jet-Cooled Melatonin: Probing *trans*- and *cis*-Amide Regions of the Potential Energy Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:10236–10247, 2002.
- [88] C. Hättig and Florian Weigend. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *J. Chem. Phys.*, 113:5154–5161, 2000.
- [89] C. Hättig and Andreas Köhn. Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *J. Chem. Phys.*, 117:6939–6951, 2002.
- [90] C. Hättig. Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *J. Chem. Phys.*, 118:7751–7761, 2002.
- [91] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Letters*, 162:165–169, 1989.
- [92] Jr. T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [93] P. Deglmann, F. Furche, and R. Ahlrichs. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. *Chem. Phys. Letters*, 362:511–518, 2002.
- [94] Turbomole v6.5 2013. a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>., 2013.
- [95] Trygve Helgaker. Transition-state optimizations by trust-region image minimization. *Chem. Phys. Letters*, 182:503–510, 1991.

- [96] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83:735–746, 1985.
- [97] W. L. Meerts and M. Schmitt. A new automated assign and analyzing method for high resolution rotational resolved spectra using genetic algorithms. *Phys. Scripta*, 73:C47–C52, 2005.
- [98] W. L. Meerts and M. Schmitt. Application of genetic algorithms in automated assignments of high-resolution spectra. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25:353–406, 2006.
- [99] M. Schmitt and W. Leo Meerts. Rotationally resolved electronic spectroscopy and automatic assignment techniques using evolutionary algorithms. In Martin Quack and Frederic Merkt, editors, *Handbook of High Resolution Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 2011. ISBN: 978-0-470-06653-9.
- [100] Dave R Borst. PhD thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2001.
- [101] See supplemental material at [URL will be inserted by AIP] for detailed informations about the calibration method, the matrix elements of the rigid rotor Stark Hamiltonian, the parameter correlation matrix of the dipole moment components and the optimized cartesian coordinates of *anti*-5MOI for the lowest three singlet states resulting from CC2/cc-pVTZ calculations.
- [102] Michael Schmitt. *Spektroskopische Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen*. Habilitation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 2000.
- [103] Michael Schmitt, Jochen Küpper, Daniel Spangenberg, and Arnim Westphal. Determination of the structures and barriers to hindered internal rotation of the phenol-methanol cluster in the  $S_0$  and  $S_1$  state. *Chem. Phys.*, 254:349–361, 2000.
- [104] J.M.L.J. Reinartz and A. Dymanus. Molecular constants of OCS isotopes in the  $(01^{10})$  vibrational state measured by molecular-beam electric-resonance. *Chem. Phys. Letters*, 24:346–351, 1974.
- [105] Yenchune R. Wu and Donald H. Levy. Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 91:5278–5284, 1989.
- [106] Tridib Tripathy and B. R. De. Making sense about dipole moments. *Journal of Physical Sciences*, 12:155–172, 2008.



- [107] Tri V. Nguyen, Jason W. Ribblett, and David W. Pratt. Rotationally resolved electronic spectroscopy of some divinylbenzenes in the gas phase. platt rule revisited. *Chem. Phys.*, 283:279–287, 2002.
- [108] Jochen Küpper, Jeremy M. Merritt, and Roger E. Miller. Free radicals in superfluid liquid helium nanodroplets: A pyrolysis source for the production of propargyl radical. *J. Chem. Phys.*, 117:647–652, 2002.
- [109] H. C. Allen and P. C. Cross. *Molecular Vib-Rotors*. Wiley, New York, 1963.
- [110] P. R. Callis.  $^1L_a$  and  $^1L_b$  transitions of tryptophan: Applications of theory and experimental observations to fluorescence of proteins. In L. Brand and M. L. Johnson, editors, *Methods in Enzymology*, volume 278, pages 113–150. Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- [111] L. Serrano-Andrés and B. O. Roos. Theoretical study of the absorption and emission spectra of indole in the gas phase and in a solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:185–195, 1996.
- [112] Benjamin L. van Duuren. Solvent effects in the fluorescence of indole and substituted indoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(8):2954–2960, 1961.
- [113] J. Catalán, Pilar Pérez, and A. U. Acuña. Indole spectroscopy: The location of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  electronic states and the absorption spectrum. *J. Mol. Struct.*, 42:179–182, 1986.
- [114] J. Catalán and C. Diaz. First reported evidence that solvent polarity induces an  $^1L_b \leftrightarrow ^1L_a$  inversion in the indole chromophore. *Chemical Physics Letters*, 368:717–723, 2003.
- [115] E. Hardin Strickland, Carolyn Billups, and Ernest Kay. Effects of hydrogen bonding and solvents upon the tryptophanyl  $^1L_a$  absorption band. Studies using 2,3-dimethylindole. *Biochemistry*, 11(19):3657–3662, 1972.
- [116] E. H. Strickland and C. Billups. Oscillator strengthes of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  absorption bands of tryptophan and several other indoles. *Biopolymers*, 12:1989, 1973.
- [117] W. Caminati and S. di Bernardo. Microwave spectrum and amino hydrogen location in indole. *J. Mol. Struct.*, 240:253–262, 1990.

- [118] Josefin Wilke, Martin Wilke, W. Leo Meerts, and Michael Schmitt. Determination of ground and excited state dipole moments via electronic stark spectroscopy: 5-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 144(4), 2016.
- [119] Kestutis Aidas, Jacob Kongsted, Anders Osted, Kurt V. Mikkelsen, and Ove Christiansen. Coupled cluster calculation of the  $n \leftarrow \pi^*$  electronic transition of acetone in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 109:8001–8010, 2005.
- [120] P. Alston Steiner and W. Gordy. Precision measurement of dipole moments and other spectral constants of normal and deuterated methyl fluoride and methyl cyanide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 21(14):291 – 301, 1966.
- [121] A. Hellweg, S. Grün, and C. Hättig. Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:1159–1169, 2008.
- [122] Maurice R. Eftink. *Fluorescence Techniques for Studying Protein Structure*, pages 127–205. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [123] Xavier Michalet, Shimon Weiss, and Marcus Jäger. Single-molecule fluorescence studies of protein folding and conformational dynamics. *Chem. Rev.*, 106:1785–1813, 2006.
- [124] Jennifer Lippincott-Schwartz, Erik Snapp, and Anne Kenworthy. Studying protein dynamics in living cells. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2(6):444–456, 2001.
- [125] A. G. Szabo, T. M. Stepanik, D. M. Wayner, and N. M. Young. Conformational heterogeneity of the copper binding site in azurin. a time-resolved fluorescence study. *Biophys. J.*, 41(3):233–244, 1983.
- [126] D. Canet, K. Doering, C. M. Dobson, and Y. Dupont. High-Sensitivity Fluorescence Anisotropy Detection of Protein-Folding Events: Application to  $\alpha$ -Lactalbumin. *Biophys. J.*, 80(3):1996–2003, 2001.
- [127] Yiwei Jia, David S. Talaga, Wai Leung Lau, Helen S. M. Lu, William F. DeGrado, and Robin M. Hochstrasser. Folding dynamics of single gcn-4 peptides by fluorescence resonant energy transfer confocal microscopy. *Chem. Phys.*, 247(1):69–83, 1999.

- [128] Taekjip Ha, Alice Y. Ting, Joy Liang, W. Brett Caldwell, Ashok A. Deniz, Daniel S. Chemla, Peter G. Schultz, and Shimon Weiss. Single-molecule fluorescence spectroscopy of enzyme conformational dynamics and cleavage mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96(3):893–898, 1999.
- [129] Achillefs N. Kapanidis, Nam Ki Lee, Ted A. Laurence, Soeren Doose, Emmanuel Margeat, and Shimon Weiss. Fluorescence-aided molecule sorting: Analysis of structure and interactions by alternating-laser excitation of single molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101(24):8936–8941, 2004.
- [130] E. A. Burstein, N. S. Vedenkina, and M. N. Ivkova. Fluorescence and the location of tryptophan residues in protein molecules. *Photochem. Photobiol.*, 18(4):263–279, 1973.
- [131] Ming Sun and Pill-Soon Song. Solvent effects on the fluorescent states of indole derivatives-dipole moments. *Photochem. Photobiol.*, 25(1):3–9, 1977.
- [132] Cing-Yuen Wong and Maurice R. Eftink. Incorporation of tryptophan analogues into staphylococcal nuclease, its v66w mutant, and ?137?149 fragment:? spectroscopic studies. *Biochem.*, 37(25):8938–8946, 1998.
- [133] Matthias M. Waegle, Matthew J. Tucker, and Feng Gai. 5-cyanotryptophan as an infrared probe of local hydration status of proteins. *Chem. Phys. Letters*, 478:249–253, 2009.
- [134] Susan M. Twine and Arthur G. Szabo. *Fluorescent amino acid analogs*, volume 360, pages 104–127. Academic Press, 2003.
- [135] J. L. Hott and R. F. Borkman. The non-fluorescence of 4-fluorotryptophan. *Biochemical Journal*, 264(1):297–299, 1989.
- [136] B. Albinsson, M. Kubista, B. Nordén, and E. W. Thulstrup. Generation and detection of intense cluster beams. *J. Phys. Chem.*, 93:6646, 1989.
- [137] A. Ostermeier, A. Gawelczyk, and N. Hansen. *Step-Size Adaptation Based on Non-Local Use of Selection Information*, pages 189–198. Lecture Notes in Computer Science: Parallel Problem Solving from Nature (PPSN III). Springer, 1994.
- [138] N. Hansen and A. Ostermeier. Completely derandomized self-adaptation in evolution strategies. *Evolutionary Computation*, 9(2):159–195, 2001.

- [139] Mark Sulkes and Ian Borthwick. Enhanced photophysical effects in indole due to c-6 chemical group substitutions. *Chem. Phys. Letters*, 279:315–318, 1997.
- [140] T. L. O. Barstis, L. I. Grace, T. M. Dunn, and D. L. Lubman. Vibronic analysis of 4-, 5-, and 6-fluoroindole. *J. Phys. Chem.*, 98:4261–4270, 1994.
- [141] Michael Schmitt, Daniel Krügler, Marcel Böhm, Christian Ratzner, Violetta Bednarska, Ivo Kalkman, and W. Leo Meerts. A genetic algorithm based determination of the ground and excited  $^1L_b$  state structure and the orientation of the transition dipole moment of benzimidazole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:228–235, 2006.
- [142] Cheolhwa Kang, John T. Yi, and David W. Pratt. High resolution electronic spectra of 7-azaindole and its ar atom van der waals complex. *J. Chem. Phys.*, 123:094306(1–7), 2005.
- [143] Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, W. Leo Meerts, and Michael Schmitt. On the Additivity of Molecular Fragment Dipole Moments of 5-Substituted Indole Derivatives. *ChemPhysChem*, 10.1002/cphc.201600420.