

**Einfluss unterschiedlicher  
Substituenten auf den Charakter  
elektronisch angeregter Zustände**

**Inaugural-Dissertation**

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

vorgelegt von

**Martin Wilke**

aus Düsseldorf

Düsseldorf, März 2017

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: 24. Februar 2017

# 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. Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände von substituierten Indolen . . . . .	3
1.2. Übergang zu größeren Systemen: Serotonin . . . . .	13
1.3. Der Konformererraum von disubstituierten Benzolderivaten . . . . .	18
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>21</b>
2.1. Die molekulare Schrödingergleichung . . . . .	22
2.2. Der starre Rotator . . . . .	23
2.3. Der asymmetrische Rotor . . . . .	28
2.4. Der Stark-Effekt . . . . .	36
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>41</b>
3.1. Der Laseraufbau . . . . .	41
3.1.1. Der Pumplaser . . . . .	41
3.1.2. Der Farbstofflaser . . . . .	44
3.1.3. Die Frequenzbestimmung . . . . .	48
3.1.4. Der Frequenzverdoppler . . . . .	49
3.2. Die Molekularstrahlapparatur . . . . .	51
3.2.1. Allgemeines über Molekularstrahlen . . . . .	51
3.2.2. Aufbau der Molekularstrahlapparatur . . . . .	53

<b>4. Auswertung und Analyse</b>	<b>57</b>
4.1. Quantenchemische Rechnungen:	
Die Coupled-Cluster-Methode . . . . .	57
4.2. Evolutionäre Algorithmen . . . . .	60
<b>5. 6-Methoxyindol</b>	<b>65</b>
Position matters: High resolution spectroscopy of 6-methoxyindole . . . . .	65
5.1. Abstract . . . . .	65
5.2. Introduction . . . . .	65
5.3. Techniques . . . . .	67
5.3.1. Experimental procedures . . . . .	67
5.3.2. Computational methods . . . . .	68
5.4. Results . . . . .	69
5.4.1. Computational Results . . . . .	69
5.4.2. High resolution spectra of the <i>syn</i> and <i>anti</i> conformers of 6-methoxyindole . . . . .	74
5.4.3. Orientation of the transition dipole moment vector . . . . .	78
5.5. Discussion . . . . .	81
5.6. Conclusions . . . . .	83
5.7. Acknowledgement . . . . .	84
5.8. Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	84
<b>6. 4- und 6-Fluorindol</b>	<b>85</b>
Modulation of the $L_a/L_b$ Mixing in an Indole Derivative: A Position-Dependent Study Using 4-, 5-, and 6-Fluoroindole . . . . .	85
6.1. Abstract . . . . .	85
6.2. Introduction . . . . .	86
6.3. Techniques . . . . .	88
6.3.1. Experimental Procedures . . . . .	88
6.3.2. Computational Methods . . . . .	89
6.4. Results . . . . .	90
6.4.1. Computational Results . . . . .	90
6.4.2. Rotationally Resolved Fluorescence Spectra . . . . .	94
6.5. Discussion . . . . .	99
6.6. Conclusions . . . . .	102
6.7. Acknowledgement . . . . .	102

6.8. Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	102
<b>7. 4-Methoxyindole</b>	<b>103</b>
Influence of the Position of the Methoxy Group on the Stabilities of the <i>Syn</i> and <i>Anti</i> Conformers of 4-, 5-, and 6-Methoxyindole . . . . .	103
7.1. Abstract . . . . .	103
7.2. Introduction . . . . .	104
7.3. Experimental Section . . . . .	105
7.3.1. Experimental Methods . . . . .	105
7.3.2. Quantum Chemical Calculations . . . . .	106
7.3.3. Fits of the Rovibronic Spectra using Evolutionary Algorithms . . . . .	106
7.4. Results . . . . .	107
7.4.1. Computational Results . . . . .	107
7.4.2. Experimental results . . . . .	108
7.5. Discussion . . . . .	115
7.6. Conclusion . . . . .	118
7.7. Acknowledgements . . . . .	119
7.8. Eigener Anteil an dem Manuskript . . . . .	119
<b>8. Serotonin</b>	<b>121</b>
The Conformational Space of the Neurotransmitter Serotonin: How the Rotation of a Hydroxyl Group Changes All . . . . .	121
8.1. Abstract . . . . .	121
8.2. Introduction . . . . .	122
8.3. Techniques . . . . .	124
8.3.1. Experimental Procedures . . . . .	124
8.4. Computational Methods . . . . .	125
8.4.1. Quantum chemical calculations . . . . .	125
8.4.2. Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms . . . . .	125
8.5. Results and Discussion . . . . .	126
8.5.1. Computational Results . . . . .	126
8.5.2. High resolution electronic spectra of the serotonin conformers . . . . .	128
8.5.3. Conformational Assignments . . . . .	131
8.5.4. Energetic differences and comparison to tryptamine . . . . .	132
8.6. Conclusions . . . . .	138
8.7. Acknowledgement . . . . .	139

8.8. Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	139
<b>9. 3-Methoxyphenol</b>	<b>141</b>
Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy Study of the Conformational Space of 3-Methoxyphenol . . . . .	141
9.1. Abstract . . . . .	141
9.2. Introduction . . . . .	142
9.3. Experimental section . . . . .	144
9.3.1. Experimental procedures . . . . .	144
9.3.2. Quantum chemical calculations . . . . .	144
9.3.3. Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms . . . . .	145
9.4. Results and Discussion . . . . .	145
9.4.1. Computational Results . . . . .	145
9.4.2. Experimental results . . . . .	146
9.4.3. Conformational assignment . . . . .	148
9.4.4. Searching the missing conformer . . . . .	149
9.4.5. Transition dipole moment orientations . . . . .	154
9.5. Conclusion . . . . .	156
9.6. Acknowledgements . . . . .	156
9.7. Eigener Anteil an der Publikation . . . . .	157
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>159</b>
<b>11. Vollständige Liste der Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>163</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>166</b>
<b>A. Supplementary Material</b>	<b>187</b>

# Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist.

Düsseldorf, 13. März 2017

---

Ort, Datum

---

Martin Wilke





# Danksagung

Allen voran gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Michael Schmitt für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die zahlreichen Tipps und Erklärungen sowie die Unterstützung sowohl im beruflichen als auch im privaten Bereich. Dank der Flexibilität und Offenheit war es mir erst möglich Promotion und Familienplanung sowie Familienleben miteinander zu vereinbaren und alle Bereiche intensiv zu genießen. Rainer Weinkauff möchte ich ebenfalls für die Übernahme des nun schon dritten Zweitgutachtens danken.

Von dem damaligen Arbeitskreis von Karl Kleinermanns, insbesondere Daniel Ogermann, Michaela Braun, Laura Buschhaus, Markus Böning und Gernot Engler sowie der HRLIF-Truppe um Christian Brand und Olivia Oeltermann, wurde ich überaus herzlich aufgenommen und eingearbeitet, sodass auch über die Dauer der Promotion hinaus zahlreiche Freundschaften entstanden sind. Besonders hervorgehoben werden muss dabei Christian Brand, der mir nicht nur ein Großteil des Wissens im Bereich der rotationsaufgelösten Spektroskopie beigebracht hat, sondern mich auch bei dem Verfassen von Publikationen unterstützt, die Arbeit Korrektur gelesen sowie mich stets für weitere Messungen motiviert hat, auch wenn ich eigentlich schon die Hoffnung aufgegeben hatte. Doch auch der neuen Besetzung im HRLIF-Team um Michael Schneider bin ich für die gute Zusammenarbeit im Labor sowie das freundschaftliche Verhältnis sehr dankbar. Weiterhin gebührt mein Dank den immer wieder neuen und aktuellen Kollegen sowie denen der anderen Arbeitsgruppen in der PCI für die nette Atmosphäre und die unterhaltsamen Gespräche und Ablenkungen.

Leo Meerts danke ich für die Unterstützung und Hilfe im Bereich der evolutionären Algorithmen. Leonardo Álvarez-Valtierra für die gemeinschaftliche Kooperation sowie die Vorschläge für neue Moleküle und interessante Themen und Arturo Ruiz-Santoyo für die vielen lustigen Unterhaltungen und Fachsimpelein rund um die Welt des Fußballs. Dank der Hartnäckigkeit und Ausdauer von Marcel Böhm funktioniert der Messrechner auch noch bzw. wieder im Jahr 2016. Irgendwann wirst du auch noch deinen Erdbeerkuchen

bekommen.

Ebenfalls danken möchte ich Klaus Kelbert für das Bauen und die unzähligen Reparaturen technischer Geräte, Andrea Lotzwick für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten und Dieter Marx für die kurzweiligen Gespräche. Ebenso wäre eine erfolgreiche Promotion ohne die Hilfe der Feinmechanikwerkstatt unter der Leitung von Gerd Büttgenbach und Sonja Schiller sowie der Firma Sirah und insbesondere Clemens Wünsche und Gerrit Borstel nicht möglich gewesen. In Fragen rund um die Durchführung und Auswertung quantenchemischer Rechnungen haben mir Stefan Borowski und Lars Packschies vom Rechenzentrum in Köln sowie Christel Marian, Jörg Tatchen, Dominik Spiegel und Martin Kleinschmidt stets sehr geholfen und mir viel beigebracht.

Ein riesengroßes Dankeschön gebührt meiner Frau Josy, ohne die sowohl das Studium als auch die Promotion nicht ansatzweise so viel Spaß gemacht und Erfolg gebracht hätten. Ich hätte mir keine bessere Arbeitskollegin oder Frau wünschen können. Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützt und erfolgreich vom Uniwahnsinn abgelenkt haben.

# Übersicht

Gemäß der Plattaschen Nomenklatur werden die tiefsten beiden elektronisch angeregten Zustände von Indol als  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  bezeichnet. Sie lassen sich über die Orientierung des Übergangsdipolmoments sowie die Größe des permanenten elektrischen Dipolmoments voneinander unterscheiden. Für verschiedene 5-substituierte Indolderivate kann so die elektronische Natur der angeregten Zustände bestimmt und deren energetische Reihenfolge in Abhängigkeit des Charakters vom Substituenten manipuliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Studie für die an den Positionen 4 und 6 substituierten Methoxy- und Fluorindole mit Hilfe rotationsaufgelöster elektronischer Fluoreszenzspektroskopie sowie quantenchemischer Rechnungen erweitert. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Positionswechsel des Substituenten zu einem gemischten Charakter der beiden angeregten Zustände führt, wobei diese Mischung durch die Koeffizienten der jeweiligen Orbitalanregungen quantifiziert werden kann. Dies bewirkt eine starke Rotation des Übergangsdipolmomentvektors, wodurch dessen Orientierung nicht mehr zur Identifizierung der elektronischen Natur herangezogen werden kann. Dafür dient stattdessen die Änderung des permanenten elektrischen Dipolmoments als Entscheidungskriterium und identifiziert den  $S_1$ -Zustand vom 4-Fluorindol als  ${}^1L_b$ -Zustand, analog zu dem entsprechenden 5-substituierten Derivat. Obwohl für das 4-Methoxyindol ein ähnliches Verhalten des Dipolmoments im Zuge der elektronischen Anregung zu beobachten ist, deuten die Koeffizienten der jeweiligen Orbitalanregungen auf einen deutlich gemischteren Charakter hin. Dies gilt ebenso für das 6-Methoxy- und 6-Fluorindol, wobei hier nun auch der leichte Anstieg des Dipolmoments im Zuge der Anregung in den  $S_1$ -Zustand auf einen gemischten Charakter hindeutet und vermuten lässt, dass die  ${}^1L_a/{}^1L_b$ -Nomenklatur der elektronisch angeregten Zustände zumindest für die 6-substituierten Indolderivate ihre Bedeutung verliert.

Ein weiteres Themengebiet dieser Arbeit war die Untersuchung des Konformerenraums von Serotonin und 3-Methoxyphenol. Von Serotonin wurden die vier im Molekularstrahl intensivsten Konformere untersucht und deren jeweilige Struktur identifiziert. Des Weiteren konnte ein selektiv für das Gph(out)/*anti*-Konformer auftretender Stabilisierungsmecha-

nismus aufgedeckt werden, welcher die im Vergleich zu Tryptamin abweichende Reihenfolge des stabilsten Konformers im Grundzustand erklärt. Auch beim 3-Methoxyphenol konnten die Strukturen der beobachteten Konformere mit Hilfe der Rotationskonstanten und weiteren Molekülparametern identifiziert werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass nicht nur die relativen Stabilitäten im Grundzustand, sondern auch die Geometrieänderungen im Zuge der elektronischen Anregung und die damit verbundenen Franck-Condon-Faktoren für den 0-0-Übergang über die Beobachtbarkeit der Konformere in Molekularstrahlexperimenten entscheiden.

# Abstract

The lowest two electronically excited states of indole are called  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  in the nomenclature of Platt and can be distinguished on the basis of their transition dipole moment orientation or the magnitude of the permanent electric dipole moment. In so doing the nature of the lowest electronically excited state of various 5-substituted indole derivatives can be assigned to be  ${}^1L_a$ - or  ${}^1L_b$ -like. Furthermore, even the energetic order can be manipulated depending on the character of the substituent. In this thesis, methoxy- and fluoro-substituted indole derivatives at position 4 and 6 have been studied using rotationally resolved electronic spectroscopy in combination with high-level *ab initio* calculations. It has been shown that the change of position of the substituent causes a mixed character of the two lowest electronically excited state, which can be quantified based on the coefficients of the molecular orbital excitations. This mainly affects the transition dipole moment orientation and erases its ability to be a reasonable identifier of the electronic nature of the excited state. Nevertheless, the change of the permanent electric dipole moments upon excitation still remains a useful characteristic and determines the character of the  $S_1$  state of 4-fluoroindole to be  ${}^1L_b$ -like, as it is also the case for the respective 5-substituted derivative. Although the dipole moments of 4-methoxyindole behave similarly upon excitation, the coefficients of the respective orbital excitation reveal a more mixed character of the lowest excited state. The same applies to 6-methoxy- and 6-fluoroindole, where a small increase in the dipole moment upon excitation points to a mixed character of the  $S_1$  state as well. Consequently, it seems that the  ${}^1L_a/{}^1L_b$  nomenclature loses its meaningfulness, at least for 6-substituted indole derivatives.

Another topic of this thesis was the investigation of the conformational landscape of serotonin and 3-methoxyphenol. For the former one, the spectra of the four most abundant conformers present in a molecular beam were analyzed and assigned to their respective structures. Furthermore, a conformer-dependent hydrogen bond formation leads to a deviating energetic order of the most stable conformer in comparison to tryptamine. Similarly also for 3-methoxyphenol the structures of the three most stable conformers were

identified on the basis of the rotational constants and other molecular parameters. Here, beside the relative energies in the ground state the geometry change upon excitation and therefore the respective Franck-Condon factors for the 0-0 transition play a major role for the observability of different conformers in molecular beam studies.

# 1 | Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext

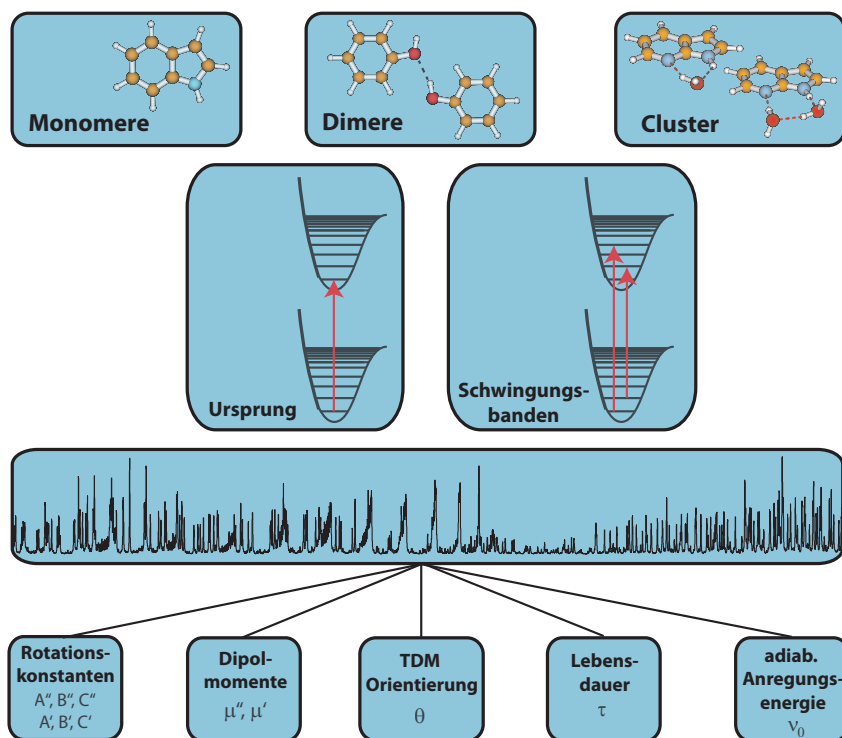
Bei der hochaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (*high resolution laser induced fluorescence*, HRLIF) können mit Hilfe von kontinuierlichem UV-Licht geringer spektraler Bandbreite selektiv Rotationszustände eines elektronisch angeregten Zustands adressiert werden. Aus der Analyse der resultierenden rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektren lässt sich eine Vielzahl an molekularen Parametern des Grund- und betrachteten angeregten Zustands gewinnen. Dies sind neben strukturellen Parametern, wie den Rotationskonstanten, auch die Orientierung des Übergangsdipolmoments (*transition dipole moment*, TDM), die Lebenszeit des angeregten Zustands sowie, unter Ausnutzung des Starkeffekts, die Größe der permanenten Dipolmomente der beiden involvierten Zustände und deren Komponenten entlang der Hauptträgheitsachsen [1–3]. Da die Spektroskopie unter kollisionsfreien Bedingungen im Molekularstrahl stattfindet, werden die Eigenschaften isolierter Moleküle erhalten. In Abhängigkeit von den eingestellten Messbedingungen ist neben der Untersuchung von einzelnen Molekülen, Monomeren, auch die Analyse von Molekül ASSOZIATEN, Clustern, möglich. Diese Cluster können nur aus Analytmolekülen aufgebaut sein oder auch andere Moleküle oder Gasatome enthalten.

Bei ausreichender Kenntnis über die Lage der Schwingungszustände im angeregten Zustand aus experimentellen Vorarbeiten kann neben dem Übergang in den schwingungslosen Grundzustand die Anregung auch in Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands erfolgen. Gehen diese nicht vom niedrigsten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands, sondern aus thermisch angeregten Schwingungsniveaus aus, wird von heißen Schwingungsbanden (*hot bands*) gesprochen. [4]

Ein zentrales Forschungsgebiet der HRLIF-Spektroskopie ist die systematische Untersuchung des Konformerenraums nach elektronischer Anregung und, damit verbunden, die Strukturaufklärung flexibler Moleküle. [5–7] Grundlegend für die Zuordnung sind dabei jeweils die Rotationskonstanten, welche über die Trägheitsmomente direkt mit der jewei-

gen Geometrie der Konformere verbunden sind. Bindungslängen und -winkel im elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustand lassen sich aus der Analyse hochaufgelöster elektronischer Spektren von verschiedenen Isotopomeren über den *pseudo Kraitchman* Ansatz [8] bestimmen. [9–11] Allerdings bietet auch die Größe des permanenten elektrischen Dipolmoments in vielen Fällen eine zuverlässige Möglichkeit zwischen verschiedenen Konformationen zu unterscheiden und diese zuzuordnen. [12]. Beide Merkmale spielen auch bei der Untersuchung von Clustern und Dimeren eine wichtige Rolle, um die intermolekularen Bindungsverhältnisse sowie deren Änderung im Zuge einer elektronischen Anregung zu entschlüsseln. [13–18] Dabei kann auch die Orientierung des Übergangsdipolmoments helfen, welche ebenso zur Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände [19] und Identifizierung von Kopplungen [20, 21] zwischen diesen verwendet wird. Die oben beschriebenen Zuordnungen basieren zu einem großen Teil auf Vergleichen mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen, die benutzt werden, um Strukturen und Wechselwirkungen vorauszusagen.

Abbildung 1.1 gibt eine graphische Übersicht der aus der HRLIF-Spektroskopie zugänglichen Parameter sowie der möglichen Anwendungsgebiete.

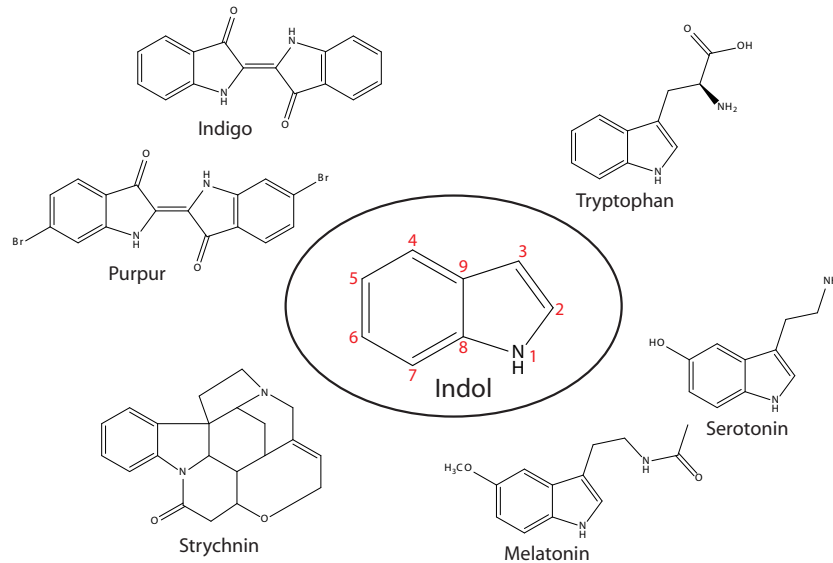


**Abbildung 1.1.:** Übersicht möglicher Anwendungsgebiete der HRLIF-Spektroskopie sowie der daraus erhaltenen molekularen Parameter.



## 1.1. Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände von substituierten Indolen

Der N-heterozyklische Aromat Indol ist der Grundbaustein für zahlreiche Naturstoffe wie die Farbstoffe Indigo und Purpur, die Hormone Melatonin und Serotonin sowie für die Aminosäure Tryptophan und das Alkaloid Strychnin, siehe Abbildung 1.2.

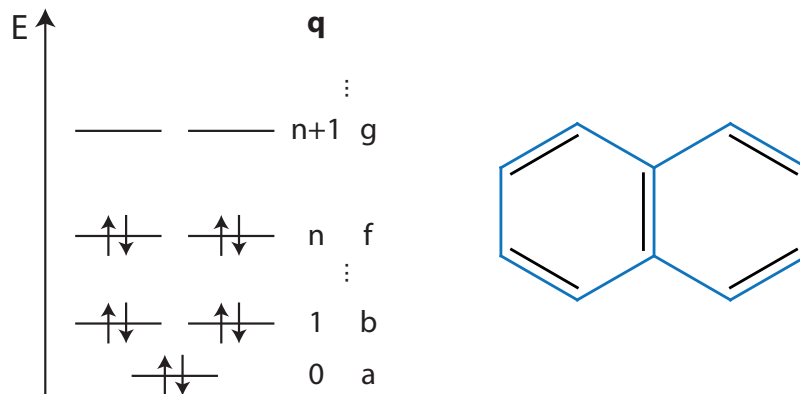


**Abbildung 1.2.:** Indol mit seiner Atomnummerierung und Übersicht einiger auf Indol basierender Naturstoffe.

Das Fluoreszenzverhalten sowie die photophysikalischen Eigenschaften werden dabei von zwei eng beieinander liegenden  $\pi\pi^*$ -Zuständen bestimmt. Bereits Ende 1949 wurde von Platt eine Nomenklatur dieser Zustände für über Kohlenstoffatome annellierte Aromaten präsentiert. [22] Die Energieniveaus der  $\pi$ -Orbitale werden dabei nach dem Modell des zyklischen Kastens in Abhängigkeit von der Ringquantenzahl  $q = 0, 1, 2, \dots$ , dem Plankschen Wirkungsquantum  $h$ , der Masse eines Elektrons  $m_e$  sowie des Durchmessers des Kastens  $l$  gegliedert.

$$E = \frac{q^2 h^2}{2m_e l^2} \quad (1.1)$$

Bis auf den niedrigsten Zustand mit  $q = 0$  sind alle Zustände zweifach entartet und werden je nach der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im Aromaten bis  $q = n$  besetzt. Abbildung 1.3 zeigt dieses Vorgehen am Beispiel von Naphthalin mit seinen 10  $\pi$ -Elektronen. Nach Platt werden die Elektronen in dem höchsten besetzten Zustand als  $f$ -Elektronen

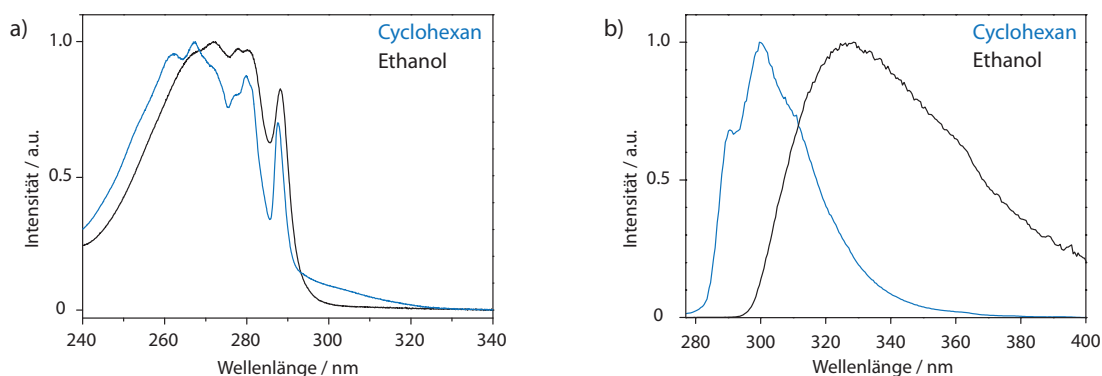


**Abbildung 1.3.:** Energetische Anordnung der Zustände im zyklischen Kasten nach Platt [22] am Beispiel von Naphthalin.

und im ersten unbesetzten Zustand als  $g$ -Elektronen bezeichnet. Bei einer elektronischen Anregung eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital addieren bzw. subtrahieren sich die beteiligten Ringquantenzahlen zu  $Q$ . Allgemein lassen sich die angeregten Zustände so für  $Q = 0, 1, 2, \dots$  als  $A, B, C, \dots$  und für  $Q = 2n, 2n + 1, 2n + 2, \dots$  als  $K, L, M, \dots$  benennen. Wird ein  $f$ -Elektron in ein  $g$ -Orbital angehoben, entstehen somit für  $Q = (n + 1) \pm n$   $B$ - und  $L$ -Zustände, welche aufgrund der Entartung der beteiligten Orbitale ebenfalls zweifach entartet sind und sowohl als Singulett- als auch als Triplett-Zustände vorliegen können.  ${}^1L$ -Zustände liegen dabei immer energetisch unter den  ${}^1B$ -Zuständen. Wird die Entartung zum Beispiel durch Substituenten aufgehoben, so werden die resultierenden Zustände durch die Einführung der Indizes  $a$  und  $b$  benannt, wonach die Elektronendichte entweder an den jeweiligen Atomen ( $a$ ) lokalisiert ist oder durch die Bindungen ( $b$ ) im Molekül verläuft.

Aufgrund der gleichen Anzahl an  $\pi$ -Elektronen zwischen Naphthalin und Indol wurde die Plattsche Nomenklatur von Weber [23] auch auf Indol angewendet, sodass die beiden tiefstliegenden Singulett-Zustände als  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  bezeichnet werden. Da diese deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, ist deren energetische Lage sehr stark von der Lösemittelumgebung abhängig. [24–28] Abbildung 1.4 verdeutlicht den Einfluss eines polaren (Ethanol) und eines unpolaren (Cyclohexan) Lösemittels auf das Aussehen des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums.

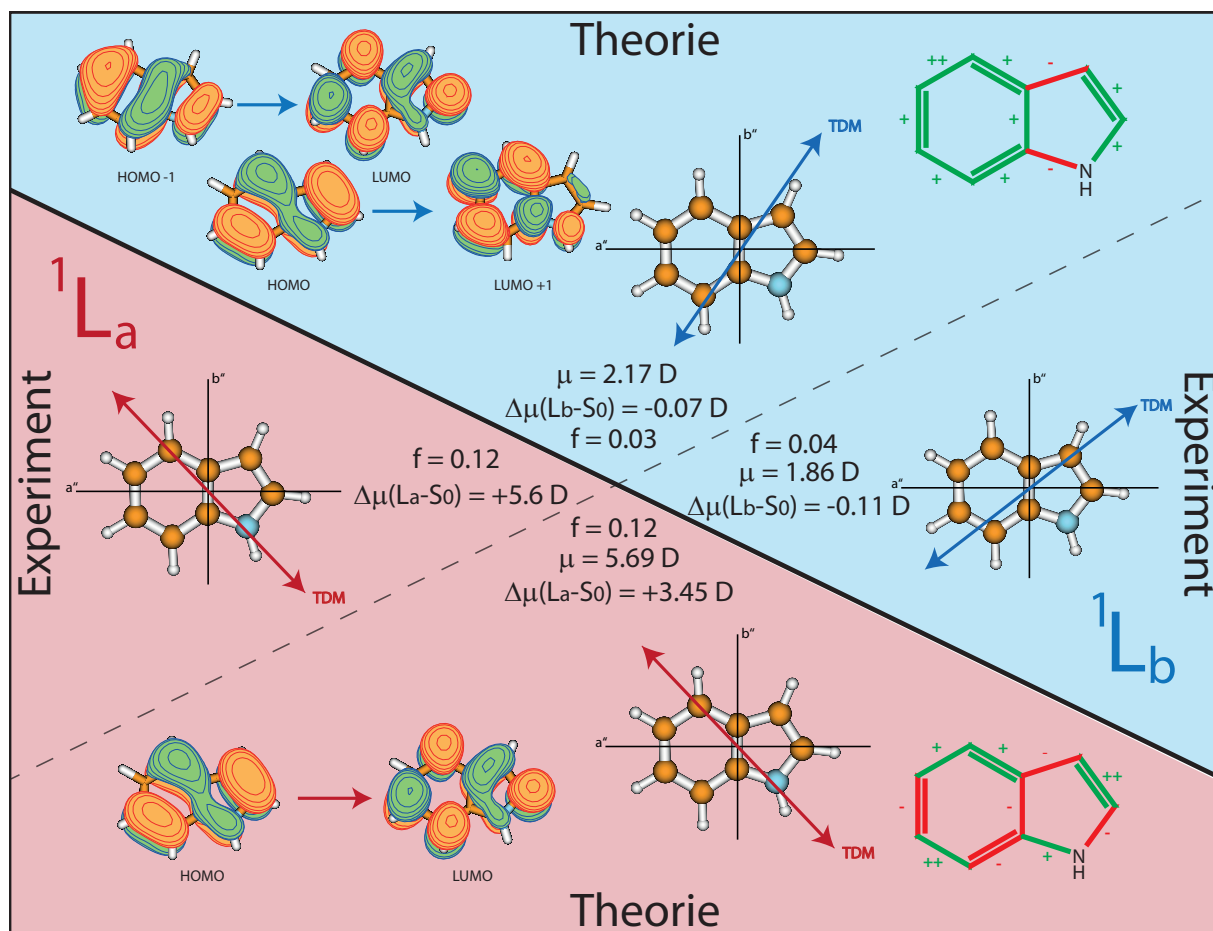
Während die Absorptionsbande für den Übergang in den  ${}^1L_b$ -Zustand unabhängig von dem verwendeten Lösemittel bei 287 nm liegt, verschiebt sich die  ${}^1L_a$ -Bande durch Erhöhung der Polarität zu größeren Wellenlängen. Auch im Fluoreszenzspektrum kann die Stabilisierung des  ${}^1L_a$ -Zustands durch Erhöhung der Polarität des Lösemittels beobach-



**Abbildung 1.4.:** a) Absorptionsspektren von Indol in Cyclohexan und Ethanol aus [29] im Vergleich mit den jeweiligen Fluoreszenzspektren in b) aus [30].

tet werden. Dabei kommt es zur einer Umkehrung der energetischen Reihenfolge der angeregten Zustände, sodass in Cyclohexan die Emission aus dem  ${}^1L_b$ -Zustand mit dem Maximum bei knapp 300 nm erfolgt, während sie in Ethanol bei etwa 330 nm aus dem  ${}^1L_a$ -Zustand beobachtet wird. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch den stark polaren Charakter des  ${}^1L_a$ -Zustands, welcher ein deutlich größeres Dipolmoment aufweist als der  ${}^1L_b$ -Zustand. [26, 27, 31, 32] Abgesehen von der Größe des Dipolmoments bzw. dessen Änderung bei elektronischer Anregung lassen sich die beiden Zustände durch weitere Merkmale, wie der Orientierung des Übergangsdipolmoments, der Oszillatorstärke, der an der jeweiligen Anregung beteiligten Orbitale sowie der im Zuge der elektronischen Anregung stattfindenden Geometrieänderung, voneinander unterscheiden. Abbildung 1.5 fasst die sowohl aus experimentellen Untersuchungen als auch aus *ab initio* Rechnungen gewonnenen unterschiedlichen Eigenschaften des  ${}^1L_a$ - und  ${}^1L_b$ -Zustands zusammen.

Bezüglich der Oszillatorstärke fällt auf, dass zum einen die experimentellen Werte innerhalb eines Zustands sehr nah an den berechneten liegen und zum anderen, dass der  ${}^1L_a$ -Zustand eine drei bis viermal so große Oszillatorstärke wie der  ${}^1L_b$ -Zustand aufweist. Dabei resultieren die berechneten Werte aus ADC(3)/cc-pVTZ Rechnungen [27], wobei auch mit anderen Methoden ein ähnlicher Trend zu beobachten ist. [26, 31, 37] Während die aus quantenchemischen Rechnungen bestimmten Oszillatorstärken für die vertikale Absorption bzw. Emission an einer bestimmten Geometrie gelten, beruht die experimentelle Berechnung auf der Integration der zum jeweiligen Zustand zugehörigen Absorptionsbanden. [33, 38] Auch wenn die beiden Werte somit nur teilweise miteinander zu vergleichen sind, lässt sich das aus *ab initio* Rechnungen beobachtete Verhalten generell bestätigen. Ebenso ist bei der Größe des Dipolmoments und dessen Änderung bei der Anregung in den  ${}^1L_b$ -Zustand eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie [32] und Experiment [13] zu



**Abbildung 1.5.:** Übersicht der für den  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Zustand in Indol charakteristischen Merkmale. Dazu zählen die Oszillatorstärke  $f$  [27, 33], die Größe des Dipolmoments  $\mu$  sowie dessen Änderung bei elektronischer Anregung [13, 32, 34], die TDM-Orientierung [19, 32, 35], die bei der Anregung beteiligten Orbitale [36] sowie die Geometrieänderungen im Zuge der elektronischen Anregung [32].

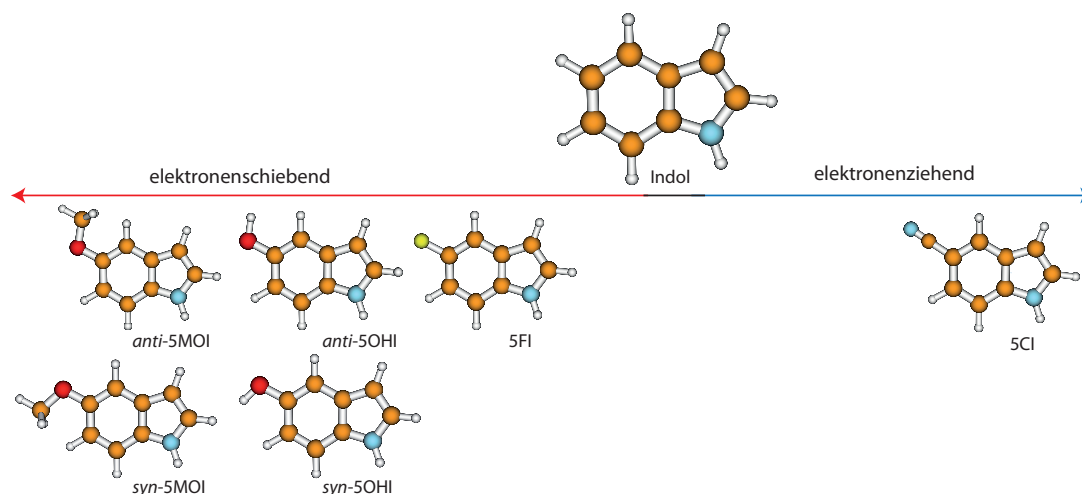
beobachten, welche sich durch die Tatsache erklären lässt, dass die experimentellen Werte über Messungen in der Gasphase ermittelt wurden, in der sich die Änderung des Dipolmoments wesentlich genauer bestimmen lässt als in der Flüssigphase. [39, 40] Dabei zeigt sich, dass das Dipolmoment im  $^1L_b$ -Zustand geringfügig geringer als im elektronischen Grundzustand ist. Für den  $^1L_a$ -Zustand ist das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten, welches mit einem deutlichen Anstieg des Dipolmoments bei elektronischer Anregung einhergeht. Dieser fällt im Experiment wesentlich größer als in der Theorie aus, wobei zu berücksichtigen ist, dass abweichend zum  $^1L_b$ -Zustand hier der experimentelle Wert aus Messungen in der kondensierten Phase resultiert. [34] Bei der Orientierung des Übergangsdipolmoments ist ein einheitliches Ergebnis zu beobachten, welches zeigt, dass der TDM-Vektor für den  $^1L_b$ -Zustand ausgehend von der Hauptträgheitsachse  $a$  gegen den Uhrzeigersinn gedreht

wird, während der entsprechende Vektor für den  $^1L_a$ -Zustand durch das Stickstoffatom verläuft und somit im Uhrzeigersinn gedreht wird. Unabhängig davon, dass sich auch hier die experimentellen Methoden zur Bestimmung der TDM-Orientierung für den  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Zustand unterscheiden, sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten. [19, 32, 35] Für die letzten beiden sich unterscheidenden Merkmale wird lediglich die Theorie herangezogen. Diese zeigt zum einen, dass der  $^1L_b$ -Zustand zu gleichen Anteilen aus der (LUMO+1) $\leftarrow$ HOMO und LUMO $\leftarrow$ (HOMO-1) Anregung resultiert, wohingegen der  $^1L_a$ -Zustand über eine LUMO $\leftarrow$ HOMO Anregung beschrieben wird. [26, 36] Des Weiteren lässt sich aus den jeweilig optimierten Geometrien festhalten, dass eine Anregung in den  $^1L_b$ -Zustand mit einer Aufweitung des Benzolrings verbunden ist, während sich durch die Anregung in den  $^1L_a$ -Zustand die Bindungslängen im Chromophor alternierend ändern. [26, 32] Die in Abbildung 1.5 angegebenen Vorzeichen entsprechen dabei einer Änderung der jeweiligen Bindungslängen von mehr als 4 pm bei doppeltem Vorzeichen und höchstens 4 pm bei einfachem Vorzeichen. [32]

Die relative Lage der beiden  $^1L$ -Zustände zueinander im Indol kann sowohl durch die Polarität des Lösungsmittels auch durch das Anbringen verschiedener Substituenten an unterschiedlichen Positionen des Chromophors variiert werden. [25, 41–43] Aus der Verschiebung der Absorptionsbanden in unpolaren Lösemitteln kann geschlossen werden, dass eine Substitution am Benzolring zu einer Stabilisierung des  $^1L_b$ -Zustands und damit verbunden zu einer Vergrößerung des Energieunterschieds zwischen dem  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Zustand führt. [25, 42, 43] Im Gegenzug stabilisiert eine Methylgruppe am Pyrrolring bevorzugt den  $^1L_a$ -Zustand und sorgt somit für einen geringeren Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen. [25, 41–43]

Für eine systematische Manipulation der elektronisch angeregten Zustände ist es zunächst einmal wichtig den Einfluss des Substituenten an der jeweiligen Position des Chromophors ohne Lösemittelbeeinflussung zu verstehen. Dazu bietet sich die rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie in der Gasphase an, bei welcher der Charakter des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands aus der Orientierung des Übergangsdipolmoments oder der Änderung des Dipolmoments im Zuge der elektronischen Anregung bestimmt werden kann, siehe Abbildung 1.5. Für 3- und 5-Methylindol konnte so bereits der  $^1L_b$ -Zustand als tiefster elektronisch angeregter Zustand identifiziert werden. [44] Bereits vor einiger Zeit wurde in unserem Arbeitskreis damit begonnen diese Studie für verschiedenen wirkende Substituenten an der Position 5 des Indolgerüsts fortzuführen. Diese sind entsprechend ihrer elektronenschiebenden oder -ziehenden Wirkung in Abbildung 1.6 aufgelistet. Die Methoxy- und Hydroxygruppe im 5-Methoxy- (5MOI) und 5-Hydroxyindol

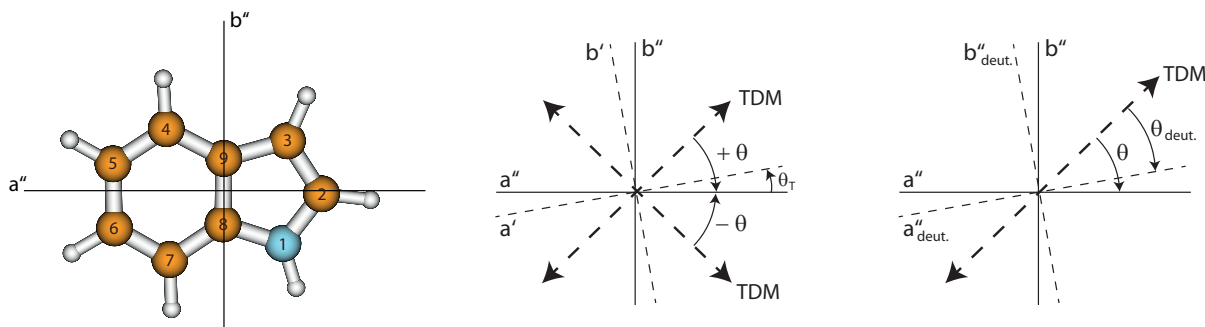
(5OHI) sowie das Fluoratom im 5-Fluorindol (5FI) erhöhen dabei die Elektronendichte im  $\pi$ -Elektronensystem über mesomere Effekte (+M), wohingegen die Cyanogruppe im 5-Cyanoindol (5CI) die Elektronendichte mesomer verringert (-M). Darüber hinaus üben alle Substituenten einen induktiven elektronenziehenden Effekt (-I) aus.



**Abbildung 1.6.:** Übersicht des elektronischen Einflusses der verschiedenen Substituenten im 5-Methoxy- (5MOI), 5-Hydroxy- (5OHI), 5-Fluor- (5FI) und 5-Cyanoindol (5CI) nach [45].

Tabelle 1.1 fasst die experimentell bestimmten Dipolmomente sowie deren Änderungen bei Anregung in den  $S_1$ -Zustand und die TDM-Orientierung für diese zusammen und vergleicht sie mit den theoretisch ermittelten Werten auf CC2/cc-pVTZ Niveau. Experimentell wird die Größe des Dipolmoments im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand aus der Verschiebung einzelner Rotationslinien durch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes bestimmt (Stark-Effekt, siehe Kapitel 2.4). Die TDM-Orientierung hingegen lässt sich aus dem Intensitätsverhältnis der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Typ-Banden im Spektrum bestimmen und wird über den Winkel  $\theta$  zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Hauptträgheitsachse  $a$  beschrieben, siehe Kapitel 2.3. Da experimentell jedoch nur die Projektion des Übergangsdipolmoments auf die Hauptträgheitsachse beobachtet wird, ist lediglich die Größe des Winkels und nicht sein Vorzeichen bestimmbar. Diese Zweideutigkeit kann durch die Bestimmung des Achsenorientierungswinkels  $\theta_T$  [46] oder die Untersuchung von Isotopomeren behoben werden. Für planare Moleküle beschreibt der Achsenorientierungswinkel in wie weit sich die Hauptträgheitsachsen  $a$  und  $b$  durch die elektronische Anregung um die  $c$ -Achse drehen. Aus dem Vergleich der Vorzeichen der experimentell bestimmten Winkel  $\theta$  und  $\theta_T$  und denen aus quantenchemischen Rechnungen, kann das absolute Vorzeichen von  $\theta$  bestimmt werden. [19] Bei der zweiten Methode wird die Annahme getroffen, dass der

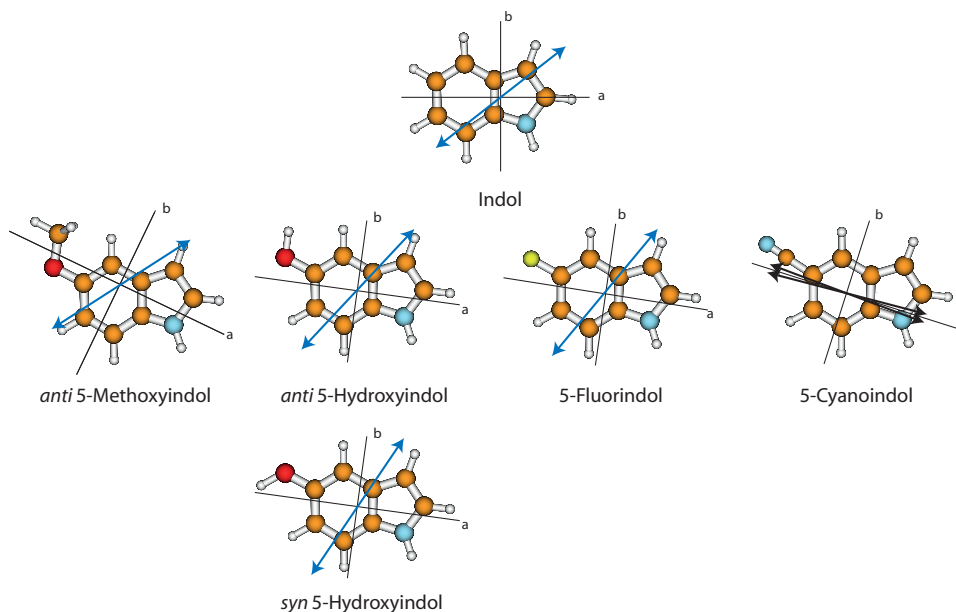
Austausch eines Atoms durch ein schwereres Isotop lediglich die Lage des Hauptträgheitsachsensystems und nicht die des Übergangsdipolmoments beeinflusst. [47, 48] Da sich die Position des Isotops aus den Rotationskonstanten und daraus die Lage der Hauptträgheitsachsen im Bezug zum ursprünglichen Molekül bestimmen lässt, ergibt sich das Vorzeichen aus der Änderung des Winkels  $\theta$ . Gemäß Abbildung 1.7 deutet somit ein positives Vorzeichen von  $\theta$  auf eine Drehung des TDM Vektors im Uhrzeigersinn auf die  $a$ -Achse hin und kann als Indiz für einen  ${}^1L_b$ -Zustand herangezogen und umgekehrt für einen  ${}^1L_a$ -Zustand.



**Abbildung 1.7.:** Links) Indol im Hauptträgheitsachsensystem mit der Atomnummerierung. Mittig) Definition des positiven Vorzeichens des Achsenorientierungswinkels  $\theta_T$  sowie des Vorzeichens für den Winkel  $\theta$ . Rechts) Beispielhafte Hauptträgheitsachsensysteme für ein undeutertes und deuteriertes Molekül mit identischer TDM-Orientierung.

Für alle Moleküle mit einem elektronenschiebenden Effekt (5-Methoxy-, 5-Hydroxy- und 5-Fluorindol) kann wie für Indol selbst das Vorzeichen des  $\theta$ -Winkels als positiv bestimmt werden, wodurch sich die in Abbildung 1.8 dargestellten TDM-Orientierungen ergeben. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten Werten. [19, 36, 49–51] Dies gilt auch für die Änderung des Dipolmoments bei Anregung in den tiefsten elektronisch angeregten Singulettzustand, für welchen eine leichte Abnahme von bis zu -1.10 D bestimmt wurde. [3, 13, 45] Auf Grundlage dessen kann der Charakter des  $S_1$ -Zustands als  ${}^1L_b$ -artig identifiziert werden. Auch wenn das Vorzeichen des  $\theta$ -Winkels für 5-Cyanoindol experimentell nicht bestimmt wurde [51], deuten beide möglichen Orientierungen in Richtung des Stickstoffatoms (siehe Abbildung 1.8), was auf den  ${}^1L_a$ -Zustand hindeutet. Auch die experimentell bestimmte Zunahme des Dipolmoments von +1.03 D bei elektronischer Anregung [45] unterstützt diese Vermutung, auch wenn diese deutlich geringer ausfällt als für Indol selbst bei Anregung in den  ${}^1L_a$ -Zustand ( $\Delta\mu = +5.6$  D [34]). Der Vergleich mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen zeigt, dass mit der CC2/cc-pVTZ Methode beide Merkmale eine deutliche Abweichung zu den experimentellen Werten aufweisen. Erst durch Hinzunahme der SCS-Modifikationen lassen sich die experimentelle

TDM-Orientierung und die Größe der Dipolmomente in guter Näherung wiedergeben.



**Abbildung 1.8.:** Darstellung der experimentell bestimmten TDM-Orientierung für Indol [19], *anti* 5-Methoxyindol [36], die beiden Konformere von 5-Hydroxyindol [49], 5-Fluorindol [50] sowie 5-Cyanoindol [51].

Somit zeigt sich, dass auch durch den Charakter des Substituenten die elektronische Natur von verschiedenen Indolderivaten variiert werden kann. Für elektronenschiebende Substituenten bleibt der  ${}^1L_b$  wie im unsubstituierten Fall der niedrigste angeregte Zustand, während dieser durch die elektronenziehende Cyanogruppe deutliche Eigenschaften des  ${}^1L_a$  aufweist. Dies kann mit der natürlichen Wanderung der Elektronen vom Pyrrolring in den Benzolring bei der Anregung in den  ${}^1L_a$ -Zustand erklärt werden, welche durch Substituenten mit einem -M-Effekt unterstützt wird. [51]

Neben der Charakterisierung des ersten elektronisch angeregten Zustands ist es zudem von Interesse zu überprüfen, welchen Einfluss die Substituenten auf den  $S_1 \rightarrow S_2$ -Energieunterschied ausüben. Die Differenzen der jeweiligen adiabatischen Anregungsenergien sind in Tabelle 1.1 zu finden und zeigen, dass der  $S_1$ - ( ${}^1L_b$ ) und  $S_2$ -Zustand ( ${}^1L_a$ ) im Indol mit  $828 \text{ cm}^{-1}$  recht nahe beieinander liegen. Wie bereits in mehreren Untersuchungen in Lösung beobachtet [25, 42, 43], wird dieser Abstand durch die elektronenschiebende Methoxy- und Hydroxygruppe um etwa einen Faktor vier vergrößert. Aus den *ab initio* Rechnungen für den  $S_2$ -Zustand lässt sich dieser darüber hinaus eindeutig als  ${}^1L_a$  identifizieren. [36, 49] Obwohl auch durch das Anbringen der Cyanogruppe der  $S_1 \rightarrow S_2$ -Energieunterschied auf  $2191 \text{ cm}^{-1}$  ansteigt, ist der Charakter des  $S_2$ -Zustands stark gemischt und nicht mehr eindeutig dem  ${}^1L_a$  oder  ${}^1L_b$  zuzuordnen. [51]



Der nächste Schritt auf dem Weg zu einer systematischen Manipulation der angeregten Zustände beinhaltet die Studie auf weitere Positionen des Chromophors auszudehnen, welches mit der Untersuchung von methoxy- und fluorsubstituierten Indolderivaten an den Positionen 4 und 6 bereits begonnen wurde, siehe Kapitel 5, 6 und 7.

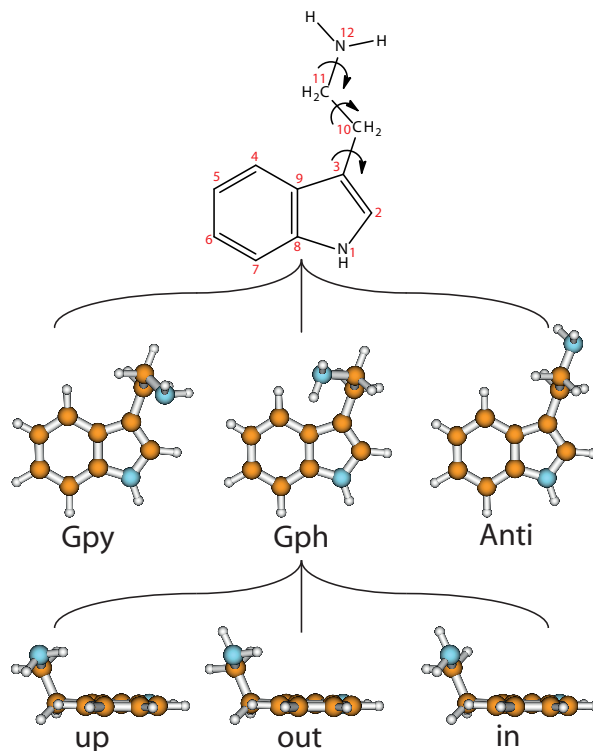
**Tabelle 1.1.:** Zusammenfassung der experimentell und theoretisch (CC2/cc-pVTZ) bestimmten TDM-Orientierungen und Dipolmomente von Indol, den beiden Konformeren vom 5-Methoxy- (5MOI) und 5-Hydroxyindol (5OHI), 5-Fluor- (5FI) und 5-Cyanoindol (5CI). Für letzteres sind in eckigen Klammern zudem die auf SCS-CC2/cc-pVTZ-Niveau berechneten Molekülparameter angegeben. Zudem ist für alle Moleküle der adiabatische  $S_1 \rightarrow S_2$ -Energieunterschied angegeben. Alle TDM-Orientierungen sind an der jeweilig optimierten  $S_1$ -Geometrie berechnet. Die im experimentellen Teil in runden Klammern angegebenen Werte beschreiben die Unsicherheit des jeweiligen Parameters.

	Experiment				Theorie				
	$\theta / ^\circ$	$\mu'' / \text{D}$	$\mu' / \text{D}$	$\Delta\mu / \text{D}$	$\theta / ^\circ$	$\mu'' / \text{D}$	$\mu' / \text{D}$	$\Delta\mu / \text{D}$	$\Delta E(S_1 \rightarrow S_2) / \text{cm}^{-1}$
Indol [13, 19, 32]	+38.3(2)	1.963(13)	1.856(13)	-0.107	+55	2.24	2.17	-0.07	828
<i>anti</i> -5MOI [36, 45]	+58.4(1)	1.59(3)	1.14(6)	-0.45	+66	1.64	1.09	-0.55	4651
<i>syn</i> -5MOI [36]	-	-	-	-	+66	2.56	1.77	-0.79	4915
<i>anti</i> -5OHI [45, 49]	+54	2.15(2)	1.54(3)	-0.61	+66	2.16	1.54	-0.62	3973
<i>syn</i> -5OHI [45, 49]	+63	-	-	-	+70	3.01	1.91	-1.10	4400
5FI [45, 50]	+59(1)	3.62(1)	3.32(2)	-0.30	+40	3.70	3.31	-0.39	-
5CI [45, 51]	$\pm 3(3)$	7.14(4)	8.17(3)	+1.03	-52 / [+9]	7.16 / [7.08]	10.71 / [7.63]	+3.55 / [+0.55]	- / [2191]

## 1.2. Übergang zu größeren Systemen: Serotonin

Das übergeordnete Ziel der systematischen Untersuchung einfach substituierter Indole ist es eine Vorhersage der photophysikalischen Eigenschaften sowie der Lage der elektronisch angeregten Zustände zueinander für größere Systeme ohne aufwendige experimentelle oder theoretische Untersuchungen zu treffen. Dazu ist es jedoch wichtig herauszufinden, ob und wann sich die Substituenten gegenseitig beeinflussen und in wie weit sich die für einfach substituierte Indole beobachteten Effekte auf größere Systeme überführen lassen. Eines dieser Systeme stellt Serotonin (5-Hydroxytryptamin) dar. Es ergibt sich durch die Substitution einer Hydroxygruppe an der Position 5 sowie einer Ethylaminseitenkette an der Position 3 des Indolgerüsts ergibt (siehe Abbildung 1.2). Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, vergrößert die elektronenschiebende Hydroxygruppe den  $S_1$ - $S_2$ -Abstand und stabilisiert somit den  ${}^1L_b$ -Zustand. [49] Für Tryptamin (3-Ethylaminoindol) jedoch konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Ethylaminkette die konische Durchschneidung zwischen dem  ${}^1L_b$ - und dem  ${}^1L_a$ -Zustand, welche für Indol noch  $1400\text{ cm}^{-1}$  über dem  ${}^1L_b$  liegt [32], um etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  absenkt. [20] Ähnliche Ergebnisse wurden für 3-Methylindol beobachtet [52, 53], sodass sich ein genereller Trend der Stabilisierung des  ${}^1L_a$  durch (induktiv wirkende) elektronenziehende Substituenten an der Position 3 ableiten lässt. Aufgrund der Tatsache, dass sich die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsenergie von Tryptamin durch die Addition der Hydroxygruppe im Serotonin um etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  verringert [54] und eine ähnliche Verschiebung auch für Melatonin beobachtet wurde [55], kann angenommen werden, dass sich im Serotonin die Effekte der beiden Substituenten additiv verhalten. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen bestätigt, welche den  ${}^1L_b$  als tiefsten elektronisch angeregten Zustand ausweisen und den  ${}^1L_b$ - ${}^1L_a$ -Abstand auf etwa  $4000\text{ cm}^{-1}$  bestimmen. [56]

Bedingt durch die Flexibilität der Ethylaminseitenkette besteht des Weiteren großes Interesse an der Aufklärung des Konformerenraums sowie den Stabilitäten der einzelnen Konformere. Für Tryptamin sind 27 verschiedene Konformere denkbar, von denen neun deutlich gegenüber den restlichen 18 stabilisiert sind. [57] Alle neun Konformere besitzen eine senkrechte Anordnung der C10-C11-Bindung zum aromatischen Ring (siehe Abbildung 1.9), unterscheiden sich jedoch in der Position der Aminogruppe sowie der Orientierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms der Aminogruppe. Werden die Konformere in der Newman-Projektion betrachtet, so kann die Aminogruppe *gauche* zum Pyrrolring (Gpy) sowie *gauche* zum Benzolring (Gph) angeordnet sein oder aber vom Chromophor wegzeigen (Anti). Auch eine ekliptische Anordnung wäre prinzipiell möglich, gehört je-



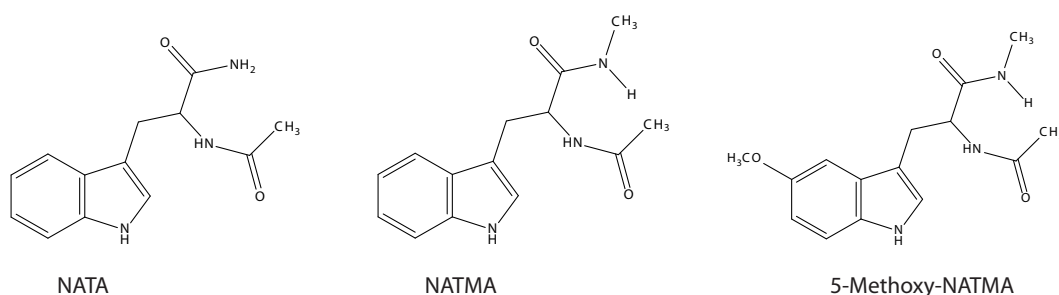
**Abbildung 1.9.:** Atomnummerierung von Tryptamin und Nomenklatur der Konformere.

doch nicht zu den neun stabilsten Konformationen. Für jedes dieser Konformere kann das freie Elektronenpaar der Aminogruppe zudem vom Chromophor hoch- (*up*), weg- (*out*) oder in dessen Richtung (*in*) zeigen. Da diese Nomenklatur für die Anti-Konformere nicht eindeutig genug ist, wird für die *out*- und *in*-Konformere zusätzlich durch *py* und *ph* angegeben, ob das freie Elektronenpaar dabei in Richtung des Pyrrol- *py* oder Benzolrings *ph* zeigt. Abbildung 1.9 gibt eine schematische Übersicht dieser Nomenklatur.

Erste Untersuchungen mit Hilfe laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie an Tryptamin in der Gasphase lieferten die Ursprünge von sechs verschiedenen Konformeren. [58] Aus rotationsaufgelösten Messungen der jeweiligen Banden konnten Philips und Levy erste Zuordnungen der jeweiligen Strukturen treffen und ein weiteres siebtes Konformer identifizieren. [59] Im Laufe der Zeit wurde die Zuordnung immer weiter verfeinert und schließlich für alle sieben Konformere abgeschlossen. [5, 6, 57, 60] Die beiden fehlenden Konformere stellen Gpy(*in*) und Gph(*in*) dar, für welche das freie Elektronenpaar in Richtung des Chromophors zeigt. Sie weisen im Grundzustand eine wesentlich höhere Energie als die übrigen Konformere auf [57, 61–63]. Dies lässt sich damit erklären, dass die Stabilisierung der Konformere durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der

Aminogruppe und dem  $\pi$ -Elektronensystem des Chromophors hervorgerufen wird. [57] Da die Wasserstoffatome bei den *in*-Konformeren jedoch von diesem wegzeigen und somit den Abstand maximieren, sind sie instabiler und werden folglich bei der Expansion nicht gebildet und können auch nicht untersucht werden. [62]

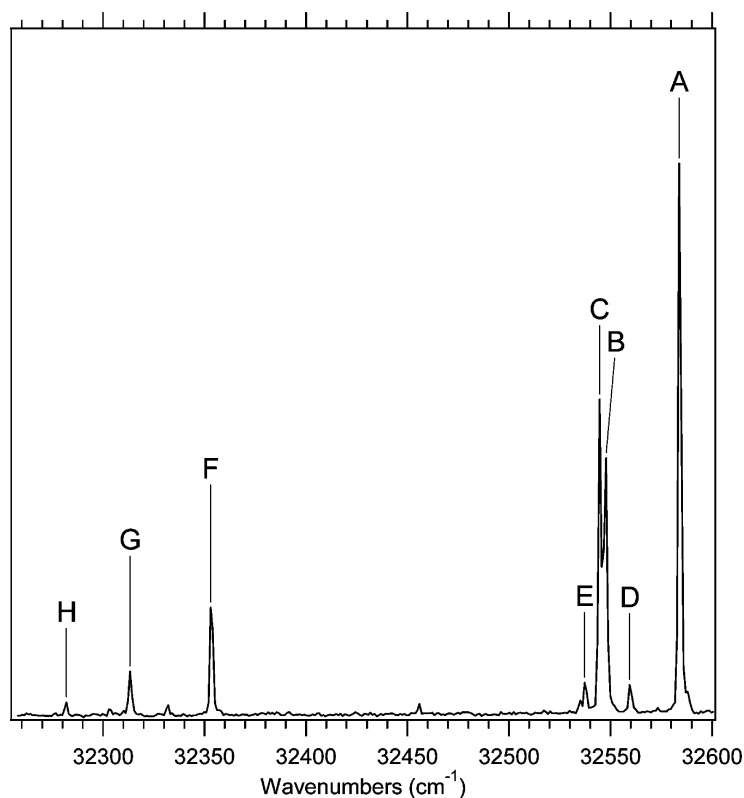
Die Addition einer Methoxygruppe am Tryptamingerüst verdoppelt die Anzahl der möglichen Konformere, da diese sowohl in Richtung des pyrrolischen Stickstoffs (*syn*) als auch davon wegzeigen (*anti*) kann. Dennoch konnte für 5-Methoxytryptamin mittels rotationsaufgelöster elektronischer Spektroskopie nur drei Konformeren ihre jeweilige Struktur zugeordnet werden. [64] In ähnlicher Weise reduziert sich auch die Anzahl der experimentell beobachtbaren Konformere von *N*-Acetyl-tryptophanmethylamid (NATMA) durch die Hinzunahme der Methoxygruppe an Position 5 zu 5-Methoxy-NATMA von drei auf eins. [65, 66] Die Strukturformeln der jeweiligen Moleküle sind in Abbildung 1.10 dargestellt. Bei Tryptophanderivaten kann die Größe des Konformerenraums zudem über Substitutionen an der Amidgruppe beeinflusst werden. So sind bei der unsubstituierten Amidbindung im *N*-Acetyl-tryptophanamid (NATA) zwei Konformere während der Expansion vorhanden, während eine Methylierung (NATMA) die Anzahl auf drei erhöht, eine Ethylgruppe am Stickstoffatom diese jedoch wieder auf eins reduziert. [65, 67] Dies verdeutlicht den Einfluss der Konformation der Peptidkette auf die spektroskopischen und photophysikalischen Eigenschaften von Tryptophan.



**Abbildung 1.10.:** Strukturformeln von *N*-Acetyl-tryptophanamid (NATA), *N*-Acetyl-tryptophanmethylamid (NATMA) und 5-Methoxy-NATMA.

Insbesondere für Neurotransmitter und Hormone, deren Wirkungsweise durch das Ankoppeln an spezifische Rezeptoren im Körper entfaltet wird, ist ein grundlegendes Verständnis über die Konformerenvielfalt sowie inter- und intramolekulare Stabilisierungsmechanismen enorm wichtig. Das ist auch für Serotonin (5-Hydroxytryptamin) der Fall, für welches analog zum 5-Methoxytryptamin der Konformerenraum im Vergleich zu Tryptamin durch die beiden Anordnungen der Hydroxygruppe (*anti/syn*) verdoppelt wird. Quan-

tenchemische Rechnungen liefern dabei abhängig von der jeweils verwendeten Methode und dem Basissatz unterschiedliche relative Stabilitäten. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, dem B3LYP-Funktional sowie verschiedenen Basissätzen wie 6-31+G\*, 6-311++G(d,p) oder aug-cc-pVDZ wird beispielsweise das Gpy(out)/*anti*-Konformer, analog zur energetischen Reihenfolge im Tryptamin [57, 61–63], als das stabilste Konformer im Grundzustand vorhergesagt. [54, 56, 68] Bei Verwendung von Funktionalen, die Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen, wie M06-2X,  $\omega$ B97X-D oder B3LYP-D3 sowie mit störungstheoretischen Methoden (MP2) wird ein Wechsel in der Reihenfolge der relativen Energien beobachtet. [54, 56] Nun wird das Gph(out)/*anti*-Konformer am stabilsten, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von Cabezas *et al.* ist. [69] Des Weiteren ist ein genereller Trend festzustellen, wonach den *anti*-Konformeren eine geringere Grundzustandsenergie als den jeweiligen *syn*-Konformeren vorhergesagt wird. [54, 56, 68]



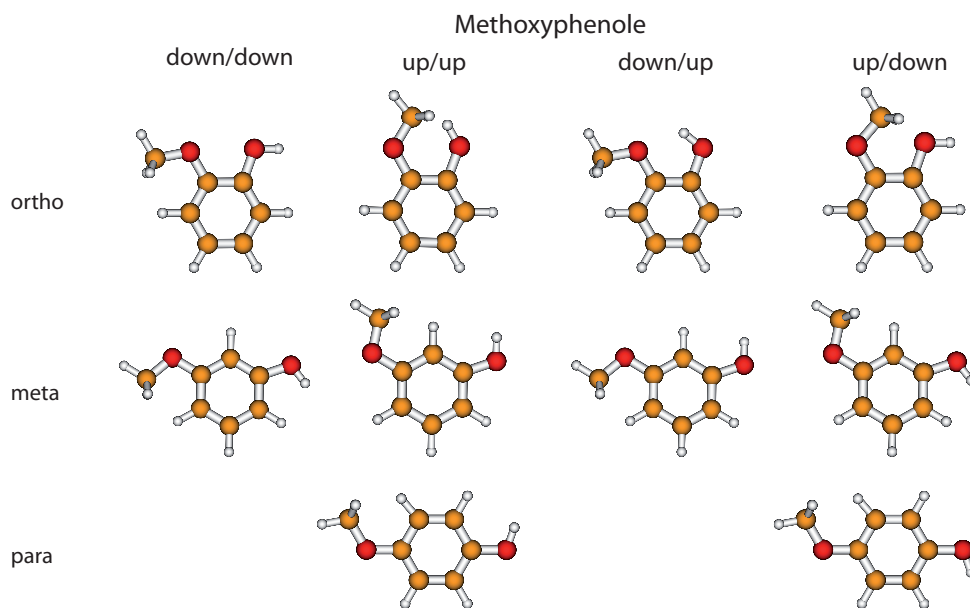
**Abbildung 1.11.:** Laserinduziertes Fluoreszenzspektrum der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprungsregion von Serotonin aus [54]. Die mit A bis H bezeichneten Banden stellen die elektronischen Ursprünge von acht Konformeren von Serotonin dar.

Abbildung 1.11 zeigt das von LeGreve *et al.* aufgenommene laserinduzierte Fluoreszenzspektrum von Serotonin, wonach acht Banden als elektronische Ursprünge verschiedener Konformere identifiziert wurden. [54] Dabei fällt auf, dass sich die als A bis H benannten

Übergänge aufgrund ihres energetischen Abstands in zwei Gruppen einteilen lassen (*A* bis *E* und *F* bis *H*). Mit Hilfe der Resonanten Ion-Dip-Infrarotspektroskopie (RIDIR) konnten die Frequenzen der OH-Schwingung und CH-Schwingung der Ethylaminseitenkette für die einzelnen Konformere bestimmt und darüber die jeweiligen Strukturen identifiziert werden. Dabei hat sich ergeben, dass die bei kleineren Energien vorliegenden Banden *F* bis *H* zu den *syn*-Konformeren gehören und die restlichen fünf blauverschobenen Banden zu den *anti*-Konformeren. Des Weiteren ergibt sich daraus ein Abstand von  $231\text{ cm}^{-1}$  (*A-F* / Gpy(out)),  $235\text{ cm}^{-1}$  (*B-G* / Gpy(up)) sowie  $263\text{ cm}^{-1}$  (*C-H* / Gph(out)) in den Übergangsenergien zweier Konformere mit der gleichen Anordnung der Ethylaminseitenkette. Ein ähnlicher Energieabstand von  $230\text{ cm}^{-1}$  liegt ebenfalls für die beiden Konformere von 5-Hydroxyindol vor [49, 70] und unterstützt somit die vorgenommene Einteilung. Da auch das Intensitätsverhältnis der *anti*- und *syn*-Konformere zueinander im Einklang mit den berechneten Stabilitäten steht, spricht zunächst nichts gegen die vorgenommene Zuordnung. LeGreve *et al.* betonten dennoch die Notwendigkeit einer weiteren unabhängigen Zuordnung, da neben den relativen Energien weitere Faktoren wie beispielsweise die Oszillatorstärke die Intensitäten der Banden im Spektrum beeinflussen. Dies wurde für die vier intensivsten Banden *A*, *B*, *C* und *F* mit Hilfe rotationsaufgelöster elektronischer Spektroskopie durchgeführt und wird in Kapitel 8 vorgestellt. Darüber hinaus konnte ein konformerabhängiger intramolekularer Stabilisierungs- bzw. Destabilisierungsmechanismus gefunden werden, durch welchen sich der abweichende Energieabstand der Ursprungsbanden der Gph(out)-Konformere erklären lässt.

### 1.3. Der Konformerenraum von disubstituierten Benzolderivaten

Moleküle mit gleicher Summenformel, aber einem abweichenden molekularen Aufbau werden als Isomere bezeichnet. Die Unterteilung kann durch die Einführung von Konstitutions- und Stereoisomeren noch weiter präzisiert werden. Während bei Konstitutionsisomeren die Moleküle unterschiedliche Bindungspartner aufweisen und sich somit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden können, besitzen Stereoisomere die gleiche Struktur, jedoch eine abweichende räumliche Anordnung der Bindungspartner. Ein Spezialfall davon stellen die Konformationsisomere dar, welche sich ohne Bindungsbruch durch die Drehung einer Einfachbindung ineinander überführen lassen. Da die Reaktivität oder das Bindungsverhalten eines Liganden an den Rezeptor jedoch nicht immer nur von dem stabilsten Konformer bestimmt wird, ist die Konformationsanalyse eine wichtige Methode, um die Strukturen der möglichen Konformere, deren relative Energien sowie intramolekulare Stabilisierungsmechanismen aufzuklären.



**Abbildung 1.12.:** Übersicht des Konformerenraums der drei Konstitutionsisomere vom Methoxyphenol.

Abbildung 1.12 zeigt die möglichen Konformere der drei Konstitutionsisomere vom Methoxyphenol. Deren Benennung erfolgt abhängig von der Orientierung der Methylgruppe im Methoxy- bzw. des Wasserstoffatoms im Hydroxysubstituenten in Richtung des Benzolrings (*down*) oder davon weg (*up*). Für para-Methoxyphenol halbiert sich die Anzahl



der möglichen Konformere, da sich das *up/up*- und *down/down*- sowie das *up/down*- und *down/up*-Konformer spiegelbildlich verhalten und somit nicht voneinander zu unterscheiden sind. Zusätzlich sind für dieses Isomer die beide Substituenten räumlich so stark voneinander getrennt, dass sie gegenseitig nicht miteinander wechselwirken können. Dies hat zur Folge, dass die zwei Konformere vom para-Methoxyphenol im Grundzustand nahezu die gleiche Energie aufweisen. [71, 72] Für das meta-Methoxyphenol sagen quantenchemische Rechnungen das *up/down*-Konformer als das stabilste Konformer vorher, gefolgt vom *down/up*-, *down/down*- und schließlich dem *up/up*-Konformer. Doch auch hier unterscheiden sich die relativen Stabilitäten der vier Konformere um weniger als  $300\text{ cm}^{-1}$ . [71, 73] Erst durch die weitere Annäherung der Substituenten zum ortho-Methoxyphenol sind deutliche Änderungen in den Strukturen und relativen Energien der jeweiligen Konformere zu beobachten. [71, 74, 75] Aus den in Abbildung 1.12 dargestellten Strukturen lässt sich bereits intuitiv eine starke sterische Hinderung für das *up/up*-Konformer vermuten, wohingegen beim *down/up*-Konformer die Möglichkeit zur intramolekularen Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe besteht. Quantenchemische Rechnungen bestätigen diese Vermutung und weisen das *down/up*-Konformer deutlich als das stabilste mögliche Konformer aus. [71, 74, 75] Ebenso ist für das *up/up*-Konformer die sterische Hinderung so groß, dass dieses weder einem Minimum noch einem Übergangszustand auf der Potenzialhyperfläche entspricht. [71, 75] Dennoch lassen sich durch Variation des Diederwinkels beider Substituenten mit dem Chromophor insgesamt vier Minima finden. Neben dem *down/up*- und *down/down*-Konformer sind dies zwei nicht planare Strukturen, bei denen die Methylgruppe im *up/down*-Konformer um  $\pm 70^\circ$  aus der Ebene des Chromophors herausgedreht ist. [75] Abgesehen vom stabilsten *down/up*-Konformer gleichen sich die relativen Energien der übrigen drei Konformere mit steigendem Rechenaufwand immer weiter an und sind um etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem stabilsten Konformer destabilisiert. [75]

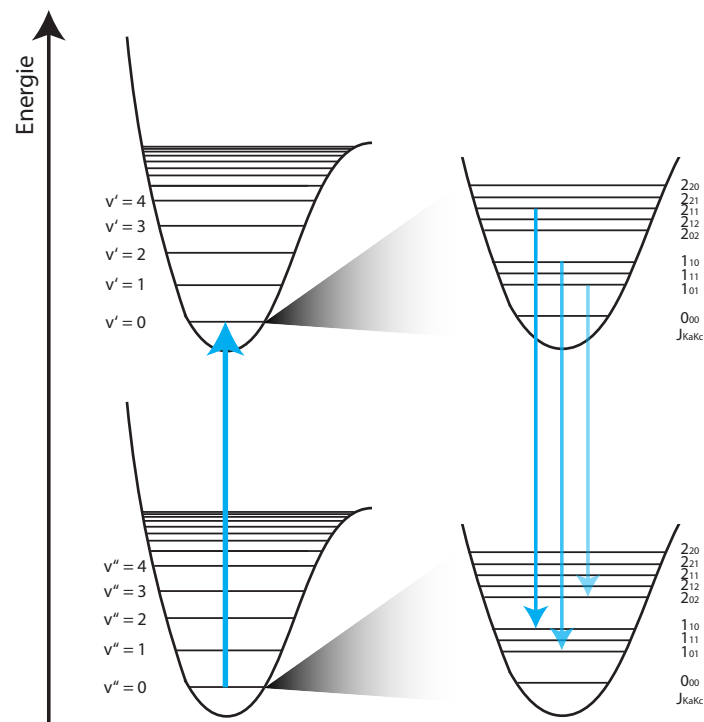
Die Zuordnung der in Molekularstrahlexperimenten mit niedrig aufgelöster Schwingungsspektroskopie beobachteten Banden erfolgt häufig über den Vergleich der Intensitätsverhältnisse mit den berechneten relativen Energien der möglichen Konformere im Grundzustand. [71, 73, 74] So lässt sich für das ortho-Methoxyphenol lediglich eine Bande als elektronischer Ursprung eines Konformers identifizieren. [71, 76] Aufgrund der deutlichen Energieunterschiede der Konformere im Grundzustand erscheint es folgerichtig und konnte von mehreren Gruppen bereits bewiesen werden, dass es sich dabei um das *down/up*-Konformer handelt. [71, 72] Obwohl die zwei für das para-Methoxyphenol auftretenden

Banden relativ leicht den elektronischen Ursprüngen der beiden Konformere zugewiesen werden können, ist eine exakte Zuordnung aufgrund der annähernd gleichen Energien beider Konformere im Grundzustand kaum möglich. [71, 77] Diese wurde später von Ruiz-Santoyo *et al.* auf der Grundlage der Unterschiede in den Rotationskonstanten getroffen. [72] Deutlich schwieriger sieht die Situation jedoch beim meta-Methoxyphenol aus, da ohne Berücksichtigung der Barrieren die berechneten Grundzustandsenergien darauf schließen lassen, dass alle vier Konformere während der Expansion vorliegen. Allerdings ergeben sich sowohl in der Anzahl als auch in der Zuordnung der experimentell beobachteten Konformere abweichende Ergebnisse. [71, 73] Aufgrund dessen werden die drei intensivsten im resonanzverstärkten Mehrphotonenionisationspektrum (*resonant enhanced multi-photon ionization*, REMPI) auftretenden Banden [73] in Kapitel 9 mittels rotationsaufgelöster elektronischer Spektroskopie untersucht und auf der Basis der Rotationskonstanten sowie weiterer molekularer Parameter im Grund- und elektronisch angeregten Zustand den jeweiligen Strukturen zugeordnet.

Beim Vergleich des Konformerenraums der Methoxyphenole mit dem der Dimethoxy- und Dihydroxybenzole ist zu berücksichtigen, dass sich für die ortho- und meta-substituierten Derivate die Anzahl der möglichen Konformere um eins reduziert, da zwischen der *up/down*- und *down/up*-Konformation nicht mehr unterschieden werden kann. Während ortho-Dihydroxybenzol, auch Resorcinol genannt, schon recht intensiv untersucht wurde [11, 78–83], gibt es jedoch nur wenige Studien über ortho-Dimethoxybenzol. [84–86] Nichtsdestotrotz haben beide Moleküle, wie auch meta-Methoxyphenol, gemeinsam, dass das *up/down*-Konformer am stabilsten im Grundzustand ist und alle weiteren möglichen Konformationen maximal um  $300\text{ cm}^{-1}$  demgegenüber destabilisiert sind. [71, 73, 79, 80, 86] Umso überraschender ist es, dass für meta-Dihydroxybenzol lediglich zwei Banden den elektronischen Ursprüngen verschiedener Konformere zugewiesen werden konnten [80], während es für meta-Dimethoxybenzol drei sind. [86] Somit stellt sich die Frage warum für meta-Dimethoxybenzol ein Konformer mehr beobachtet wird und wieso das *up/up*-Konformer im meta-Dihydroxybenzol fehlt. Mögliche Erklärungen oder Vermutungen könnte die Untersuchung des Konformerenraums von meta-Methoxyphenol, siehe Kapitel 9, liefern, da intuitiv ein ähnliches Verhalten der drei Moleküle zu erwarten ist.

## 2 | Theoretische Grundlagen

Bei der Spektroskopie wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie untersucht. Je nach Linienbreite und Wellenlänge des verwendeten Lichts können somit verschiedene Übergänge im Molekül angeregt werden.



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der bei der HRLIF-Spektroskopie stattfindenden elektronischen Anregung und anschließenden Fluoreszenz am Beispiel mehrerer möglicher Rotationsübergänge.

Bei der hochaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (HRLIF) findet eine elektronische Anregung statt, wobei der dabei verwendete Laserstrahl schmalbandig genug ist einzelne Rotationszustände im angeregten Zustand zu adressieren. Details zum verwendeten Lasersystem sind in Kapitel 3.1 gegeben. Durch den Einsatz eines Molekularstrahls, siehe Kapitel 3.2.1, besitzen die Moleküle zudem eine so geringe interne Temperatur, dass

die elektronische Anregung meist von dem tiefsten Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand erfolgt. Abbildung 2.1 zeigt die bei der HRLIF stattfindenden Prozesse der elektronischen Anregung und der anschließenden Fluoreszenz anhand einiger exemplarischer Übergänge.

Für ein grundlegendes Verständnis der rotationsaufgelösten elektronischen Spektroskopie ist es wichtig über die Lage der Rotationsniveaus innerhalb eines Moleküls sowie die verschiedenen Auswahlregeln und damit verbundenen Intensitäten und Linienbreiten der Banden im Spektrum Bescheid zu wissen. Die dazu gehörigen theoretischen Grundlagen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

## 2.1. Die molekulare Schrödingergleichung

Die Grundlage zur Beschreibung der Rotationsenergien stellt die molekulare Schrödingergleichung dar. Sie ist eine Eigenwertgleichung, bei der der molekulare Hamiltonoperator  $\widehat{\mathbf{H}}$  auf die molekulare Wellenfunktion  $\Psi_k(r, R)$  wirkt und zu den Energieeigenwerten  $E_k$  führt. Die molekulare Wellenfunktion beschreibt dabei sowohl die Kerne als auch die Elektronen im System und ist somit von beiden Koordinaten abhängig.

$$\widehat{\mathbf{H}}\Psi_k(r, R) = E_k\Psi_k(r, R) \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator zur Beschreibung von Systemen bestehend aus Elektronen und Atomkernen besteht aus Termen, die die kinetischen und potentiellen Energien der Kerne und der Elektronen beschreiben. Dies sind die kinetische Energie der Elektronen  $\widehat{T}_e$  und Atomkerne  $\widehat{T}_n$  sowie die potentiellen Energien der Elektron-Elektron  $\widehat{V}_{ee}$ , Elektron-Kern  $\widehat{V}_{ne}$  und Kern-Kern-Wechselwirkung  $\widehat{V}_{nn}$ .

$$\widehat{\mathbf{H}} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{nn} + \widehat{T}_n \quad (2.2)$$

Über die Born-Oppenheimer-Näherung, welche auf der Tatsache beruht, dass die Elektronen 1836-mal leichter als die Protonen sind, lassen sich Kern- und Elektronbewegungen voneinander separieren. Durch die größere Masse der Atomkerne bewegen sich diese deutlich langsamer als die Elektronen, sodass in erster Näherung die Elektronenbewegung bei festen Kernpositionen  $\bar{R}$  betrachtet werden kann. Dadurch ist es möglich, die molekulare Wellenfunktion als Produkt der elektronischen  $\psi_e(r, \bar{R})$  und einer Kernwellenfunktion  $\psi_n(R)$  zu beschreiben, Gleichung 2.3. Wirkt der molekulare Hamiltonoperator auf diesen Produktansatz, so führt es dazu, dass bestimmte Operatoren nur auf  $\psi_e(r, \bar{R})$  und andere

nur auf  $\psi_n(R)$  wirken. Das erlaubt die Separation des molekularen Hamiltonoperators in einen elektronischen Anteil  $\widehat{\mathbf{H}}_e(r, \bar{R})$  (Gleichung 2.4) und einen Hamiltonoperator, der nur auf die Kernwellenfunktion wirkt  $\widehat{\mathbf{H}}_n(R)$ . Die Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung 2.5 hängen jetzt nur noch parametrisch von der Position der Kerne ab.

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r, \bar{R})\psi_n(R) \quad (2.3)$$

$$\widehat{\mathbf{H}}_e(r, \bar{R}) = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} \quad (2.4)$$

$$\widehat{\mathbf{H}}_e(r, \bar{R})\psi_e(r, \bar{R}) = \varepsilon_e(\bar{R})\psi_e(r, \bar{R}) \quad (2.5)$$

Die Gesamtenergie für einen festen Kernabstand  $\varepsilon_{tot}(\bar{R})$  ergibt sich folglich aus der elektronischen Energie  $\varepsilon_e(\bar{R})$  und der potentiellen Energie bei diesem Kernabstand  $\widehat{V}_{nn}(\bar{R})$ .

$$\varepsilon_{tot}(\bar{R}) = \varepsilon_e(\bar{R}) + \widehat{V}_{nn}(\bar{R}) \quad (2.6)$$

Analog kann ebenfalls eine Kern-Schrödingergleichung aufgestellt werden, bei welcher der Kern-Hamiltonoperator  $\widehat{\mathbf{H}}_n(R)$  aus der Summe der potentiellen Energie der Kerne  $\widehat{T}_n$  und der gesamten elektronischen Energie  $\varepsilon_{tot}(\bar{R})$  besteht. Aufgrund des Massenunterschieds zwischen Kern und Elektron wird die Elektronenverteilung instantan an eine veränderte Kerngeometrie angepasst, wodurch die Kernwellenfunktion  $\psi_n(R)$  unabhängig von den Elektronenkoordinaten für einen gegebenen elektronischen Zustand ist. Die dadurch erhaltene Energie  $\varepsilon$  beinhaltet die Rotations-, Schwingungs-, Translations- und elektronische Energie. [87, 88]

$$\widehat{\mathbf{H}}_n(R)\psi_n(R) = (\widehat{T}_n + \varepsilon_{tot}(\bar{R}))\psi_n(R) = \varepsilon\psi_n(R) \quad (2.7)$$

## 2.2. Der starre Rotator

Im Weiteren soll der Hamiltonoperator für die Rotation eines starren Rotators, bei welchem der Abstand der miteinander verbundenen Teilchen sich während der Rotation nicht verändert, aus der klassischen Mechanik der Drehung starrer Körper entwickelt werden. Als Startpunkt dient die klassische kinetische Energie eines starren Rotors  $T_{rot}$ , welche sich mit Hilfe des Vektors der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  des rotierenden Körpers und dem Trägheitstensor  $\tilde{\mathbf{I}}$  berechnen lässt.

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \vec{\omega}^T \tilde{\mathbf{I}} \vec{\omega} \quad (2.8)$$

Die Diagonalelemente des Trägheitstensors werden als Trägheitsmomente und die Außerdiagonalelemente als Trägheitsprodukte bezeichnet und ergeben sich aus den verschiedenen Massen  $m_i$  des aus  $n$  Atomen bestehenden Moleküls sowie der Position der Atome im kartesischen Koordinatensystem, welches den Massenschwerpunkt des Moleküls als Ursprung hat.

$$\tilde{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{i=1}^n m_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} &= I_{yz} = - \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i \\ I_{yy} &= \sum_{i=1}^n m_i (x_i^2 + z_i^2) & I_{yz} &= I_{zy} = - \sum_{i=1}^n m_i y_i z_i \\ I_{zz} &= \sum_{i=1}^n m_i (x_i^2 + y_i^2) & I_{zx} &= I_{xz} = - \sum_{i=1}^n m_i z_i x_i \end{aligned} \quad (2.10)$$

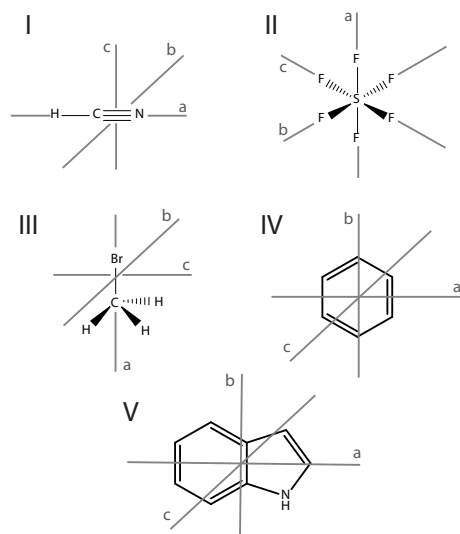
Durch eine Ähnlichkeitstransformation mit der Matrix  $\mathbf{U}$  und ihrer Inversen  $\mathbf{U}^{-1}$  kann der Trägheitstensor diagonalisiert werden.

$$\mathbf{U}^{-1} \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die Eigenvektoren der diagonalisierten Matrix werden als Hauptträgheitsachsen bezeichnet, welche senkrecht zueinander stehen und durch den Massenschwerpunkt des Moleküls verlaufen. Die Eigenwerte heißen Hauptträgheitsmomente  $I_a$ ,  $I_b$  und  $I_c$ . Diese lassen sich ebenfalls mit Hilfe des über alle  $n$  Atome aufsummierten Produkts der jeweiligen Atommassen  $m_i$  und dem quadrierten senkrechten Abstand  $r_{i\alpha}$  im Lot zu den drei Hauptträgheitsachsen  $\alpha = a, b, c$  berechnen.

$$I_\alpha = \sum_{i=1}^n m_i r_{i\alpha}^2 \quad (2.12)$$

Je nach Aufbau und Geometrie des Moleküls können die Hauptträgheitsmomente unterschiedlich groß sein, wobei konventionsgemäß  $I_a$  dem kleinsten und  $I_c$  dem größten



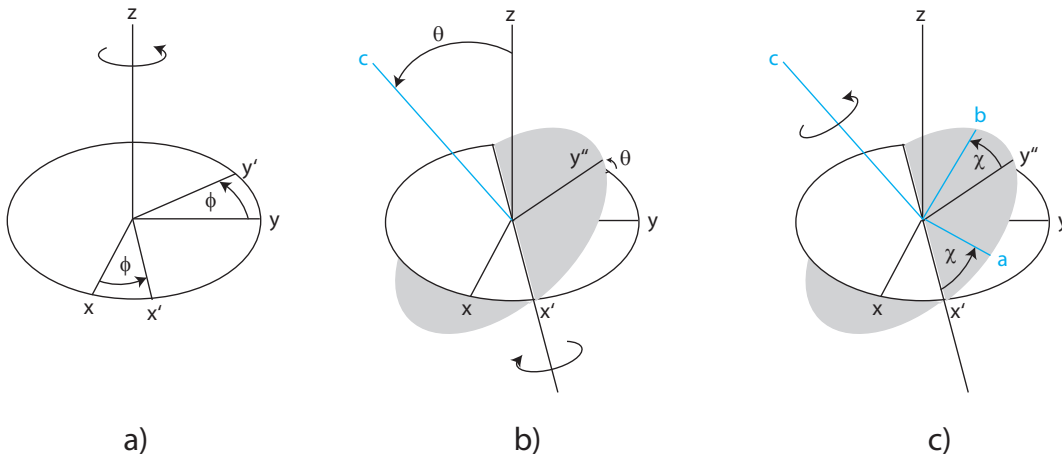
	Kreiseltyp	Definition
I	linearer Kreisel	$I_a = 0, I_b = I_c$
II	sphärischer Kreisel	$I_a = I_b = I_c$
III	prolater symmetrischer Kreisel	$I_a < I_b = I_c$
IV	oblater symmetrischer Kreisel	$I_a = I_b < I_c$
V	asymmetrischer Kreisel	$I_a < I_b < I_c$

**Tabelle 2.1.:** Übersicht verschiedener Kreiseltypen sowie deren Verhältnis der Trägheitsmomente zueinander.

**Abbildung 2.2.:** Übersicht verschiedener Rotoren mit ihren jeweiligen Hauptträgheitsachsen.

Hauptträgheitsmoment entspricht. Tabelle 2.1 fasst die unterschiedlichen Arten von Kreiseln zusammen und Abbildung 2.2 zeigt je ein Beispiel mit den jeweiligen Hauptträgheitsachsen. Dabei wird ersichtlich, dass lineare Kreisel eine  $C_\infty$ -Achse entlang der Kernverbindungsachse aufweisen. Somit muss das zugehörige Hauptträgheitsmoment null sein, während die anderen beiden gleich groß sind. Auch für den sphärischen Kreisel zeigt die Anordnung der Hauptträgheitsachsen in einem tetraedrischen oder oktaedrischen Molekül eindeutig, warum alle Hauptträgheitsmomente identisch sind. Bei symmetrischen Kreiseln wird zwischen dem prolateren und oblateren Fall unterschieden, wobei beide Kreiselarten eine  $C_n$ -Achse mit  $n \geq 3$  oder eine  $S_4$ -Achse aufweisen und somit zwei Hauptträgheitsmomente gleich sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle lassen sich jedoch der Gruppe der asymmetrischen Kreisel zuordnen, bei denen alle drei Hauptträgheitsmomente voneinander verschieden sind.

Befindet sich der Massenschwerpunkt eines Moleküls im Ursprung des kartesischen Koordinatensystems und verlaufen die Achsen entlang der drei Hauptträgheitsachsen, so wird dieses das Hauptträgheitsachsensystem (*principal axis system*, PAS) genannt. Mit Hilfe dreier Eulerscher Winkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  lässt sich ein beliebig orientiertes Koordinatensystem in das PAS mit der a-, b- und c-Achse überführen, sofern die jeweiligen Ursprünge übereinstimmen. [89] Dazu sind drei aufeinander folgende Drehungen auszuführen, welche in Abbildung 2.3 dargestellt sind, und mit Hilfe der Richtungskosinusmatrix  $\Phi$  beschrieben werden.



- a) Drehung der x- und y-Achse um den Winkel  $\phi$  gegen den Uhrzeigersinn um die z-Achse auf die x'- und y'-Achse.
- b) Drehung der y'- und z-Achse um den Winkel  $\theta$  um die x'-Achse auf die y''- und c-Achse.
- c) Drehung der x'- und y''-Achse um den Winkel  $\chi$  um die c-Achse auf die a- und b-Achse.

**Abbildung 2.3.:** Beschreibung der Eulertransformation, mit Hilfe dessen das durch die x-, y- und z-Achse beschriebene Koordinatensystem in das durch die a-, b- und c-Achse dargestellte Hauptträgheitsachsensystem transformiert werden kann.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \Phi &= \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\cos \theta \sin \varphi \sin \chi & \cos \theta \cos \varphi \sin \chi & \sin \theta \sin \varphi \\ +\cos \varphi \cos \chi & +\sin \varphi \cos \chi & \\ -\cos \theta \sin \varphi \cos \chi & \cos \theta \cos \varphi \cos \chi & -\sin \theta \cos \varphi \\ -\cos \varphi \sin \chi & -\sin \varphi \sin \chi & \\ \sin \theta \sin \chi & \sin \theta \cos \chi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.14) \end{aligned}$$



Durch Einsetzen des diagonalisierten Trägheitstensors in Gleichung 2.8 und der Drehimpulse  $J_\alpha = I_\alpha \omega_\alpha$  um die jeweiligen Achsen kann der klassische Ausdruck der kinetischen Energie so umformuliert werden, dass daraus der Hamiltonoperator für die Rotation  $\widehat{\mathbf{H}}_{rot}$  ermittelt werden kann.

$$T_{rot} = \frac{1}{2}(I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) = \left( \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \right) \quad (2.15)$$

Allgemein ist der Drehimpuls  $\vec{J}$  über das Kreuzprodukt des Ortsvektors  $\vec{r}$  mit dem Impulsvektor  $\vec{p}$  definiert. Bei der Überführung des Drehimpulses in seinen Operator  $\widehat{\mathbf{J}}$  muss auch der Impuls entsprechend des Korrespondenzprinzips in seinen Differentialoperator  $\widehat{\vec{p}} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla}$  transformiert werden.

$$\vec{J} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (2.16)$$

$$\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\vec{r}} \times \widehat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\hbar y \frac{\partial}{\partial z} + i\hbar z \frac{\partial}{\partial y} \\ -i\hbar z \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar x \frac{\partial}{\partial z} \\ -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \widehat{\mathbf{J}}_x \\ \widehat{\mathbf{J}}_y \\ \widehat{\mathbf{J}}_z \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Da die potentielle Energie eines im feldfreien Raum drehenden Körpers null ist, setzt sich der Hamiltonoperator der Rotation ausschließlich aus der kinetischen Energie zusammen, welche aus Gleichung 2.15 durch Überführung der Drehimpulse in die jeweiligen Operatoren  $\widehat{\mathbf{J}}_\alpha$ , siehe Gleichung 2.17, entsteht. Damit die Übergänge zwischen rovibronischen Niveaus in Hertz angegeben werden können, werden die Rotationskonstanten A, B und C eingeführt.

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2.18)$$

$$\widehat{\mathbf{H}}_{rot} = \frac{\widehat{\mathbf{J}}_a^2}{2I_a} + \frac{\widehat{\mathbf{J}}_b^2}{2I_b} + \frac{\widehat{\mathbf{J}}_c^2}{2I_c} = \frac{4\pi^2}{h} (A\widehat{\mathbf{J}}_a^2 + B\widehat{\mathbf{J}}_b^2 + C\widehat{\mathbf{J}}_c^2) \quad (2.19)$$

Verhalten sich zwei Operatoren  $\widehat{A}$  und  $\widehat{B}$  kommutativ, so ist der entsprechende Kommutator null und beide Größen können gleichzeitig exakt gemessen werden.

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A} \quad (2.20)$$

Für die Drehimpulsoperatoren  $\widehat{\mathbf{J}}_i$  mit  $i=x, y, z$  und  $\widehat{\mathbf{J}}_\alpha$  mit  $\alpha=a,b,c$  gelten die in Gleichung 2.21 aufgeführten Vertauschungsrelationen. [90] Daraus wird ersichtlich, dass unterschiedliche Komponenten des Drehimpulsoperators innerhalb eines Koordinatensystems

nicht kommutieren, Komponenten verschiedener Koordinatensysteme jedoch schon.

$$\begin{aligned}
 [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_i] &= 0 \\
 [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_\alpha] &= 0 \\
 [\hat{\mathbf{J}}_\alpha, \hat{\mathbf{J}}_i] &= 0 \\
 [\hat{\mathbf{J}}_i, \hat{\mathbf{J}}_j] &= ie_{ijk}\hbar\hat{\mathbf{J}}_k \\
 [\hat{\mathbf{J}}_\alpha, \hat{\mathbf{J}}_\beta] &= -ie_{\alpha\beta\gamma}\hbar\hat{\mathbf{J}}_\gamma \\
 [\hat{\mathbf{H}}_{rot}, \hat{\mathbf{J}}^2] &= 0 \\
 [\hat{\mathbf{H}}_{rot}, \hat{\mathbf{J}}_z] &= 0 \\
 [\hat{\mathbf{H}}_{rot}, \hat{\mathbf{J}}_c] &= i\hbar\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right)(\hat{\mathbf{J}}_a\hat{\mathbf{J}}_b - \hat{\mathbf{J}}_b\hat{\mathbf{J}}_a)
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

zyklische Permutation	$e_{ijk} = e_{kij} = e_{jki}$
antizyklische Permutation	$e_{kji} = e_{jik} = e_{ikj}$
alle anderen Permutationen	0

Berechnet sich der Kommutator zwischen einem Operator und dem Hamiltonoperator zu Null, so sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators auch automatisch die des anderen Operators. [88] Durch die Tatsache, dass der Hamiltonoperator  $\hat{\mathbf{H}}_{rot}$  mit dem Quadrat des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{J}}^2$  tauscht, existiert eine Quantelung der Energieeigenwerte aller Rotoren, welche durch die Quantenzahl  $J$  gegeben ist. Ebenso führt der Kommutator des Hamiltonoperators mit der Projektion des Drehimpulses auf eine raumfeste Achse  $\hat{\mathbf{J}}_z$  für alle Kreiseltypen zu einer weiteren Quantenzahl  $M$ . Diese nimmt Werte von  $J, J-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -J$  an, wobei im Normalfall jedes  $J$ -Niveau  $(2J+1)$ -fach in  $M$  entartet ist. Erst durch die Anwesenheit eines elektrischen oder magnetischen Feldes wird die Entartung aufgehoben, siehe Abschnitt 2.4. [88]

### 2.3. Der asymmetrische Rotor

Sind mindestens zwei Hauptträgheitsmomente gleich groß, wie es für lineare, symmetrische und sphärische Kreisel gegeben ist, ist anhand der letzten Vertauschungsrelation in Gleichung 2.21 zu erkennen, dass der Hamiltonoperator der Rotation mit der Projektion des Drehimpulses  $\hat{\mathbf{J}}_c$  auf eine molekülfeste Achse tauscht, was zur Quantenzahl  $K$  führt.

Da beim asymmetrischen Rotor alle drei Hauptträgheitsmomente voneinander verschieden sind, ist der Kommutator ungleich Null und folglich  $K$  keine gute Quantenzahl mehr.

Dadurch ist die Hamiltonmatrix nur in  $J$  (und  $M$ ) diagonal, aber nicht mehr in  $K$ . Für kleine Werte von  $J$  lässt sich dennoch eine Lösung finden, indem die Gesamtmatrix für jedes  $J$  in eine  $(2J+1) \times (2J+1)$  große Untermatrix aufgeteilt und getrennt voneinander diagonalisiert wird. Diese hängen folglich nur noch von der Quantenzahl  $K$  ab, welche Werte von  $-J$  bis  $J$  annehmen kann. Der Vorgang zur Bestimmung der Rotationsenergien eines asymmetrischen Rotors soll beispielhaft für  $J=1$  gezeigt werden. Dazu werden die in Gleichung 2.22 und 2.23 angegebenen, von Null verschiedenen Matrixelemente der Hamiltonmatrix  $\langle JK_i | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK_j \rangle$  benötigt. [91]

$$\begin{aligned} & \langle JK | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left[ J(J+1) \left( \frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) + K^2 \left( \frac{2}{I_z} - \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} & \langle JK | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK \pm 2 \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{8} \left[ \left( \frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Diese sind noch von den Hauptträgheitsmomenten  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  eines willkürlich orientierten molekülfesten Koordinatensystems abhängig. Beim Übergang in das Hauptträgheitsachsensystem existieren nun drei verschiedene Möglichkeiten die unterschiedlichen Achsen zuzuordnen, siehe Tabelle 2.2. Da die entsprechenden Achsensysteme sowohl rechtshändig ( $r$ ) als auch linkshändig ( $l$ ) sein können, verdoppelt sich die Anzahl noch einmal, wobei die Eigenwerte innerhalb einer Representation davon unbeeinflusst sind.

**Tabelle 2.2.:** Übersicht der verschiedenen Möglichkeiten die raumfesten Koordinatenachsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  den Hauptträgheitsachsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  zuzuordnen.

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

Unter Verwendung der Representation  $III^r$  und Einsetzen der Rotationskonstanten in Joule lassen sich die Matrixelemente zu den Gleichungen 2.24 und 2.25 umformen. Allgemein sollte die Representation so gewählt werden, dass die Nebendiagonalelemente der Hamiltonmatrix möglichst klein werden. Für asymmetrische Kreisel, die eher dem prolaten

(oblaten) Kreisel entsprechen, eignet sich Representation  $I$  (III).

$$\langle JK | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK \rangle = \frac{1}{2}(A + B)[J(J + 1) - K^2] + CK^2 \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} & \langle JK | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK \pm 2 \rangle \\ &= \frac{1}{4}(A - B)\sqrt{J(J + 1) - K(K \pm 1)}\sqrt{J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Somit kann für  $J=1$  und  $K = -1, 0, 1$  die um beide Diagonalen symmetrische  $3 \times 3$  Hamiltonmatrix  $\langle 1, K_i | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, K_j \rangle$  aufgestellt werden.

$$\begin{aligned} \langle 1, K_i | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, K_j \rangle &= \begin{pmatrix} \langle 1, -1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, -1 \rangle & \langle 1, -1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 0 \rangle & \langle 1, -1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 1 \rangle \\ \langle 1, 0 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, -1 \rangle & \langle 1, 0 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 0 \rangle & \langle 1, 0 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 1 \rangle \\ \langle 1, 1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, -1 \rangle & \langle 1, 1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 0 \rangle & \langle 1, 1 | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, 1 \rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A + B) + C & 0 & \frac{1}{2}(A - B) \\ 0 & A + B & 0 \\ \frac{1}{2}(A - B) & 0 & \frac{1}{2}(A + B) + C \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Zur Diagonalisierung wird für die Hamiltonmatrix eine Ähnlichkeitstransformation mit der Wangmatrix  $\mathbf{U}_J$  [92] der Dimension  $(2J+1) \times (2J+1)$  durchgeführt.

$$\mathbf{U}_J = \mathbf{U}_J^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \ddots \\ & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \ddots & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{U}_1^{-1} \langle 1, K_i | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | 1, K_j \rangle \mathbf{U}_1 = \begin{pmatrix} B + C & 0 & 0 \\ 0 & A + B & 0 \\ 0 & 0 & A + C \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Da  $K$  keine gute Quantenzahl mehr ist, werden die Energieniveaus nach Mulliken mit

Hilfe der beiden Hilfsquantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  benannt. [93] Demnach ist der asymmetrische Kreisel ein Spezialfall, welcher sich mit Hilfe der beiden symmetrischen Rotortypen beschreiben lässt. Ähneln sich die Rotationskonstanten  $B$  und  $C$  stark, so entspricht das Molekül eher dem prolaten Kreisel und  $K$  wird als  $K_a$  beschrieben. Im Fall, dass  $A$  und  $B$  nahe beieinander liegen, ähnelt das Molekül eher einem oblaten Kreisel mit  $K = K_c$ . Die Energieniveaus des asymmetrischen Rotors werden nun durch die Kopplung beider Hilfsquantenzahlen benannt, wobei  $K_a$  Werte von 0 bis  $J$  annimmt, während  $K_c$  von  $J$  bis 0 läuft. Gemäß Gleichung 2.18 und durch die Tatsache, dass  $I_a$  dem kleinsten und  $I_c$  dem größten Hauptträgheitsmoment entspricht, existiert ein umgekehrtes Verhalten für die Rotationskonstanten  $A \geq B \geq C$ , wodurch die aus der diagonalisierten Hamiltonmatrix erhaltenen Energieniveaus nach  $J_{K_a K_c}$  benannt und energetisch eingeordnet werden können.

$$E(1_{01}) = B + C \quad \leq \quad E(1_{11}) = A + C \quad \leq \quad E(1_{10}) = A + B \quad (2.29)$$

Eine alternative Nomenklatur  $J_\tau$  besteht darin die Differenz der Hilfsquantenzahlen  $\tau = K_a - K_c$  [90] zu bilden, wodurch die Rotationsniveaus einer  $J$ -Quantenzahl in aufsteigender Reihenfolge über  $\tau$  von  $-J$  nach  $J$  energetisch angeordnet sind.

Es ist jedoch zu beachten, dass nur für  $J=1$  die Ähnlichkeitstransformation mit der Wangmatrix direkt zu der diagonalisierten Hamiltonmatrix führt. In allen anderen Fällen lassen sich die Matrixelemente nach der Parität von  $K$  in vier Submatrizen unterteilen.

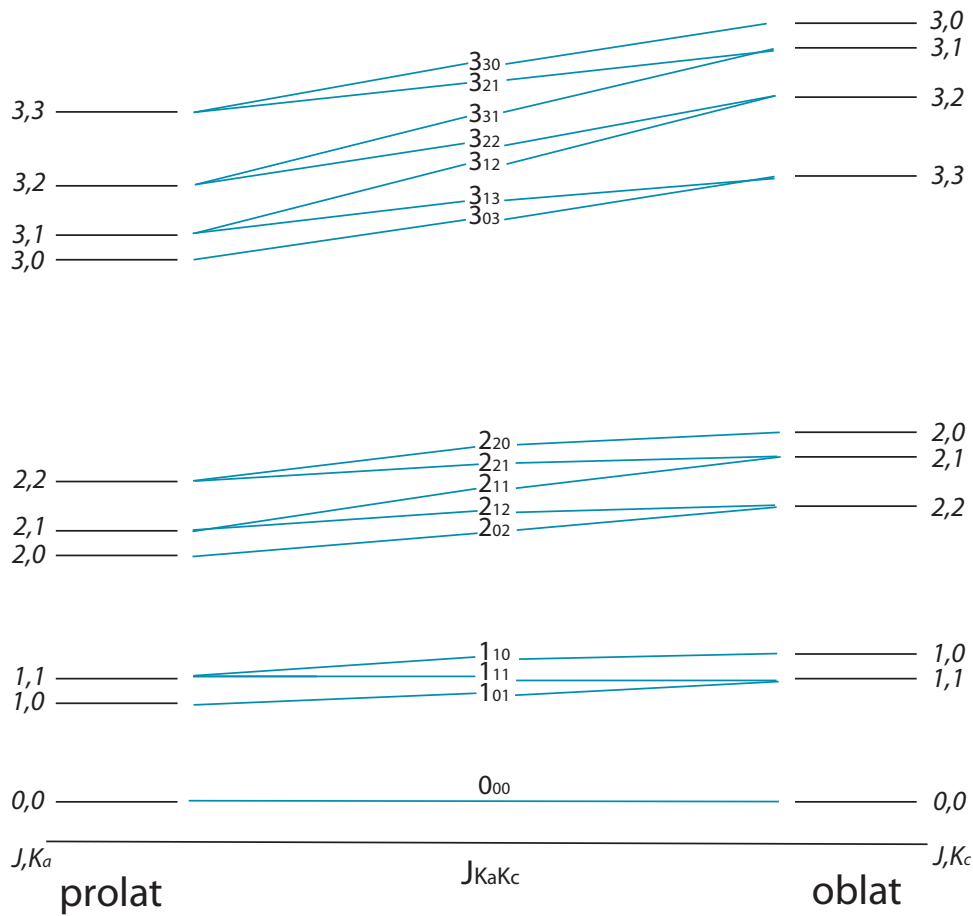
$$\mathbf{U}_J^{-1} \langle JK_i | \widehat{\mathbf{H}}_{rot} | JK_j \rangle \mathbf{U}_J = \mathbf{E}^+ + \mathbf{E}^- + \mathbf{O}^+ + \mathbf{O}^- \quad (2.30)$$

Die  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{O}$ ) Matrizen enthalten dabei alle Elemente mit geraden (ungeraden)  $K$  Werten, während das Vorzeichen ( $+$  oder  $-$ ) die Parität von  $\gamma$  angibt und die Werte 0 oder 1 annehmen kann. Der Parameter  $\gamma$  definiert die Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels  $S_{JKM\gamma}$  nach Mulliken [93], wobei die Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors  $A_{J\tau M}$  als Linearkombination der symmetrischen Rotorwellenfunktionen dargestellt werden. [94]

$$S_{JKM\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_{JKM}^\times + (-1)^\gamma \psi_{J-KM}^\times \right) \quad (2.31)$$

$$A_{J\tau M} = \sum_{K,\gamma} a_{K\gamma}^{JM\tau} S_{JKM\gamma} \quad (2.32)$$

Aus den vier Submatrizen lassen sich somit die Energieniveaus des asymmetrischen



**Abbildung 2.4.:** Energieniveauschema des asymmetrischen Kreisels durch Korrelation der Rotationsniveaus des prolaten und oblaten Kreisels nach [95].

Rotors für  $J > 1$  berechnen. Abbildung 2.4 zeigt das dazugehörige Energieniveauschema, welches sich durch die Korrelation der prolaten und oblaten Kreiselniveaus innerhalb einer  $J$ -Quantenzahl ergibt. Die noch beim symmetrischen Kreisels existierende Entartung der Energieniveaus für  $K > 0$  ist nun aufgehoben, wobei sich die Energieniveaus für ein gegebenes  $J$  jedoch nicht kreuzen.

## Auswahlregeln und Linienstärken

Für einen Rotationsübergang vom Ausgangszustand  $|J'', K_a'', K_c'', M\rangle$  in den Endzustand  $\langle J', K_a', K_c', M|$  berechnet sich die Linienstärke  $S^{nm}$  aus dem in Gleichung 2.33 beschriebenen Übergangsmatrixelement. [96] Die jeweiligen Zustände sind dabei gemäß Gleichung 2.32 als Linearkombination der symmetrischen Rotorwellenfunktionen definiert.

$$\begin{aligned}
 S^{nm} &= \sum_{i=x,y,z} \sum_{M',M''} |\langle J', K'_a, K'_c, M' | \hat{\mu}_i | J'', K''_a, K''_c, M'' \rangle|^2 \\
 &= 3 \sum_{M',M''} |\langle J', K'_a, K'_c, M' | \hat{\mu}_z | J'', K''_a, K''_c, M'' \rangle|^2
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

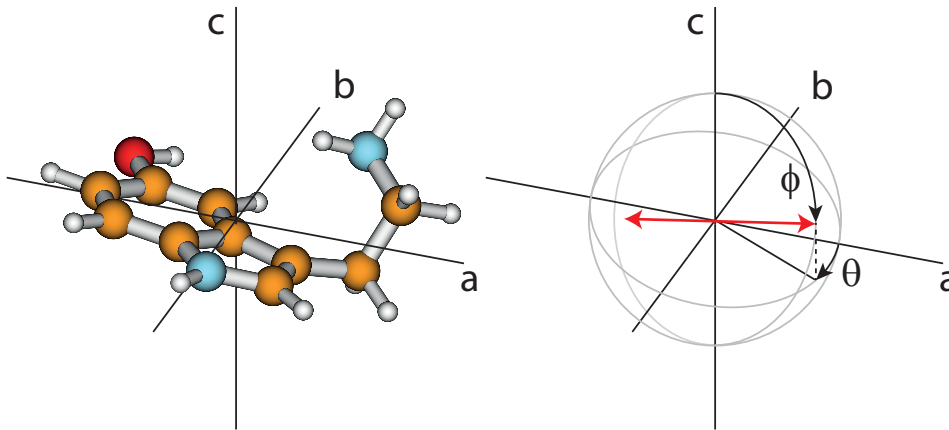
Der Dipolmomentoperator  $\hat{\mu}_i$  ist im raumfesten Koordinatensystem definiert, wobei alle drei Achsen gleichwertig sind, sodass der Ausdruck auf eine Achse und den Dipolmomentoperator  $\hat{\mu}_z$  reduziert werden kann. Mit Hilfe der Inversen der Richtungskosinusmatrix  $\Phi$ , Gleichung 2.14, kann der Operator in das molekülfeste Achsensystem überführt und zu  $\hat{\mu}_z = \hat{\mu}_a \Phi_{za} + \hat{\mu}_b \Phi_{zb} + \hat{\mu}_c \Phi_{zc}$  umgeschrieben werden. [91]  $\Phi_{z\alpha}$  entspricht dabei dem Richtungskosinus zwischen der raumfesten  $z$ -Achse und den drei Hauptträgheitsachsen und  $\hat{\mu}_\alpha$  mit  $\alpha = a, b, c$  den verschiedenen Komponenten des Übergangsdipolmoments (TDM) auf die Hauptträgheitsachsen, welche sowohl von dem absoluten Wert des TDM  $\mu$  als auch von den beiden Winkeln  $\phi$  und  $\theta$  abhängig sind (Gleichung 2.34). Somit lässt sich die Linienstärke auch über Gleichung 2.35 beschreiben. [97]

$$\begin{aligned}
 \hat{\mu}_a &= \mu \sin(\phi) \cos(\theta) \\
 \hat{\mu}_b &= \mu \sin(\phi) \sin(\theta) \\
 \hat{\mu}_c &= \mu \cos(\phi)
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

$$\begin{aligned}
 S^{nm} &= \langle J', K'_a, K'_c, M | \hat{\mu}_z | J'', K''_a, K''_c, M \rangle \\
 &= |\hat{\mu}_a \langle J', K'_a, K'_c | \Phi_{za} | J'', K''_a, K''_c \rangle|^2 \\
 &\quad + |\hat{\mu}_b \langle J', K'_a, K'_c | \Phi_{zb} | J'', K''_a, K''_c \rangle|^2 \\
 &\quad + |\hat{\mu}_c \langle J', K'_a, K'_c | \Phi_{zc} | J'', K''_a, K''_c \rangle|^2
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  geben dabei die Orientierung des TDM-Vektors im Hauptträgheitsachsensystem an.  $\theta$  ist als Winkel zwischen der Projektion des TDM-Vektors in der  $ab$ -Ebene und der  $a$ -Hauptträgheitsachse definiert, während  $\phi$  den Winkel des TDM-Vektors und der  $c$ -Hauptträgheitsachse angibt, was in Abbildung 2.5 für ein nicht planares Molekül exemplarisch dargestellt ist.

Je nach Orientierung des TDM-Vektors bzw. der Größe der einzelnen Komponenten sind unterschiedliche Auswahlregeln erlaubt. Ganz allgemein gilt für  $J$ , dass die Ände-



**Abbildung 2.5.:** Darstellung eines Konformers des Neurotransmitters Serotonin in seinem Hauptträgheitsachsensystem sowie die Definition der Winkel  $\theta$  und  $\phi$  zur Beschreibung der TDM-Orientierung aus [98]. Der Übergangsdipolmomentsvektor ist durch den roten Doppelpfeil gekennzeichnet.

rung -1, 0 oder 1 betragen darf, wodurch die bekannten  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweige entstehen. Bezüglich  $K_a$  und  $K_c$  gilt, dass das Produkt der irreduziblen Darstellungen der Anfangs- und Endwellenfunktion sowie der jeweiligen Komponente des Übergangsdipolmoments die totalsymmetrische Darstellung enthalten muss.

$$\Gamma(|J'', K_a'', K_c''\rangle) \otimes \Gamma(\hat{\mu}_\alpha) \otimes \Gamma(|J'', K_a'', K_c''\rangle) \supseteq A \quad (2.36)$$

Die irreduziblen Darstellungen der Wellenfunktionen des asymmetrischen Rotors entsprechen denen der Punktgruppe  $D_2$ , für die in Tabelle 2.3 die dazugehörige Charaktertafel dargestellt ist. Je nach Parität von  $K_a$  und  $K_c$  lassen sich die Darstellungen der Rotationswellenfunktionen gemäß Tabelle 2.4 bestimmen.

**Tabelle 2.3.:** Charaktertafel der Punktgruppe  $D_2$

$D_2$	E	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_2^z$		
$A$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_x$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$
$B_y$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$
$B_z$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$

Die verschiedenen Komponenten des Übergangsdipolmoments  $\mu_\alpha$  lassen sich direkt den entsprechenden irreduziblen Darstellungen  $B_\alpha$  der jeweiligen Achse zuordnen. Unter Verwendung der in Gleichung 2.37 vorgestellten Regeln ergibt sich somit, dass das Produkt von  $B_\alpha$  und der totalsymmetrischen Darstellung  $A$  wieder  $B_\alpha$  liefert, während bei dem



**Tabelle 2.4.:** Übersicht der irreduziblen Darstellung der asymmetrischen Rotorwellenfunktionen in Abhängigkeit von der Parität von  $K_a$  und  $K_c$ .

$K_a$	$K_c$	$\Gamma( J, K_a, K_c\rangle)$
gerade	gerade	$A$
gerade	ungerade	$B_a$
ungerade	ungerade	$B_b$
ungerade	gerade	$B_c$

Produkt zweier Darstellungen mit sich selbst die totalsymmetrische Darstellung entsteht. Tabelle 2.5 fasst für  $\Gamma(\mu_a) = B_a$ ,  $\Gamma(\mu_b) = B_b$  und  $\Gamma(\mu_c) = B_c$  die möglichen Darstellungen der Endwellenfunktion zusammen.

$$(+1) \otimes (+1) = 1 \quad (+1) \otimes (-1) = -1 \quad (-1) \otimes (-1) = 1 \quad (2.37)$$

**Tabelle 2.5.:** Übersicht der möglichen irreduziblen Darstellungen der Endwellenfunktion  $\Gamma(|J', K'_a, K'_c\rangle)$  für erlaubte Übergänge.

$\Gamma( J'', K''_a, K''_c\rangle)$	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$A$	$B_a$	$B_b$	$B_c$
$B_a$	$A$	$B_c$	$B_b$
$B_b$	$B_c$	$A$	$B_a$
$B_c$	$B_b$	$B_a$	$A$

Insgesamt ergeben sich somit die in Tabelle 2.6 zusammengefassten Auswahlregeln für die möglichen  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Typ Übergänge.

**Tabelle 2.6.:** Übersicht der Auswahlregeln für die Rotationsübergänge von asymmetrischen Rotoren. Die Bezeichnung  $e$  (gerade) bzw.  $o$  (ungerade) gibt dabei die Parität von  $K_a$  und  $K_c$  an.

$a$ -Typ	$\vec{\mu}_a \neq 0$	$A \leftrightarrow B_a$	$B_b \leftrightarrow B_c$	$\Delta K_a =$	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$
		$ee \leftrightarrow eo$	$oo \leftrightarrow oe$	$\Delta K_c =$	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
$b$ -Typ	$\vec{\mu}_b \neq 0$	$A \leftrightarrow B_b$	$B_a \leftrightarrow B_c$	$\Delta K_a =$	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
		$ee \leftrightarrow oo$	$eo \leftrightarrow oe$	$\Delta K_c =$	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
$c$ -Typ	$\vec{\mu}_c \neq 0$	$A \leftrightarrow B_c$	$B_a \leftrightarrow B_b$	$\Delta K_a =$	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
		$ee \leftrightarrow oe$	$eo \leftrightarrow oo$	$\Delta K_c =$	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$

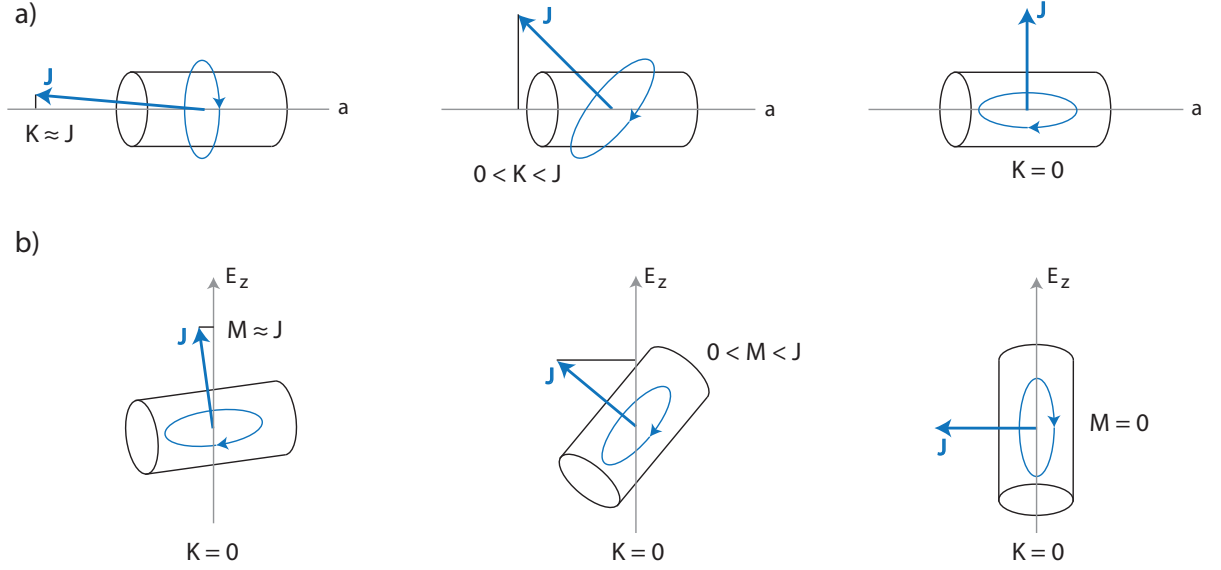
## 2.4. Der Stark-Effekt

Der Stark-Effekt beschreibt die Aufspaltung der Rotationsniveaus durch die teilweise Aufhebung der Entartung der  $M$ -Quantenzahl bedingt durch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes hängen die Energieniveaus eines symmetrischen Kreisels von den Quantenzahlen  $J$  und  $K$  ab, wobei letztere Werte von 0 bis  $\pm J$  annehmen kann und die Projektion des Drehimpulsvektors auf die als Molekülachse benannte Hauptträgheitsachse beschreibt. Im oberen Teil von Abbildung 2.6 sind beispielhaft für  $J > 1$  drei verschiedene Anordnungen des Drehimpulsvektors gezeigt. Dabei wird deutlich, dass sich das Molekül bei  $K$  Werten nahe  $J$  hauptsächlich um die Molekülachse dreht, während für  $0 < K < J$  das Molekül in einer Art Doppelkegel um die Molekülachse rotiert und bei  $K = 0$  die Drehung um eine senkrecht zur Molekülachse stehende Achse stattfindet. Das Vorzeichen von  $K$  spielt dabei keine Rolle und bewirkt lediglich eine Drehung in die entgegengesetzte Richtung, weshalb Zustände mit  $K$  und  $-K$  die gleiche Energie aufweisen. Da die  $M$ -Quantenzahl die Projektion des Drehimpulsvektors auf eine raumfeste Achse beschreibt, welche jedoch ohne elektrisches Feld nicht eindeutig definiert ist, sind alle für  $M$  möglichen  $2J+1$  Zustände entartet. In Anwesenheit eines elektrischen Feldes  $E_z$ , welches entlang der raumfesten  $z$ -Achse verläuft, wird diese Entartung aufgehoben. Je nach Orientierung des Moleküls zu dieser Achse, nimmt  $M$  verschiedene Werte an, siehe Abbildung 2.6 unten, wodurch sich die Energie der Rotationsniveaus im Vergleich zum feldfreien Zustand verändern kann. Die Aufspaltung hängt dabei von der Größe des elektrischen Feldes sowie der des permanenten elektrischen Dipolmoments  $\mu$  ab. Ist die Größe des elektrischen Feldes eindeutig bestimmt, so lässt sich der Betrag des Dipolmoments eines Moleküls bestimmen, jedoch nicht seine Richtung.

Zur quantenmechanischen Beschreibung des Stark-Effekts wird der Hamiltonoperator  $\widehat{\mathbf{H}}_S$  über einen störungstheoretischen Ansatz aus der Summe des Hamiltonoperators des ungestörten Systems  $\widehat{\mathbf{H}}_{rot}$ , Gleichung 2.19, sowie dem der Störung  $\widehat{\mathbf{H}}_E$  entwickelt. Dieser wird durch das elektrische Feld  $E_z$  entlang einer raumfesten Achse, den Dipolmomentkomponenten  $\mu_\alpha$  entlang der molekülfesten Achsen  $\alpha = a, b, c$  sowie dem Richtungskosinus  $\Phi_{\alpha z}$  zwischen dem elektrischen Feld und der Achse der jeweiligen Dipolkomponente bestimmt.

$$\widehat{\mathbf{H}}_S = \widehat{\mathbf{H}}_{rot} + \widehat{\mathbf{H}}_E \quad (2.38)$$

$$\widehat{\mathbf{H}}_E = -E_z \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \Phi_{\alpha z} \quad (2.39)$$



**Abbildung 2.6.:** a) Übersicht verschiedener Orientierungen des Drehimpulsvektors in einem prolaten symmetrischen Kreisel. b) Abhängigkeit der  $M$ -Quantenzahl von der Orientierung des Rotors zur raumfesten Achse des elektrischen Feldes nach [99].

Somit lassen sich die Energien der Rotationszustände in Anwesenheit eines elektrischen Feldes  $E_S$  aus der Summe der feldfreien Energien nullter Ordnung  $E^0$  sowie derer durch das elektrische Feld hervorgerufenen Energien 1. und 2. Ordnung  $E^1$  und  $E^2$  ermitteln.

$$E_S = E^0 + E^1 + E^2 \quad (2.40)$$

### Fall 1: Der symmetrische Rotor

Für einen symmetrischen Rotor liegt das Dipolmoment parallel zur Symmetrieachse des Moleküls, welche für prolate Kreisel der  $a$ -Achse und für oblate Kreisel der  $c$ -Achse entspricht. Im Folgenden wird sich auf den zweiten Fall beschränkt, wodurch  $\mu_a$  und  $\mu_b$  verschwinden und der Hamiltonoperator auf den Ausdruck  $-E_z \Phi_{cz} \mu_c$  reduziert werden kann. Die Energien des Stark-Effekts 1. Ordnung lassen sich somit gemäß Gleichung 2.41 aus den tabellierten Matrixelementen des Richtungskosinus für symmetrische Rotorwellenfunktionen  $|JKM\rangle$  berechnen. [88, 91, 95]

$$\begin{aligned} E^1 &= \langle JKM | \widehat{\mathbf{H}}_E | JKM \rangle = -E_z \mu_c \langle JKM | \Phi_{cz} | JKM \rangle \\ &= -E_z \mu_c \frac{KM}{J(J+1)} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Diese zeigen eine lineare Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld, dem Dipolmoment des Moleküls, aber auch von der Quantenzahl  $K$ , wodurch der Term für  $K = 0$  verschwindet. Bei den Energien des Stark-Effekts 2. Ordnung, siehe Gleichung 2.42, fällt auf, dass alle eben genannten Parameter nun quadratisch in die Gleichung eingehen, was bezüglich der  $M$ -Quantenzahl dafür sorgt, dass die Entartung nur teilweise aufgehoben wird und Zustände mit  $+M$  und  $-M$  die selbe Energie aufweisen.

$$\begin{aligned}
 E^2 &= \sum_{J'} \frac{|\langle JKM | \widehat{\mathbf{H}}_E | J'KM \rangle|^2}{E_{JK} - E_{J'K}} \\
 &= E_z^2 \mu_c^2 \left[ \frac{\langle JKM | \Phi_{cz} | J+1KM \rangle^2}{E_{JK} - E_{J+1K}} + \frac{\langle JKM | \Phi_{cz} | J-1KM \rangle^2}{E_{JK} - E_{J-1K}} \right] \\
 &= \frac{E_z^2 \mu_c^2}{2B} \left[ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J+1)(2J-1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right]
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

Abbildung 2.7 zeigt schematisch für einen symmetrischen Rotor die Starkaufspaltung der einzelnen Rotationszustände für den  $J=1 \rightarrow 2$  Übergang. Bezüglich der  $M$ -Quantenzahl gibt es dabei zwei mögliche Auswahlregeln zu beachten, die von der Orientierung des elektrischen Feldes zur Polarisation des Anregungslichts abhängig sind. Bei gleicher, paralleler Polarisation sind Übergänge mit  $\Delta M = 0$  zu beobachten, während nur Übergänge mit  $\Delta M = \pm 1$  erlaubt sind, wenn das Laserlicht senkrecht zum elektrischen Feld polarisiert ist.

## Fall 2: Der asymmetrische Rotor

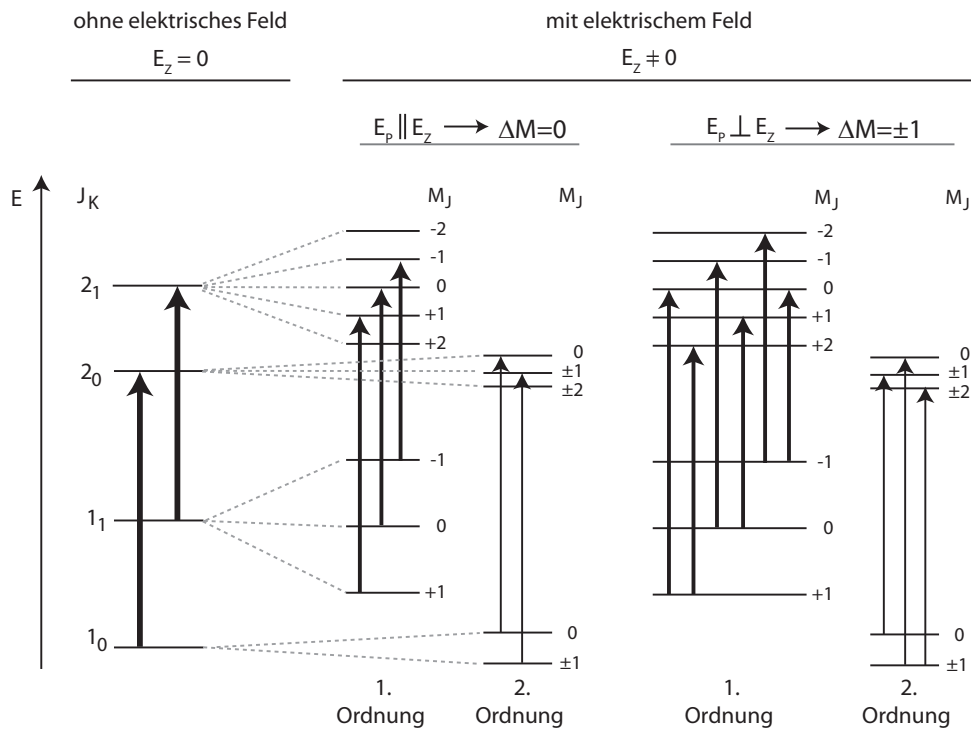
Für den asymmetrischen Rotor spielen lediglich die Energien 2. Ordnung eine Rolle, wobei beachtet werden muss, dass das Dipolmoment nicht nur entlang einer Hauptträgheitsachse liegt, sondern drei verschiedene Komponenten haben kann. Dadurch müssen der volle Hamiltonoperator 2.39 sowie die asymmetrischen Rotorwellenfunktionen  $|J\tau M\rangle$  verwendet werden. Analog zum symmetrischen Rotor und Gleichung 2.42 setzt sich der Ausdruck für die Rotationsenergie unter Einfluss eines elektrischen Feldes aus der Summe der Matrixelemente zweier miteinander mischender Wellenfunktionen  $|J\tau M\rangle$  und  $|J'\tau'M\rangle$  zusammen.

$$\begin{aligned}
 E^2 &= \sum_{J'\tau'} \frac{|\langle J\tau M | \widehat{\mathbf{H}}_E | J'\tau'M \rangle|^2}{E_{J\tau} - E_{J'\tau'}} \\
 &= E_z^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^2 \sum_{J'\tau'} \frac{|\langle J\tau M | \Phi_{\alpha z} | J'\tau'M \rangle|^2}{E_{J\tau} - E_{J'\tau'}}
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

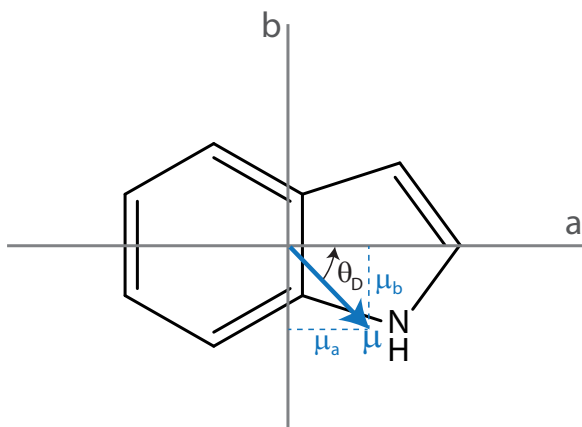
Dieser Ausdruck kann so umstrukturiert werden, dass nur noch die nicht verschwindenden Matrixelemente mit  $J' = J-1, J$  und  $J+1$  darin enthalten sind und die quadratische Abhängigkeit der  $M$ -Quantenzahl zu erkennen ist, wodurch sich ebenfalls beim Anlegen eines elektrischen Feldes nur eine teilweise Entartung in  $J+1$  Unterniveaus ergibt. [101]

$$\begin{aligned}
 E^2 = E_z^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^2 & \left[ \frac{(J^2 - M^2)}{J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} \frac{\langle J\tau | \Phi_{\alpha z} | J-1, \tau' \rangle^2}{E_{J\tau}^0 - E_{J-1, \tau'}^0} \right. \\
 & + \frac{M^2}{J^2(J+1)^2} \sum_{\tau'} \frac{\langle J\tau | \Phi_{\alpha z} | J\tau' \rangle^2}{E_{J\tau}^0 - E_{J\tau'}^0} \\
 & \left. + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \sum_{\tau'} \frac{\langle J\tau | \Phi_{\alpha z} | J+1, \tau' \rangle^2}{E_{J\tau}^0 - E_{J+1, \tau'}^0} \right] \quad (2.44)
 \end{aligned}$$

Aus der Summe der einzelnen Dipolkomponenten entlang der drei Hauptträgheitsachsen  $\mu_{\alpha}$  lässt sich das Quadrat des Gesamtdipolmoments  $\mu$  eines Moleküls berechnen, siehe Gleichung 2.45. Durch die quadratische Abhängigkeit kann die Richtung des Dipolmomentvektors nicht eindeutig bestimmt werden. Ist das Molekül jedoch planar, entfällt eine Dipolkomponente und zumindest der Winkel  $\theta_D$  zur Hauptträgheitsachse  $a$  lässt sich über Gleichung 2.46 bestimmen. In Abbildung 2.8 ist der Dipolvektor für Indol im Grundzustand dargestellt. Dieser zeigt von der negativen zur positiven Ladung und dessen Länge ist proportional zur Größe des Dipolmoments. Das Vorzeichen von  $\theta_D$  ergibt sich somit oft bereits aus chemischer Intuition oder kann über den Vergleich mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden.



**Abbildung 2.7.:** Übersicht der Starkaufspaltung 1. und 2. Ordnung der Rotationszustände eines symmetrischen Rotors für den  $J=1 \rightarrow 2$  Übergang aus [100] nach [91]. Die Auswahlregeln in Anwesenheit eines elektrischen Feldes ergeben sich je nach Polarisation des Anregungslichts  $E_p$  zu dem des elektrischen Feldes  $E_z$ .



$$\mu = \sqrt{\mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2} \quad (2.45)$$

$$\tan(\theta_D) = \frac{\mu_b}{\mu_a} \quad (2.46)$$

**Abbildung 2.8.:** Indol in seinem Hauptträgheitachsensystem und dem experimentell bestimmten Dipolmoment im Grundzustand aus [13].

## 3 | Experimenteller Aufbau

### 3.1. Der Laseraufbau

Das von uns verwendete Lasersystem besteht aus einem Pumplaser, einem Ringfarbstofflaser sowie einem Frequenzverdoppler. Vom Pumplaser wird grünes Licht, je nach Art des Lasers bei 514.5 nm bzw. 532 nm, im Dauerstrichbetrieb (*continuous wave*, CW) erzeugt, welches zur Anregung des Farbstoffs im Farbstofflaser verwendet wird. Das vom Farbstoff emittierte Licht liegt im sichtbaren Bereich und wird schließlich im externen Frequenzverdoppler in seiner Wellenlänge halbiert, wodurch das zur elektronischen Anregung organischer Moleküle benötigte UV-Licht entsteht.

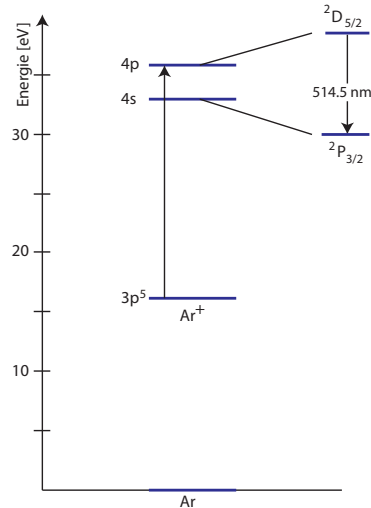
Die absolute Bestimmung der Frequenz erfolgt durch die Aufnahme eines Absorptionsspektrums von gasförmigem Iod, wohingegen die relative Frequenz über die Linearisierung der Rohdaten mit Hilfe des Spektrums eines Referenzetalons mit bekanntem freien Spektralbereich (FSR) bestimmt wird.

#### 3.1.1. Der Pumplaser

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde zunächst ein Argon-Ionen-Laser der Firma Coherent (Sabre Innova 15 DBW) als Pumplaser verwendet. Im Sommer 2015 wurde dieser dann durch einen diodengepumpte Laser der Firma Newport Spectra-Physics (Millennia eV 15) ersetzt.

#### Der Argon-Ionen-Laser

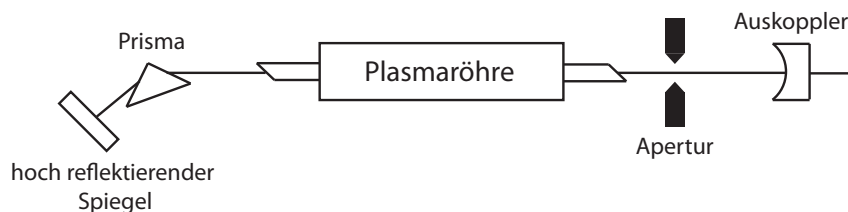
Bei Argon-Ionen-Lasern findet zunächst eine elektrische Entladung statt, wodurch eines der 3p-Elektronen des Argons entfernt wird und ein Plasma bestehend aus Ar-Ionen sowie Elektronen entsteht. Die Elektronen können nun mit den Ar-Ionen stoßen, wodurch eines der 3p<sup>5</sup>-Elektronen in das 4s- oder 4p-Niveau angehoben wird. Da der 4s → 3p<sup>5</sup> Übergang in etwa zehn Mal schneller stattfindet als der 4p → 4s Übergang, findet eine Anhäufung



**Abbildung 3.1:** Energieniveaus von Argon und Argon<sup>+</sup>-Ionen nach [102].

von Ar-Ionen im 4p-Niveau statt, von welchem aus auch die eigentliche Laseremission geschieht. Aufgrund der Wechselwirkung der übrig gebliebenen  $3p^4$ -Elektronen mit dem 4s- bzw. 4p-Niveau spalten diese in eine Vielzahl von Subniveaus auf. Dadurch kann der Ar-Ionen-Laser auf mehreren Moden laufen und bei unterschiedlichen Wellenlängen emittieren, wovon die 514.5 nm und 488 nm Linien die intensivsten sind. [102, 103] Eine Übersicht der unterschiedlichen Energieniveaus von Argon und Argon<sup>+</sup>-Ionen ist in Abbildung 3.1 gegeben.

Ob der Laser nur bei einer Wellenlänge emittiert (*single-line configuration*) oder ob mehrere Moden gleichzeitig anschwingen (*Multiline configuration*), kann durch den Aufbau der Laserkavität bestimmt werden. Für unsere Experimente lief der Laser ausschließlich in der single-line configuration bei 514.5 nm. Dabei befindet sich, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ein Prisma in der Laserkavität und der hoch reflektierende Spiegel ist in einem definierten Winkel aus der Achse gekippt. Dadurch trifft nur Licht der gewünschten Wellenlänge auf den Spiegel und kann sich zwischen diesem und dem Auskoppelspiegel bewegen. [103]

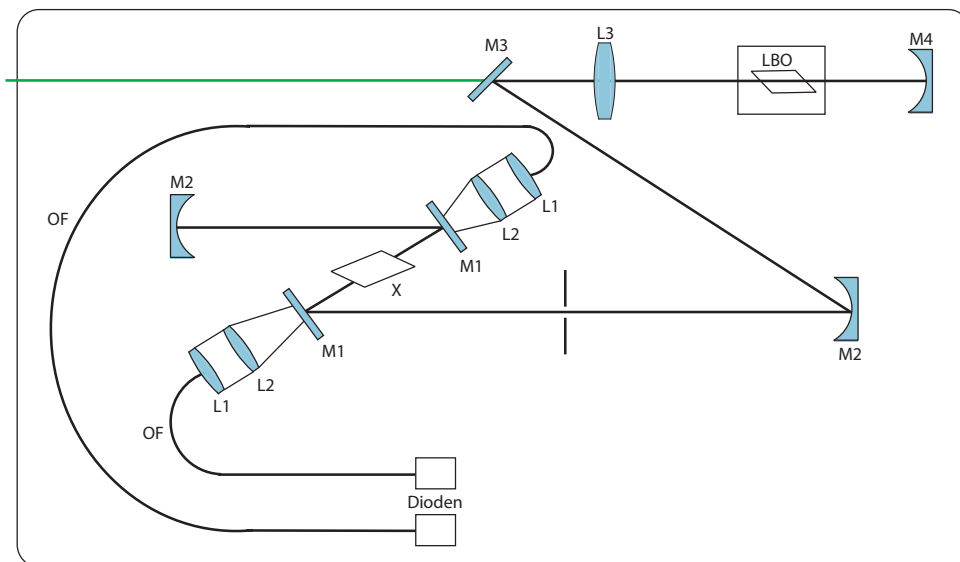


**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des Aufbaus des Argon-Ionen-Lasers in der single-line configuration nach [103].



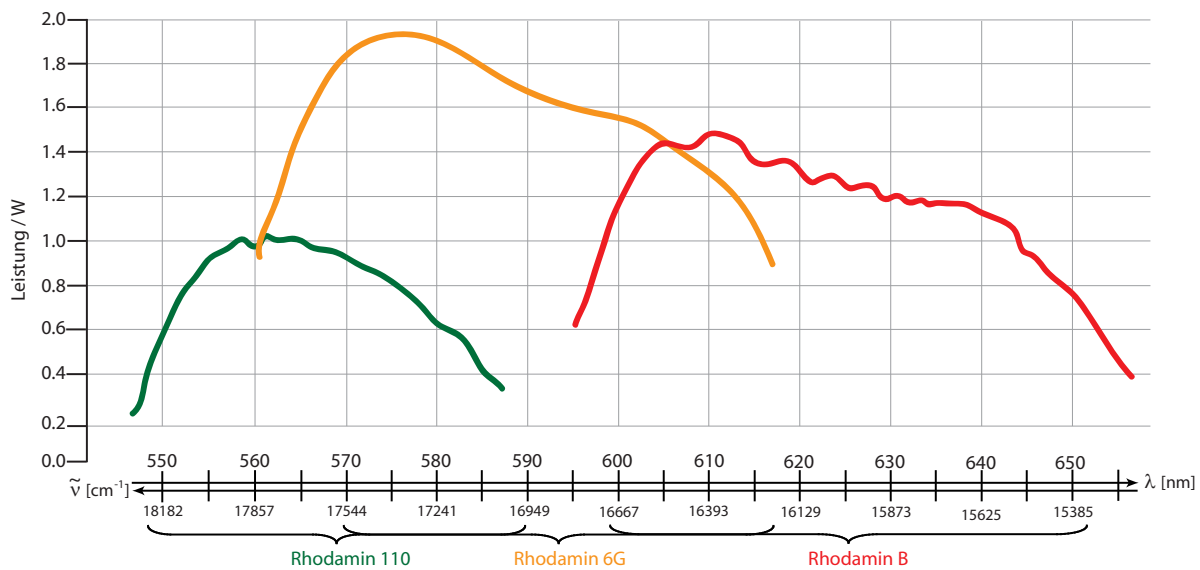
## Der diodengepumpte Laser

Auch mit dem diodengepumpten Laser wird sichtbares Licht erzeugt, jedoch bei einer festen Wellenlänge von 532 nm. Dazu wird zunächst mit Hilfe optischer Fasern (*OF*) das Licht mindestens einer Diode mit 808 nm in die erste Kavität geleitet und mit Hilfe zweier Linsen (*L1* und *L2*) auf die gewünschte Größe fokussiert. Dieses wird von einem Neodym-dotierten Yttrium-Vanadat-Kristall ( $\text{Nd:YVO}_4$ ) (*X*) absorbiert, welcher wiederum Licht bei einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Nach Verstärkung im Resonator durch den Einsatz zweier für das Licht der Dioden durchlässigen und bei 1064 nm hochreflektierenden Spiegel (*M1*), gelangt das emittierte Licht über ebenfalls bei 1064 nm hochreflektierenden Spiegel (*M2*) zur weiteren Frequenzverdopplung auf einen nicht-linearen Lithiumtriborat-Kristall (*LBO*). Bedingt durch eine den Kristall umgebenden Heizung wird dieser bei einer konstanten, ideal für den Verdopplungsprozess geeigneten Temperatur gehalten, sodass mit einer Umwandlungsrate von nahezu 100 % die gewünschte grüne Strahlung bei 532 nm entsteht. Nach Passieren eines für 1064 und 532 nm hochreflektierenden Spiegels (*M4*) verlässt das sichtbare Licht schließlich den Laser über den Auskoppelspiegel (*M3*). Im Vergleich zum Argon-Ionen-Laser zeichnet sich der diodengepumpte Laser durch seine deutlich kleineren Abmessungen von 38 x 11 x 16 cm, eine wesentlich geringe Erwärmung und eine deutlich längere Lebenserwartung aus. [104–106]



**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau des diodengepumpten Lasers Millennium aus [107].

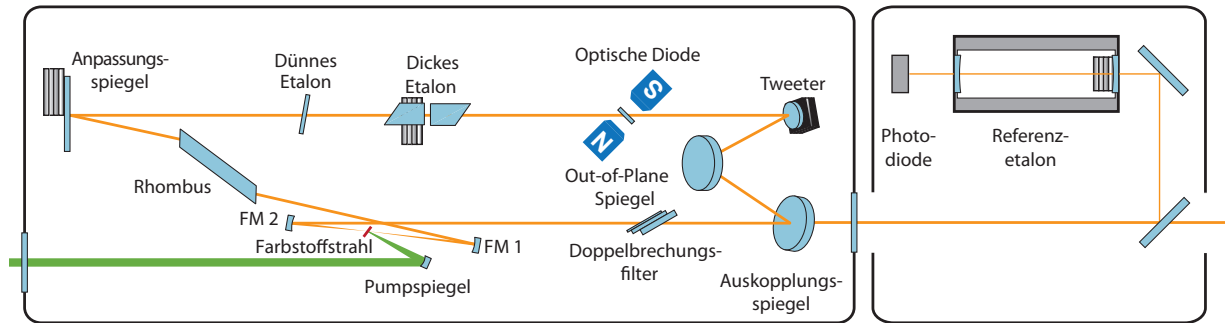
## 3.1.2. Der Farbstofflaser



**Abbildung 3.4.:** Übersicht der aus dem Matisse DS erhaltenen Emissionsleistung verschiedener in Ethylenglykol gelöster Farbstoffe bei einer Pumpleistung von 10 W bei 532 nm nach [108].

Farbstofflaser zeichnen sich dadurch aus, dass durch die Vielzahl an möglichen Farbstoffen in organischen Lösungen Wellenlängen von etwa 300 nm bis über 1  $\mu\text{m}$  erreicht werden können. Zur elektronischen Anregung aromatischer Moleküle genügt zumeist der sichtbare Teil des Lichts (380 - 750 nm). Abbildung 3.4 zeigt die Emissionskurven verschiedener Farbstoffe gelöst in Ethylenglykol, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Nachdem die Farbstoffmoleküle von dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Pumplaser in den ersten elektronisch angeregten Zustand angeregt wurden und über strahlungslose Prozesse in das tiefste Schwingungsniveau übergegangen sind, findet eine breitbandige Fluoreszenz in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands statt. Da Stoßprozesse mit den Lösemittelmolekülen die Farbstofflösung erwärmen, wird diese permanent gekühlt. Gehen die Farbstoffmoleküle nach elektronischer Anregung strahlungslos in den Triplett-Zustand über, kann durch die verlängerte Lebenszeit der Laserprozess behindert oder unterdrückt werden. Um dies zu vermeiden, wird der Farbstoff mit bis zu 20 bar kontinuierlich durch eine Düse im Kreislauf gepumpt. [105]

Der dadurch erhaltene laminare Farbstoffstrahl ist in Abbildung 3.5 durch einen roten Strich gekennzeichnet. Die Abbildung zeigt zudem den schematischen Aufbau des für unsere Experimente verwendeten Ringfarbstofflasers Matisse DS der Firma Sirah. Durch den Einsatz einer optischen Diode wird nur die in eine Richtung laufende Welle verstärkt und



**Abbildung 3.5.:** Schematischer Aufbau des Farbstofflasers Matisse DS nach [108] aus [30].

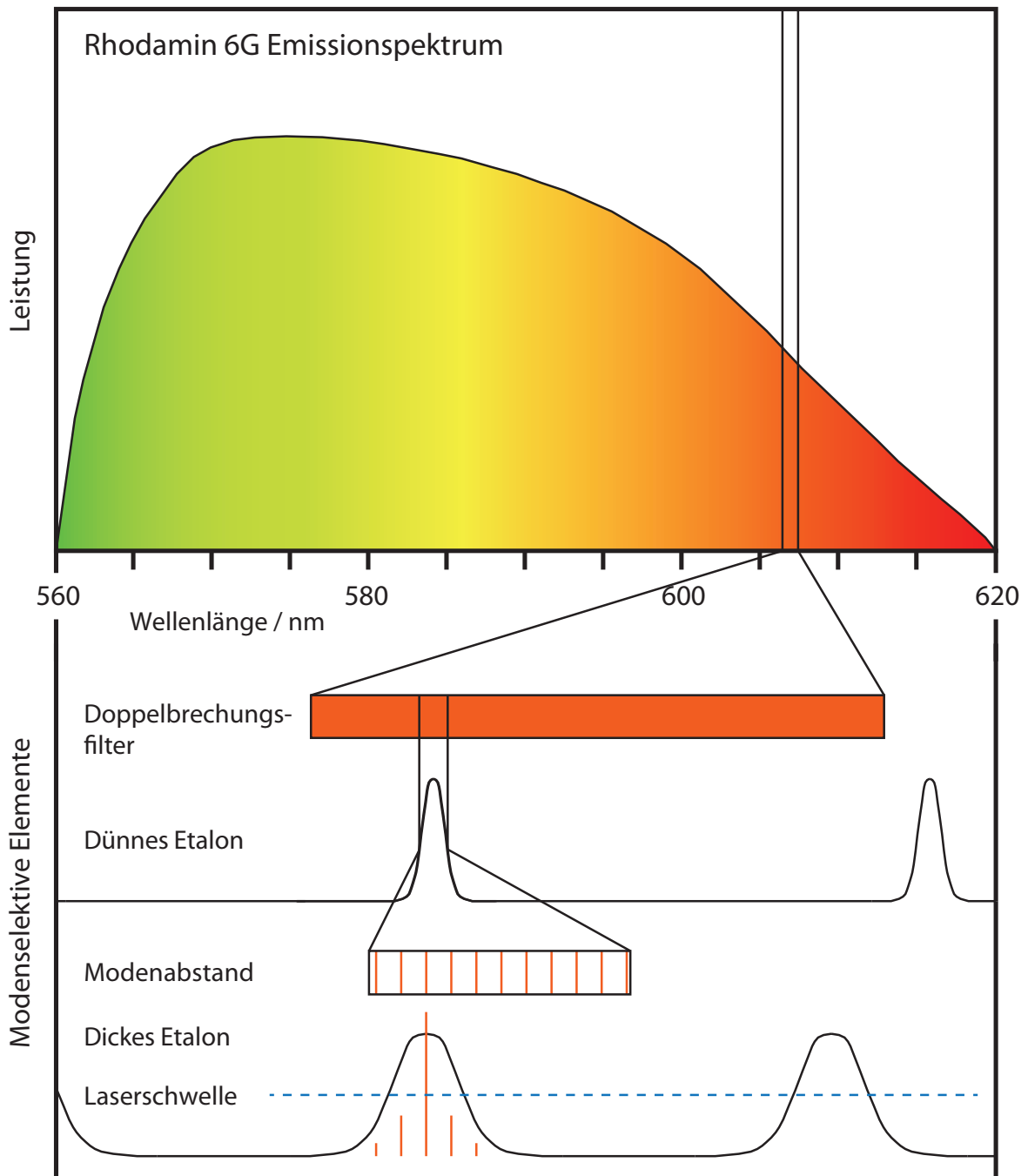
somit werden stehende Wellen vermieden und alle aktiven Moleküle tragen zur Verstärkung bei. Dabei wird der Faraday-Effekt ausgenutzt, wonach der Polarisationsvektor des elektrischen Feldes nach Durchlaufen des in einem starken magnetischen Feld befindlichen Terbium-Gallium-Granat-Kristalls (TGG) um einige Grad gedreht wird. Trifft die Welle auf den Out-Of-Plane-Spiegel so wird der Polarisationsvektor erneut gedreht. Während sich für die gegen den Uhrzeigersinn umherlaufende Mode beide Effekte gegenseitig aufheben, summieren sie sich für die im Uhrzeigersinn umherlaufende Mode auf und sorgen somit für Intensitätsverluste an den Optiken, die sich im Brewsterwinkel zu dem Laserstrahl befinden. [105, 108]

Um das breite Fluoreszenzspektrum auf die gewünschte Wellenlänge zu reduzieren, werden drei wellenlängenselektierende Elemente verwendet. Das Größte stellt der Birefringent oder doppelbrechende Filter dar, welcher aus drei Quartzplatten besteht, deren Dicken im Verhältnis von 1:3:15 zueinander stehen. Durchläuft linear polarisiertes Licht einen doppelbrechenden Quatzkristall so spaltet es in zwei Teilstrahlen auf. Einen ordentlichen Strahl, der senkrecht zur optischen Achse des Kristalls steht, und einen außerordentlichen Strahl, der entlang der optischen Achse polarisiert ist. Da beide Strahlen unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen, breiten sie sich auch mit unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten aus, sodass die Polarisation des eintreffenden Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge gedreht wird. Je nach Orientierung der optischen Achse existieren somit nur wenige Wellenlängen, für welche die Polarisation des austretenden Strahls ebenfalls wieder linear polarisiert ist. Die übrigen Wellenlängen erfahren aufgrund der Anordnung der Quartzplatten deutliche Verluste beim Durchlaufen der Laserkavität. Die gewünschte Wellenlänge kann durch Verkipfung des Kristalls ausgewählt werden. Durch den Einsatz mehrerer Quartzplatten mit Dicken von  $325 \mu\text{m}$ ,  $975 \mu\text{m}$  und  $4.55 \text{ mm}$  kann der Durchlassbereich auf unter  $2 \text{ cm}^{-1}$  eingeeengt werden, wobei bei optimaler Justage die optischen

Achsen aller Platten parallel zueinander stehen. [105, 108, 109]

Das nächste wellenlängenselektierende Element ist das dünne Etalon, welches einem Fabry-Pérot-Etalon entspricht. Dabei befinden sich zwei parallele, teildurchlässige Spiegel in einem festen Abstand zueinander. Zwischen diesen entstehen durch Reflexionen mehrere Teilwellen, die nur bei phasengerechter Überlagerung das Etalon wieder passieren können. Das dünne Etalon ist auf einer motorgetriebenen Halterung angebracht, dessen Motor durch Veränderung des Neigungswinkels die gewünschte Wellenlängenselektion einstellt. [105, 108] Das dritte Element ist das dicke Etalon, welches ein Fabry-Pérot-Interferometer mit zwei parallel zueinander stehenden Prismen und einer dazwischenliegenden Luftschicht ist. Hier wird die transmittierende Wellenlänge durch Veränderung der Dicke der Luftschicht mittels eines Piezomotors eingestellt. Insgesamt wird somit eine interne Linienbreite von etwa 250 kHz erreicht. [108] Abbildung 3.6 verdeutlicht noch einmal die Wirkungsweise der verschiedenen Elemente im Matisse DS, um den Laser auf einer Mode bei einer Frequenz laufen zu lassen. Mit Hilfe des Anpassungsspiegels kann die optischen Weglänge der Kavität verändert und somit ein Bereich von etwa einer Wellenzahl abgescannt werden. [108]

Um die eingestellte Wellenlänge im Laser möglichst stabil zu halten, wird das Licht nach Verlassen des Farbstofflasers in eine externe Referenzzelle mit einem konfokalen Resonator gekoppelt. Beim Durchscannen der Lasers erzeugt das transmittierende Licht des Referenzresonators ein Spektrum bestehend aus einer Airy-Funktion. Kommt es zu Instabilitäten im Laser, verändert sich die Intensität des in der Referenzzelle aufgenommenen Signals. Ist dies der Fall, wird ein Fehlersignal erzeugt und der Tweeter, welcher sich auf einem schnell arbeitenden Piezomotor befindet, kann den Störungen entgegenwirken. [108]



**Abbildung 3.6.:** Wirkungsweise der verschiedenen wellenlängenselektierenden Elemente im Matisse DS nach [108] aus [30].

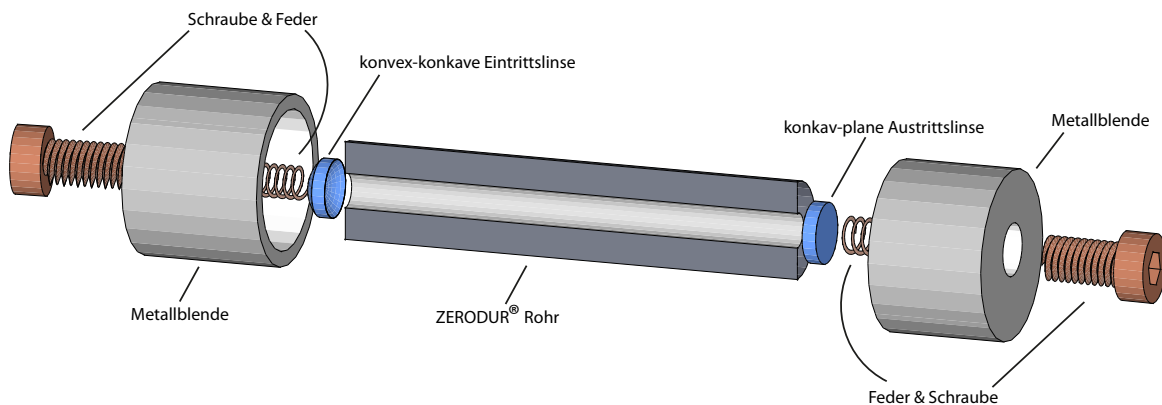
### 3.1.3. Die Frequenzbestimmung

#### Die absolute Frequenz

Über den doppelbrechenden Filter kann die gewünschte Wellenlänge des Farbstofflasers eingestellt werden. Allerdings nicht genau genug, um die absolute Frequenz zu bestimmen. Deshalb wird ein kleiner Anteil des aus dem Farbstofflasers gewonnenen Lichts durch eine mit Iod gefüllte 50 cm lange und auf 10 mbar evakuierte Zelle geleitet. Mittels einer Photodiode wird das Absorptionsspektrum aufgezeichnet und mit tabellierten Banden aus einem mehr als  $5000 \text{ cm}^{-1}$  umfassenden Iodatlas [110] verglichen, wodurch die absolute Position auf 0.1 Wellenzahlen genau angegeben werden kann.

#### Die relative Frequenz

Bedingt durch Geschwindigkeitsänderungen des Tuning Mirrors kann es zu leichten Verschiebungen der aufgenommenen Rotationsbanden kommen. Um dies zu vermeiden, existiert ein Fabry-Pérot-Interferometer mit einem exakt bestimmten freiem Spektralbereich (FSR) von  $149.9434(56) \text{ MHz}$ , in welches das emittierte Licht des Farbstofflasers während des Scans gekoppelt wird. Der Vorgang der Bestimmung des FSR ist in der Dissertation von Arnim Westphal detailliert beschrieben. [111] Mit der Messsoftware khidaq [112] kann aus dem Transmissionsspektrum die Lage des Maximums der Transmissionspeaks bestimmt und somit die Rohdaten linearisiert werden.



**Abbildung 3.7.:** Schematische Darstellung des als Referenzetalon verwendeten Fabry-Pérot-Interferometers. [113]

Das von uns verwendete Fabry-Pérot-Interferometers besteht aus einem 499 mm langen und 40 mm dicken ZERODUR<sup>®</sup> Rohr der Firma Schott AG mit einem 10 mm großen

Innenrohr, schematisch dargestellt in Abbildung 3.7. Auf den jeweiligen Enden sind ein konvex-konkaver Eintrittsspiegel und ein konkav-planer Austrittsspiegel mit jeweils einem halben Zoll Durchmesser angebracht. Die in das Rohr gerichteten Seiten besitzen einen Krümmungsradius von 501 mm und sind im Bereich von 540 bis 620 nm hochreflektierend, wohingegen die äußeren Seiten eine breitbandige Antireflexbeschichtung aufweisen. Neben der Tatsache, dass ZERODUR<sup>®</sup> einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $0 \pm 10^{-7}$  m/K aufweist, befindet sich das Interferometer in einer evakuierten Plexiglasröhre, wodurch ein kurzfristiges Driften nahezu ausgeschlossen werden kann. [111]

### 3.1.4. Der Frequenzverdoppler

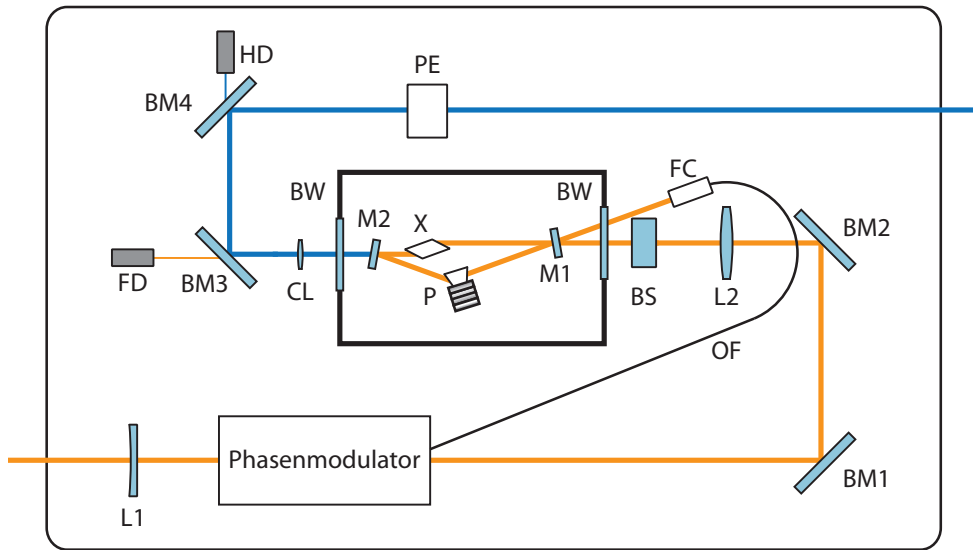
Frequenzverdopplung ist ein nichtlinearer Prozess, bei welchem die optischen Eigenschaften eines Materials durch die Anwesenheit von sehr intensivem Laserlicht so verändert werden, dass die Wellenlänge des Lichts nach dem Passieren des Mediums halbiert wird. In der nichtlinearen Optik wird die Polarisation des Lichts  $P$  somit entgegen der klassischen linearen Beschreibung als Summe mehrerer Beiträge definiert, siehe Gleichung 3.1.  $E$  entspricht hierbei der elektrischen Feldstärke,  $\epsilon_0$  der Permittivität im Vakuum und  $\chi$  der Suszeptibilität.

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (3.1)$$

Um den Vorgang der Frequenzverdopplung zu beschreiben, genügen die ersten beiden Glieder der Potenzreihe. Nach Einsetzen von  $E = E_0 \cos(\omega t)$  für eine monochromatische Lichtwelle in Gleichung 3.1 und unter Verwendung von  $\cos^2(x) = (1 + \cos(2x))/2$  kann die Polarisation gemäß Gleichung 3.2 umgeformt werden.

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \quad (3.2)$$

Neben einem konstanten Term beinhaltet der Ausdruck somit einen von der Ausgangsfrequenz  $\omega$  und einen von der doppelten Frequenz  $2\omega$  abhängigen Term. Dies bedeutet, dass jedes Molekül im Medium zwei Wellen mit beiden Frequenzen abstrahlt. [114, 115] Um eine ausreichende Intensität von frequenzverdoppeltem Licht zu erhalten, müssen die Phasengeschwindigkeiten der einfallenden Welle und die der erzeugten Oberwelle gleich sein. Dies wird durch die Verwendung eines geeigneten Mediums erreicht.  $\beta$ -Bariumborat-Kristalle eignen sich durch den doppelbrechenden Charakter, eine geringe Absorption im Bereich der Fundamentalwellenlänge sowie eine hohe Zerstörschwelle besonders gut für die Erzeugung von Wellenlängen bis zu 186 nm. Für jede zu verdoppelnde Frequenz muss die



**Abbildung 3.8.:** Schematischer Aufbau des Frequenzverdopplers aus [30].  
 Abkürzungen: L = Linse, BM = Umlenkspiegel, BS = Beam Shifter, BW = Brewsterfenster, M = Spiegel, X = Verdopplungskristall, P = Prisma, OF = Lichtwellenleiter, FC = Faserkoppler, CL = zylindrische Linse, FD = Detektor für die Fundamentale, HD = Detektor für die Harmonische, PE = Prismaexpander.

Phasen Anpassung durch Verkippen des Kristalls neu optimiert werden. [105, 115–117]

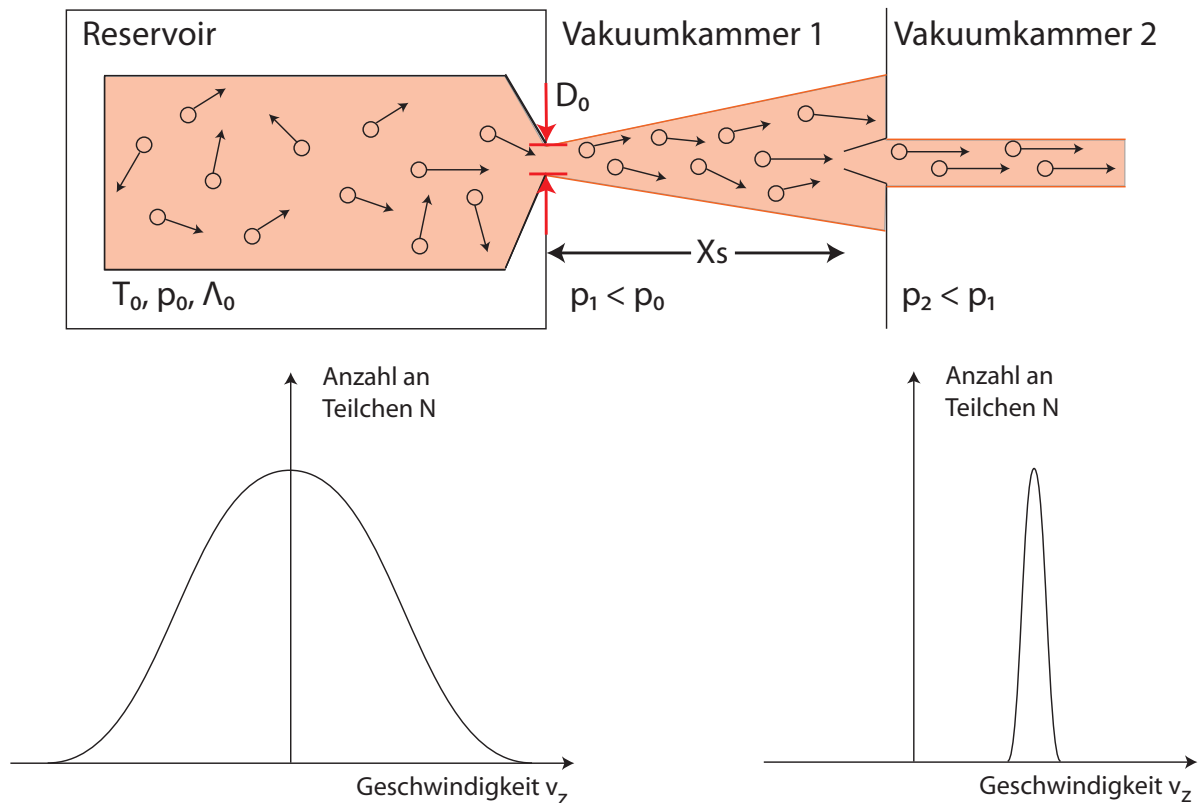
Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau des von uns verwendeten Frequenzverdopplers WAVE TRAIN der Firma Spectra-Physics. Zunächst durchläuft der einkommende Laserstrahl dabei einen Phasenmodulator, welcher über einen Lichtwellenleiter (*OF*) mit einem Faserkoppler (*FC*) verbunden ist und zur Stabilisierung der Kavität dient. Mit Hilfe zweier Linsen (*L1* und *L2*), des Beam Shifters (*BS*) sowie zweier Umlenkspiegel (*BM1* und *BM2*) werden die optimalen Strahleigenschaften wie Durchmesser und Divergenz sowie die exakte Höhe und Position des in die Kavität einzukoppelnden Laserstrahls eingestellt. Der Resonator ist nach dem von Spectra-Physics patentierten DELTA CONCEPT™ aufgebaut. Diese beinhaltet zwei Spiegel (*M1* und *M2*) sowie einen nichtlinearen Kristall (*X*) und ein Prisma (*P*), welches über ein Piezoelement verfahren werden kann. Somit wird der Strahlengang in der Kavität geschlossen und die Länge auf wechselnde Fundamentalwellenlängen angepasst. Um Reflektionsverluste der Fundamentale zu vermeiden, sind der Kristall und das Prisma im Brewsterwinkel geschnitten. Der nach erfolgreicher Frequenzverdopplung elliptische Strahl wird über eine zylindrische Linse (*CL*) und den Prismaexpander (*PE*) in einen runden nicht-astigmatischen Strahl umgewandelt. Um die Qualität der Justage zu kontrollieren, existieren zwei Detektoren für die Fundamentale (*FD*) und die Harmonische (*HD*), die die Intensität des jeweiligen Lichts messen.



## 3.2. Die Molekularstrahlapparatur

### 3.2.1. Allgemeines über Molekularstrahlen

Kollimierte Überschalldüsenstrahlen, die durch die Expansion von Atomen oder Molekülen aus einer Düse mit dem Durchmesser  $D_0$  in das Vakuum entstehen, werden als Molekularstrahlen bezeichnet, siehe Abbildung 3.9. [118]



**Abbildung 3.9.:** Schematische Darstellung einer adiabatischen Expansion und anschließenden Kollimation des Überschalldüsenstrahls durch einen Skimmer mit den jeweiligen Geschwindigkeitsverteilungen vor und nach der Expansion. [100].

Die Moleküle befinden sich dabei zunächst in einem Reservoir mit der Temperatur  $T_0$  und einer dem darin befindlichen Druck  $p_0$  entsprechenden mittleren freien Weglänge  $\Lambda_0$ . Unter der Bedingung, dass die mittlere freie Weglänge sehr viel kleiner als der Durchmesser der Düse  $D_0$  ist, findet eine adiabatische Expansion statt, bei welcher die ungeordnete thermische Bewegung der Moleküle nach Austritt aus der Düse in eine gerichtete Bewegung umgewandelt wird. Dazu muss im Reservoir ein hinreichend großer Druck vorliegen. Dadurch kommt es im Bereich der Düse zu einer Vielzahl von Stößen und der damit verbundenen Übertragung von Translationsenergie. Als Folge dessen wird die Ge-

schwindigkeitsverteilung in Strahlrichtung stark eingengt und lässt sich über Formel 3.3 beschreiben. [119–121]

$$n(v_z) = C_1 e^{-\frac{m(v_z-u)^2}{2kT}} \quad (3.3)$$

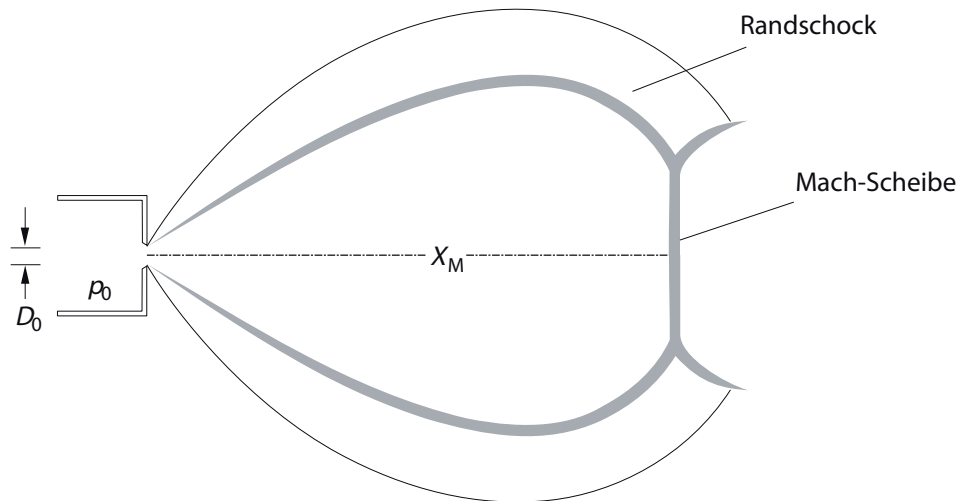
Die Verteilung der Geschwindigkeiten in Ausbreitungsrichtung  $z$   $n(v_z)$  hängt dabei von einem präexponentiellen Faktor  $C_1$ , der Masse der Moleküle  $m$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstante  $k$  ab. Abbildung 3.9 zeigt die Änderung der Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der Expansion, deren Breite ein Maß für die Temperatur ist. Durch die Vielzahl an Stößen wird die innere Energie des Gases in gerichtete Strömungsenergie umgewandelt, wodurch die Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie auf auf 0.5 - 20 K für die Translation, 2 - 50 K für die Rotation und 10 - 100 K für die Schwingung herabgesetzt werden kann. [120] Dies führt dazu, dass nach der Expansion im Molekül nur noch die niedrigsten Rotations-Schwingungs-Zustände besetzt sind.

Durch die Beimischung eines Trägergases lässt sich die Bildung von Clustern aus Probenmolekülen im Strahl reduzieren (*seeded beam*-Technik). Dabei wird ein Edelgas in hoher Konzentration mit durch die Düse expandiert, wodurch die Probenmoleküle bevorzugt mit dem Trägergas stoßen und somit die Clusterbildung unwahrscheinlicher wird. [119, 120]

Um aus einer Überschallexpansion einen Molekularstrahl herzustellen, ist es notwendig, einen bestimmten Bereich aus der Expansion herauszuschneiden. Dies geschieht mittels konisch geformter Hohlkegel mit scharfkantigen und geringen Durchgangsöffnungen an der Spitze (*Skimmer*). [122] Nach der Expansion und Ausbreitung des Molekularstrahls bilden sich in der Vakuumkammer räumlich stehende Schockfronten aus, welche beim Durchlaufen zur Zerstörung der Strahleigenschaften führen würden. Abbildung 3.10 verdeutlicht wie sich nach der Expansion ein glockenartiger Bereich ausbildet, in welchem der Überschalldüsenstrahl die gewünschten Eigenschaften hat. Die als Mach-Scheibe bezeichnete Schockfront befindet sich im Abstand  $X_M$  von der Düsenöffnung. Gleichung 3.4 beschreibt die Abhängigkeit des Abstands der Mach-Scheibe  $X_M$  von der Düsenöffnung  $D_0$  sowie dem Düsenarbeitsdruck  $p_0$  und dem in der Vakuumkammer  $p_1$ . [122]

$$X_M = 0.67 D_0 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (3.4)$$

Bei einem Durchmesser von 50 bis 200  $\mu\text{m}$ , einem Stagnationsdruck von 100 bis 500 mbar und einem Vakuum von etwa  $10^{-5}$  mbar liegt der Abstand der Mach-Scheibe zu der Düsenöffnung im Bereich von wenigen Millimetern bis Zentimetern. Um die Strahleigenschaften



**Abbildung 3.10.:** Schematische Darstellung des Schockbereichs aus [122], welcher sich nach Expansion der Probe aus der Düse ausbildet.

aufrechtzuerhalten, muss somit in einem Abstand  $X_1 < X_M$  der Skimmer angebracht werden. [122]

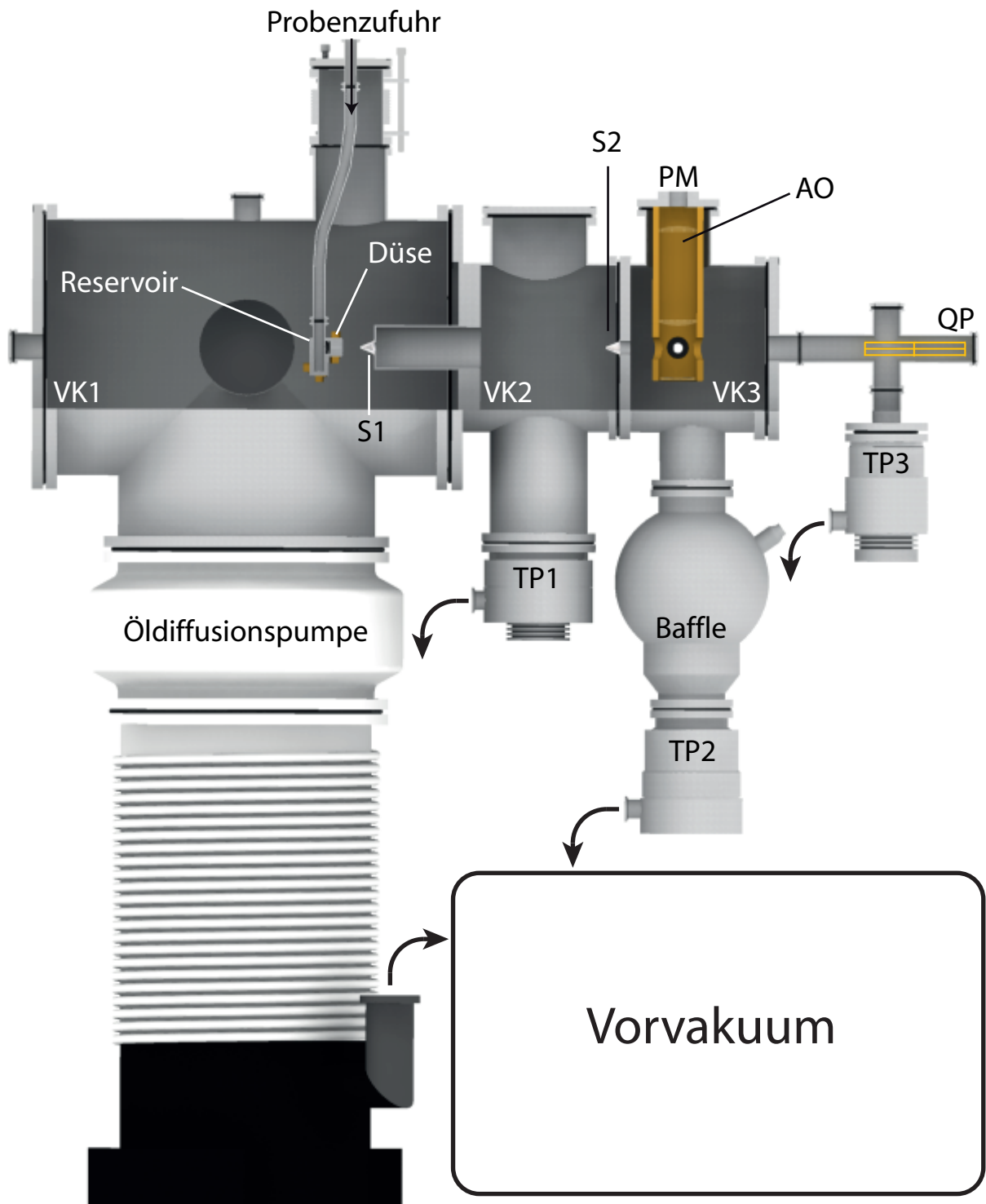
### 3.2.2. Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Abbildung 3.11 zeigt eine schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur. Diese besteht aus drei linear angeordneten Vakuumkammern, die über Skimmer ( $S_1$  und  $S_2$ ) mit einem Durchmesser von 1 mm und 3 mm miteinander verbunden sind. Das Vorvakuum wird durch jeweils drei Öldrehschieberpumpen des Typs *TRIVAC* und Wälzkolbenpumpen des Typs *RUVAC* der Firma Leybold erzeugt. Während in der ersten Vakuumkammer eine zusätzliche Öldiffusionspumpe des Typs *DI 8000* von Leybold für das Hauptvakuum zuständig ist, erledigen Turbomolekularpumpen (*TP*) des Typs *TURBOVAC* von Leybold die gleiche Aufgabe in der zweiten und letzten Vakuumkammer. Durch den zusätzlichen Einsatz einer mit Flüssigstickstoff gekühlten Kugeltiefkühlfalle (*Baffle*) wird in der dritten Vakuumkammer ein Druck bis zu  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar erreicht. In Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls kann hinter der dritten Vakuumkammer noch ein Quadrupolmassenspektrometer (*QP*) angeschlossen werden, welches ebenfalls durch die Kombination der oben genannten Öldrehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe evakuiert wird.

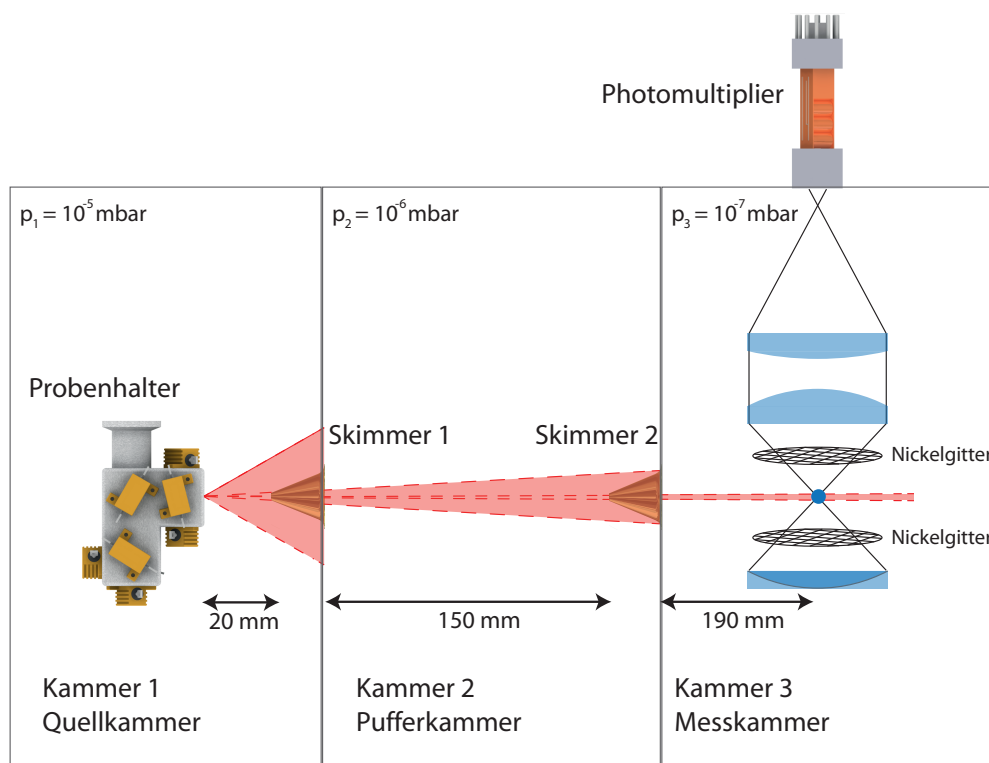
Vor Beginn einer Messung wird die zu untersuchende Substanz über einen Wellschlauch in ein, in der ersten Vakuumkammer befindliches, Reservoir gefüllt. An diesem sind eine Vielzahl an Heizwiderständen angebracht, mit deren Hilfe der Probenhalter auf bis zu  $220\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt werden kann, sodass die darin befindlichen Moleküle in die Gaspha-

se überführt werden, siehe Abbildung 3.12. Anfang 2015 wurden die Widerstände durch zwei Heizmanschetten der Firma Mickenhagen ersetzt, wodurch nun Temperaturen bis zu 300 °C erreicht werden können. Zusammen mit dem Trägergas Argon werden die gasförmigen Moleküle im Anschluss durch eine Düse in das Vakuum expandiert. Der Durchmesser der Düse kann zwischen 80 und 500  $\mu\text{m}$  gewählt werden. Um ein Auskondensieren in der Düse zu verhindern, wird an dieser eine geringfügig höhere Temperatur angelegt als am restlichen Probenhalter. Abbildung 3.12 verdeutlicht wie nach der Expansion der sich nun bildende Molekularstrahl die beiden Skimmer durchläuft und 360 mm hinter der Düsenöffnung im rechten Winkel auf den in die Molekularstrahlapparatur eingekoppelten UV-Laserstrahl trifft. Nach elektronischer Anregung beginnen die Moleküle zu fluoreszieren und das abgestrahlte Fluoreszenzlicht wird über eine Abbildungsoptik (AO), bestehend aus einem sphärischen Spiegel und zwei plan-konvexen Linsen, auf den Photomultiplier (PM) fokussiert. Für die Ausbildung des Molekularstrahls ist es essenziell, dass sich die Düsenöffnung direkt vor der des ersten Skimmers befindet. Um dies zu gewährleisten, ist der Probenhalter auf einem horizontal und vertikal verstellbaren Schlitten angebracht. Mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers kann nach einer Reinigung oder einem Wechsel der Düse die optimale Düsenposition wieder eingestellt werden.

Um mit Hilfe des Stark-Effekts die elektrischen Dipolmomente bestimmen zu können, musste die bestehende Apparatur geringfügig umgebaut werden. Zum einen wurden zwei Nickelgitter in einem Abstand von je etwa 11.75 mm oberhalb und unterhalb der Kreuzungsebene von Molekularstrahl und Laserlicht angebracht. Durch das Anlegen einer positiven bzw. negativen Spannung von bis zu 500 V wird ein statisches elektrisches Feld mit einer maximalen Feldstärke von etwa 425.71 V/cm erzeugt. Desweiteren wurde eine für 240 bis 380 nm ausgelegte  $\lambda/2$ -Platte der Firma Bernhard Halle Nachfolger auf einer Dreh-/ Schiebedurchführung innerhalb der dritten Vakuumkammer, wo der UV-Strahl eingekoppelt wird, montiert. Je nachdem, ob sich die Verzögerungsplatte im Strahlengang befindet oder nicht, kann somit zwischen parallel und senkrecht polarisiertem Licht gewählt werden, was dazu führt, dass jeweils nur Übergänge mit einer Quantenzahländerung von  $\Delta M=0$  bzw.  $\Delta M=\pm 1$  auftreten. Eine detaillierte Beschreibung der für die Realisierung der Stark-Experimente notwendigen Umbauten ist in der Dissertation von Josefin Wilke gegeben. [100]



**Abbildung 3.11.:** Aufbau der Molekularstrahlapparatur aus [30]. Abkürzungen: VK = Vakuumkammer, S = Skimmer, TP = Turbomolekularpumpe, AO = Abbildungsoptik, PM = Photomultiplier, QP = Quadrupol.



**Abbildung 3.12.:** Schematische Darstellung des Molekularstrahls, der Abbildungs-optik sowie des Stark-Aufbaus nach [30] und [100].

## 4 | Auswertung und Analyse

Bei der Untersuchung von gasförmigen Molekülen in Molekularstrahlen mittels Laserspektroskopie können die Moleküleigenschaften isolierter Moleküle ohne die Beeinflussung von Fremdatomen oder -molekülen bestimmt werden. Darüber hinaus werden sie durch die adiabatische Expansion ins Vakuum auf Rotationstemperaturen von bis zu unter 1 K abgekühlt. [119] Dadurch lassen sich die experimentellen Ergebnisse ideal mit denen aus quantenchemischen Rechnungen vergleichen und somit die Qualität der Methode und des Basissatzes bestimmen. Für unsere Zwecke hat sich die Coupled-Cluster-Methode (CC2) [123] als besonders geeignet herausgestellt, die molekularen Eigenschaften sowie die Geometrien im Grund- und insbesondere auch im elektronisch angeregten Zustand vorherzusagen. Dies ist besonders wichtig, da die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen den Startpunkt für die Auswertung der rotationsaufgelösten Spektren mittels evolutionärer Algorithmen darstellt. Hierbei wird eine Vielzahl von molekülabhängigen Parametern so lange variiert und optimiert bis aus diesen ein mit dem experimentell aufgenommenen Spektrum optimal überlagertes Spektrum entsteht. Somit lässt sich der Auswerteprozess durch eine gute Vorhersage der verwendeten Molekülparameter signifikant erleichtern und beschleunigen.

### 4.1. Quantenchemische Rechnungen:

#### Die Coupled-Cluster-Methode

Neben der Konfigurationswechselwirkung, der Møller-Plesset-Störungstheorie sowie der Dichtefunktionaltheorie ist unter anderem auch die Coupled-Cluster-Methode in der Lage die Elektronenkorrelation in guter Näherung zu erfassen. Indem berücksichtigt wird, dass die Elektronenbewegung durch die Position der anderen Elektronen beeinflusst wird, lässt sich die Qualität der Ergebnisse deutlich verbessern. [124]

Bei der Coupled-Cluster-Methode wird dazu die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi$  über einen exponentiellen Ansatz aus dem Clusteroperator  $\hat{\mathbf{T}}$  sowie der als Slaterdeterminanten

formulierten Hartree-Fock-Wellenfunktion für den Grundzustand  $\Phi_0$  beschrieben.

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \quad (4.1)$$

$$e^{\hat{\mathbf{T}}} = 1 + \hat{\mathbf{T}} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^2}{2!} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{T}}^k}{k!} \quad (4.2)$$

Der Clusteroperator entspricht dabei der Summe aller Anregungsoperatoren  $\hat{\mathbf{T}}_n$  und beschreibt somit die möglichen Anregungen aus einem besetzten  $i, j, k, \dots$  in ein virtuelles  $a, b, c, \dots$  Spinorbital. Für ein System mit  $N$  Elektronen entspricht  $\hat{\mathbf{T}}_N$  einer vollständigen und somit auch maximalen Anregung aller Elektronen. Die verschiedenen Anregungsoperatoren setzen sich jeweils aus den Clusteramplituden  $t$  sowie den angeregten Slaterdeterminanten  $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \dots$  zusammen, wobei ein bestimmter Anregungsoperator  $\hat{\mathbf{T}}_n$  die Grundzustandsslaterdeterminante  $\Phi_0$  in eine Linearkombination aus allen  $n$ -fach angeregten Slaterdeterminanten überführt. Durch die quadratischen und weiteren Terme höherer Ordnung in Gleichung 4.2 können zum Beispiel für den Anregungsoperator  $\hat{\mathbf{T}}_1$  auch zweifach angeregte Slaterdeterminanten  $\hat{\mathbf{T}}_1^2\Phi_0$  erzeugt werden.

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots + \hat{\mathbf{T}}_N \quad (4.3)$$

$$\hat{\mathbf{T}}_1\Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad \hat{\mathbf{T}}_2\Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (4.4)$$

Die Coupled-Cluster-Energie  $E_{CC}$  kann aus der Schrödingergleichung durch Einsetzen der Wellenfunktion aus Gleichung 4.1, Multiplikation mit  $\langle \Phi_0 |$  und Ausnutzung der Orthogonalität der Spinorbitale  $\langle \Phi_0 | e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$  gemäß Gleichung 4.5 bestimmt werden. [124]

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

$$\hat{\mathbf{H}}e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 = E_{CC}e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \quad (4.6)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} | e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \rangle \quad (4.7)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} | e^{\hat{\mathbf{T}}}\Phi_0 \rangle = E_{CC} \quad (4.8)$$

Die zum Anregungsoperator  $\hat{\mathbf{T}}_n$  zugehörigen Clusteramplituden können aus der Coupled-Cluster-Vektorfunktion  $\Omega_{\mu_n}$  durch Multiplikation von  $e^{-\hat{\mathbf{T}}}$  und dem Satz aller jeweiligen  $n$ -fach angeregten Slaterdeterminanten  $\langle \Phi_{\mu_n} |$  mit der Schrödingergleichung bestimmt wer-



den. [123]

$$\Omega_{\mu_n} = \langle \Phi_{\mu_n} | e^{-\hat{\mathbf{T}}}\hat{\mathbf{H}}e^{\hat{\mathbf{T}}} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (4.9)$$

Auch wenn die Berücksichtigung aller Anregungsoperatoren mit einer vollständigen Basis eine exakte Lösung der Schrödingergleichung liefern würde, scheitert dies an dem unverhältnismäßig großen Rechenaufwand. Durch die Auswahl gezielter Anregungsoperatoren lässt sich jedoch die Coupled-Cluster-Methode anwenden. Die einfachste Möglichkeit stellt dabei die Coupled-Cluster-Singles-Methode (CCS) dar, bei welcher für den Anregungsoperator lediglich der erste Term  $\hat{\mathbf{T}}_1$  verwendet wird. Durch die Hinzunahme höherer Anregungsoperatoren, wie zum Beispiel bei der Coupled-Cluster-Singles-and-Doubles-Methode (CCSD) mit  $\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2$ , kann die Methode und damit auch die Genauigkeit der berechneten Energien und molekularen Eigenschaften beliebig erweitert werden. Dies geht jedoch auf Kosten des Rechenaufwands, welcher für CCS mit der vierten und für CCSD mit der sechsten Potenz der Orbitalanzahl skaliert. [123]

### Der CC2-Ansatz

Christiansen *et al.* entwickelten 1995 ausgehend von den beiden oben genannten Methoden eine neue Coupled-Cluster-Methode, Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles (CC2), bei welcher die Gleichungen für die Einfachanregungen in ihrer ursprünglichen Form bestehen bleiben und die für die Doppelanregungen über einen störungstheoretischen Ansatz genähert werden. [123] Dazu wird der Hamiltonoperator als Summe des Fockoperators  $\hat{\mathbf{F}}$  und des Fluktuationsoperators  $\hat{\mathbf{U}}$  definiert.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{F}} + \hat{\mathbf{U}} \quad (4.10)$$

Bei der CC2-Methode werden alle  $\hat{\mathbf{T}}_2$ -abhängigen Terme in der Vektorfunktion  $\Omega_{\mu_2}^{CC2}$ , die höher als erster Ordnung im Fluktuationpotential  $\hat{\mathbf{U}}$  sind, vernachlässigt. [123, 125] Dadurch wird der Rechenaufwand im Vergleich zur CCSD-Methode um eine Potenz verringert, wobei die Qualität der CC2-Energie auf einer Stufe mit der aus der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) steht und die CC2-Methode sich somit in der oben aufgeführten Hierarchie zwischen CCS und CCSD einordnet. [123]

Allerdings konnte erst durch die Verwendung der *resolution of the identity*-Näherung (RI) [126] der Rechenaufwand so reduziert werden, dass die CC2-Methode auch für Systeme mit mehr als 10 bis 15 Atomen angewendet werden kann. [127] Dabei wird neben dem Rechenaufwand für die Berechnung und Transformation der Zwei-Elektronen-Integrale,

welcher um eine Größenordnung reduziert werden kann, auch der Speicherbedarf verringert, wodurch nun zwei- bis dreimal so große Moleküle untersucht werden können. [127–129]

Um die Genauigkeit der berechneten Ergebnisse zu erhöhen, wurde zunächst für die MP2- [130] und später auch für die CC2-Methode [131] eine *spin-component-scaling*-Modifikation (SCS) vorgeschlagen. Dabei werden für die beiden Beiträge, aus denen sich die Korrelationsenergie gemäß Gleichung 4.11 berechnet, zwei individuelle Parameter  $c_{OS}$  und  $c_{SS}$  eingeführt. [130] Diese fungieren als Skalierungsfaktoren für die Energiebeiträge aus Elektronenpaaren mit entgegengesetztem (OS) und gleichem (SS) Spin. Durch die SCS-Modifikation wird die kurzreichweitige dynamische Korrelation über den Parameter  $c_{OS}$  verstärkt und die langreichweitige nicht dynamische Korrelation mittels des deutlich kleineren Parameters  $c_{SS}$  verringert, da diese typischerweise in der MP2-Methode schon überschätzt wird. [130]

$$E = c_{OS}E_{OS} + c_{SS}E_{SS} \quad (4.11)$$

Aus der Berechnung von 51 Reaktionsenergien mittels SCS-MP2 und dem Fit an die entsprechenden Werte aus QCISD(T)/QZV-Rechnungen konnten empirisch die beiden Parameter zu  $c_{OS} = 6/5$  und  $c_{SS} = 1/3$  optimiert werden. [130] Damit lassen sich für die MP2- und CC2-Methode sowohl für die berechneten Bindungslängen als auch für die harmonischen Schwingungsfrequenzen deutliche Verbesserungen beobachten. Während Doppel- und Dreifachbindungen im Allgemeinen durch Hinzunahme der SCS-Modifikation verkürzt werden, was mit einer Blauverschiebung der jeweiligen Schwingungsfrequenz verbunden ist, liegt der umgekehrte Fall für die Einfachbindungen vor. [130–132] Insbesondere für Moleküle mit Dreifachbindungen können somit deutliche Änderungen zwischen der mittels CC2 und SCS-CC2 bestimmten Natur der elektronisch angeregten Zustände beobachtet werden, was unter anderem auch am Beispiel des 5-Cyanoindol gezeigt werden konnte. [51]

## 4.2. Evolutionäre Algorithmen

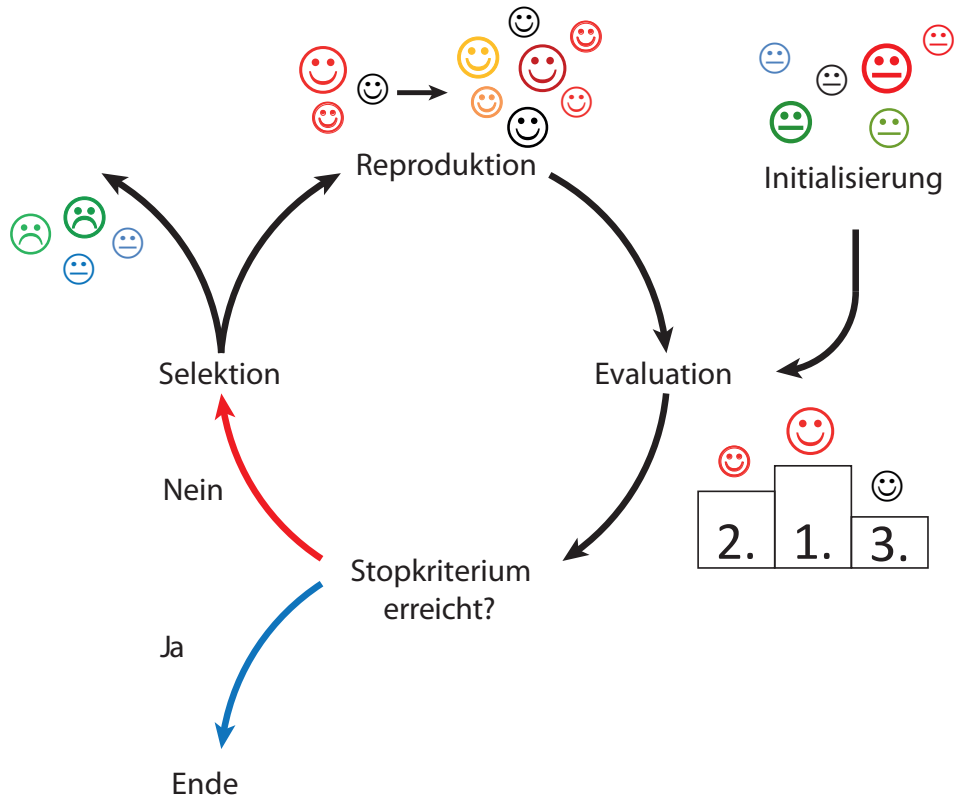
Der Begriff der evolutionären Algorithmen beschreibt Optimierungsverfahren, die sich biologische Prozesse der Evolutionstheorie wie Variation von Individuen und deren Selektion zunutze machen, um möglichst gute Lösungen für ein gegebenes Problem zu entwickeln. [133, 134] Dazu zählen sowohl genetische Algorithmen (GA) [135] als auch evolutionäre Strategien (ES) [136]. Beide Methoden haben gemeinsam, dass eine Vielzahl an Parametern, die das Problem beschreiben, zu einem Individuum zusammengefasst werden und

anschließend iterativ bewertet, verändert und so optimiert werden, bis das Problem final bestmöglich beschrieben wird. Die Auswertung und Zuordnung von rotationsaufgelösten elektronischen Spektren ist solch ein Problem, welches sich hervorragend eignet von evolutionäre Algorithmen automatisiert und somit erheblich schneller gelöst zu werden. [137–139] Voraussetzung dafür ist die Existenz eines geeigneten Hamiltonoperators, mit Hilfe dessen die Positionen und Intensitäten der Banden im Spektrum beschrieben werden. Für einen starren asymmetrischen Rotor wurde dies bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt. Die Intensitäten werden dabei aus dem Produkt der Linienstärken, siehe Gleichung 2.33 und 2.35, sowie der Besetzung des Ausgangszustands bestimmt. Da im Molekularstrahl die Rotationszustände unterschiedlich schnell relaxieren, ist ein Zwei-Temperatur-Modell zur Beschreibung am besten geeignet. [140] Die Besetzung  $n$  der einzelnen Rotationszustände ist dabei von deren Energie  $E$ , zwei Temperaturen mit  $T_1 < T_2$  und einem Gewichtungsfaktor  $\omega$  abhängig.

$$n = e^{-\frac{E}{kT_1}} + \omega e^{-\frac{E}{kT_2}} \quad (4.12)$$

Insgesamt ergeben sich 14 Parameter, die es zu optimieren gilt: je drei Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  für den elektronischen Grund- und angeregten Zustand, die beiden Winkel  $\theta$  und  $\phi$  zur Beschreibung der Orientierung des Übergangsdipolmoments (TDM), die drei Temperaturparameter aus Gleichung 4.12, der relative Ursprung  $\nu_0$  bezogen auf einen willkürlichen Startpunkt des Spektrums und zwei Parameter zur Beschreibung der experimentellen Linienbreite. Der erste Parameter beschreibt die natürliche Linienverbreiterung durch die molekülabhängige Lebensdauer des ersten angeregten Zustands, welche durch die Lorentzbreite angegeben wird. Der zweite Parameter beschreibt die Dopplerverbreiterung über ein Gaußprofil und lässt sich in unserem Fall durch die Anregung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls auf 18 MHz reduzieren. Weicht die Problemstellung geringfügig ab, zum Beispiel durch die Anwesenheit eines internen Rotors [44], die Bestimmung des Achsenorientierungswinkels [19] oder den Einfluss des Stark-Effekts [3], muss ein anderer Hamiltonoperator mit zusätzlichen Parametern verwendet werden.

Abbildung 4.1 illustriert den schematischen Ablauf eines Optimierungsprozesses mit Hilfe genetischer Algorithmen. In unserem Fall werden dafür zunächst für die oben genannten Molekülparameter sowohl ein Startwert als auch Bereiche, in denen diese verändert werden sollen, festgelegt. Im Initialisierungsschritt werden daraus eine Vielzahl an verschiedenen Individuen (Population) generiert, welche jeweils eine mögliche Lösung für das Problem darstellen. Für jede dieser Individuen wird dann ein Spektrum erzeugt und dessen Qualität



**Abbildung 4.1.:** Schematischer Überblick des zyklischen Ablaufs der evolutionären Algorithmen am Beispiel der genetischen Algorithmen aus [100].

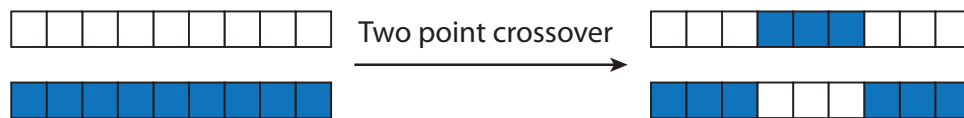
gemäß der Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum evaluiert. Dies geschieht mit Hilfe einer Kostenfunktion  $C$ , welche die durch das Integral des experimentellen oder simulierten Spektrums  $W$  dividierten Intensitäten  $p$  der jeweiligen Spektren miteinander vergleicht, die Differenz quadriert und aufsummiert. [97]

$$C = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^{exp}}{W^{exp}} - \frac{p_i^{calc}}{W^{calc}} \right)^2 \quad (4.13)$$

Im nächsten Schritt werden ein Teil der schlechten Lösungen verworfen und aus den Guten neue Individuen reproduziert, die dann wieder evaluiert werden und somit den Zyklus schließen und damit eine Generation bilden. Standardmäßig wird der Algorithmus nach 300 bis 500 Generationen, im Laufe dessen die Kostenfunktion immer weiter minimiert wurde, abgebrochen und die Qualität des Ergebnisses überprüft.

Die unterschiedlichen Arten der evolutionären Algorithmen unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Selektion und Reproduktion. Bei den genetischen Algorithmen (GA) werden im Selektionsschritt 50 % der Lösungen vor der Reproduktion bewahrt, um bereits gute Lösungen nicht zu verschlechtern. Der restliche Anteil wird über Rekombination und

Mutation aus den Ursprungsindividuen neu gebildet. Bei der 2-Punkte-Kreuzung werden zwei Individuen bestehend aus den verschiedenen Molekülparametern an zwei Positionen geschnitten und der dazwischen befindliche Teil ausgetauscht. Abbildung 4.2 illustriert dieses Vorgehen anhand zweier Vektoren, die für die beiden Individuen stehen. Die Mutationsrate, welche einen zufälligen Austausch der Molekülparameter beschreibt, liegt bei standardmäßig bei 5 %. All diese Parameter, wie die Elitismus- oder Mutationsrate, die Art und Häufigkeit der Rekombination sowie die Größe der Population, kann bei den genetischen Algorithmen verändert und so je nach Problemstellung optimiert werden. [97, 134]



**Abbildung 4.2.:** Darstellung der in den genetischen Algorithmen verwendeten “two point crossover“-Methode der Rekombination aus [30].

Bei den evolutionären Strategien (ES) werden die Individuen der Folgegeneration mit einer veränderlichen Schrittweitensteuerung gebildet. [134] Dies bedeutet, dass der Ablauf der Reproduktion, also die Art wie die Individuen verändert werden, stark mit der Qualität der Folgegeneration verknüpft ist. Ergeben große Veränderungen im ersten Reproduktionsschritt Individuen, die das Problem gut beschreiben, so wird diese Information vererbt und für den nächsten Reproduktionsschritt gespeichert. Diese Art der Selbstanpassung ist jedoch sehr zufällig und sorgt nur bei passend gewählten Bedingungen für gute Individuen und eine vorteilhafte Anpassung des Reproduktionsverhaltens. [133, 134] Um dieses Problem zu beheben, wurde für die evolutionären Strategien eine derandomisierte Selbstadaptation bzw. derandomisierte Algorithmen (DR2) eingeführt. [141] Hierbei wird die Entwicklung der Optimierung gespeichert, sodass die Strategie der einzustellenden Veränderungen durch bereits gemachte positive Erfahrungen beeinflusst wird. Mit Hilfe der Kovarianzmatrix adaptierten evolutionären Strategien (CMA-ES) wurde eine weitere Verbesserung des Optimierungsverfahrens erreicht, wobei die Wahl geeigneter Strategieparameter nicht mehr vom Benutzer, sondern vom Algorithmus selbst getroffen wird. [142] Die Gruppen um W. Leo Meerts und Michael Schmitt haben sowohl die GAs, als auch den DR2- und CMA-ES-Algorithmus für die Auswertung von rotationsaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektren verfügbar gemacht [97, 137, 138], wobei alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren mit dem CMA-ES-Algorithmus ausgewertet wurden. So stellt selbst die Auswertung sehr dichter Spektren mit einer Vielzahl sich überlappender Banden, zum Beispiel bei großen Molekülen wie Melatonin [7] oder Serotonin (siehe Kapitel 8) oder

durch die Anwesenheit mehrerer Isotopomere [6], kein Problem mehr da.

# 5 | 6-Methoxyindol

## Position matters: High resolution spectroscopy of 6-methoxyindole

Christian Brand, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, and Michael Schmitt <sup>1</sup>

*Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie I,  
D-40225 Düsseldorf, Germany.*

### 5.1. Abstract

The structures of *syn* and *anti* 6-methoxyindole have been determined in the electronic ground and excited states using rotationally resolved electronic spectroscopy and high level *ab initio* calculations. Second order coupled cluster theory predicts the lowest excited singlet states to be heavily mixed and the transition dipole moments to depend strongly on the geometries. From the analysis of the rovibronic spectra of seven isotopomers the absolute orientation of the transition dipole moment within the principle axis frame was determined to be  $L_b$ -like for both conformers.

### 5.2. Introduction

Control of chemical reactivity through the electronic properties of substituents and their position in aromatic systems is a routine task in every chemical laboratory. The prediction of photochemical and photophysical reactivity is a much more demanding task. The change of electron density through mesomeric and inductive effects does not only affect

---

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

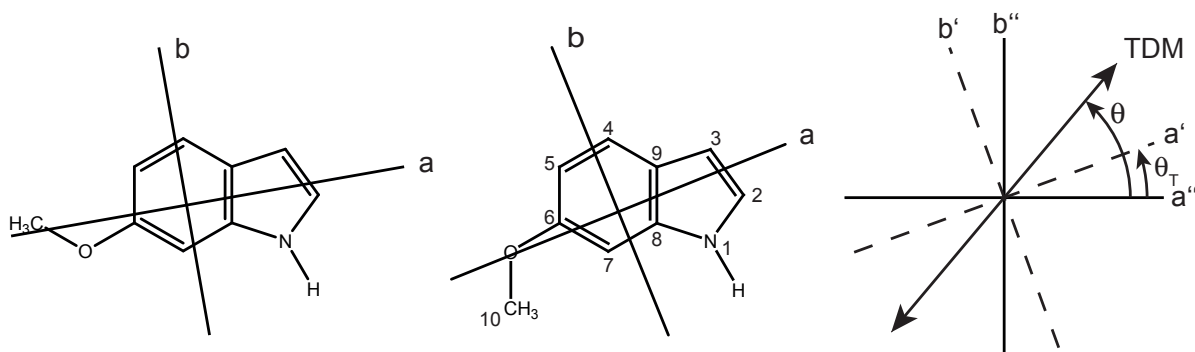
the reactivity of the molecule but also the relative positions of electronically excited states. Some of these might be repelling and the position of a crossing (or conical intersection) between them, relative to the excitation energy, strongly influences the photochemical and photophysical behavior. Thus, a systematic study of the influence of substitution on the relative positions of excited states is highly desirable. Rotationally resolved spectroscopy of electronically excited states can be used to label the states via the direction of the transition dipole moment (TDM) in the inertial frame of the molecule and at the same time to determine the excited state life times through the line shapes of the individual rovibronic transitions. The coordinates which drive the excited states into a conical intersection (CI) may be determined by isotopic substitution, which leaves in first order the electronic energy unchanged, but changes the zero-point vibrational energy. Thus, the tunneling probability and as a consequence of this the excited state life is modified, if the states are below the CI.

Recently, we investigated the influence of different substituents at the C5 atom of indole (for atomic numbering cf. Figure 5.1) [36, 49–51, 143]. Depending on whether electrons are donated to or withdrawn from the chromophore, the energetic position of the two lowest excited singlet states can be considerably altered, and even a change of their energetic order is observed. To elucidate the different effects systematically, one could also choose a substituent and change its position at the chromophore, like it was done for instance by Eftink *et al.* [42], and Albinsson and Nordén [35] for methyl- and methoxyindoles. The most peculiar impact regarding the orientation and size of the TDM was observed for solvated 4- and 6-methoxyindole. In contrast to all other derivatives, the TDM vectors for the two lowest excited singlet states are not orthogonal, but make an angle of around 19-40° with respect to each other.

In this publication, we take a closer look at the electronic origin of the *anti* and the *syn* conformers of 6-methoxyindole (6MOI) and compare the experimental results to high level *ab initio* calculations. Furthermore, several deuterated isotopomers are included in this study to clarify the orientation of the TDM vector within the inertial axis frame experimentally. 6-Methoxyindole (6MOI) itself has found only little experimental interest so far. Sulkes and Borthwick measured the excited state lifetimes of both the *syn* and *anti* conformer of 6MOI in a supersonic jet and determined them to be 6.7 and 6.8 ns respectively [144]. From the lifetimes of the vibronic bands they concluded that coupling to the  $^1L_a$  does not take place within 1000  $\text{cm}^{-1}$  above the electronic origin. The orientations of the transition dipole moments for several excited singlet states were determined both in a stretched polyethylene host [35] and in glycol glass [42]. Both experiments agree in



a significant alteration of the TDM orientation of the  $^1L_b$  state due to a methoxy group at C6 compared to indole. Recently, 5-hydroxyindole has been investigated in our group [49]. From the analysis of the *syn* and the *anti* conformers a significant dependence of the orientation of transition dipole moment on the conformation became apparent. In this context it is very interesting to analyze the possible explanations for the unusual dependency of the TDM on the substituent. Furthermore, 6MOI offers the possibility to investigate both conformers, which was not possible for the related 5-methoxyindole (5MOI) because in this case only the *anti* conformer is present in the jet.



**Figure 5.1.:** Structures of *anti* (left) and *syn* (middle) 6MOI in their respective principle axis frame. The definition of the positive direction of the TDM angle  $\theta$  and the axis reorientation angle  $\theta_T$  are shown on the right.

## 5.3. Techniques

### 5.3.1. Experimental procedures

6-Methoxyindole ( $\geq 98\%$ ) was purchased from Apollo Scientific and used without further purification. The experimental set-up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail in Ref. [145]. 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 15 mW during the experiment. The molecular beam was formed by co-expanding 6MOI, heated to 194°C, and 650 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. The imaging optics set-up consists of a concave mirror and two plano-convex lenses to focus the resulting fluorescence onto a photomultiplier tube, which is mounted perpendicularly to the plane defined by the laser and molecular beam. The signal output was then discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency was determined with a *quasi* confocal Fabry-Perot interferometer. The absolute frequency was obtained by comparing the recorded spectrum to the tabulated lines in the iodine absorption spectrum [110].

### 5.3.2. Computational methods

#### Quantum chemical calculations

All calculations were performed with the TURBOMOLE program package [146, 147]. Dunning’s correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) basis sets from the TURBOMOLE library were used [148]. 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) [127–129]. Spin-component scaling (SCS) modifications to CC2 were taken into account [131].

#### Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms

The search algorithm employed for the fit of the rotationally resolved electronic spectra is an evolutionary strategy (ES) adapting normal mutations via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism. This (CMA-ES) algorithm was developed by Ostermeier and Hansen [141, 142] 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, like other search algorithms we also use, to the group of global optimizers that were inspired by natural evolution. For a detailed description of these evolutionary strategies refer to refs. [36] and [139].

---

## 5.4. Results

### 5.4.1. Computational Results

The CC2-calculated relative energies along with the adiabatic excitation energies of the first two excited singlet states for the *syn* and *anti* conformer of 6MOI are compiled in Table 5.1. Additionally, the results from the genuine CC2 calculation are shown in Figure 5.2. All energies are corrected for the contribution of zero point vibrations. As can be seen, the energies of both conformers are quite similar in the  $S_0$  and  $S_1$ , only in the  $S_2$  state a pronounced difference in the energies of the two conformers is predicted. In the electronic ground state the *anti* conformer is more stable than the *syn* conformer by around  $250\text{ cm}^{-1}$ . Both genuine CC2 and SCS-CC2 are in very good agreement regarding this value. In the first excited singlet state both *ab initio* methods agree in diminishing the energetic gap between the conformers. However, they do not agree in the energetic order. While genuine CC2 predicts the *syn* conformer to be more stable by  $204\text{ cm}^{-1}$  in the  $S_1$  state, this conformer is shifted slightly to higher energies by the SCS-CC2 calculations. Here the *anti* conformer is more stable by  $93\text{ cm}^{-1}$ . In the  $S_2$  state *anti* 6MOI is predicted by both methods to be more stable than the *syn* conformer by  $667$  and  $850\text{ cm}^{-1}$ , respectively.

Table 5.2 collects the rotational constants  $A$ ,  $B$  and  $C$ , in the electronic ground state and their changes upon excitation to the  $S_1$  and  $S_2$  state from the genuine CC2 and SCS-CC2 optimizations. Rotation of the bulky methoxy group about the bond connecting it to the indole chromophore has a pronounced effect on the rotational constants:  $A(S_0)$  changes by nearly  $600\text{ MHz}$  and  $B(S_0)$  by  $60\text{ MHz}$ . Therefore, no ambiguities in the assignment of the conformers are to be expected. The changes of the rotational constants upon excitation to  $S_1$  state are similar for both conformers and the same is true for excitation to the  $S_2$ . The bond lengths are given in Table 5.3, the Cartesian coordinates of all conformers and states investigated are given in the supplementary material.

**Table 5.1.:** Excitation energies and relative energies of the *syn* and *anti* conformer of 6MOI calculated at CC2/cc-pVTZ and SCS-CC2/cc-pVTZ level of theory. All energies are zero-point corrected. Additionally, the oscillator strength  $f$  and the permanent dipole moment are given. The contributions of the single-electron excitation refer to the frontier orbitals, shown in Figure 5.3. The HOMO is orbitals 39, and the LUMO is 40.

		$S_0$		$S_1$		$S_2$	
		<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	CC2	-	-	34589	34136	38624	37708
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	SCS-CC2	-	-	34508	34337	39239	38125
$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> ) / $\text{cm}^{-1}$	CC2	0	+249	+204	0	+667	0
$\Delta E$ ( <i>anti-syn</i> ) / $\text{cm}^{-1}$	SCS-CC2	0	+264	0	+93	+850	0
$f$	CC2 (SCS-CC2)	-	-	0.10 (0.07)	0.13 (0.10)	0.05 (0.03)	0.05 (0.09)
$ \vec{\mu}  / \text{D}$	CC2 (SCS-CC2)	3.08	0.82	4.3 (3.8)	1.9 (1.4)	4.61 (4.8)	2.00 (2.35)
$\theta(\vec{\mu}) / ^\circ$	CC2	-85	-72	-83	-69	-56	-33
		-	-	0.84(39→40)	0.89(39→40)	-0.72(39→40)	0.77(38→40)
	CC2	-	-	-0.32(39→44)	0.29(39→44)	0.56(38→40)	-0.48(39→40)
		-	-	-	-	-	0.31(39→44)
contributions		-	-	0.75(39→40)	0.79(39→40)	0.65(39→40)	-0.65(38→40)
	SCS-CC2	-	-	0.40(38→40)	-0.36(39→44)	-0.63(38→40)	0.65(39→40)
		-	-	-	0.35(38→40)	-	-

**Table 5.2.:** The CC2- and SCS-CC2-calculated rotational constants of *syn* and *anti* 6MOI calculated in the lowest three singlet states together with the changes upon excitation.

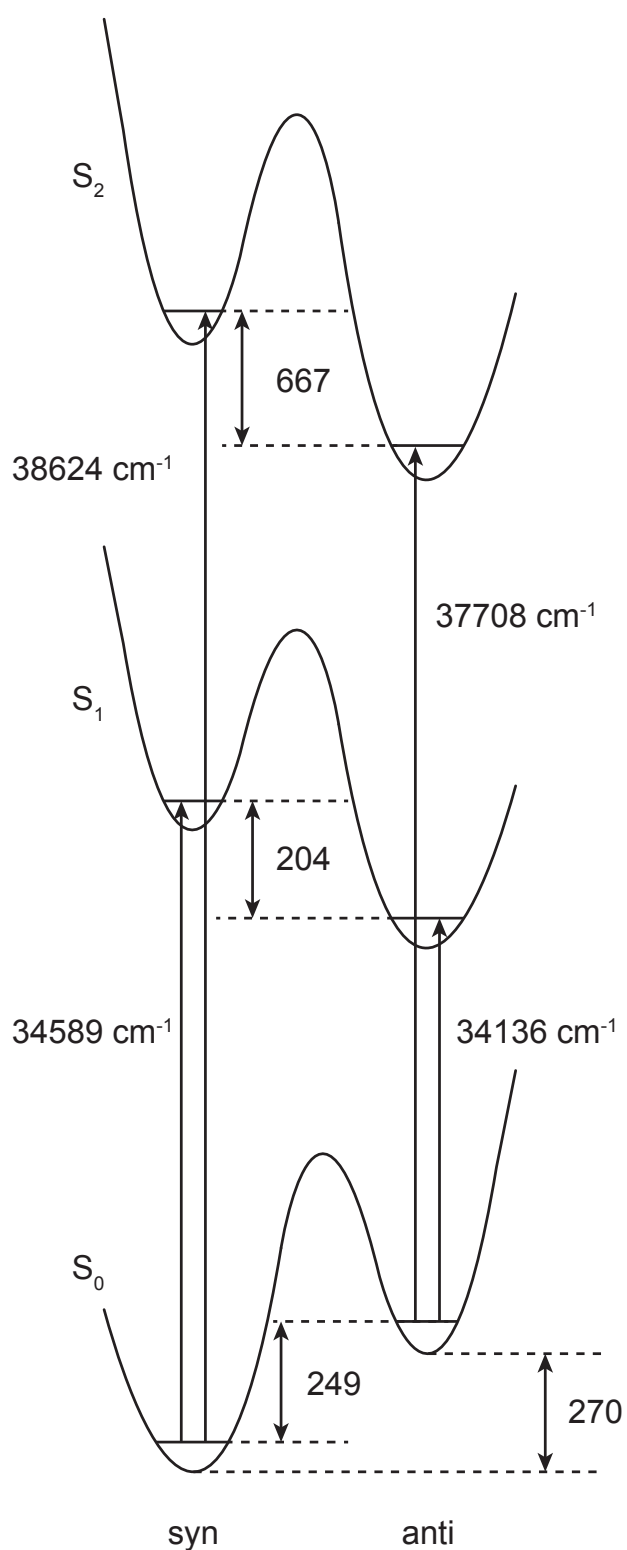
	<i>syn</i>									
	CC2					SCS-CC2				
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$
$A$ / MHz	2786.9	2679.6	2746.6	-107.3	-40.3	2786.4	2689.5	2735.9	-96.9	-50.5
$B$ / MHz	772.0	774.9	759.2	+2.9	-12.8	768.0	767.0	758.1	-1.0	-9.9
$C$ / MHz	606.9	603.4	597.1	-3.5	-9.8	604.4	599.1	595.8	-5.3	-8.6
$\theta$ / °	-	-41	76	-	-	-	-19	85	-	-
$\theta_T$ / °	-	$\pm 0.00$	$\pm 0.00$	-	-	-	0.10	-0.21	-	-

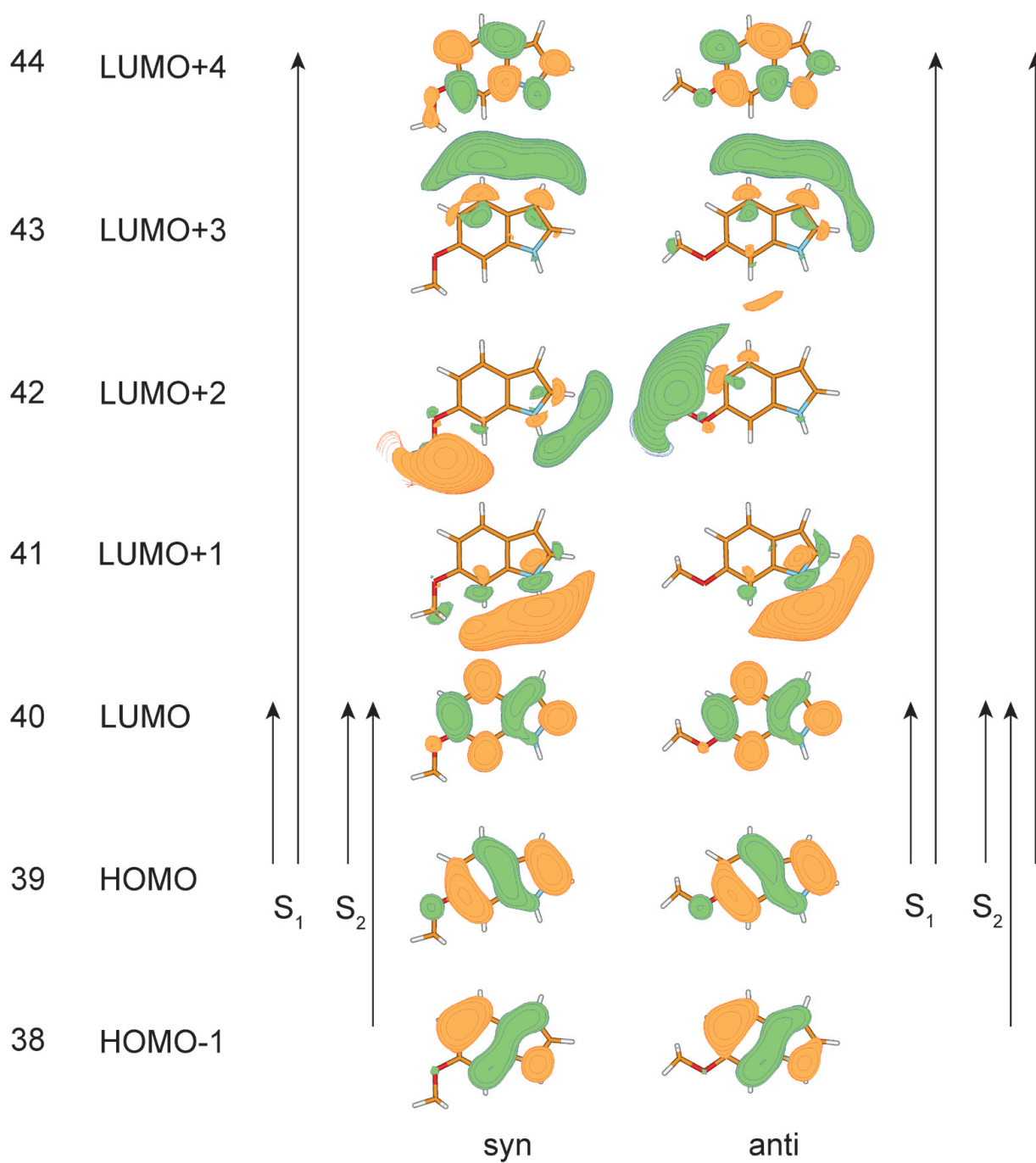
	<i>anti</i>									
	CC2					SCS-CC2				
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$
$A$ / MHz	3376.6	3254.3	3337.0	-122.3	-39.2	3373.2	3238.6	3334.0	-134.6	-39.2
$B$ / MHz	710.7	712.3	697.7	+1.6	-13.0	707.8	707.9	696.5	+0.1	-11.3
$C$ / MHz	589.3	586.6	579.2	-2.7	-10.1	587.2	583.1	578.3	-4.1	-8.9
$\theta$ / °	-	-39	75	-	-	-	-33	56	-	-
$\theta_T$ / °	-	-0.36	0.35	-	-	-	-0.25	0.18	-	-

As the orientation of the TDM results from the orbitals involved, it is interesting to take a closer look at these. Taking the energetic order shown in Figure 5.3 as a reference, excitation to the  ${}^1L_a$  state is in general dominated by HOMO  $\rightarrow$  LUMO excitation, while the  ${}^1L_b$  state involves equal contributions of (HOMO-1)  $\rightarrow$  LUMO and HOMO  $\rightarrow$  (LUMO+4) (Due to the insertion of Rydberg orbitals in 6MOI, LUMO+4 corresponds to LUMO+1 in the general case) [32, 36]. In Table 5.1 all excitations contributing more than 8% are listed. From the entries it is apparent that both states have one-electron excitations in common and hence are strongly mixed. According to the genuine CC2 calculations, the major contributions to the  $S_1$  state is HOMO  $\rightarrow$  LUMO excitation (71% and 79%) attributed to an  ${}^1L_a$ -like state, but there are weaker ones (10% and 8%) belonging to an  ${}^1L_b$ -like state. For the  $S_2$  state the leading contribution depends on the conformer: for the *syn* conformer it is 58%  $L_a$  and 32%  $L_b$ , and for *anti* it is 69%  $L_b$  and 23%  $L_a$ . In the SCS-CC2 calculations the state mixing is even more pronounced: In the  $S_1$  state the  $L_b$  contributions increase to 16% and 25%, while the  $S_2$  is a 1:1 mixture of  $L_a$  and  $L_b$  contributions.

The difference in the magnitude of the excited state dipole moment for the  $S_1$  and  $S_2$  state (cf. Table 5.1), another distinguishing characteristic, is much less pronounced than in other indole derivatives, like 5-hydroxyindole [49]. The variation of the permanent dipole magnitude observed for the different conformers of 6MOI can be explained by simple geometric addition of the local dipoles of the NH and the ether group. For the *syn*



**Figure 5.2.:** Energies of the lowest three singlet states according to the genuine CC2/cc-pVTZ calculations. All energies are corrected for zero point energies. For the results from the SCS-CC2 calculations refer to Table 5.1



**Figure 5.3.:** Frontier orbitals of 6-methoxyindole and leading contributions according to the genuine CC2 calculations

**Table 5.3.:** Bond lengths of *syn* and *anti* 6MOI in the electronic ground and lowest excited singlet states from the genuine CC2 calculations utilizing the cc-pVTZ basis set. All angles in degrees, all distances in pm. For atomic numbering refer to Figure 5.1.

	$S_0$ ( <i>syn</i> )	$S_0$ ( <i>anti</i> )	$\Delta S_1$ ( <i>syn</i> )	$\Delta S_1$ ( <i>anti</i> )	$\Delta L_b$ (indole)[32]	$\Delta L_a$ (indole)[32]
N <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	100.5	100.5	+0.1	+0.2	+0.2	+0.5
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	138.2	138.2	-2.2	-3.1	+4.0	-3.6
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	137.5	137.4	+3.4	+4.4	+0.6	+6.3
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	143.0	143.2	-2.9	-3.2	-0.2	-0.9
C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>	140.7	140.1	+2.5	+3.7	+0.6	+1.9
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	138.3	139.1	+4.8	+3.6	+4.6	+3.9
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	141.4	141.2	+0.8	+1.0	+1.5	-2.8
C <sub>6</sub> -O	137.0	137.2	-1.4	-1.8	-	-
O-C <sub>10</sub>	141.9	142.0	+1.1	+1.2	-	-
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	139.2	139.3	+3.8	+3.6	+3.9	+6.6
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	140.2	139.3	+0.8	+1.3	+1.2	-0.6
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	141.9	142.3	+2.6	+0.7	+4.0	-1.2
C <sub>8</sub> -N <sub>1</sub>	137.5	137.5	+1.8	+2.3	-1.6	+3.6
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O	115	124	-1	-1	-	-
C <sub>6</sub> -O-C <sub>10</sub>	116	116	+2	+2	-	-
O-C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	124	115	-2	-2	-	-

conformer the angle between the vectors is  $40^\circ$ , while it increases to  $165^\circ$  for *anti* 6MOI. Hence, the local dipole moments of the latter conformer compensate one another partially which leads to a smaller overall dipole moment.

The ambiguity regarding the electronic nature is also mirrored by the excited state structures. The bond lengths of both conformers are compiled in Table 5.3. Comparing the changes upon excitation to the  $S_1$  state to the changes for the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  of indole [32], a basic trend is apparent. The changes within the pyrrol ring are closer to those attributed to the  $^1L_a$  state, while the changes within the benzene ring resemble those of the  $^1L_b$ .

#### 5.4.2. High resolution spectra of the *syn* and *anti* conformers of 6-methoxyindole

The high resolution electronic spectrum of the A band at  $33716.58 \text{ cm}^{-1}$  is shown in Figure 5.4, the corresponding spectrum of the B band at  $33948.12 \text{ cm}^{-1}$  is shown in Figure 5.5. Our excitation energies of the two conformers are only slightly different from the origin frequencies given by Sulkes and Borthwick [144] ( $33722$  and  $33952 \text{ cm}^{-1}$ ). The assignment of the two observed bands to *syn* and *anti* 6MOI is straightforward: The



origins of both conformers are in excellent agreement with the theoretical predictions. In Table 5.4 the molecular parameters taken from the best fits employing the CMA-ES algorithm of the *anti* conformer are compiled. It contains the rotational constants of the electronic ground ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ), the excited state ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), the excited state lifetime  $\tau$ , and the in-plane orientation of the TDM with respect to the inertial  $a$ -axis, described by the angle  $\theta$ . The respective data for the *syn* conformer are collected in Table 5.5. Based on a comparison of experimental and calculated rotational constants, we assign band A to the *anti* conformer and band B to the *syn* conformer. The predicted rotational constants match the experimental values perfectly for both the  $S_0$  and  $S_1$  state of the *anti* conformer. For the *syn* conformer slight deviations from the experimental values become apparent, but these stay always below 1%. Both spectra were analyzed with a rigid rotor Hamiltonian including axis reorientation within the plane of the chromophore [149]. The band type of both conformers is 68 %  $a$ -type and 32 %  $b$ -type for the *anti*, and 65 %  $a$ -type and 35 %  $b$ -type for the *syn* conformer. Hence, the relative orientation of the transition dipole moment (TDM) vector is nearly the same for *anti* 6MOI ( $34.2^\circ$ ) and *syn* 6MOI ( $36.2^\circ$ ). As the analysis of the spectra only yields the projection of the TDM vector onto the principle axis, we cannot determine the absolute sign of  $\theta$  from this information alone. The analysis of isotopomeric spectra and the axis reorientation angle present two possibilities to circumvent this problem, and both of them are made use of in the further analysis.

Close inspection of the experimental bands reveals that each origin is accompanied by a weaker band, which is shifted to higher energies by 4257 MHz (5011 MHz) for the *syn* (*anti*) conformer. Due to contamination of the sample container and tubings with  $D_2O$ , we expected these bands to originate from a deuterated form of 6MOI. Assignment of these spectra requires the knowledge of the respective rotational constants, which were computed for all deuterated isotopomers from the *ab initio* structures given in the supplementary material, and are shown in Table 5.6 for the *anti* conformer. The experimentally determined rotational constants of the subband are given in the first line, the difference between theory and experiment in the second line. Perfect agreement is obtained for the isotopomer deuterated at position  $C_3$ . This is also the case for the subspectrum accompanying the origin of the *syn* conformer. The facts that both subspectra are shifted by approximately the same energy ( $+0.17$  and  $+0.14$   $\text{cm}^{-1}$ ) and have the same relative intensity (20% of the undeuterated origin) support this assignment. Furthermore, we were able to record the spectra of some additional singly and doubly deuterated molecules. All spectra could be assigned unambiguously using the analysis outlined before, and their

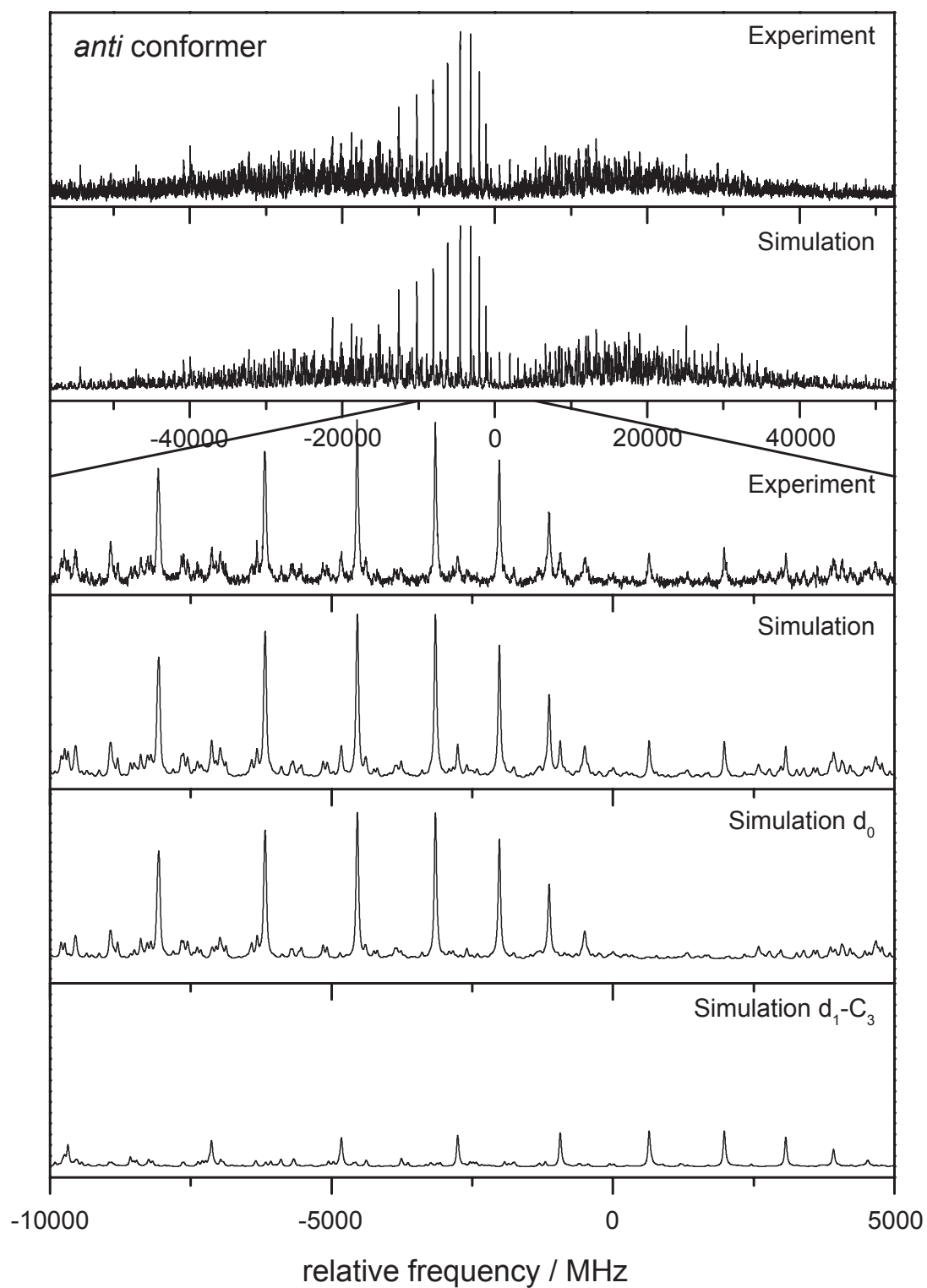
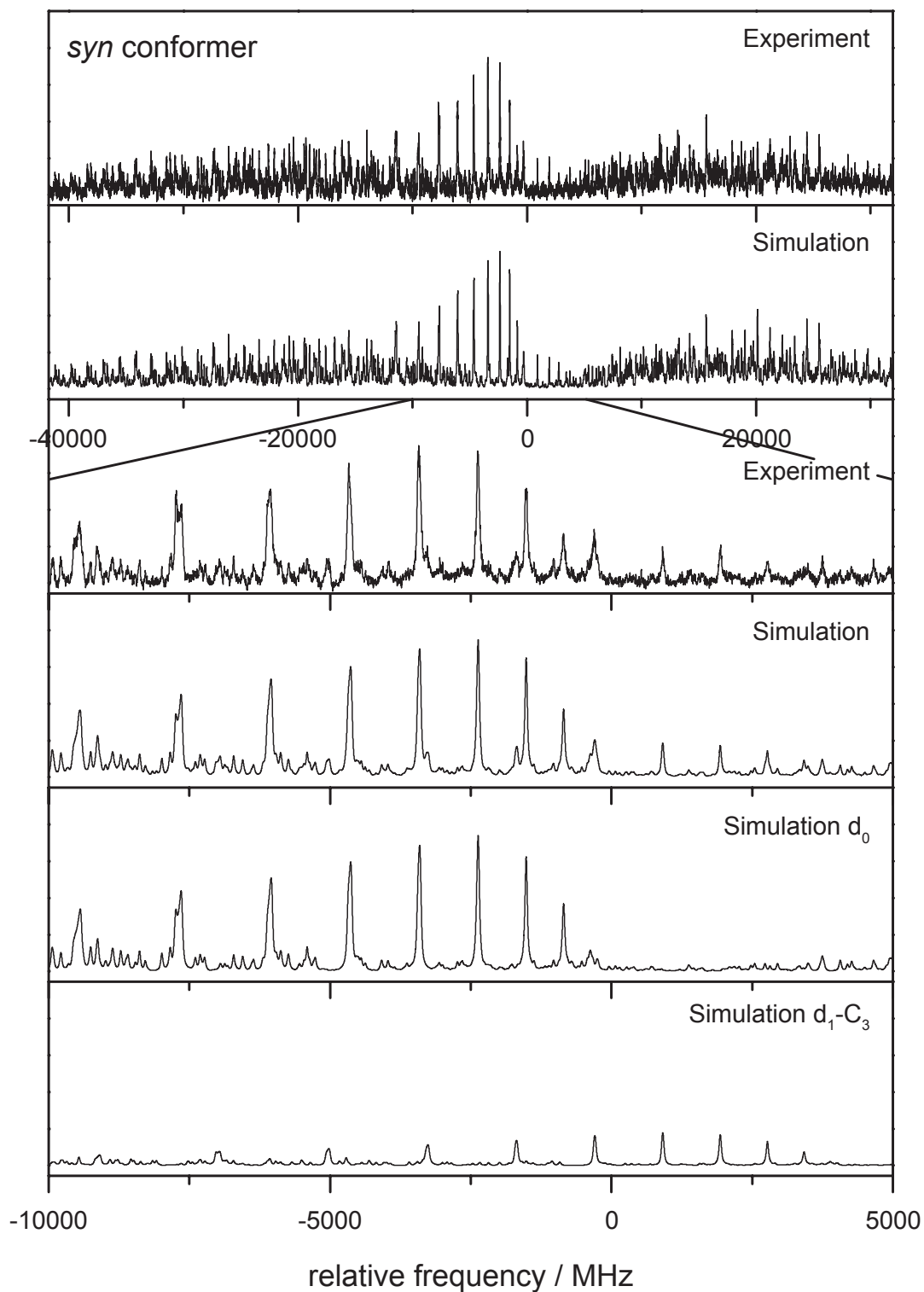


Figure 5.4.: Rotationally resolved electronic origin of the *anti* (A) conformer



**Figure 5.5.:** Rotationally resolved electronic origin of the *syn* (B) conformer

molecular parameters are compiled in Table 5.4 and 5.5 as well. The respective spectra are shown in the online supporting material.

**Table 5.4.:** Experimentally determined molecular parameters of the *anti* conformer along with the deuterated species. 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  $g = a, b, c$ .  $\nu_0$  (rel.) is the center frequency of the deuterated band relative to the undeuterated conformer. <sup>a)</sup> The excited state lifetime of  $d_2\text{-N}_1\text{C}_3$  ( $d_1\text{-C}_3$ ) was set equal to the lifetime of the  $d_1\text{-N}_1$  ( $d_0$ ) isotopomer during the fit.

	$d_0$	[ $d\text{-N}_1$ ]	[ $d\text{-C}_3$ ]	[ $d_2\text{-N}_1\text{C}_3$ ]
$A''$ / MHz	3373.87(3)	3263.9(1)	3299.46(3)	3191.1(1)
$B''$ / MHz	708.32(1)	703.07(2)	698.27(1)	693.46(2)
$C''$ / MHz	587.93(1)	580.95(2)	578.72(1)	572.03(2)
$\Delta I''$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.69	-3.73	-3.66	-3.68
$A'$ / MHz	3248.04(3)	3145.6(1)	3178.04(3)	3077.1(1)
$B'$ / MHz	710.22(1)	704.82(3)	700.32(1)	695.36(3)
$C'$ / MHz	585.35(1)	578.32(2)	576.36(1)	569.67(2)
$\Delta I'$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.80	-3.82	-3.81	-3.88
$\Delta A$ / MHz	-125.83(1)	-118.27(2)	-121.42(1)	-113.98(2)
$\Delta B$ / MHz	1.90(1)	1.75(1)	2.05(1)	1.91(1)
$\Delta C$ / MHz	-2.58(1)	-2.63(1)	-2.36(1)	-2.37(1)
$\theta$ / $^\circ$	$\pm 34.2(1)$	$\pm 37.2(1)$	$\pm 33.6(1)$	$\pm 36.7$
$\theta_T$ / $^\circ$	$\mp 0.67(1)$	-	-	-
$\tau$ / ns	4.3(1)	3.5(1)	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	33716.58(1)	33723.66(1)	33716.75(1)	33723.85(1)
$\nu_0$ (rel.) / $\text{cm}^{-1}$	-	+7.08(1)	+0.17(1)	+7.27(1)

### 5.4.3. Orientation of the transition dipole moment vector

To determine the electronic nature of the first excited singlet states, an analysis of the TDM vector orientation is performed. One method to determine the absolute orientation of the TDM it is the analysis of the axis reorientation angle: Electronic excitation of a molecule with symmetry less than  $C_{2v}$  may cause the orientation of the principle axis to deviate from the orientation of the ground state. In planar molecules the reorientation can be described using a single angle  $\theta_T$ , which describes the rotation of the  $a''$ -axis about the  $c$ -axis onto the  $a'$ -axis in the excited state. Hougen and Watson [46] gave a relation from which the axis reorientation angle can be computed for any planar molecule using Cartesian coordinates in the principal axis system (PAS) of each state:

$$\tan(\theta_T) = \frac{\sum_i m_i (a'_i b''_i - b'_i a''_i)}{\sum_i m_i (a'_i a''_i + b'_i b''_i)} \quad (5.1)$$

**Table 5.5.:** Experimentally determined molecular parameters of the *syn* conformer along with the deuterated species. 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  $g = a, b, c$ .  $\nu_0$  (rel.) is the center frequency of the deuterated band relative to the undeuterated conformer. <sup>a)</sup> The excited state lifetimes of  $d_1\text{-C}_2$  and  $d_2\text{-N}_1\text{C}_3$  were set equal to the lifetime of the  $d_1\text{-N}_1$  isotopomer during the fit. The lifetime of  $d_1\text{-C}_3$  was set equal to the lifetime of the undeuterated compound.

	$d_0$	[ $d\text{-N}_1$ ]	[ $d\text{-C}_2$ ]	[ $d\text{-C}_3$ ]	[ $d_2\text{-N}_1\text{C}_3$ ]
$A''$ / MHz	2792.67(3)	2704.0(1)	2769.0(1)	2764.16(3)	2674.9(1)
$B''$ / MHz	767.59(1)	763.96(3)	749.94(5)	753.72(1)	750.41(3)
$C''$ / MHz	604.69(1)	598.17(3)	592.71(4)	594.82(1)	588.61(2)
$\Delta I''$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.59	-3.58	-3.67	-3.71	-3.81
$A'$ / MHz	2698.51(3)	2614.52(1)	2676.1(1)	2671.61(3)	2587.0(1)
$B'$ / MHz	769.43(1)	765.71(4)	751.62(6)	755.69(1)	752.28(4)
$C'$ / MHz	601.43(1)	594.89(4)	589.54(5)	591.77(1)	585.52(3)
$\Delta I'$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.79	-3.79	-3.90	-3.91	-4.02
$\Delta A$ / MHz	-94.16(1)	-89.48(2)	-92.93(2)	-92.55(1)	-87.83(2)
$\Delta B$ / MHz	1.84(1)	1.75(1)	1.68(1)	1.97(1)	1.86(1)
$\Delta C$ / MHz	-3.26(1)	-3.29(1)	-3.17(1)	-3.05(1)	-3.10(1)
$\theta$ / $^\circ$	$\pm 36.2(1)$	$\pm 38.1(1)$	$\pm 36.9(1)$	$\pm 34.7(1)$	$\pm 36.5(1)$
$\theta_T$ / $^\circ$	$\mp 0.06(1)$	-	-	-	-
$\tau$ / ns	4.5(1)	3.7(1)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	33948.12(1)	33959.52(1)	33959.18(2)	33948.62(1)	33959.68(1)
$\nu_0$ (rel.) / $\text{cm}^{-1}$	-	+11.40(1)	+11.06(1)	+0.14(1)	+11.56(1)

Here, the doubly primed coordinates  $a''_i$  and  $b''_i$  refer to the coordinates of the  $i$ th atom in the principal axis system in the electronic ground state, the singly primed coordinates to the respective excited state coordinates and  $m_i$  is the atomic mass of the  $i$ th atom in the molecule. For the definition of the sign of  $\theta_T$  refer to Figure 5.1, which illustrates the influence of a positive angle  $\theta_T$  on the main inertial axis. From the fit of the high resolution bands we get the relative sign of  $\theta_T$  with respect to  $\theta$  for each band, which can be compared to *ab initio* calculations. As the effect of  $\theta_T$  on a spectrum is a shift of intensity between transitions of different band type, the relative intensities have to be as reliable as possible. Hence, we determined  $\theta_T$  for each conformer from the electronic origin and set the so determined value as a constant in the subsequent fits of the deuterated species. The reorientation angles computed from the genuine CC2 geometries are  $-0.36^\circ$  for the *anti* and  $0.00^\circ$  for the *syn* conformer. The values from the SCS-CC2 calculation are in general agreement. Therefore, we can only make reliable statements regarding the *anti* conformer. The values obtained from the fit of *anti* 6MOI are  $\pm 0.67^\circ$  for  $\theta_T$ , and  $\mp 34.2$  for  $\theta$ . This means that if  $\theta_T$  is positive,  $\theta$  necessarily must be negative and *vice versa*. Since

**Table 5.6.:** Comparison of the experimentally determined rotational constants of the subband accompanying the *anti* conformer 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	3299.5	698.3	578.7	3178.0	700.3	576.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}} (d_0)$	-2.7	-2.4	-1.4	-6.3	-2.1	-1.2
$d_1\text{-N}_1$	3263.5	703.1	580.9	3145.5	704.8	578.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+36.0)	(-4.8)	(-2.2)	(+32.5)	(-4.5)	(-2.0)
$d_1\text{-C}_2$	3364.8	691.0	575.7	3239.7	692.8	573.2
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(-65.3)	(+7.3)	(+3.0)	(-61.7)	(+7.5)	(+3.2)
$d_1\text{-C}_3$	3399.2	698.2	578.7	3177.9	700.3	576.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+0.3)	(+0.1)	( $\pm 0.0$ )	(+0.1)	( $\pm 0.0$ )	( $\pm 0.0$ )
$d_1\text{-C}_4$	3213.3	708.2	582.8	3091.9	710.1	580.0
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+86.2)	(-9.9)	(-4.1)	(+86.1)	(-9.8)	(-3.6)
$d_1\text{-C}_5$	3298.7	704.3	582.8	3178.9	706.0	580.2
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+0.8)	(-6.0)	(-4.1)	(-0.9)	(-5.7)	(-3.8)
$d_1\text{-C}_7$	3268.2	708	584.4	3146.2	709.9	581.8
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+31.3)	(-9.7)	(-5.7)	(+31.8)	(-9.6)	(-5.4)

we know from the *ab initio* calculations that  $\theta_T$  is negative,  $\theta$  must be  $+34.2^\circ$ . In contrast to this, both CC2 methods predict  $\theta_T$  and  $\theta$  to have the same relative sign, and  $\theta$  to be negative. A negative sign of  $\theta$  is also predicted for *syn* 6MOI. So theory and experiment are contradicting each other regarding the orientation of the TDM vector at this point. In order to get further evidence concerning the absolute orientation of the TDM vector, we carefully analyzed the spectra of several deuterated species.

Exchanging a hydrogen atom by deuterium rotates the PAS towards the heavier deuterium but does not affect the orientation of the electronic transition within the molecule, as it was shown for benzimidazole [47] and 7-azaindole [48, 150]. Thus, the original value of  $\theta$  is modified by the angle introduced by the H/D exchange. Table 5.7 contains the experimentally determined values for  $\theta$  and their changes induced by deuteration. These data nicely confirm the assignment of  $\theta$  to be positive as we derived experimentally from the reorientation angle. First of all, all deuteration, which rotate the PAS by a negative angle lead to an increase in the relative value of  $\theta$ . This increase is more pronounced, if the substituted hydrogen atom is far away from the axis. Accordingly, the largest rotation is found for *anti*  $d_1\text{-N}_1$  6MOI, the smallest for *syn*  $d_1\text{-C}_2$  6MOI. Comparing the values de-

terminated for the doubly deuterated isotopomers  $d_2\text{-N}_1\text{C}_3$  to the shifts of  $d_1\text{-C}_3$  and  $d_1\text{-N}_1$  illustrates that the rotations are additive, confirming our assignment.

**Table 5.7.:** Experimentally determined values for  $\theta$  and their changes  $\Delta\theta$  induced by deuteration for *syn* and *anti* 6MOI.

	<i>syn</i>		<i>anti</i>	
	$\theta$	$\Delta\theta$	$\theta$	$\Delta\theta$
$d_0$	36.2	-	34.2	-
$d_1\text{-N}_1$	38.1	+1.9	37.2	+3.0
$d_1\text{-C}_2$	36.9	+0.7	-	-
$d_1\text{-C}_3$	34.7	-1.5	33.6	-0.6
$d_2\text{-N}_1\text{C}_3$	36.5	+0.3	36.7	+2.5

Although the values of  $\theta(S_1)$  for both conformers are quite similar, the orientation within the principle axis system differs. Introduction of a methoxy group at position 6 rotates the PAS of indole by  $+10.1^\circ$  (*anti*) or  $+22.2^\circ$  (*syn*). Taking this difference into account, the values for  $\theta$  would be  $+44.3^\circ$  for *anti* 6MOI and  $58.4^\circ$  for the *syn* conformer within the PAS frame of indole, corresponding to a difference of  $14.1^\circ$ . Recently, a quite similar difference in the TDM orientation was observed for the two conformers of 5-hydroxyindole [49]. The experimental results were discussed to originate either from a hyper conjugative bond between the OH group and a CH bond or electrostatic interactions induced by the lone pairs of the oxygen. This is very likely also the case in 6MOI.

## 5.5. Discussion

Apart from the *ab initio* predicted energy ordering, additional evidence regarding the question, if the observed state has characteristics of an  $L_a$  or  $L_b$  state, is the orientation of the TDM vector. According to the experimental findings the sign of  $\theta$  is positive and hence the observed state is  $L_b$ -like. The *ab initio* calculations, however, predict  $\theta$  to be negative what would be a signature of an  $^1L_a$  state. We have shown recently that the orientation of the TDM in special cases extremely depends on the geometry of the electronic states involved [151]. This is also the case for 6MOI. The contributions to the  $L_a$  and the  $L_b$  are heavily mixed for both states which is also mirrored by the excited state geometry of the  $S_1$ . Slight geometry changes might influence the relative influence of contributions and thus have a pronounced effect on the electronic nature of the respective states. Therefore, we believe that the quite different orientation in the *ab initio* calculation compared to the experiment might be a consequence of vibrational averaging of the equilibrium structure.

From the experimental point of view, the interpretation of the results is less ambiguous. A strong evidence for a positive sign of  $\theta$ , and hence for the  $^1L_b$ , is the orientation of the TDM vector from the spectra of the deuterated species. In total 7 spectra were analyzed and for all of them  $\theta$  could be determined with high accuracy. The correct assignment of the spectra to the respective isotopomers is based on the rotational constants and supported by the additivity of the zero point energy shifts and the TDM orientation. Further experimental results pointing towards the  $S_1$  being the  $^1L_b$ , are the excitation energies of the lowest two excited singlet states. In 5-methoxyindole the energetic gap between  $^1L_b$  and  $^1L_a$  increases to  $3088\text{ cm}^{-1}$  compared to indole [152]. This is mainly due to a strong redshift of the  $^1L_b$  state, while the  $^1L_a$  is not influenced significantly. As shown in a number of studies the energetic position of the  $^1L_a$  state is not perturbed much by methyl- or methoxy substituents [35, 42] and from linear dichroism measurements it is known that in 6MOI the energetic gap is of the same magnitude. With this in view, it is rather unlikely that changing the position of the methoxy group from 5 to 6 results in a dramatic redshift of the  $^1L_a$ , while the  $^1L_b$  is shifted to the same extent to higher energies. Interestingly, the *ab initio* excitation energies are in good agreement with the experiment, in spite of the other discrepancies.

So in conclusion the electronic nature of the lowest excited singlet state is assigned to be the  $L_b$ . This assignment is solely based on experimental evidence while the results of the *ab initio* calculations are not unambiguous.

The excited state lifetimes of both conformers (4.3 and 4.5 ns) are considerably shorter than the corresponding one of indole (17.6(1) ns) [21]. In this context Sobolewski and Domke calculated the reaction path for hydrogen atom detachment from the NH group [31]. The authors explained the short lifetime of the  $^1L_a$  state by the influence of a repulsive  $\pi\sigma^*$  state, which leads to an effective radiationless deactivation channel for the excited states. As this mechanism is expected to play a role 5 eV ( $\approx 40000\text{ cm}^{-1}$ ) above the  $S_0$  in indole, which is more than  $6000\text{ cm}^{-1}$  higher in energy compared to our experiments, this model is rather unlikely to explain our observations. Furthermore, deuteration at the nitrogen atom decreases the excited state lifetime, and hence contradicts a deactivation path promoted by NH-bond elongation. If one takes a closer look at the excited state lifetimes of other methoxyindole derivatives, it becomes apparent that they are below 7 ns [36, 144]. So it seems that the methoxy group itself introduces a channel for radiationless deactivation to indole, which is independent of its position at the chromophore.



## 5.6. Conclusions

The A and B bands of 6MOI could be shown to belong to two different conformers. They were assigned as the *anti* and *syn* conformer by a combination of rotationally resolved electronic spectroscopy and *ab initio* calculations. It was shown unambiguously from the analysis of the TDM orientation of seven isotopomers and the axis reorientation that the absolute sign of  $\theta$  is positive. Hence, from the experimental results we assign the electronic nature of the  $S_1$  state to be  $L_b$ -like.

The lowest three singlet states have been characterized by genuine CC2 and spin component scaled CC2. While the excited state structures and excitation energies are in good agreement with the experimental results, there is a discrepancy regarding the electronic nature of the excited states. Both CC2 methods predict the  $S_1$  and  $S_2$  state to be strongly mixed of contributions attributed to the  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  state in indole [32]. According to the calculations the main influence on the  $S_1$  state corresponds an  $L_a$ -like state with a negative angle  $\theta$  for the orientation of the TDM vectors. However, the permanent dipole moments and the oscillator strengths of both excited states are predicted to be nearly equal. Hence, for this molecule a classification of the  $\pi\pi^*$  states as being " $L_a$ " or " $L_b$ " in nature is not possible according to the calculations.

The comparison of our gas phase experiments to the condensed phase data of Albinsson and Nordén [35] (stretched polyethylene films) and of Eftink *et al.* [42] (frozen solutions of propylene glycol) is desirable, but at the same time very difficult due to the completely different experimental conditions. Both the transition energy, as the orientation of the transition dipole moment depend critically on the local surrounding, a polar matrix in the case of Eftink *et al.*, a nonpolar matrix in the experiments of Albinsson and Nordén, and the isolated molecule in our case, without intermolecular interactions. Nevertheless, at least the experimental results in the polyethylene film do not stand in severe contrast to the ones published here. Albinsson and Nordén stated that the angle between the TDM vectors of the  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  is either 19 or 81°. Considering the orientation of the TDM of the  ${}^1L_a$  state to be relatively constant, an angle of 81° results in an orientation comparable to our results. The authors chose, however, the smaller of the two possible values in agreement with INDO/S-SDCI calculations published by Eftink *et al.* [42]. Thus, it seems that the excited singlet states of 6MOI pose a problem to quantum chemical calculations in general. This is even more surprising as in 5-methoxyindole these problems do not occur [36].

The considerable shortening of the excited state lifetime compared to the parent molecule indole [21] is proposed to result from the methoxy group itself, introducing a new

channel for radiationless deactivation to indole.

## 5.7. Acknowledgement

This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft SCHM1043/12-1. Granted computing time at Universitätsrechenzentrum Köln is gratefully acknowledged.

## 5.8. Eigener Anteil an der Publikation

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits unter dem Titel *Position Matters: High Resolution Spectroscopy of 6-Methoxyindole* in dem *Journal of Chemical Physics* (impact factor: 3.333), 2013, **138**, 024321(1-9) von Christian Brand, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, und Michael Schmitt veröffentlicht.

Mein Anteil an der Publikation beläuft sich auf 15 % und beinhaltet die Aufnahme der Spektren in enger Zusammenarbeit mit Christian Brand und Olivia Oeltermann.

# 6 | 4- und 6-Fluorindol

## Modulation of the $L_a/L_b$ Mixing in an Indole Derivative: A Position-Dependent Study Using 4-, 5-, and 6-Fluoroindole

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

<sup>a)</sup> *These authors contributed equally to this work.*

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

<sup>c)</sup> *University of Vienna, Faculty of Physics, VCQ, Boltzmannngasse 5, A-1090 Vienna, Austria.*

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

### 6.1. Abstract

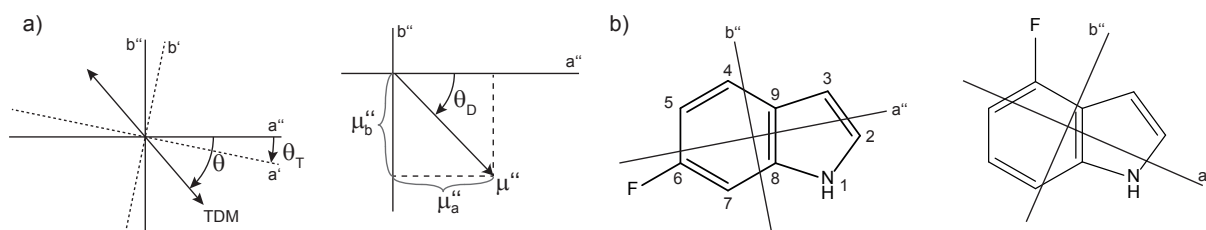
The lowest two electronically excited singlet states of indole and its derivatives are labeled as  $L_a$  or  $L_b$  states, based on the orientation of the transition dipole moment (TDM) and the magnitude of the permanent electric dipole moment. Rotationally resolved electronic Stark spectroscopy in combination with high level *ab initio* calculations offers the possibility to determine these characteristics and thus the electronic nature of the excited states. In the present contribution this approach was pursued for the systems 4- and 6-fluoroindole and

---

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

the results compared to the previously investigated system 5-fluoroindole. Changing the position of the fluorine atom from 5 to 4 or 6 is accompanied by an increasing amount of  $L_a$  character in the  $S_1$  state. This dramatically influences the orientation of the TDM and erases its ability to be a reasonable identifier of the nature of the excited states for both molecules. However, for 4-fluoroindole, where the influence of the  $L_a$  is weak, the nature of the  $S_1$  state can still be assigned to be mainly  $L_b$  based on the excited state dipole moment. For 6-fluoroindole, this is not the case anymore, and the  $L_a / L_b$  nomenclature completely breaks down due to heavily mixed excited states.

## 6.2. Introduction



**Figure 6.1.:** a) Definition of the negative signs of the angles  $\theta$ ,  $\theta_T$ , and  $\theta_D$ . The angle  $\theta$  defines the orientation of the TDM vector,  $\theta_T$  the rotation of the principal axis frame upon electronic excitation, and  $\theta_D$  the orientation of the dipole moment vector. b) Structures of 6-fluoroindole and 4-fluoroindole in their respective principle axis frames with the atomic numbering of the heavy atoms of the indole chromophore.

Non-natural amino acids greatly enhance the spectrum of fluorescent probes in proteins due to their tailor-made photophysical properties.[153–155] Within this group, derivatives of the canonical amino acids have the asset that they keep the perturbation of the protein structure to a minimum.[156–159] However, to make full use of the potential of non-natural amino acids their photophysical properties have to be known. As shown for a number of derivatives of tryptophan[156, 158] and its chromophore indole,[51, 152, 160] the introduction of substituents may alter the energetic ordering of the two lowest excited singlet states, denoted as  $^1L_a$  and  $^1L_b$ , which are responsible for the emission properties of the molecule. Non-natural amino acids may also be used in order to study solvation processes. Replacing tryptophan by 5-cyanotryptophan allows for a site-specific investigation to probe a protein’s hydration,[161] since 5-cyanotryptophan fluorescence quantum yield and consequently its radiative lifetime is considerable different from this of tryptophan.

The  $L_a / L_b$  nomenclature was introduced by Platt [22] in order to make a classification

of the  $\pi\pi^*$  states of cata-condensed hydrocarbons. It is deduced using the model of a free electron traveling in a loop around the perimeter of the molecule. In systems with  $n$  rings, the total angular momentum may take the values 0, 1, ..., which are designated  $A$ ,  $B$ , ... and  $2n$ ,  $2n + 1$ , ..., for which the designation  $K$ ,  $L$ , ... was chosen. All states, despite the  $A$  state are doubly degenerate. Beside highly symmetric molecules like benzene in which all atoms are situated on a perimeter constant potential, this degeneracy is lifted and the two states are distinguished by the subscript  $a$  or  $b$ . The  $a$ -labeled states have their transition dipole moment direction in a way, that it runs through atoms in the perimeter, while the transition dipole of the  $b$  states run through bonds (the wave functions have a nodal plane that cuts through the cross-link bond of the rings ( $a$ ) or is perpendicular to it ( $b$ )). While the transition from the ground to the  $^1L_b$  state is usually weak and the transition dipole moment parallel to the long-axis, it is a strong short-axis transition for the  $^1L_a$  excitation. Weber [23] adapted this nomenclature to describe the lowest singlet states in indole, where the the transition dipole moment vectors for the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  states are almost perpendicular and the  $^1L_a$  state has a considerably higher dipole moment than the  $^1L_b$  state.[21, 32] However, due to the reduced symmetry of indole the transition moments are only close to the symmetry axis and strictly speaking, both run through bonds. Thus, already for bare indole, there will be some amount of mixing of the two states. Upon introduction of off-axis substituents, the situation gets worse and a clear distinction between the  $a$  and the  $b$  labels will become increasingly difficult.

Although modifications at position 5 of the indole chromophore (cf. Figure 6.1) influence the energetic positions of the two excited states, they mostly retain the respective electronic nature: The transition to the  $^1L_a$  is dominated by a LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation while the  $^1L_b$  state is a nearly equal mixture of (LUMO+1) $\leftarrow$ HOMO and LUMO $\leftarrow$ (HOMO-1) contributions.[36] In a previous study, we observed that approximate coupled-cluster calculations (CC2) predict a loss of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  electronic identities of 6-methoxyindole due to heavy mixing of both electronically excited states.[162] Interestingly, this leads to a disagreement between theory and experiment regarding the absolute orientation of the transition dipole moment (TDM), a parameter which is often used to identify the nature of the excited state in the gas phase. This is even more surprising as for 5-methoxyindole this effect does not occur.[36] It raises the question whether the excited state mixing is dependent on the position and/or the nature of the substituent and whether the predicted couplings can be quantified experimentally. Furthermore, we have to test whether the orientation of the transition dipole moment remains an unambiguous characteristic for the nature of the excited state of substituted indoles.

Here, we investigate the systems 4- (4FI) and 6-fluoroindole (6FI) with rotationally resolved electronic Stark spectroscopy and compare the results to high-level *ab initio* calculations. We find that the TDM orientation is not a reasonable identifier of the nature of the excited states for substituted indoles in general. Instead, the experimentally observed changes in the permanent dipole moment upon electronic excitation are in good agreement with the ratio of  ${}^1L_a/{}^1L_b$  contributions and can be used to assign the nature of the electronically excited state.

## 6.3. Techniques

### 6.3.1. Experimental Procedures

4-Fluoroindole ( $\geq 98\%$ ) was purchased from Carbolution and 6-fluoroindole ( $\geq 98\%$ ) from Activate Scientific. All samples were used without further purification. To record rotationally resolved electronic spectra of 4-fluoroindole (6-fluoroindole), the samples were heated to  $120^\circ\text{C}$  ( $144^\circ\text{C}$ ) and coexpanded with 150 mbar (550 mbar) of argon into the vacuum through a 200  $\mu\text{m}$  nozzle. After the expansion a molecular beam was formed using two skimmers (1 mm and 3 mm) linearly aligned inside a differentially pumped vacuum system consisting of three vacuum chambers. The molecular beam was crossed at right angles with the laser beam 360 mm downstream of the nozzle. To create the excitation beam, 7.5 W of the 514 nm line of an  $\text{Ar}^+$ -ion laser (Coherent, Sabre 15 DBW) pumped a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 6G. The fluorescence light of the dye laser was frequency doubled in an external folded ring cavity (Spectra Physics Wavetrain) with a resulting power of about 12 mW during the experiments. The fluorescence light of the samples was collected perpendicular to the plane defined by laser and molecular beam by an imaging optics setup consisting of a concave mirror and two plano-convex lenses onto the photocathode of a UV enhanced photomultiplier tube (Thorn EMI 9863QB). A detailed description of the experimental setup for the rotationally resolved laser-induced fluorescence spectroscopy has been given previously. [145, 163] To record rotationally resolved electronic Stark spectra, a parallel pair of electro-formed nickel wire grids (18 mesh per mm, 50 mm diameter) with a transmission of 95% in the UV was placed inside the detection volume, one above and one below the molecular beam - laser beam crossing with an effective distance of  $23.49 \pm 0.05$  mm. [3] In this setup the electric field is parallel to the polarization of the laser radiation. With an achromatic  $\lambda/2$  plate (Bernhard Halle, 240-380nm), mounted on a linear motion vacuum feedthrough, the polarization of the incoming laser beam can be rotated by  $90^\circ$  inside the vacuum.

## 6.3.2. Computational Methods

### Quantum Chemical Calculations

Structure optimizations were performed using the second-order approximate coupled cluster singles and doubles model (CC2) with the resolution-of-the-identity approximation (RI)[127–129] and Dunning’s correlation consistent basis sets of valence triple  $\zeta$  quality (cc-pVTZ). [146, 148] The equilibrium geometries of the electronic ground and the lowest excited singlet states were additionally calculated by taking spin-component scaling (SCS) modifications into account.[131] With the NumForce script [164] vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies were obtained. In all cases, the TURBOMOLE program suite was employed. [165]

To obtain the excited singlet state energies, wave functions, transition dipole moments and static dipole moments, we additionally performed combined density functional theory / multireference configuration interaction (DFT/MRCI) [166] calculations in a one-particle basis of closed-shell Kohn-Sham BH-LYP [167] orbitals at the optimized SCS-CC2 geometries. In the semiempirical DFT/MRCI approach, dynamic electron correlation is taken care of by employing Kohn-Sham orbital energies and scaled two-electron integrals in the diagonal Hamiltonian matrix elements whereas static correlation is addressed through a truncated MRCI expansion. To avoid double counting of dynamic correlation, configurations with energies exceeding the highest reference state energy by at least  $1.0 E_h$  are discarded, and all off-diagonal elements are scaled by an energy dependent damping function. In the DFT/MRCI calculations, eigenvectors and eigenvalues of the 10 lowest-lying singlet states were determined. The initial MRCI reference space comprised all single and double excitations from the four highest occupied MOs to the four lowest unoccupied MOs of the ground state Kohn-Sham determinant. All configurations contributing to one of the 10 lowest-lying eigenvectors of the initial DFT/MRCI calculation with a squared coefficient of at least 0.003 were used to span the reference space of the final DFT/MRCI run.

### Fits of the Rovibronic Spectra using Evolutionary Algorithms

Evolutionary algorithms allow us to make a quick and successful automatic assignment of the rotationally resolved spectra, even for large molecules and dense spectra. [134, 137–139] Besides a correct Hamiltonian to describe the spectrum and reliable intensities inside the spectrum, an appropriate search method is needed. Evolutionary strategies are a powerful tool to handle complex multiparameter optimizations and find the global optimum. For the

analysis of the presented high-resolution spectra we used the covariance matrix adaptation evolution strategy (CMA-ES), which is described in detail elsewhere. [141, 142] For the analysis of rotationally resolved electronic Stark spectra a new Stark Hamiltonian is needed with its matrix elements given in ref. [3] 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 anymore,  $M$  is the only remaining good quantum number.

## 6.4. Results

### 6.4.1. Computational Results

Table 6.1 collects the structural properties of 4FI and 6FI, calculated at CC2- and SCS-CC2/cc-pVTZ level of theory. These are the rotational constants in the electronic ground and lowest two excited states, their changes upon excitation, the inertial defects<sup>2</sup> in the respective states and the axis reorientation angles.

The axis reorientation angle describes the rearrangement of the inertial axis system after electronic excitation. For planar molecules it is described by a single angle  $\theta_T$  which rotates the axes  $a''$  and  $b''$  in the electronic ground state about the  $c$ -axis onto the respective axes in the excited state (cf. Figure 6.1). The absolute orientation of  $\theta_T$  can be inferred from *ab initio* geometries of both states according to ref. [46].

$$\tan(\theta_T) = \frac{\sum_i m_i (a'_i b''_i - b'_i a''_i)}{\sum_i m_i (a'_i a''_i + b'_i b''_i)}. \quad (6.1)$$

The doubly primed coordinates refer to the coordinates of the  $i$ th atom in the principal axis system (PAS) of the electronic ground state, the single primed to those in the excited state, while  $m_i$  is the atomic mass of the  $i$ th atom in the molecule. This yields an absolute angle of  $\theta_T = +1.3^\circ$  for 4FI and  $\theta_T = -0.6^\circ$  for 6FI based on the genuine CC2 calculations (cf. Table 6.1).

From the calculated inertial defects, which are a measure for the nonplanarity of a molecule, we deduce a planar equilibrium structure of both molecules in all states.

Table 6.2 summarizes all further molecular parameters and compares them to those of 5-fluoroindole (5FI). [50] Among other, this includes the magnitude of the ground and excited state dipole moments  $\mu$  and the angle  $\theta$  of the TDM vector with the main inertial  $a$ -

---

<sup>2</sup>The inertial defect  $\Delta I$  is defined as  $I_c - I_b - I_a$ , where the  $I_g$  are the moments of inertia with respect to the main inertial axes  $g = a, b$ , and  $c$ .



**Table 6.1.:** Summary of the Rotational Constants of 4-, 5-, and 6-Fluoroindole in the Lowest Three Singlet States together with the Changes upon Excitation, the Respective Inertial Defects  $\Delta I$ , and the Axis Reorientation Angles  $\theta_T$  (cf. Figure 6.1), Calculated at CC2- and SCS-CC2/cc-pVTZ Levels of Theory.

4-Fluoroindole										
	CC2					SCS-CC2				
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$
$A$ / MHz	2203.4	2154.6	-	-48.8	-	2200.4	2142.0	2182.0	-58.5	-18.4
$B$ / MHz	1470.1	1441.7	-	-28.3	-	1465.9	1438.2	1422.7	-27.7	-43.3
$C$ / MHz	881.8	863.8	-	-18.0	-	879.8	860.5	861.2	-19.3	-18.6
$\Delta I$ / amu $\text{\AA}^2$	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\theta_T$ / $^\circ$	-	+1.3	-	-	-	-	+0.6	-1.4	-	-

5-Fluoroindole										
	CC2[50]					SCS-CC2				
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$
$A$ / MHz	3520	3395	-	-125	-	3518	3376	-	-142	-
$B$ / MHz	1019	1018	-	-1	-	1017	1016	-	-1	-
$C$ / MHz	790	783	-	-7	-	789	781	-	-8	-
$\Delta I$ / amu $\text{\AA}^2$	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	-
$\theta_T$ / $^\circ$	-	$\pm 0.6$	-	-	-	-	+0.5	-	-	-

6-Fluoroindole										
	CC2					SCS-CC2				
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$
$A$ / MHz	3478.8	3335.5	-	-143.3	-	3474.4	3328.2	3423.1	-146.2	-51.3
$B$ / MHz	1027.5	1031.7	-	4.2	-	1024.8	1021.5	1007.4	-3.3	-17.4
$C$ / MHz	793.2	788.0	-	-5.2	-	791.4	781.6	778.3	-9.8	-13.1
$\Delta I$ / amu $\text{\AA}^2$	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\theta_T$ / $^\circ$	-	-0.6	-	-	-	-	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	-	-

axis, calculated at the respective equilibrium geometry. According to Figure 6.1, a negative  $\theta$  angle belongs to a clockwise rotation of the TDM vector from the  $a$ -axis. While for 4FI and 5FI the magnitude of the permanent dipole moment decreases upon excitation to the lowest electronically excited state by around 15 % relative to the dipole moment in the  $S_0$  state, the opposite behavior is observed for 6FI. However, there are deviations in the magnitude of the predicted dipole moment for 6FI. Genuine CC2 predicts a considerably larger increase of more than 2 D compared to 0.5-0.8 D at SCS-CC2 and DFT/MRCI level of theory.

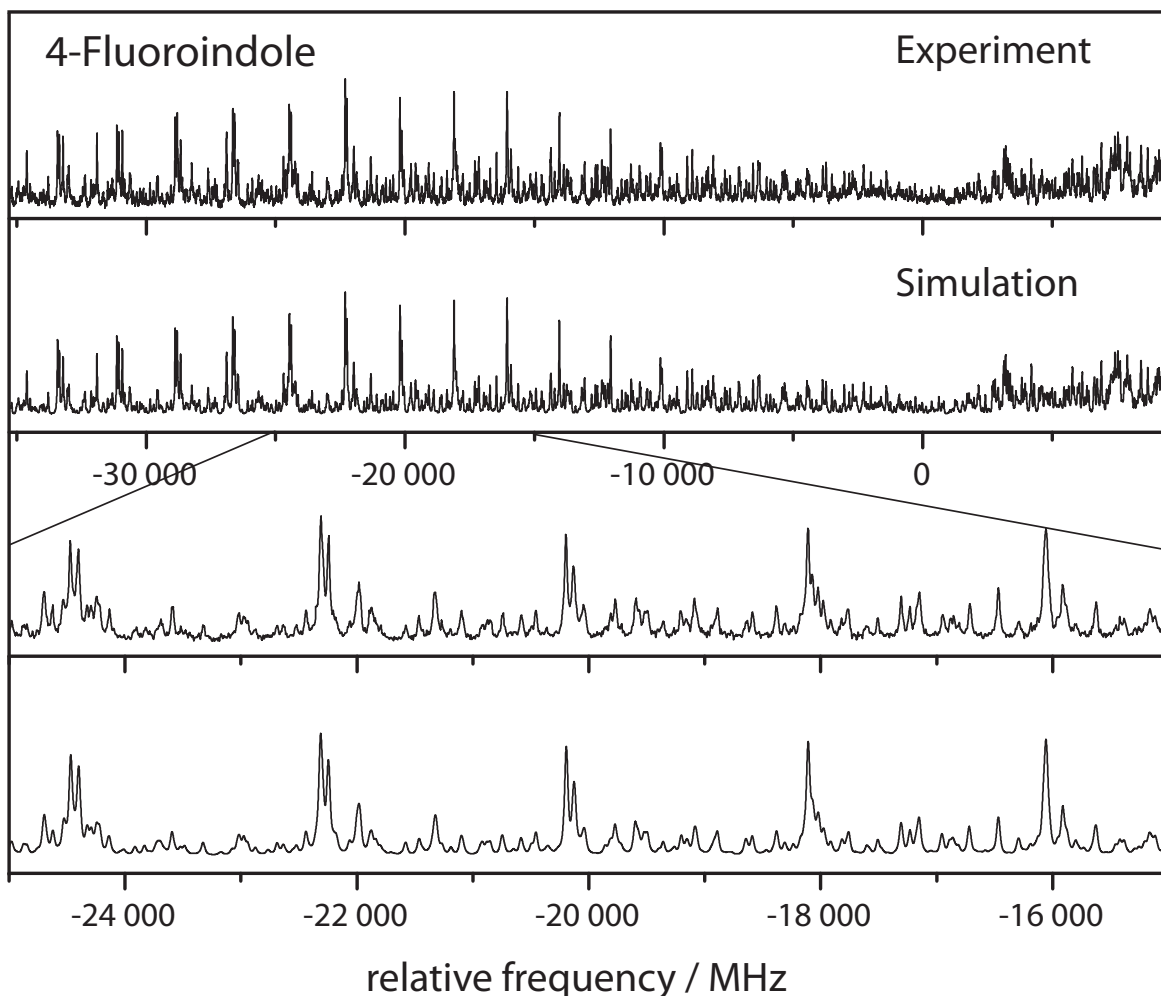
Regarding the TDM orientation, the angle  $\theta$  is calculated to be negative for 4FI and 6FI in both states at the respective equilibrium geometries. This means that the TDM vector is rotated clockwise from the  $a$ -axis. Although the  $S_1$  and  $S_2$  state vectors of both molecules make an angle of around  $60^\circ$ , their orientations within the PAS differ significantly. While for 4FI the  $S_2$  state vector is calculated to be close to the  $a$ -axis, this is the case for the  $S_1$  state vector of 6FI.

The nature of an excited state can be quantified based on the coefficients of the molecular orbital excitations which are compiled in Table 6.2 for 4FI and 6FI in comparison to the respective values of 5FI [50]. As stated in the introduction, the  $^1L_a$  is dominated by a LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation, while the  $^1L_b$  is an equal mixture of LUMO  $\leftarrow$  (HOMO-1) and (LUMO+1)  $\leftarrow$  HOMO contributions. Depending on the size of the basis set Rydberg-type orbitals may lie between  $\pi$ -orbitals for substituted indoles.[49, 50] This is also the case for the systems investigated, shifting the (LUMO+1) to higher orbitals and, thus, modifying the excitation scheme slightly. In order to make a better comparison, the labeling of the orbitals involved was adapted to those of indole according to their contours. For 4FI and 5FI, all methods agree well with the excitation scheme mentioned before and predict that the leading contributions to the  $S_1$  can be assigned to the  $^1L_b$ . Furthermore, for 4FI the  $S_2$  is dominated by the LUMO $\leftarrow$ HOMO transition which also falls within the scheme. For 6FI, however, this is not the case. While genuine CC2 predicts the  $^1L_a$ -contribution to be the leading term for the  $S_1$ , SCS-CC2 and DFT/MRCI show strong mixing of  $^1L_a$  and  $^1L_b$  contributions in both electronically excited states. In the  $S_1$  state the  $^1L_b$  contributions have a slightly stronger influence, but this amounts only to 15-20% whereas it is 50-90% for 4FI and 5FI. For the  $S_2$  we observe a comparable situation with leading contributions from the  $^1L_a$ . This is reflected by the oscillator strength of the transitions which is higher for the  $^1L_a$  compared to the  $^1L_b$ . For 6FI they are nearly equal, while for 4FI the oscillator strength of the  $S_1$  is much smaller than the one of the  $S_2$  which is to be expected of  $^1L_a$  and  $^1L_b$ -transitions.

**Table 6.2.:** Summary of the Theoretical Results at CC2/cc-pVTZ, SCS-CC2/cc-pVTZ, and DFT/MRCI Levels of Theory. This includes the coefficients of the most dominant transitions according to the  $S_1 \leftarrow S_0$  and  $S_2 \leftarrow S_0$  excitation of 4-, 5- and 6-fluoroindole. The labelling of the orbitals involved was adapted to those of indole according to their contours, cf text. Besides, the respective oscillator strengths  $f$ , the absolute dipole moments  $\mu$ , their individual components along the main inertial axes  $\mu_a$  and  $\mu_b$  ( $\mu_c$  is zero due to the planarity of the molecules) and their angle  $\theta_D$  with the main inertial  $a$ -axis (cf. Figure 6.1) as well as the adiabatic excitation energies  $\nu_0$  are listed. <sup>a</sup>DFT/MRCI calculations are based on the optimized SCS-CC2/cc-pVTZ geometries in the respective states.

state	4-fluoroindole			5-fluoroindole			6-fluoroindole		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	CC2/cc-pVTZ			$S_0$	$S_1$	$S_2$
LUMO $\leftarrow$ HOMO	-	0.47	-	-	-0.26[50]	-	-	0.87	-
LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO	-	0.46	-	-	-0.30[50]	-	-	-0.33	-
LUMO $\leftarrow$ HOMO-1	-	-0.71	-	-	0.87[50]	-	-	0.22	-
$f$	-	0.04	-	-	0.07	-	-	0.09	-
$\mu$ /D	3.42	2.92	-	3.70[45]	3.31[45]	-	2.88	5.17	-
$\mu_a$ /D	2.82	2.57	-	3.27[45]	3.14[45]	-	2.53	4.60	-
$\mu_b$ /D	1.94	1.37	-	1.73[45]	1.05[45]	-	1.39	2.35	-
$\theta_D$ / $^\circ$	-35	-28	-	-28[45]	-19[45]	-	-29	-27	-
$\theta$ / $^\circ$	-	-54	-	-	+67	-	-	-44	-
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	-	36 814	-	-	35 144[50]	-	-	35 924	-
state				SCS-CC2/cc-pVTZ					
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
LUMO $\leftarrow$ HOMO	-	0.31	0.90	-	0.12	-	-	0.60	0.76
LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO	-	0.54	-0.24	-	0.38	-	-	-0.44	0.19
LUMO $\leftarrow$ HOMO-1	-	-0.74	-	-	0.88	-	-	0.56	-0.52
$f$	-	0.02	0.13	-	0.06	-	-	0.05	0.08
$\mu$ /D	3.42	2.98	5.58	3.70	3.29	-	2.88	3.40	5.57
$\mu_a$ /D	2.79	2.58	5.50	3.28	3.09	-	2.55	3.03	5.24
$\mu_b$ /D	1.98	1.49	0.94	1.71	1.12	-	1.33	1.55	1.90
$\theta_D$ / $^\circ$	-35	-30	-10	-28	-20	-	-27	-27	-20
$\theta$ / $^\circ$	-	-65	-14	-	+59	-	-	-17	-83
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	-	36 432	39 841	-	34 506	-	-	35 745	39 177
state				DFT/MRCI <sup>a</sup>					
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
LUMO $\leftarrow$ HOMO	-	0.38	-0.90	-	-0.38	-	-	-0.56	-0.67
LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO	-	0.51	0.20	-	-0.31	-	-	0.44	-0.30
LUMO $\leftarrow$ HOMO-1	-	-0.66	-0.11	-	0.76	-	-	-0.56	0.56
$f$	-	0.03	0.20	-	0.08	-	-	0.06	0.10
$\mu$ /D	3.51	2.84	5.84	3.83	3.24	-	3.00	3.76	5.00
$\mu_a$ /D	2.81	2.37	5.78	3.44	3.07	-	2.75	3.47	4.80
$\mu_b$ /D	2.11	1.57	0.86	1.68	1.03	-	1.20	1.47	1.40
$\theta_D$ / $^\circ$	-37	-34	-8	-26	-19	-	-24	-23	-16
$\theta$ / $^\circ$	-	-68	-12	-	+63	-	-	-21	-84
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	-	36 919	39 658	-	35 669	-	-	36 424	38 865

## 6.4.2. Rotationally Resolved Fluorescence Spectra



**Figure 6.2.:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 4-fluoroindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 6.3.

The rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 4FI is shown in Figure 6.2, the respective spectrum of 6FI is shown in the supporting online material. The spectra were analyzed with a rigid-rotor Hamiltonian including axis reorientation and are accompanied by a simulation based on the best molecular parameter as obtained from the fitting routine. The obtained molecular constants are compiled in Table 6.3. For both molecules, we observe an excellent agreement between the experimental and theoretical (cf. Table 6.1) values of the rotational constants with a mean deviation of 0.2 %, even though the calculated rotational constants are equilibrium values while the experimental rotational constants are zero-point vibrationally averaged. For 5-cyanoindole the analysis of vibrational averaging on the rotational constants showed that the equilibrium parameters have

a better agreement with the experiment than the vibrationally averaged parameters.[143] The population of the rotational states can be described by a two temperature model, proposed by Wu and Levy [140] with  $n_i = e^{-E_i/kT_1} + \omega e^{-E_i/kT_2}$  and  $n_i$  as the population of the  $i$ th rovibronic level at energy  $E_i$ ,  $k$  as the Boltzmann constant,  $T_1$  and  $T_2$  as the two temperatures, and  $\omega$  as a weighting factor, which is modeling the contribution from  $T_2$ . The best fitting results for both temperatures and the weighting factor are given in Table 6.3. The band type of each spectrum is an  $ab$ -hybrid with 20 %  $a$ -type and 80 %  $b$ -type for 4FI and 84 %  $a$ -type and 16 %  $b$ -type for 6FI. In the case of 4FI, this leads to an in-plane angle of the TDM vector with the inertial  $a$ -axis of  $\theta = \pm 63.1^\circ$  and  $\theta = \pm 23.5^\circ$  for 6FI. While the adiabatic excitation energies are in good agreement with previously published results, [144, 168] we observe a slight deviation of the excited state lifetime for 6FI compared to the value reported by Sulkes and Borthwick.[144]

### Orientation of the Transition Dipole Moment

While the magnitude of  $\theta$  can be determined from the experimentally observed band-type, no information about its sign is contained. Only the projection of the TDM onto the  $a$ -axis can be inferred from the band type. However, this ambiguity can be lifted by the determination of the axis reorientation angle  $\theta_T$  and also by the investigation of isotopologues. Both methods are made use of here.

Axis reorientation leads to a change of intensities of the rovibronic lines. From the fit of the intensity pattern we can determine the *relative* sign between  $\theta_T$  and  $\theta$ . That means, that a  $+/+$  combination and a  $-/-$  combination lead to the same intensity pattern, which is different from the pair  $+/-$  or  $-/+$ . For 4FI and 6FI, the intensity analysis yields the same sign for the two angles (cf. Table 6.3). Since the absolute orientation of  $\theta_T$  can be determined from the *ab initio* calculations to be positive for 4FI and negative for 6FI (cf. Table 6.1), the absolute sign of  $\theta$  is determined to be positive for 4FI and negative for 6FI.

Another method to determine the absolute angle of  $\theta$  is to analyze the spectra of the same molecule where one atom is replaced by an isotope. An off-axis exchange of one hydrogen atom by deuterium leads to a rotation of the PAS toward the heavier deuterium but has no influence on the TDM orientation.[47, 48] However, the position of the deuteration must be determined first. This was done by comparing the computed rotational constants for all possible singly deuterated isotopomers from the *ab initio* structures with the experimental values, summarized in the supporting online material. The best agreement is obtained for the isotopomer deuterated at position  $N_1$ . Consequently, the PAS is rotated clockwise. The molecular constants of [d- $N_1$ ]-6FI are also compiled in Table 6.3, the respective rotationally

**Table 6.3.:** Molecular Parameters for 4-, 5-, and 6-Fluoroindole in their Ground and First Electronically Excited States from a CMA-ES Ffit of the Rovibronic 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. The center frequency of the respective band is  $\nu_0$  and  $\tau$  is the lifetime of the lowest electronically excited state. Additionally, the unsigned Cartesian coordinates  $\mu_i$  with  $i = a, b, c$ , the values of the absolute dipole moments  $\mu$  in the ground and lowest electronically excited state and the angles of the respective dipole moments with the main inertial  $a$ -axis  $\theta_D$  are given. The uncertainties of the parameters are given in parentheses and are obtained as standard deviations by performing a quantum number assigned fit.

	4-fluoroindole	5-fluoroindole [45, 50]	6-fluoroindole	[d-N <sub>1</sub> ] 6-fluoroindole
$A''$ / MHz	2206.51(3)	3519.57(4)	3478.85(6)	3360.77(8)
$B''$ / MHz	1467.26(3)	1019.79(1)	1029.04(1)	1021.92(2)
$C''$ / MHz	881.39(2)	790.87(1)	794.27(1)	783.79(2)
$\Delta I''$ / amu Å <sup>2</sup>	-0.09	-0.15	-0.11	-0.13
$\mu''_a$ / D	2.62(3)	3.27(1)	2.47(2)	-
$\mu''_b$ / D	2.19(2)	1.56(1)	0.44(8)	-
$\mu''_c$ / D	0.00	0.00	0.00	-
$\mu''$ / D	3.41(4)	3.62(1)	2.51(3)	-
$\theta''_D$ / °	±40(1)	±26(1)	±10(4)	-
$A'$ / MHz	2154.22(3)	3386.34(3)	3336.12(7)	3226.93(8)
$B'$ / MHz	1442.88(3)	1019.83(1)	1030.40(2)	1023.07(2)
$C'$ / MHz	864.40(3)	784.09(1)	787.57(2)	777.11(2)
$\Delta I'$ / amu Å <sup>2</sup>	-0.20	-0.25	-0.26	-0.27
$\Delta A$ / MHz	-52.29(1)	-133.23(2)	-142.73(1)	-133.84(1)
$\Delta B$ / MHz	-24.38(1)	+0.043(1)	1.36(1)	1.15(1)
$\Delta C$ / MHz	-16.99(1)	-6.78(1)	-6.70(1)	-6.68(1)
$\mu'_a$ / D	2.39(3)	3.14(1)	3.31(2)	-
$\mu'_b$ / D	1.80(2)	1.07(2)	0.69(6)	-
$\mu'_c$ / D	0.00	0.00	0.00	-
$\mu'$ / D	2.99(4)	3.32(2)	3.38(3)	-
$\theta'_D$ / °	±37(1)	±19(1)	±12(3)	-
$T_1$ / K	6.61(1)	2.5	7.07(1)	7.63(1)
$T_2$ / K	6.91(3)	4.8	5.92(1)	6.33(1)
$\omega$	0.11(1)	0.2	0.08(1)	0.99(1)
$\theta$ / °	±63.1(1)	±59(1)	±23.5(1)	±22.5(1)
$\theta_T$ / °	±0.72(7)	±0.8(1)	±0.13(5)	-
$\nu_0$ / cm <sup>-1</sup>	35 641.37(1)	34 335.89(1)	34 977.54(1)	34 987.97(1)
$\tau$ / ns	6.0(1)	12(4)	6.4(1)	8.5(2)

resolved electronic spectrum is shown in the supporting online material. The decrease in  $\theta$  by  $1^\circ$  upon deuteration ascertains the result from the analysis of the axis reorientation angle and points to a negative sign for  $\theta$  in the case of 6FI.

### Excited State Dipole Moments

The electronic Stark spectrum of 6FI is shown in Figure 6.3 and the one for 4FI can be found in the supporting online material. For both molecules the spectra were recorded at a field strength of 397.19 V/cm with the laser light polarized parallel and/or perpendicular to the static electric field. For 6FI, spectra with different field configurations were fitted simultaneously to improve the precision in the determination of the dipole moment.[3] 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. Because of technical reasons we always observe a mixture of 80 %  $\Delta M=0$  and 20 %  $\Delta M=\pm 1$  transitions without the half-wave plate and 20 %  $\Delta M=0$  and 80 %  $\Delta M=\pm 1$  with the half-wave plate inside the laser beam. 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. In Table 6.3 the experimentally observed dipole moments and their components along the inertial axes are listed. Here, the overall dipole moments are calculated from the respective components along each axis  $\mu_i$  ( $i = a, b, c$ ) with  $\mu_c$  being zero for both states. For 4FI a total dipole moment of 3.41 D in the ground and 2.99 D in the lowest electronically excited state is observed. In contrast to that, the dipole moment increases from 2.51 to 3.38 D upon electronic excitation for 6FI.

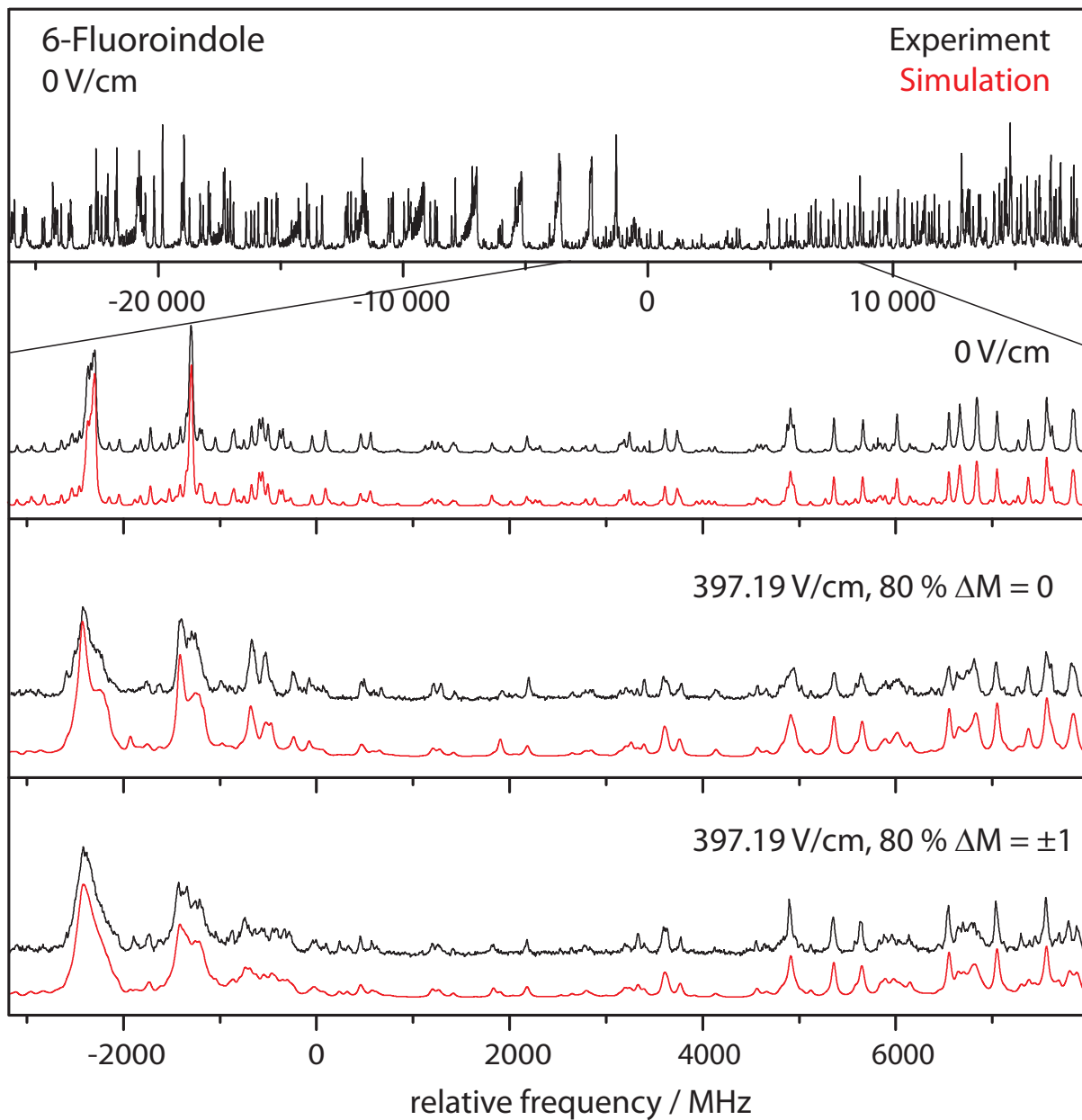
### Fluorescence Quantum Yields

The pure radiative (natural) lifetime of a transition from state  $i$  to state  $f$  is given by

$$\tau_{nat} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{fi}^3} \frac{6\epsilon_0 \hbar^2}{\mu_{fi}^2} \quad (6.2)$$

where  $\nu_{fi}$  is the transition frequency and  $\mu_{fi}$  the transition dipole moment. The latter can be calculated from the dimensionless oscillator strength  $f$ :

$$\mu_{fi} = \sqrt{\frac{f h e^2}{8\pi m_e \nu_{fi}}} \quad (6.3)$$



**Figure 6.3.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of 6-fluoroindole at 0 V/cm with a zoomed part of the spectrum at 0 and 397.19 V/cm with both field configurations along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 6.3.



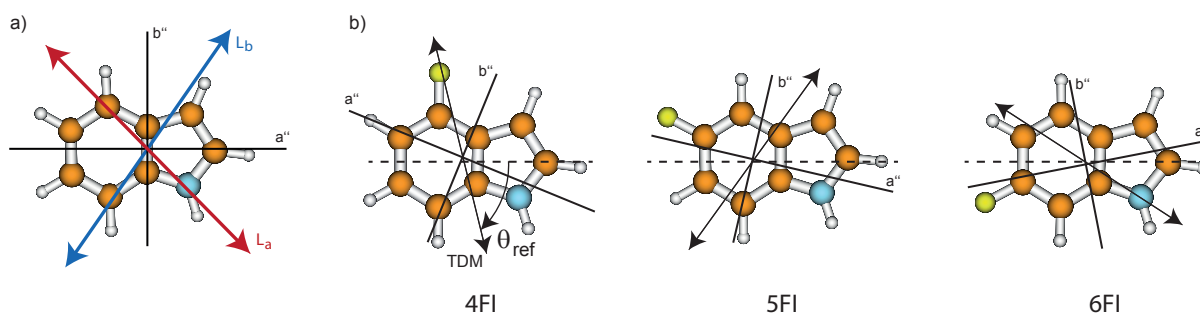
The ratio of the experimental lifetime  $\tau_{exp}$ , which is the inverse of the sum of all radiative and the nonradiative deactivation paths and the natural lifetime  $\tau_{nat}$ , as the inverse of the fluorescence rate constant  $k_f$  yields the fluorescence quantum yield:

$$Q = \frac{k_f}{k_f + \sum k_{nr}} = \frac{k_f}{\sum k_i} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{nat}} \quad (6.4)$$

Using the oscillator strengths  $f$  and the transition frequencies  $\nu_{fi}$  from the *ab initio* calculations (cf. Table 6.2) and the experimentally determined life times from Table 6.3, the fluorescence quantum yields for 4FI, 5FI, and 6FI can be calculated to be 0.2, 0.8, and 0.6, respectively.

## 6.5. Discussion

To determine the nature of the electronically excited state of indole derivatives commonly the orientation of the transition dipole moment is used. [21, 32, 35, 42] For the  ${}^1L_b$  the vector is rotated counterclockwise from the  $a$ -axis by a positive angle  $\theta$ , whereas the relative sign of  $\theta$  is negative for the  ${}^1L_a$ , according to a clockwise rotation (cf. Figure 6.4). Since the position and orientation of the PAS change due to the addition of the fluorine atom at different positions, all fluoro-substituted indole derivatives have to be rotated into a common reference frame to evaluate the electronic nature of the excited states. The most obvious choice is the pseudo  $C_2$ -axis going through C2 and the middle of the C5-C6 bond. This leads to a new angle  $\theta_{ref}$  (cf. Figure 6.4), which is compiled for all investigated systems in Table 6.4.



**Figure 6.4.:** a) TDM vector orientations for the  $S_1$  (blue) and  $S_2$  (red) states of indole at the CC2/cc-pVTZ level of theory. [32] b) Definition of  $\theta_{ref}$  which describes the angle of the TDM vector with the pseudo  $C_2$  axis of indole and overview of the  $S_0 \rightarrow S_1$  TDM vectors, calculated at CC2/cc-pVTZ level of theory.

We start with the discussion of the theoretical results. For 5FI, the angle  $\theta_{ref}$  for the  $S_1$  state is in good agreement with the one for an  ${}^1L_b$  state in indole and can be unambiguously assigned as an  ${}^1L_b$  state based on the TDM orientation, which gets also confirmed by the experimental results. [50]. Unfortunately, all efforts to optimize the second electronically excited state failed, because optimization runs into a geometry, where  $S_1$  and  $S_2$  cross and  $L_a$  and  $L_b$  change their order. Distortion of the 5FI geometry along coordinates which are known from previous studies [20, 21, 32] to favor the  $L_a$  geometry failed. Thus, we assume the  $S_2$  state minimum to be close to a conical intersection between the  $L_a$  and  $L_b$ , like it is the case for indole. [32] Surprisingly, theory predicts the angle  $\theta_{ref}$  to be negative for 4FI and 6FI in both excited states. While the  $S_0 \rightarrow S_2$  TDM orientation of 4FI resembles the one of the  ${}^1L_a$  state in indole, it is not possible to determine the nature of the other excited states from their TDM orientation. For 4FI the  $S_0 \rightarrow S_1$  and for 6FI the  $S_0 \rightarrow S_2$  TDM vector lies almost along the inertial  $b$ -axis of indole, while the  $S_0 \rightarrow S_1$  vector of 6FI is close to the  $a$ -axis. This points toward a mixing of  ${}^1L_a$  and  ${}^1L_b$  character in the respective states, which can be inferred from the coefficients of the orbital excitations (cf. Table 6.2). Interestingly, the adiabatic energy gap between  $S_1$  and  $S_2$  is nearly identical in 4FI and 6FI. While genuine CC2 (SCS-CC2) calculations only predict an amount of 7(1) % LUMO  $\leftarrow$  HOMO excitation for 5FI in the  $S_1$  state, it increases to 22(11) % for 4FI and to 75(36) % for 6FI. Thus, the negative sign of  $\theta$  can be explained with the increased amount of  ${}^1L_a$  character, as already proposed for 4- and 6-methoxyindole by Albinsson and Norden. [35]

This assignment is confirmed experimentally for 6FI, but stands in contrast to the experimentally determined positive sign of  $\theta$  for 4FI, as it was also the case for 6-methoxyindole.[162] This shows that a deviating TDM orientation between experiment and theory cannot be traced back to a specific substituent or its position at the chromophore. Instead, the individual molecule and its photophysical properties seem to be responsible for this ambiguity. In this context, one has to keep in mind that the calculated TDM orientation is determined for a vertical absorption at a given geometry, while the experimental value is derived from the fluorescence of the 0-0 transition. Hence, for systems where the TDM vector tends to

**Table 6.4.:** Summary of the Angles  $\theta_{ref}$  of the  $S_1$  and  $S_2$  State TDM Vector with the Pseudo  $C_2$  Axis of Indole (cf. Figure 6.4) for 4-, 5- and 6-Fluoroindole at Various Levels of Theory.

	Indole[32]		4FI			5FI			6FI		
	CC2	DFT/MRCI	CC2	SCS-CC2	DFT/MRCI	CC2	SCS-CC2	DFT/MRCI	CC2	SCS-CC2	DFT/MRCI
$\theta_{ref} S_1 / ^\circ$	+55	+40	-78	-89	-92	+55	+47	+51	-32	-5	-9
$\theta_{ref} S_2 / ^\circ$	-46	-37	-	-38	-36	-	-	-	-	-71	-72

---

change its orientation quite easily, slightest geometry changes upon excitation can lead to completely different  $\theta$  angles. In conclusion, we state that the absolute orientation of the transition dipole moment is not a useful identifier of the electronic nature for substituted indoles in general.

Thus, other characteristics are needed to identify the nature of the excited states. One of these is the permanent electric dipole moment of the excited states. While the magnitude of the dipole moment of the  ${}^1L_b$  is slightly smaller than the one of the ground state,[13] it increases considerably upon excitation to the  ${}^1L_a$  state.[32, 34] Comparing the experimental and calculated dipole moments from Table 6.2 and 6.3 shows that the changes in the magnitude are well reproduced by the *ab initio* calculations with the exception of the  $S_1$  dipole moment of 6FI derived from genuine CC2 calculations. Here, the question arises, if the CC2 optimized state is indeed the  $S_1$  state. The magnitude of the permanent dipole moment, and the oscillator strength are rather in line with an assignment as  $S_2$  state. By and large, the properties determined from DFT/MRCI wave functions resemble the SCS-CC2 values. The strong mixing of the lowest excited singlet states makes the coefficients of the LUMO  $\leftarrow$  HOMO and of the LUMO+1  $\leftarrow$  HOMO insufficient parameters for an assignment.

For 4FI, the dipole moment decreases by 0.42 D upon excitation, while for 6FI an increase of 0.87 D is observed. Additionally, we compare the results to those of 5FI for which the nature of the lowest excited singlet state was ascertained to be  ${}^1L_b$ . [50] For 5FI, a small decrease in the permanent dipole moment of 0.3 D upon excitation to the  $S_1$  state has been reported.[45]

Consequently, a small perturbation of the lowest electronically excited state due to an increased amount of LUMO  $\leftarrow$  HOMO character, as it is observed for 4FI, only affects the TDM orientation, whereas the change in the permanent dipole moment upon excitation and thus, the electronic nature of the excited state remains  ${}^1L_b$ -like. For 6FI, theory predicts a heavily mixed character of both electronically excited states. Although the experiment shows that the permanent dipole moment increases upon excitation, the increase is much smaller than for a pure  ${}^1L_a$  state like in indole.[32, 34] Thus, an assignment to a pure  ${}^1L_a$  or  ${}^1L_b$  state is not possible. This reflects the mixed nature of the excited state as predicted by the *ab initio* calculations.

## 6.6. Conclusions

The structures of 4- and 6-fluoroindole in the ground and lowest electronically excited state and their dipole moments in both states have been determined by means of rotationally resolved electronic Stark spectroscopy in combination with high level *ab initio* calculations. With the exception of the TDM orientation the experimental and theoretical results reveal mainly  $^1L_b$  character for the  $S_1$  and  $^1L_a$  character for the  $S_2$  state of 4FI, while both excited states of 6FI are strongly mixed and not unambiguously assignable. This can be inferred from the change of the permanent electric dipole moments upon excitation and coefficients of the orbital excitations.

## 6.7. Acknowledgement

We gratefully acknowledge the help of Leo Meerts for making available the analysis of the electronic Stark spectrum with the CMA-ES algorithm. Michael Schmitt thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM 1043/12-3) 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).

## 6.8. Eigener Anteil an der Publikation

Der Inhalt dieses Kapitels wurde unter dem Titel *Modulation of the  $L_a/L_b$  Mixing in an Indole Derivative: A Position-Dependent Study Using 4-, 5-, and 6-Fluoroindole* bereits in dem *Journal of Physical Chemistry A* (impact factor: 2.883), 2017,

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12605> von Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, J. Dominik Spiegel, Christel M. Marian und Michael Schmitt veröffentlicht.

Die Spektren wurden von Josefin Wilke und mir aufgenommen und die auf der CC2-Methode basierenden *ab initio* Rechnungen von mir durchgeführt. An der Auswertung der Daten waren Josefin Wilke, Christian Brand und ich beteiligt. Verfasst wurde die Publikation in Zusammenarbeit mit Josefin Wilke, Christian Brand und Michael Schmitt. Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an dieser Publikation auf 35 %.

# 7 | 4-Methoxyindole

## Influence of the Position of the Methoxy Group on the Stabilities of the *Syn* and *Anti* Conformers of 4-, 5-, and 6-Methoxyindole

Martin Wilke,<sup>a</sup> Christian Brand,<sup>a,b</sup> Josefin Wilke,<sup>a</sup> and Michael Schmitt<sup>a</sup> <sup>1</sup>

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

<sup>b)</sup> *University of Vienna, Faculty of Physics, VCQ, Boltzmannngasse 5, A-1090 Vienna, Austria.*

### 7.1. Abstract

Even though the two possible rotamers of methoxy-substituted indoles only differ in the orientation of a methoxy group, this slight geometry change can have a strong influence on the stabilities and further molecular properties of the conformers. In the present study, we evaluate the effect of the methyl group position on the presence of different conformers in molecular beam studies for the systems 4-, 5-, and 6-methoxyindole. By using rotationally resolved electronic Stark spectroscopy in combination with high level *ab initio* calculations the structures of the observable conformers have been assigned and reasons for the absence of the missing conformers discussed. Thereby, we could show that the relative ground state energies and isomerization barriers for both conformers strongly depend on the position of the methoxy group and are the main explanation for the absence of the *syn* conformers of 4-, and 5-methoxyindole.

---

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

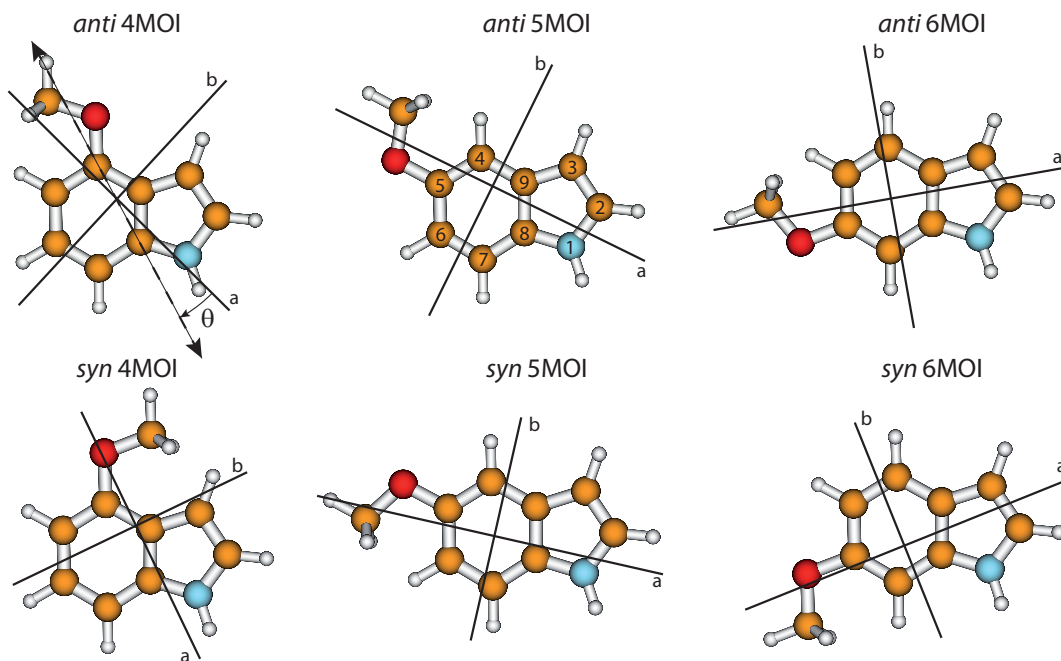
## 7.2. Introduction

The basic concept that structure always precedes function has stimulated competing theories on molecular recognition like the older lock and key principle by Fischer [169], the more recent concept of induced fit by Koshland [170], and the conformational selection theory. [171] Today it seems confirmed that in many cases conformational selection is followed by conformational adjustment. [172] This means that allosteric binding at the receptor site of a protein induces a conformational change at another site. Thus, barriers to large amplitude motions have to be affected through the ligand molecule.

However, the term *structure* should include not only geometric effects on the interaction, but also electronic effects. Additionally, the magnitude and especially the direction of the permanent dipole moments in the electronic ground state strongly influence ligand-receptor interactions. In an intuitive picture the individual dipole moments of the polar groups in a molecule are summed vectorially, resulting in the overall dipole moment. However, Pratt and coworkers have shown that inductive effects may lead to breakdown of this rule. [173] Even for the electronic ground state theoretical predictions of electric dipole orientations can deviate considerably from the experimental one. [3, 45] Also electronic excitations have been shown to dramatically change molecular dipole moments, in some cases a complete reorientation was observed. [174]

For flexible molecules the dipole moment often depends on the specific conformation, stressing the influence of the conformational space. For methoxyindoles the problem of different rotamers in molecular beam experiments cannot be answered uniformly. In general, they can exist in two rotameric forms which are due to the two-fold internal rotation of the methoxy group about the CO bond. For 6-methoxyindole (6MOI) two electronic origin bands at 33 722 and 33 952  $\text{cm}^{-1}$  were observed in resonant enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectra. [144] Our group could show that the shorter wavelength band at 33 716.58  $\text{cm}^{-1}$  belongs to the *anti* rotamer, the other band at 33 948.12  $\text{cm}^{-1}$  to the *syn* rotamer. [162] However, the excitation spectrum of 5-methoxyindole (5MOI) shows just a single origin band which could be shown to be due to the *anti* conformer. [36, 175, 176] Also the laser induced fluorescence spectrum of 4-methoxyindole (4MOI) consists of a single origin band at 35 309  $\text{cm}^{-1}$ . [176] Hence, the question arises why the number of observed conformers in molecular beam experiments depends on the position of the substituent.

Here, we will study the position-dependent stability of the *syn* and *anti* conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole. The structures of all molecules are shown in Figure 7.1. Recently, the ground and excited state structures of 5MOI and 6MOI [36, 162] and the



**Figure 7.1.:** Atomic numbering of the heavy atoms of indole and overview of the structures of both conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole in their respective principal axis frame. For *anti* 4MOI a clockwise rotation of the TDM vector with respect to the *a*-axis is shown. The respective angle  $\theta$  is defined to be negative.

dipole moments of 5MOI [3] have been presented. In the current contribution, we will extend the investigation to 4MOI, present the dipole moments of 4MOI and 6MOI and compare the whole class of methoxyindoles.

## 7.3. Experimental Section

### 7.3.1. Experimental Methods

4-Methoxyindole ( $\geq 99\%$ ) and 6-Methoxyindole ( $\geq 98\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich and 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.[145, 163] In brief, the laser system consists of a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 110 and 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 for 4-methoxyindole and 6-methoxyindole during the experiment. The

molecular beam was formed by co-expanding 4-methoxyindole (6-methoxyindole), heated to 200°C, and 300 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. The detection volume for the fluorescence light 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. The light is then focused onto the photocathode of a UV enhanced photomultiplier tube (Thorn EMI 9863QB) using a lens of  $f = 130$  mm in a distance of 70 mm. For Stark measurements a parallel pair of electroformed nickel wire grids (18 mesh per mm, 50 mm diameter) with a transmission of 95 % in the UV is used.[3] The grids have an effective distance is  $23.49 \pm 0.05$  mm and are symmetrically aligned with respect to the laser beam. In the present experiment we used used a field strength of 397.19 V/cm and a polarization of the laser which is parallel to the electric field. Due to technical reasons we always observe a weak contribution (20 %) of light perpendicular polarized which is accounted for in the analysis.

### 7.3.2. 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),[127–129] with Dunning’s correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) from the TURBOMOLE library. [146, 148] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies were obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [164] implemented in the TURBOMOLE program suite. [165] A natural-bond-orbital (NBO) analysis [177] was performed at the optimized geometries by using the wavefunctions from the CC2 calculations as implemented in the TURBOMOLE package. [165]

### 7.3.3. Fits of the Rovibronic Spectra using Evolutionary Algorithms

The rotationally resolved electronic spectra are fit using evolutionary strategies (ES), described in detail in refs.[134, 137–139] For the fits of the spectra we used the CMA-



ES algorithm.[141, 142] In this variant of global optimizers mutations are adapted via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism to find the global minimum even on rugged search landscapes that are additionally complicated due to noise, local minima and/or sharp bends.

The intensities of the rotational lines in the Stark spectra 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.

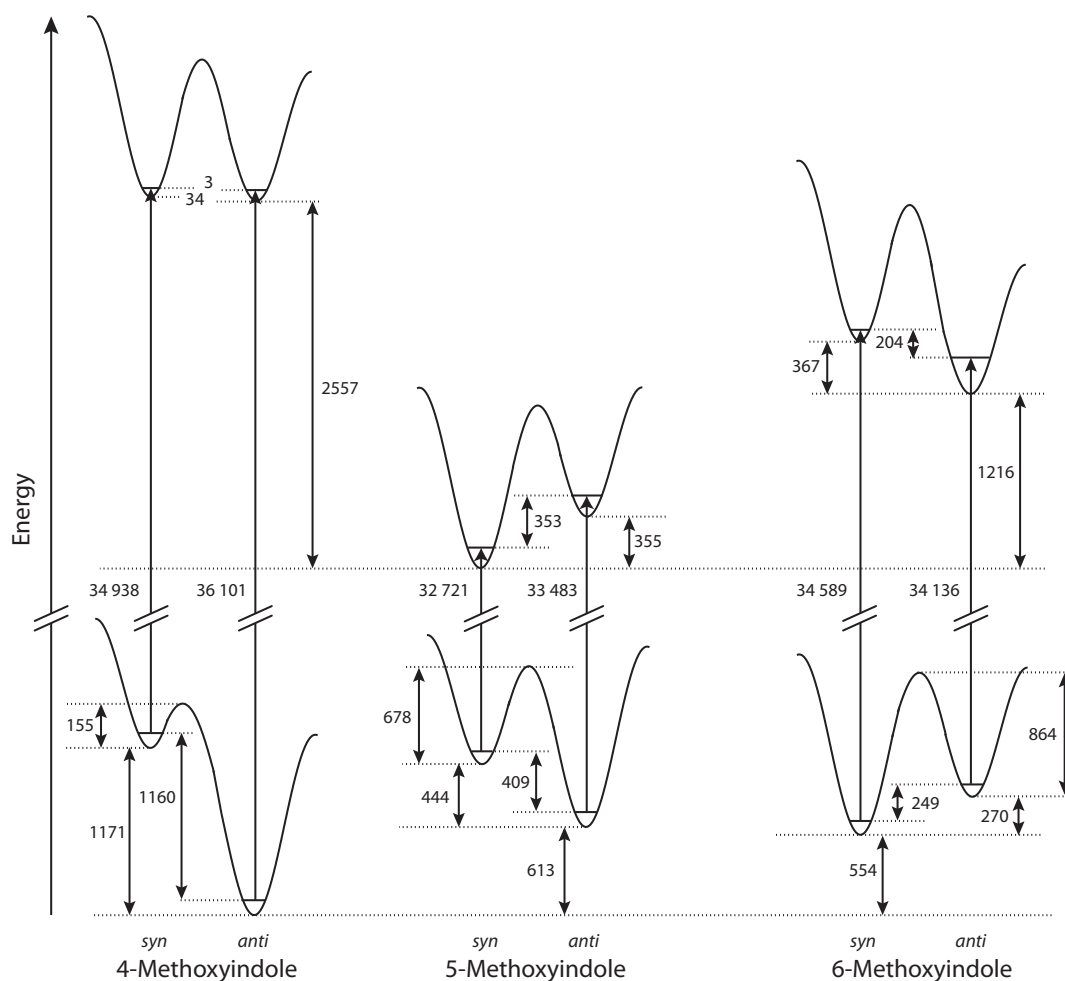
## 7.4. Results

### 7.4.1. Computational Results

The relative energies of the *syn* and *anti* conformers of 4MOI, 5MOI, and 6MOI in the electronic ground and lowest electronically excited state are compiled in Figure 7.2. In the electronic ground state the *anti* conformer is the most stable conformation for both 4- and 5-methoxyindole. The respective *syn* conformers lie  $1160\text{ cm}^{-1}$  (4MOI) and  $409\text{ cm}^{-1}$  (5MOI) higher in energy, including zero-point vibrational energy. For 6MOI the relative stability of the conformers is interchanged and the *syn* conformer is lowest in energy in the  $S_0$ . These rotamers can be interconverted via a rotation around the CO bond. The respective barriers for isomerization depend strongly on the position of the methoxy group at the indole chromophore. For 4MOI the barrier for *syn* $\rightarrow$ *anti* isomerization amounts only to  $155\text{ cm}^{-1}$ , increases to  $678\text{ cm}^{-1}$  for 5MOI and reaches  $1134\text{ cm}^{-1}$  for 6MOI.

In the ground state all *anti* conformers lie within an energy band of  $\approx 600\text{ cm}^{-1}$ . The same is true for the *syn* conformers. Excitation to the lowest excited singlet state leads to a pronounced shift in the relative energies of the molecular structures. For the *anti* conformer of 4MOI we observe a blue-shift of more than  $2500\text{ cm}^{-1}$  compared to *anti* 5MOI. Also the relative stability of the conformers differ in the two electronic states. For 5MOI and 6MOI the energetic order of *syn* and *anti* is exchanged in the  $S_1$  compared to the  $S_0$ . For 4MOI the *syn* and *anti* conformation become isoenergetic in the  $S_1$ . Here the strongest influence of the electronic excitation on the relative stability of the conformers is observed ( $\Delta E \approx 1100\text{ cm}^{-1}$ ). This shows that the energetic ordering of the conformers strongly depends on the position of the substituent at the chromophore.

Table 7.1 summarizes the natural charges in the electronic ground and lowest electronically excited state of the methoxyindoles compared the one of indole itself, derived from an NBO analysis. The methoxy group donates electron density to the conjugated  $\pi$ -system



**Figure 7.2.:** Relative energies of both conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole according to CC2/cc-pVTZ calculations. All energies are given in wavenumber [cm<sup>-1</sup>].

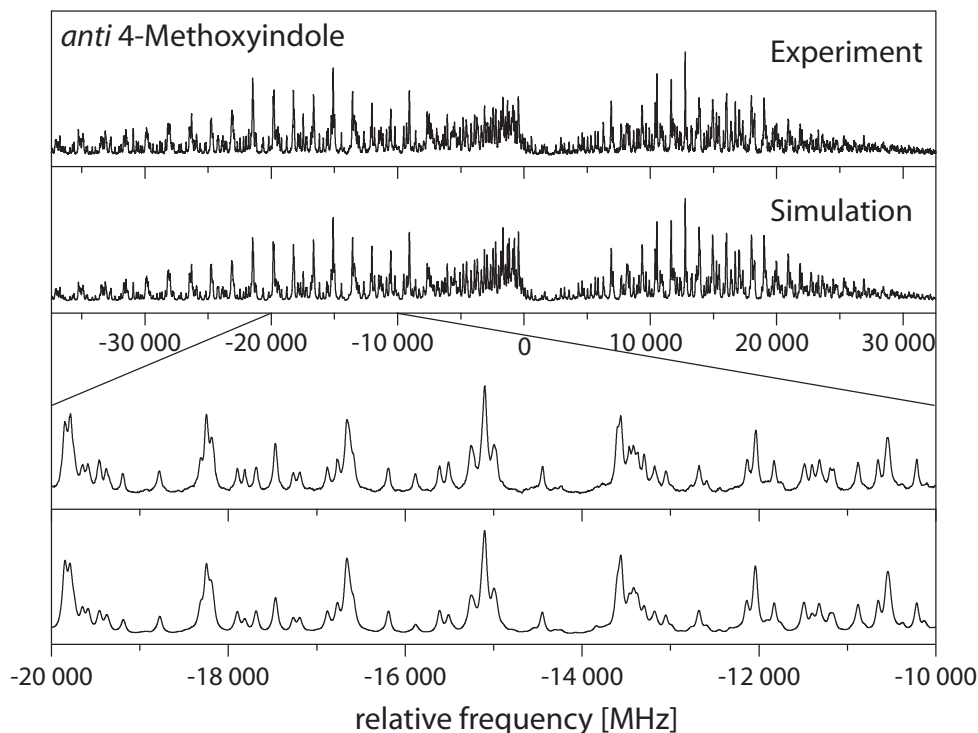
via the mesomeric effect (+*M*). Calculating the electron density difference between the atoms of the methoxyindoles and indole in the ground state ( $q_i^{MOI} - q_i^{indole}$ ) reveals that the electron density is primarily increased at the atoms in *ortho* and *para* position with respect to the methoxy group. Furthermore, the largest increase is observed at the *ortho* carbon atom to which the methyl group points, similar to the observation for 5-hydroxyindole. [49] Another remarkable point is that the addition of the methoxy group does not influence the electron distribution inside the pyrrole ring.

### 7.4.2. Experimental results

The rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 4MOI is shown in Figure 7.3. The molecular parameters extracted from the best CMA-ES fit of this spectrum are

**Table 7.1.:** Natural charges from a natural population analysis (NPA) for both conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole using the CC2/cc-pVTZ wave functions. For atomic labeling see Figure 7.1.

	indole	4-methoxyindole		5-methoxyindole		6-methoxyindole	
		<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>
	ground state						
N1	-0.50	-0.50	-0.50	-0.50	-0.50	-0.51	-0.50
C2	-0.02	-0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03
C3	-0.29	-0.28	-0.30	-0.29	-0.29	-0.29	-0.28
C4	-0.18	+0.32	+0.31	<b>-0.29</b>	<b>-0.24</b>	-0.17	-0.17
C5	-0.22	<b>-0.33</b>	<b>-0.27</b>	+0.28	+0.28	<b>-0.31</b>	<b>-0.25</b>
C6	-0.20	-0.18	-0.19	<b>-0.24</b>	<b>-0.29</b>	+0.30	+0.30
C7	-0.23	-0.26	-0.26	-0.21	-0.21	<b>-0.28</b>	<b>-0.34</b>
C8	+0.13	+0.14	+0.15	+0.11	+0.11	+0.15	+0.15
C9	-0.09	<b>-0.13</b>	<b>-0.16</b>	-0.07	-0.07	-0.11	-0.11
O1	-	-0.47	-0.48	-0.48	-0.48	-0.48	-0.47
C10	-	-0.21	-0.20	-0.21	-0.20	-0.20	-0.21
	lowest electronically excited state						
N1	-0.45	-0.46	-0.47	-0.47	-0.45	-0.47	-0.50
C2	-0.09	-0.09	-0.10	-0.09	-0.10	+0.00	+0.02
C3	-0.24	-0.22	-0.26	-0.26	-0.25	-0.22	-0.25
C4	-0.23	+0.30	+0.29	<b>-0.32</b>	<b>-0.28</b>	-0.29	-0.29
C5	-0.12	<b>-0.21</b>	<b>-0.16</b>	+0.33	+0.33	<b>-0.35</b>	<b>-0.30</b>
C6	-0.25	-0.29	-0.30	<b>-0.31</b>	<b>-0.35</b>	+0.34	+0.34
C7	-0.29	-0.24	-0.23	-0.30	-0.29	<b>-0.38</b>	<b>-0.42</b>
C8	+0.14	+0.11	+0.13	+0.16	+0.15	+0.13	+0.15
C9	-0.07	<b>-0.18</b>	<b>-0.20</b>	-0.08	-0.09	-0.11	-0.07
O1	-	-0.43	-0.42	-0.40	-0.40	-0.41	-0.41
C10	-	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21



**Figure 7.3.:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the *anti* conformer of 4-methoxyindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.2.

compiled in Table 7.2 and compared to the *ab initio* values for the two conformers of 4MOI. The assignment of the molecular structure is based on the rotational constants in the ground ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) and excited state ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ). We observe excellent agreement between the experimental data and the predictions for the *anti* conformer. The angle  $\theta$ , which defines the orientation of the transition dipole moment (TDM) with respect to the inertial  $a$ -axis, is predicted to be virtually identical for the two conformers within the accuracy of the calculations. A negative sign is defined by a clockwise rotation from the inertial  $a$ -axis onto the TDM vector, cf. Figure 7.1. The experimentally observed value is in general agreement with the calculated ones. As the analysis of the band type yields only the projection of  $\theta$  onto the inertial axes, we also measured a deuterated species of 4MOI to lift this ambiguity. The exchange of one atom by a heavier isotope rotates the  $a$ -axis towards this atom without affecting the orientation of the TDM.[47, 48] Stirring 4MOI with deuterated methanol for a few hours leads to a new band in the fluorescence spectrum, which is blue-shifted by around  $6\text{ cm}^{-1}$  to the undeuterated origin. The respective rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the deuterated isotopomer can be found in the Supporting Online Material. From the analysis of the

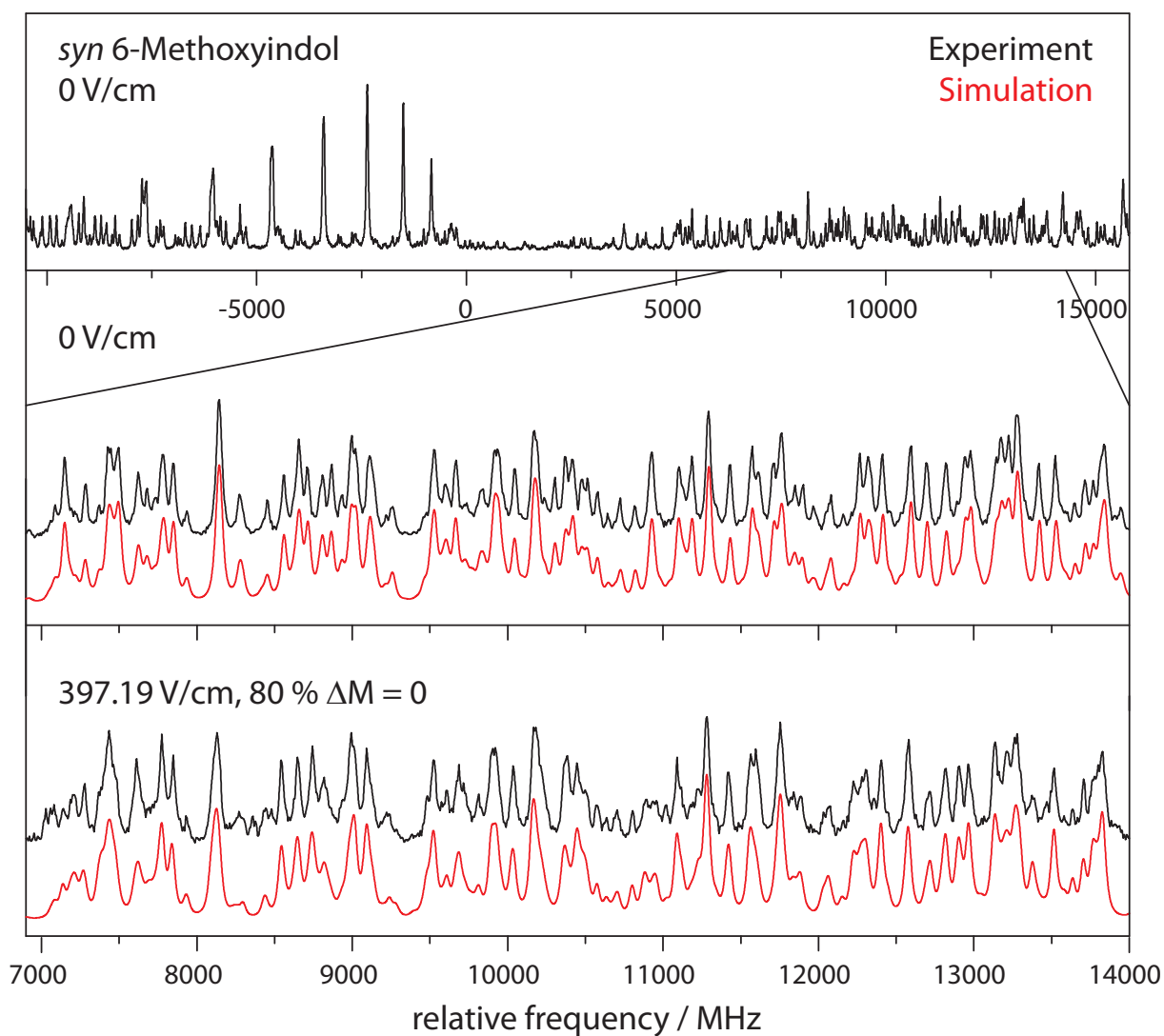
rotational constants we can assign this spectrum to a species deuterated at the C<sub>3</sub>-atom, cf. Figure 7.1. The comparison of the computed rotational constants for all possible singly deuterated isotopomers from the *ab initio* structures with the experimental values is also given in the Supporting Online Material. The increase in  $\theta$  by 0.7° shows that the *a*-axis is rotated away from the TDM-vector. Hence, we can determine the sign of  $\theta$  to be negative. As it can be seen from Figure 7.1, a value of -17.2° for  $\theta$  corresponds to a TDM vector going almost through the pyrrolic nitrogen, which is typically attributed to the <sup>1</sup>L<sub>a</sub> state in indole. [32] Following the nomenclature of Platt [22], the lowest two electronically excited states can be labeled as <sup>1</sup>L<sub>a</sub> and <sup>1</sup>L<sub>b</sub>. The transition to the former is dominated by a LUMO ← HOMO excitation and the latter can be described by a mixture of (LUMO+1) ← HOMO and LUMO ← (HOMO-1) contributions. [26, 36] While the TDM vector orientation for 5MOI is <sup>1</sup>L<sub>b</sub> like and almost orthogonal to the <sup>1</sup>L<sub>a</sub> vector [36], the change of the methoxy group to position 4 or 6 introduces LUMO ← HOMO contributions in the S<sub>1</sub> state. This leads to a reorientation of the TDM vector. [35],(cf. Chapter 6)

The magnitude of the inertial defect  $\Delta I$ , which is a measure of the non-planarity of a molecule, points towards a mainly planar structure of 4MOI in both states. The slightly negative value stems from the two hydrogen atoms of the methyl group which are not within the aromatic plane.

Additionally, we recorded rotationally resolved electronic Stark spectra at our maximum field strength of 397.19 V/cm to determine the ground and excited state dipole moments of 4MOI and 6MOI. However, for *anti* 6MOI the effect of the applied field strength is not sufficient to result in a detectable change in the spectrum. The respective values for 5MOI have been published previously. [45] During the analysis of the spectrum all molecular parameter except for the dipole moment and its orientation were kept constant at the values from the fit of the field free spectrum (see Table 7.2 and Ref. [162]). Figure 7.4 shows a small portion of the electronic origin of *syn* 6MOI compared to the Stark spectrum, along with the simulations of the CMA-ES fit. The Stark spectrum of *anti* 4MOI can be found in the Supporting Online Material. The resulting ground and excited state dipole moments  $\mu$ , the individual components  $\mu_i$  along the main inertial axes  $i = a, b, c$  and the angle  $\theta_D$  of the permanent dipole moment with the inertial *a*-axis are summarized in Table 7.3 and compared to the values of 5MOI. Since electronic Stark spectroscopy only yields the unsigned values of the Cartesian components, the orientation of the dipole moment vector and thus the sign of  $\theta_D$  remains undetermined. This can be removed by comparison to the calculations.

**Table 7.2.:** Experimentally observed molecular parameters of 4-methoxyindole in the  $S_0$  and  $S_1$  state and the respective values at CC2/cc-pVTZ level of theory. The undeuterated spectrum is denoted with  $d_0$ , the deuterated with  $[d-C_3]$ . 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 energy of the electronic transition and  $\tau$  the excited state lifetime. For more details see text.

	experiment		theory, $d_0$	
	$d_0$	$[d-C_3]$	<i>anti</i>	<i>syn</i>
$A''$ / MHz	1971.9(2)	1917.91(19)	1981.9	1623.3
$B''$ / MHz	1005.77(4)	1005.42(3)	1007.0	1227.7
$C''$ / MHz	669.11(3)	662.67(2)	670.6	702.2
$\Delta I''$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.46	-3.52	-3.20	-3.21
$A'$ / MHz	1927.7(2)	1875.47(27)	1935.8	1580.8
$B'$ / MHz	992.76(4)	992.34(3)	993.1	1223.3
$C'$ / MHz	658.43(3)	652.09(2)	659.1	692.7
$\Delta I'$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.67	-3.73	-3.21	-3.21
$\theta$ / $^\circ$	$\pm 17.2(1)$	$\pm 17.9(1)$	-7	-3
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	35 302.24(1)	35 308.20(1)	36 101	34 938



**Figure 7.4.:** 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 Table 7.3.

**Table 7.3.:** Summary of the calculated and experimental permanent electric dipole moments  $\mu$  and their components  $\mu_i$  along the main inertial axes  $i=a,b,c$  of both conformers of 4-, 5- and 6-methoxyindole. Double primed parameters belong to the electronic ground and single primed to the excited state. Additionally the angle  $\theta_D$  of the dipole moment vector with the main inertial  $a$ -axis is given. A positive sign of this angle means a clockwise rotation of the dipole moment vector onto the  $a$ -axis in the principal axis frame of the molecules shown in Figure 7.1. The uncertainties of the parameters are given in parentheses and are obtained as standard deviations by performing a quantum number assigned fit.

	4-methoxyindole			5-methoxyindole[3]			6-methoxyindole		
	experiment	theory		experiment	theory		experiment	theory	
	<i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>
$\mu''_a / \text{D}$	0.82(9)	0.93	2.06	1.53(1)	1.64	1.00	0.22(20)	0.25	0.29
$\mu''_b / \text{D}$	0.56(8)	0.43	1.93	0.42(6)	0.07	2.35	2.88(1)	0.79	3.01
$\mu'' / \text{D}$	<b>0.99(12)</b>	<b>1.03</b>	<b>2.82</b>	<b>1.59(3)</b>	<b>1.64</b>	<b>2.56</b>	<b>2.89(3)</b>	<b>0.83[162]</b>	<b>3.08[162]</b>
$\theta''_D / ^\circ$	$\pm 34(4)$	-25	+43	$\pm 15(1)$	+2	-67	$\pm 86(1)$	-72[162]	-85[162]
$\mu'_a / \text{D}$	0.00	0.11	0.77	0.41(11)	0.29	0.49	0.42(11)	0.66	0.54
$\mu'_b / \text{D}$	0.27(17)	0.15	1.93	1.06(2)	1.05	1.70	3.43(1)	1.75	4.28
$\mu' / \text{D}$	<b>0.27(17)</b>	<b>0.19</b>	<b>2.08</b>	<b>1.14(6)</b>	<b>1.09</b>	<b>1.77</b>	<b>3.46(2)</b>	<b>1.87[162]</b>	<b>4.31[162]</b>
$\theta'_D / ^\circ$	90.0	-54	+69	$\pm 69(1)$	-75	-106	$\pm 83(1)$	-69[162]	-83[162]



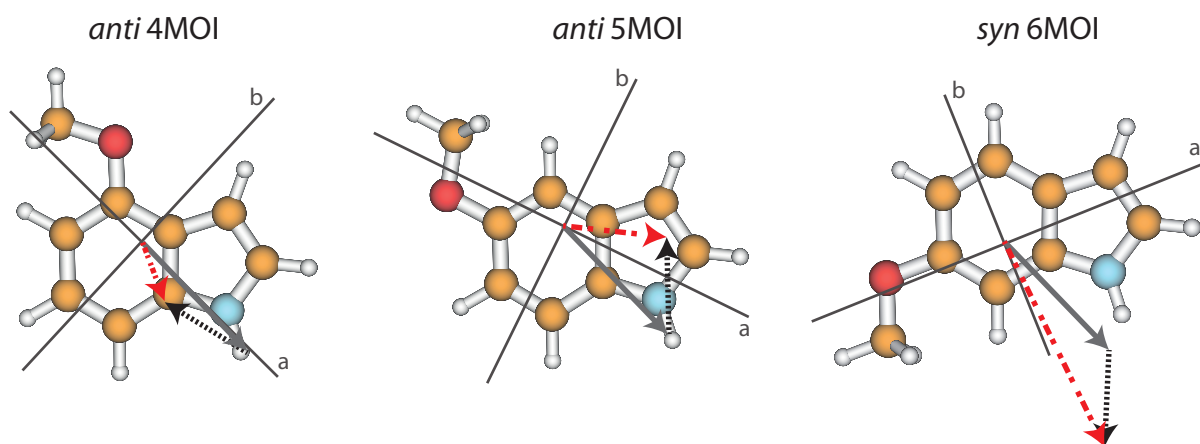
In the ground state the experimental dipole moment of *anti* 4MOI is in very good agreement with the calculated one. Regarding the individual components, theory overestimates  $\mu_a$  and underestimates  $\mu_b$  only slightly. Hence, the magnitude of  $\theta_D$  is well reproduced and the negative sign can be adapted from theory. In the electronically excited state the permanent dipole is reduced to 0.27 D. For such a small dipole moment the error of the calculations is on the same order as the value itself and we observe a large deviation in  $\theta_D$  between theory and experiment. For 6MOI the overall magnitude of the dipole moment and its components in the  $S_0$  are well described by theory as well. In the excited state both  $\mu_a$  and  $\mu_b$  are overestimated by 25 % which results in an excellent agreement regarding the orientation of the dipole moment.

From Table 7.3 it becomes apparent that the dipole moment of the *anti* conformer is always smaller in magnitude than the one of the respective *syn* conformer, both in the ground and the electronically excited state. A general and intuitive model to estimate the magnitude and orientation of molecular dipole moments consists of the vector sum of the respective bond or fragment dipole moments. Neglecting inductive effects, this model works pretty well for the electronic ground state, while it must be treated quite carefully for the electronically excited states. [3, 12, 45, 173, 178] Here, we will concentrate on the ground state and apply the vector additivity model for the three investigated systems. Figure 7.5 shows the vector addition ( $\vec{\mu}_{MOI} = \vec{\mu}_{indole} + \vec{\mu}_{anisole}$ ) of the experimental ground state dipole moment vectors of indole [13] and anisole [179] in order to estimate the magnitude and orientation of the ground state dipole moments of the *anti* conformers of 4MOI and 6MOI as well as of the *syn* conformer of 6MOI. The resulting dipole moments of the methoxyindoles (0.81 D for *anti* 4MOI, 1.36 D for *anti* 5MOI and 2.98 D for *syn* 6MOI) are in good agreement with the experimental values from Table 7.3.

## 7.5. Discussion

The relative intensity of conformers in an electronic spectrum depends on a number of parameters. The population of the initial state has a major influence as it determines how many molecules can be excited. However, also other effects play a role like the conformer-dependent oscillator strength[151], Franck-Condon factors (cf. Chapter 9), quantum yields,[180, 181] or vibronic couplings [182, 183]. In the following we will address these points for the discussed structures.

The most intuitive explanation for the presence or absence of different conformers in molecular beam studies comes from the comparison of the relative energies in the ground

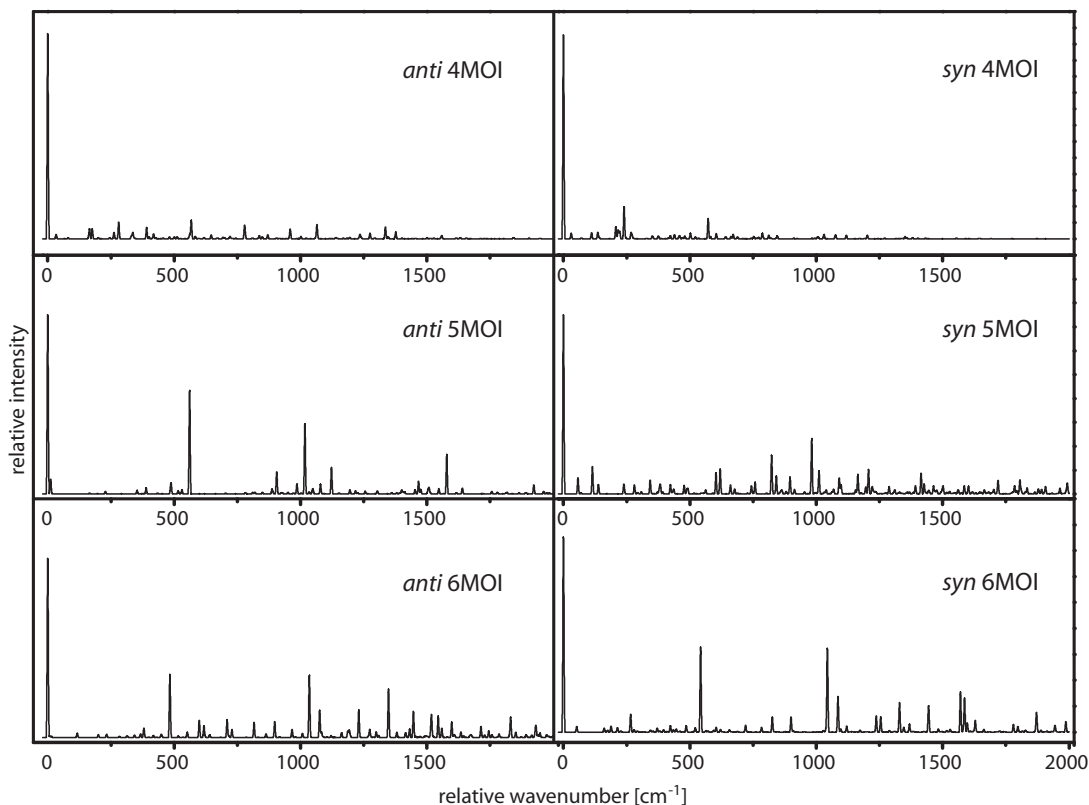


**Figure 7.5.:** Vector addition of the experimental ground state dipole moment of indole (grey solid line) and the dipole moment of anisole (black dashed line). The resulting vector (red dash-dotted line) represents the estimated ground state dipole moment of the respective methoxyindole. For the sake of clarity and a better comparison to the values in Table 7.3, they are shifted to the center of mass.

state. While for 4MOI and 5MOI only the *anti* conformer is observed experimentally [36, 175, 176], both conformers are present for 6MOI [144, 162]. For 5MOI this was explained with a combined effect of the stabilization of the *anti* conformer compared to the respective *syn* counterpart and the low barrier separating both conformers. [3] Consequently, all of the population of the *syn* conformer gets converted into the *anti* structure via collisions with the seed gas in the adiabatic expansion. This applies even more to 4MOI, where the energy gap between both conformers is larger and the barrier smaller for *syn*→*anti*-isomerization. These explanations are in agreement with calculations made by Oliver *et al.*, who determined an abundance of 75% for *anti* 5MOI and 99% *anti* 4MOI in the molecular beam at a temperature of 400 K before the expansion. [184] For 6MOI the barrier is sufficiently high between the two conformers that no conversion takes place and both conformers can be investigated.

Recently, we could show that large geometry changes upon excitation, and thus the decreasing Franck-Condon factors for the origin excitations, can also play a major role in the discussion about the presence of different conformers. (cf. Chapter 9) In order to examine this effect, Frank-Condon simulations of the excitation spectra have been made for all investigated systems and are compiled in Figure 7.6. They have been obtained from the *ab initio* optimized ground and excited state structures of each conformer and the respective Hessian using the program FCFit.[185, 186] It computes the excitation spectrum in the FC approximation in the basis of multidimensional harmonic oscillator

wavefunctions.



**Figure 7.6.:** Franck-Condon simulations of the excitation spectra of the *syn* and *anti* conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole at CC2/cc-pVTZ level of theory.

The 0,0 transition is the strongest transition, independent of the position and conformation of the methoxy group. While for 4MOI almost none of the oscillator strength is distributed over higher vibronic levels, there are several vibronic levels of 5MOI and 6MOI with increased intensities. However, the Franck-Condon simulations for the *syn* conformers do not show significant changes compared to the respective *anti* counterparts. Consequently, the Franck-Condon factors can not be used to explain the absence of the *syn* conformers of 4MOI and 4MOI.

Conformer-dependent couplings to other states may also alter the relative intensity of transitions in the fluorescence spectrum. Although vibronic couplings to higher lying electronic states can be excluded as we observe the  $S_1$  in its vibrationless ground state, conformer-dependent couplings to non-radiative decay channels may affect the relative intensities in the fluorescence spectrum. This can be tested by determining the fluorescence quantum yields  $Q_f$  of the experimentally observed conformers. It can be calculated from the ratio of the pure radiative life time  $\tau_{nat}$ , which is defined as the inverse of the fluo-

**Table 7.4.:** Summary of the fluorescence quantum yields  $Q_f$  of the experimentally observed conformers of the investigated methoxyindoles. For more details see text.

	<i>anti</i> 4MOI	<i>anti</i> 5MOI	<i>anti</i> 6MOI	<i>syn</i> 6MOI
$f$	0.09	0.08[3]	0.13[162]	0.10[162]
$\nu_{fi} / \text{cm}^{-1}$	36 204	33 271	33 598	34 353
$\tau_{exp} / \text{ns}$	3.0(1)	6.7[36]	4.3(1)[162]	4.5(1)[162]
$Q_f$	0.3	0.4	0.4	0.4

rescence rate constant  $k_f$ , and the experimental lifetime  $\tau_{exp}$ , which includes all radiative and non-radiative deactivation paths. The latter one has been determined from a fit of the Lorentzian contribution to Voigt profiles.

$$Q_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_{nr}} = \frac{k_f}{\sum k_i} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{nat}} \quad (7.1)$$

The experimental lifetime depends on the calculated transition frequency  $\nu_{fi}$  and transition dipole moment  $\mu_{fi}$  given in Debye for the vertical emission from the lowest excited to the electronic ground state at the optimized  $S_1$  state geometry.

$$\tau_{nat} = \frac{c^3}{8\pi^2\nu_{fi}^3} \frac{3\epsilon_0\hbar}{\mu_{fi}^2} \quad (7.2)$$

$$\mu_{fi} = \sqrt{\frac{f\hbar e^2}{4m_e\nu_{fi}}} \quad (7.3)$$

In Table 7.4 the oscillator strengths  $f$  and transition frequencies  $\nu_{fi}$  obtained from the calculations as well as the experimentally determined life times  $\tau_{exp}$  for all experimentally observed conformers are compiled, together with the resulting fluorescence quantum yields  $Q_f$ .

All these values are well within the spread of the other conformers and, hence, cannot be held responsible for the missing two rotamers as well.

## 7.6. Conclusion

Rotationally resolved electronic Stark spectra of *anti* 4MOI and *syn* 6MOI have been recorded and analyzed in order to determine the structures and dipole moments in the ground and lowest electronically excited state. The absence of the *syn* conformers for 4MOI and 5MOI in the spectra has been discussed in the context of relative population and

emission properties. As the emission properties are rather homogeneous for 4MOI, 5MOI and 6MOI, we conclude that the relative population of the rotamers in the molecular beam is the reason for the experimental results. This implies that a difference of less than  $200\text{ cm}^{-1}$  in the barrier height for isomerization decides whether both conformers are present in a molecular beam (6MOI) or only one of them (5MOI).

## 7.7. Acknowledgements

We gratefully acknowledge the help of Leo Meerts for making available the analysis of the electronic Stark spectrum with the CMA-ES algorithm. Michael Schmitt thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHM 1043/12-3). Computational support and infrastructure was provided by the "Center for Information and Media Technology"(ZIM) at the Heinrich-Heine-University Düsseldorf (Germany).

## 7.8. Eigener Anteil an dem Manuskript

Der Inhalt dieses Kapitels wurde unter dem Titel *Influence of the Position of the Methoxy Group on the Stabilities of the Syn and Anti Conformers of 4-, 5-, and 6-Methoxyindole* in dem *Journal of Molecular Spectroscopy* von Martin Wilke, Christian Brand, Josefin Wilke und Michael Schmitt eingereicht.

Die Spektren wurden von Josefin Wilke, Christian Brand und mir aufgenommen und die *ab initio* Rechnungen von mir durchgeführt. Für die Auswertung und Interpretation der Daten sind Josefin Wilke und ich verantwortlich. Der vorgestellte Entwurf wurde von mir verfasst und von Michael Schmitt und Christian Brand überarbeitet. Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an dieser Arbeit auf 65 %.



# 8 | Serotonin

## The Conformational Space of the Neurotransmitter Serotonin: How the Rotation of a Hydroxyl Group Changes All

Martin Wilke,<sup>a</sup> Christian Brand,<sup>a,b</sup> Josefin Wilke,<sup>a</sup> and Michael Schmitt<sup>a</sup> <sup>1</sup>

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

<sup>b)</sup> *University of Vienna, Faculty of Physics, VCQ, Boltzmannngasse 5, A-1090 Vienna, Austria.*

### 8.1. Abstract

The 5-hydroxytryptamine receptors (5HT<sub>n</sub>) are optimized for 5-hydroxytryptamine molecules, resulting in a significantly enhanced psychoactive response compared with the 4-, 6-, 7-isomers. This is despite their relatively similar energetic stabilities, excited state lifetimes and emission characteristics. In this work we investigate the conformational space of serotonin (5-hydroxytryptamine) using a combination of rotationally resolved electronic spectroscopy and *ab initio* calculations. The geometries of the four most abundant conformers are assigned from their molecular parameters in the electronic ground and excited state. We find a conformer-dependent competition between two polar groups trying to establish a hydrogen bond with the same H-atom in the most stable conformer of serotonin. The result explains some remarkable deviations with respect to the conformational space of the closely related neurotransmitter tryptamine. Based on the comparison to other

---

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

5-substituted indoles we propose to generalize this finding to explain the conformational preferences of indole-based neurotransmitters.

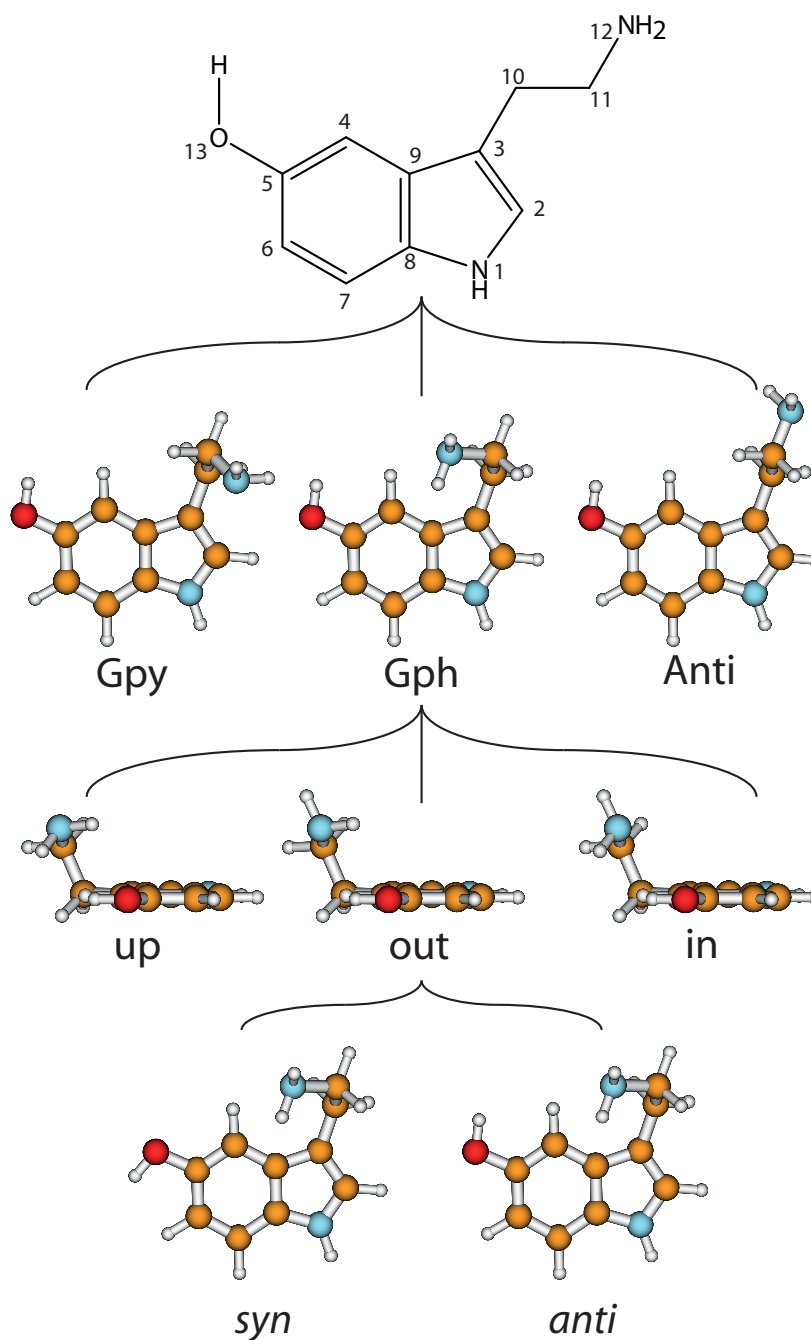
## 8.2. Introduction

The neurotransmitter and hormone serotonin is a derivative of the aromatic amino acid tryptophan. It is the natural ligand which activates the 5-hydroxytryptamine (5-HT) receptors which are mostly G protein coupled receptors[187, 188]. The omnipresence of these receptors in the body leads to a multitude of different effects[189]. Serotonin modulates neural activity, neuropsychological processes and has vascular effects (both vasoconstriction and vasodilation). Furthermore, it has cardiac functions and affects the respiratory system, the endocrine system and metabolism, as well as the gastrointestinal system[190]. A deeper understanding of the interaction of neurotransmitters with their specific receptors requires a better knowledge of the influences which shape their conformational space.

A suitable nomenclature for the conformational space of serotonin is depicted in Figure 8.1[54]. For all experimentally observed conformers, the ethyl amino sidechain is perpendicular to the aromatic plane which results in three possible conformations of the NH<sub>2</sub> group: gauche to the pyrrole ring (*Gpy*), gauche position to the phenyl moiety (*Gph*) or pointing away from the chromophore (*Anti*). For both gauche conformations the lone pair (LP) of the NH<sub>2</sub> group can point *up*, *out*, or *in*. The *in* conformers, however, are much higher in energy and will be neglected in this study. For the *Anti* conformers the LP can point *up* or to either one of the rings: phenyl (*ph*) or pyrrole (*py*). Finally, the orientation of the OH-group is denoted with *anti* when it is anti-parallel to the NH bond of the pyrrole ring, or *syn*- for the other option. In the end a set of 14 possible conformers exists which is shown in the online supporting material.

An experimental investigation of the conformational space of the protonated form was performed by Lagutschenkov *et al.*[191] Both the bare[54] and the singly hydrated neutral serotonin[192] were studied with vibrational resolution in the group of Zwier. They found eight conformers which they divided into a group of five transitions labeled as *A* to *E*, blue-shifted by around 200 cm<sup>-1</sup> from the second group of three transitions labeled as *F* to *H*[54]. The lowest energy conformation was stated to be the Gpy(out)/*anti* conformer like in the closely related neurotransmitter tryptamine which essentially is serotonin without the hydroxyl group. Later, this assignment was corrected by Cabezas *et al.*[69] who established the Gph(out)/*anti* conformer to be the global minimum based on rotational spectroscopy. This is in agreement with theoretical predictions from Srivastava and





**Figure 8.1.:** Atomic numbering of the heavy atoms of serotonin and nomenclature of the conformers. The nomenclature is based on the orientation of the  $\text{NH}_2$  group, the orientation of its lone pair, and the two conformations of the OH-group. For details see text.

Singh[56] who performed a comprehensive computational study on serotonin at various levels of theory. Also Van Mourik and Emson investigated the conformational space of serotonin and tryptamine theoretically[68].

Apart from the conformational analysis the study of LeGreve *et al.* pointed to some intriguing irregularities in the vibronic spectrum of serotonin[54]. The energetic gap between the *syn*- and the *anti*-conformer with respect to the hydroxyl group is relatively constant at  $230\text{ cm}^{-1}$ , close to the respective value for 5-hydroxindole[49, 70]. However, for the Gph(out) conformers the energetic gap is increased by  $30\text{ cm}^{-1}$ . This is very surprising as the only difference is a rotation about a single OH-bond by  $180^\circ$ . Furthermore, the nitrogen atom of the ethyl amino sidechain is  $510\text{ pm}$  away from the oxygen atom of this group, making a direct interaction unlikely. So far, this effect has been tentatively explained in the literature by electronic[54, 56] or dipole-dipole interactions[191, 192]. Additionally, the most stable conformer of serotonin does not coincide with the energetically lowest one of tryptamine. Thus, the question arises which kind of mechanism leads to this remarkable stabilization and irregularity for the Gph(out)/*anti* conformer of serotonin.

In the present contribution, we use a combination of rotationally resolved electronic spectroscopy and high-level quantum mechanical calculations to investigate the conformational space of serotonin and compare it to that of tryptamine. Tryptamine itself has been studied at rotational[193] and vibronic resolution[57] as well as at partial[59, 140] and full[5, 6, 194] rovibronic resolution. Seven different conformers were identified and assigned based on their rotational constants and vibrational spectra. Based on the comparison of the existing data on serotonin derivatives [7, 64, 66], we propose the formation of intramolecular hydrogen bonds to be responsible for the conformational preference for many indole-based neurotransmitter. The results give new and important insights into the stabilization mechanisms of this complex class of molecules.

## 8.3. Techniques

### 8.3.1. Experimental Procedures

Serotonin ( $\geq 97\%$ ) was purchased from Wako and used without further purification. The experimental set-up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail elsewhere.[145] 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 8 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 15 mW during the experiment. The molecular beam was formed by co-expanding serotonin, heated to 210 °C, and 250 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. The imaging optics set-up consists of a concave mirror and two plano-convex lenses to focus the resulting fluorescence onto a photomultiplier tube, which is mounted perpendicularly to the plane defined by the laser and molecular beam. The signal output was then discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency was determined with a *quasi* confocal Fabry-Perot interferometer. The absolute frequency was obtained by comparing the recorded spectrum to the tabulated lines in the iodine absorption spectrum.[110]

## 8.4. Computational Methods

### 8.4.1. Quantum chemical calculations

Structure optimizations were performed employing Dunning's correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) basis set from the TURBOMOLE library. [146, 148] 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).[127–129] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [164] implemented in the TURBOMOLE program suite. [165] Second-order perturbation theory (MP2) optimizations were performed with the 6-311++G(d,p) basis set using the GAUSSIAN 09 program package [195]. For the MP2 optimized geometries a Natural Bond Orbital (NBO) analysis [177] has been performed.

### 8.4.2. Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms

The search algorithm employed for the fit of the rotationally resolved electronic spectra is an evolutionary strategy (ES) adapting normal mutations via a covariance matrix adap-

tation (CMA) mechanism. This (CMA-ES) algorithm was developed by Ostermeier and Hansen [141, 142] 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. For a detailed description of these evolutionary strategies refer to refs. [134, 137–139]

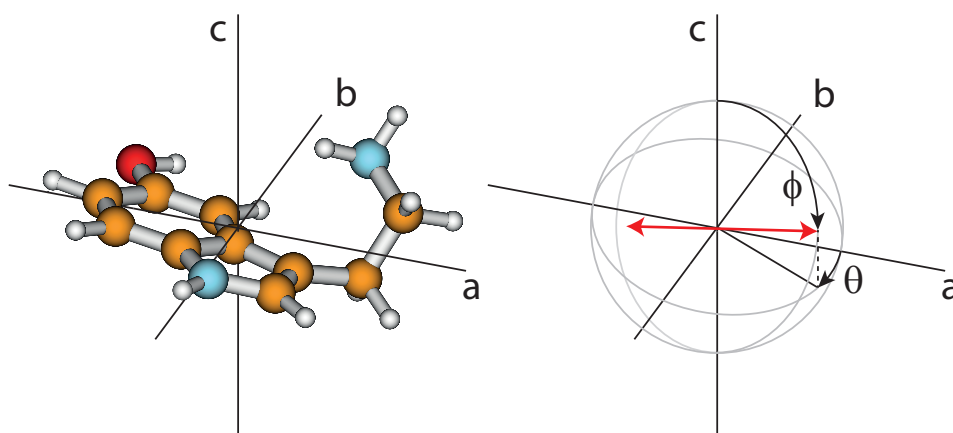
## 8.5. Results and Discussion

### 8.5.1. Computational Results

The assignment of the experimental spectra and identification of the respective structures is based on high level *ab initio* calculations. Table 8.1 shows the calculated molecular properties of the lowest 14 conformers of serotonin obtained from CC2/cc-pVTZ calculations. As the rotational constants are mainly determined by the orientation of the NH<sub>2</sub> group, we can sort the conformers into three families (Gpy, Gph and Anti). However, inside a family the rotational constants are quite similar and an assignment solely based on their absolute values is difficult.

The orientation of the transition dipole moment (TDM) given by its angles  $\theta$  with the inertial *a*-axis and  $\phi$  with the *c*-axis (cf. Figure 8.2), provides additional information to distinguish the conformers. The respective values for all 14 conformers are also listed in Table 8.1. While  $\phi$  is quite similar for all conformers and no systematic differences can be observed, the changes of  $\theta$  are a reliable measure to distinguish between *syn*- and *anti*-conformers: For the *anti*-conformers  $\theta$  is always smaller by 8° than those of the respective *syn* counterparts.

In the case of tryptamine it has been shown that the most stable ground state conformer is Gpy(out) followed by Gpy(up) and Gph(out).[62, 63, 196] Also for serotonin the Gpy(out)/*anti* conformer is the most stable ground state conformer according to density functional theory (DFT).[54, 56] Using functionals including dispersion interaction[56] or changing to perturbation theory[54, 56] results in a change of the relative energy order, in agreement with the experimental findings from Cabezas *et al.*[69] who found the Gph(out)/*anti* conformation to be the most stable one. The relative ground state energies of the seven most stable tryptamine conformers[61] are compared to those of the 14 serotonin conformers[56] in Table 8.2.



**Figure 8.2.:** On the left side the Gph(out)/*anti* conformer is shown in his principal axis system. The right side gives the definition of the angles  $\theta$  and  $\phi$  which describe the orientation of the TDM vector (red arrow) in non-planar molecules.  $\theta$  is defined as the angle between the projection vector of the TDM in the  $ab$ -plane and the  $a$ -axis, and  $\phi$  as the angle between the TDM and the  $c$ -axis.

**Table 8.1.:** Calculated properties of the ground and lowest electronically excited state of the 14 lowest-energy conformers of serotonin at their respective CC2/cc-pVTZ optimized geometries. This includes the ground and excited state rotational constants. Double-primed constants belong to the ground state and single-primed to the excited state. The angle of the transition dipole moment with the main inertial  $a$ -axis is given by  $\theta$  and with the  $c$ -axis by  $\phi$ . A positive sign of the angle corresponds to a clockwise rotation of the TDM vector onto the  $a$ -axis (cf. Figure 8.2).

conformer	$A''$ / MHz	$B''$ / MHz	$C''$ / MHz	$A'$ / MHz	$B'$ / MHz	$C'$ / MHz	$\theta$ / °	$\phi$ / °
Gpy(out)/ <i>anti</i>	1294.3	578.1	440.8	1295.8	574.6	438.8	+27	76
Gpy(out)/ <i>syn</i>	1288.8	580.9	441.8	1300.1	574.0	438.8	+35	75
Gpy(up)/ <i>anti</i>	1276.5	580.1	441.3	1293.4	570.9	437.1	+26	76
Gpy(up)/ <i>syn</i>	1275.5	581.1	441.6	1303.1	568.3	436.2	+34	75
Gph(out)/ <i>anti</i>	1164.4	663.9	445.0	1167.7	657.9	453.1	+23	78
Gph(out)/ <i>syn</i>	1165.0	662.1	454.8	1172.9	654.4	452.9	+31	76
Gph(up)/ <i>anti</i>	1184.0	640.5	454.2	1177.9	640.2	452.8	+24	76
Gph(up)/ <i>syn</i>	1179.3	644.3	455.4	1176.8	643.0	454.1	+33	75
Anti(ph)/ <i>anti</i>	1178.3	562.1	394.3	1171.9	563.5	395.1	+12	80
Anti(ph)/ <i>syn</i>	1175.1	562.7	394.4	1177.7	561.3	394.7	+20	80
Anti(py)/ <i>anti</i>	1183.4	556.5	392.4	1180.7	557.3	393.0	+13	80
Anti(py)/ <i>syn</i>	1177.3	560.3	393.5	1179.9	558.8	393.7	+21	80
Anti(up)/ <i>anti</i>	1177.7	557.3	392.6	1175.9	558.0	393.4	+13	80
Anti(up)/ <i>syn</i>	1175.2	559.2	393.4	1178.9	557.5	393.8	+21	79

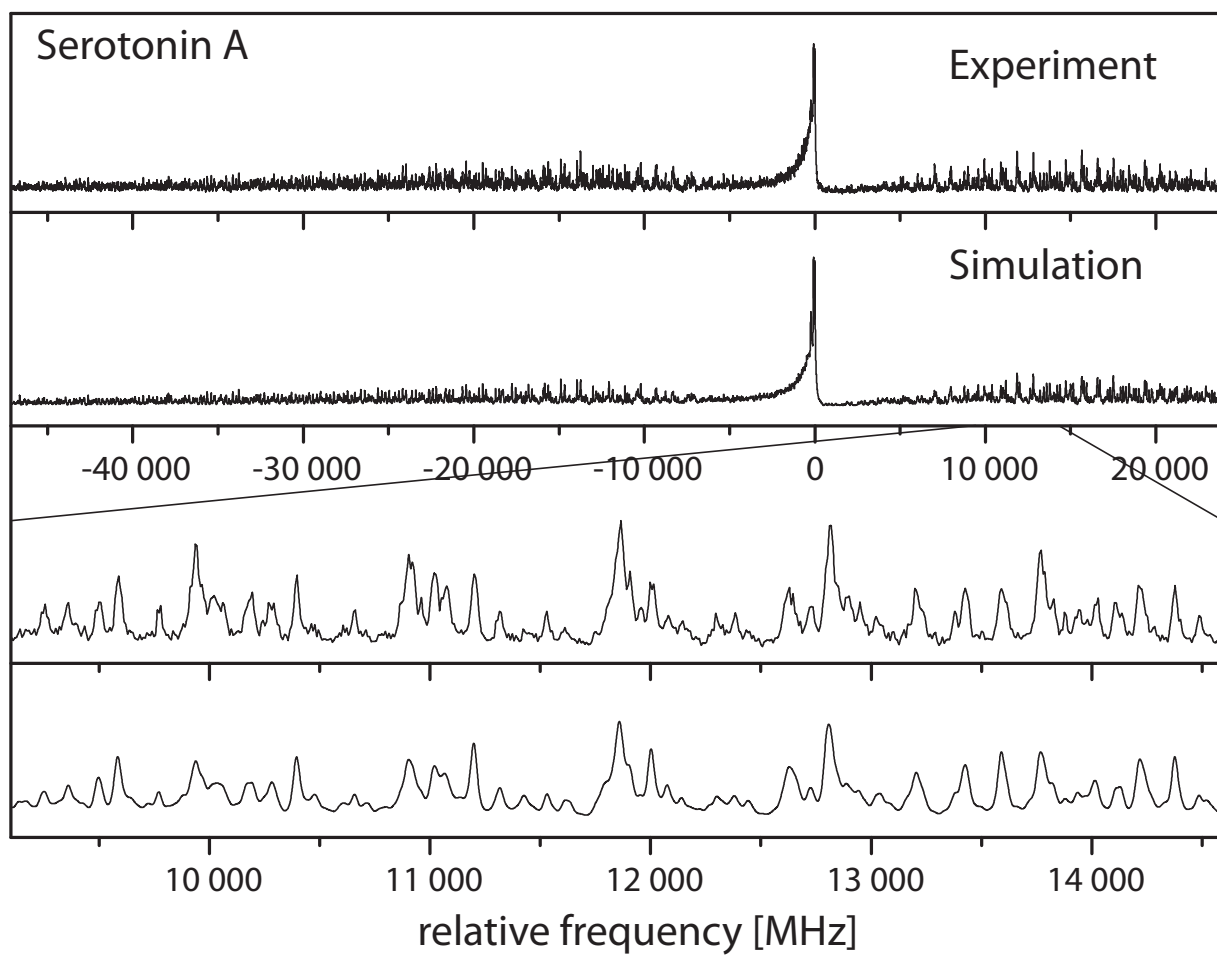
**Table 8.2.:** Comparison of the relative MP2/6-311++G(d,p) and CC2/cc-pVTZ stabilities  $\Delta E$  [ $cm^{-1}$ ] in the electronic ground state of the most stable serotonin and tryptamine conformers. All calculations include zero-point energy corrections at the level of the optimization.

	Tryptamine	Serotonin			
	MP2/6-311++G(d,p) [61]	MP2/6-311++G(d,p) [56]		CC2/cc-pVTZ	
		<i>anti</i> -5OH	<i>syn</i> -5OH	<i>anti</i> -5OH	<i>syn</i> -5OH
Gpy(out)	0.0	8.4	122.8	155.6	270.4
Gpy(up)	125.6	93.7	243.4	158.1	285.1
Gph(out)	136.4	0.0	375.3	0.0	330.5
Gph(up)	304.3	352.9	482.3	252.9	351.5
Anti(py)	482.3	524.3	629.6	710.4	790.8
Anti(ph)	475.0	460.6	695.7	622.9	804.1
Anti(up)	499.8	527.4	656.2	626.4	747.4

### 8.5.2. High resolution electronic spectra of the serotonin conformers

Figure 8.3 shows the rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the most intensive band in the laser induced fluorescence (LIF) spectrum recorded by LeGreve *et al.*[54], denoted as serotonin *A*. It is accompanied by a simulation using the best parameters from a fit, given in Table 8.3. The spectra and simulations of the other conformers (*B*, *C*, and *F*) are given in the online supporting material. For all four conformers a similar redshift of around  $13\text{ cm}^{-1}$  in the origin frequencies can be observed in comparison to the low-resolution values[54]. The band type of all conformers is mainly *ab* hybrid as can be inferred from the values of  $\theta$  and  $\phi$  in Table 8.3. Excited state lifetimes range from 5 to 9 ns for conformers *A* to *C* and are larger than 12 ns for *F*.

The experimental parameters (rotational constants of the electronic ground ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) and excited state ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), the inertial defect of both states ( $\Delta I$ ), the center frequencies of the respective bands ( $\nu_0$ ) and the orientation of the TDM) of the four conformers are given in Table 8.3 and are compared to the results of the *ab initio* calculations. The assignments will be discussed in the next section.



**Figure 8.3.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the Gpy(out)/*anti* conformer.

**Table 8.3.:** Experimentally determined molecular parameters for four different conformers ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $F$ ) of serotonin in their ground and first electronically excited states along with the *ab initio* calculated parameters of the respective conformers (Gpy(out)/*anti*, Gpy(up)/*anti*, Gph(out)/*anti*, Gpy(out)/*syn*). 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.  $\theta$  and  $\phi$  define the angles of the TDM with the inertial axis system,  $\nu_0$  is the center frequency of the respective band and  $\tau$  the lifetime of the lowest electronically excited state.

	$A$	Gpy(out)/ <i>anti</i>	$B$	Gpy(up)/ <i>anti</i>	$C$	Gph(out)/ <i>anti</i>	$F$	Gpy(out)/ <i>syn</i>
$A''$ / MHz	1286.50(1)	1294.3	1267.28(1)	1276.5	1163.12(1)	1164.4	1281.86(1)	1288.8
$B''$ / MHz	571.74(1)	578.1	574.75(1)	580.1	650.60(1)	663.9	573.92(1)	580.9
$C''$ / MHz	435.63(1)	440.8	436.11(1)	441.3	450.06(1)	455.0	436.39(1)	441.8
$\Delta I''$ / amu $\text{\AA}^2$	-116.66	-118.15	-119.27	-121.74	-88.37	-84.65	-116.75	-118.40
$A'$ / MHz	1286.82(1)	1295.8	1269.06(1)	1293.4	1164.19(1)	1167.7	1287.31(1)	1300.1
$B'$ / MHz	567.46(1)	574.6	570.14(1)	570.9	644.10(1)	657.9	567.85(1)	574.0
$C'$ / MHz	433.20(1)	438.8	433.89(1)	437.1	447.13(1)	453.1	433.59(1)	438.8
$\Delta I'$ / amu $\text{\AA}^2$	-116.71	-117.74	-119.87	-119.57	-88.45	-85.58	-116.99	-117.45
$\Delta A$ / MHz	+0.32(1)	+1.5	+1.78(1)	+16.9	+1.07	+3.3	+5.45	+11.3
$\Delta B$ / MHz	-4.28(1)	-3.5	-4.61(1)	-9.2	-6.50	-6.0	-6.07	-6.9
$\Delta C$ / MHz	-2.43(1)	-2.0	-2.22(1)	-4.2	-2.93	-1.9	-2.80	-3.0
$\theta$ / $^\circ$	$\pm 38.83$	+27	$\pm 44.84$	+26	$\pm 34.60$	+23	$\pm 46.52$	+35
$\phi$ / $^\circ$	69.65	76	70.53	76	73.93	78	65.29	75
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	32571.60	33029	32535.23	33007	32532.30	33023	32341.26	32653
$\tau$ / ns	6	-	5	-	9	-	>12	-



### 8.5.3. Conformational Assignments

For an assignment of the rovibronic bands to certain conformers we take a closer look at the rotational constants that are obtained from the analysis of the four spectra. Comparing the rotational constants of the *A*, *B* and *F* band with the calculated constants in Table 8.1, it is evident that they all belong to a *Gauche* pyrrole conformation. For band *C* an assignment to the *Gauche* phenyl family can be made. However, within each family, the differences of the rotational constants are not large enough to make an unequivocal assignment.

LeGreve *et al.* [54] assigned the group of transitions *F-H* to the *syn*-conformers based on the origin shifts in 5-hydroxyindole (5OHI). If we follow this argumentation, bands *A* and *B* are members of the *Gpy/anti* family while band *F* belongs to the *Gpy/syn* family. The shift of the electronic origins between band *A* and *F* amounts to  $230.34 \text{ cm}^{-1}$ , which is very close to the shift of the respective *syn*- and *anti*-conformers in 5OHI ( $230.91 \text{ cm}^{-1}$ ). [49] Regarding the rotational constants, a difference of  $+4.64 \text{ MHz}$  in the  $A''$ ,  $-2.18 \text{ MHz}$  in the  $B''$  and  $-0.76 \text{ MHz}$  in the  $C''$  constant is observed experimentally between band *A* and *F*. For the *anti*- and *syn*-conformers of *Gpy(out)* (*Gpy(up)*) a change of  $+5.5$  ( $+1.0$ )  $\text{MHz}$  in the  $A''$ ,  $-2.8$  ( $-1.0$ )  $\text{MHz}$  in the  $B''$  and  $-1.0$  ( $-0.3$ )  $\text{MHz}$  in the  $C''$  constant is calculated from the *ab initio* optimized geometries. Hence, we assign the band *A* to *Gpy(out)/anti* and the band *F* to the respective *syn*-conformer. A confirmation of this assignment is given by the orientations of the transition dipole moments for the different conformers. It was mentioned that the CC2/cc-pVTZ calculations predict an increase of  $8^\circ$  in the angle  $\theta$  when we go from a *anti* to a *syn*-conformation. A shift by the same amount can be observed between the experimentally determined angles of serotonin *A* and *F*. An additional affirmation can be extracted from the excited state lifetimes. In 5OHI it increases from 7.5 to 10 ns when going from the *anti*- to the *syn*-conformer. [49] In the same manner the excited state lifetime increases from serotonin *A* (6 ns) to serotonin *F* ( $>12 \text{ ns}$ ).

For band *B* we know that it belongs to the *Gpy/anti* family which has three members. *Gpy(out)/anti* is already assigned to band *A* and *Gpy(in)/anti* is excluded by its high energy. Thus, the only possible assignment for band *B* is to the *Gpy(up)/anti* conformer. This is supported by the differences between the experimental rotational constants of the *B* conformer and the *ab initio* calculated *Gpy(up)/anti* rotational constants ( $\Delta A = +9.2 \text{ MHz}$ ,  $\Delta B = +5.3 \text{ MHz}$ ,  $\Delta C = +5.2 \text{ MHz}$ ) which are very similar to the respective differences of the *A* conformer ( $\Delta A = +7.8 \text{ MHz}$ ,  $\Delta B = +6.4 \text{ MHz}$ ,  $\Delta C = +5.2 \text{ MHz}$ ). A comparable deviation between theory and experiment can be expected for members of the

same family. For the *syn*-conformers the deviations are higher, supporting the assignment that the grouping into *syn*- and *anti*-conformers is correct.

In Table 8.4 the least squares of the differences of the rotational constants of the  $A''$ ,  $B''$ , and  $C''$  conformers with the respective calculated values of *anti*-conformers of Gpy(out) and (up) and Gph(out) and (up) are determined. The  $A$  band shows the lowest  $\chi^2$  value and thus the best agreement with Gpy(out)/*anti*. The  $B$  band has its best least square with Gpy(up)/*anti* and the  $C$  band shows the best agreement with Gph(out)/*anti*.

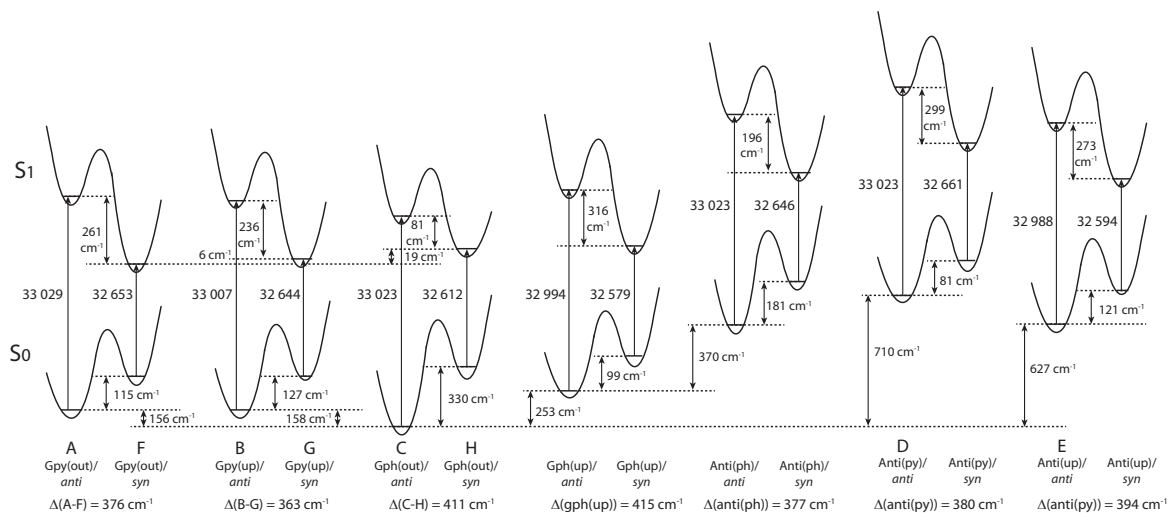
**Table 8.4.:**  $\chi^2$  values  $((A''_{exp} - B''_{exp}) - (A''_{calc} - B''_{calc}))^2/\sigma_{A-B}^2 + ((B''_{exp} - C''_{exp}) - (B''_{calc} - C''_{calc}))^2/\sigma_{B-C}^2 + ((A''_{exp} - C''_{exp}) - (A''_{calc} - C''_{calc}))^2/\sigma_{A-C}^2$  obtained from experimental rotational constants ( $A''_{exp}$ ,  $B''_{exp}$ ,  $C''_{exp}$ ) and the standard deviations ( $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_C$ ) of bands A, B, and C taken from Table 8.3. The calculated rotational constants ( $A''_{calc}$ ,  $B''_{calc}$ ,  $C''_{calc}$ ) for the conformers Gpy(out)/*anti*, Gpy(up)/*anti*, Gph(out)/*anti* and Gph(up)/*anti* are from Table 8.1.

conformer	Gpy(out)/ <i>anti</i>	Gpy(up)/ <i>anti</i>	Gph(out)/ <i>anti</i>	Gph(up)/ <i>anti</i>
A	504	29 629	3 561 892	2 327 121
B	52 801	1 541	2 832 778	1 739 439
C	3 258 502	2 625 435	11 406	71 777

An independent argument for this assignment arises from the comparison of the experimental ground state rotational constants in Table 8.3 with those from microwave spectroscopy[69]. Cabezas *et al.* identified three conformers on the basis of the nuclear quadrupole constants as Gpy(out)/*anti*, Gpy(up)/*anti* and Gph(out)/*anti*. Since the rotational constants show an excellent agreement with our ground state values, the aforementioned assignment is confirmed unambiguously.

#### 8.5.4. Energetic differences and comparison to tryptamine

Figure 8.4 compares the relative energies of the 14 most stable conformers of serotonin, derived from CC2/cc-pVTZ calculations. It is evident that the *anti*(OH)-conformers are always more stable in the electronic ground state and less stable in the electronically excited state. Furthermore, the energy difference between the *syn*- and *anti*-conformers is comparable within each electronic state if we exclude both Gph(out) conformers. In the electronic ground state the mean energetic difference amounts to  $121 \pm 31$   $\text{cm}^{-1}$  and the corresponding value for the excited state is  $264 \pm 43$   $\text{cm}^{-1}$ . The values are comparable to those of 5-hydroxyindole indicating that the energetic difference in both states is mostly unaffected by the addition of an ethyl amino sidechain[49]. For the Gph(out) conformers, however, the energetic gap in the  $S_0$  state increases to  $330$   $\text{cm}^{-1}$  while it is reduced to

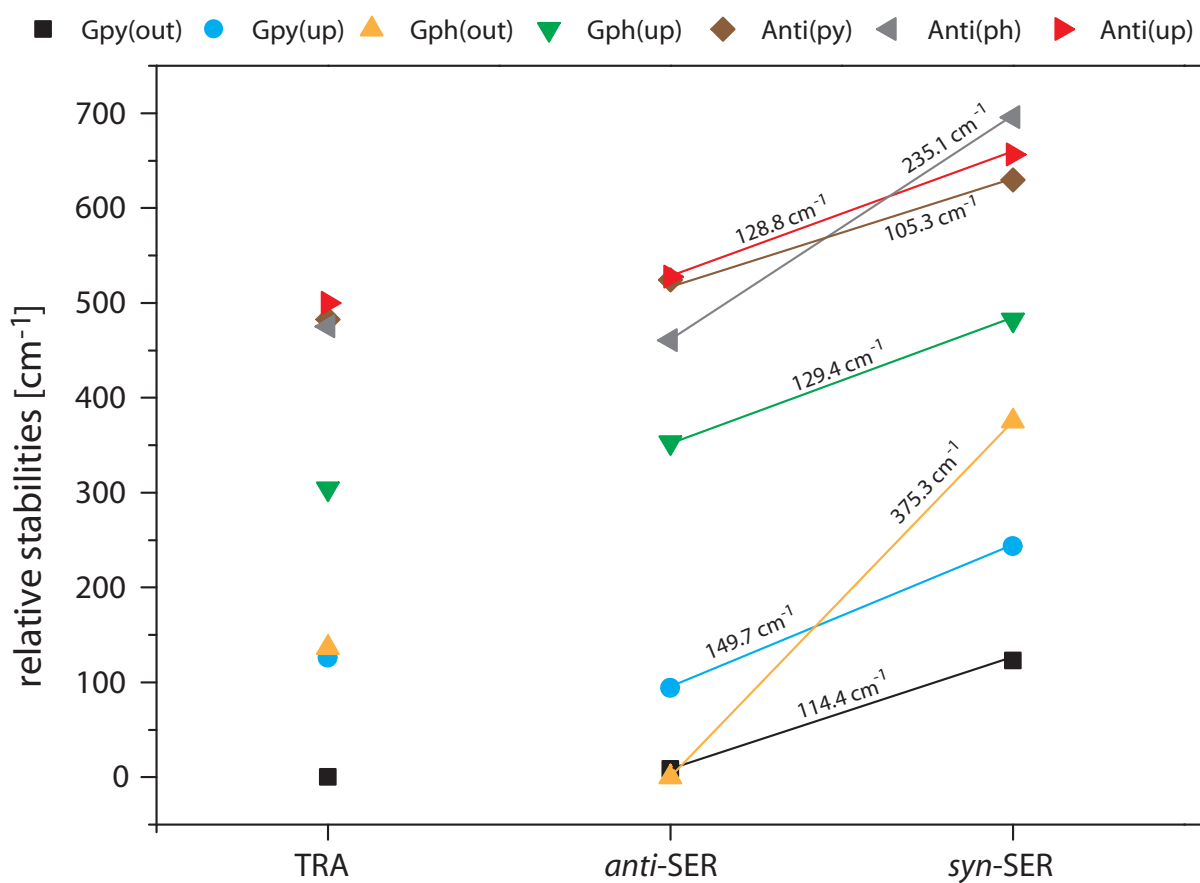


**Figure 8.4.:** Relative energies of the 14 most stable conformers of serotonin according to the CC2/cc-pVTZ calculations. All energies are zero-point corrected and given in  $cm^{-1}$ . The letters refer to the designation of LeGreve *et al.*[54]

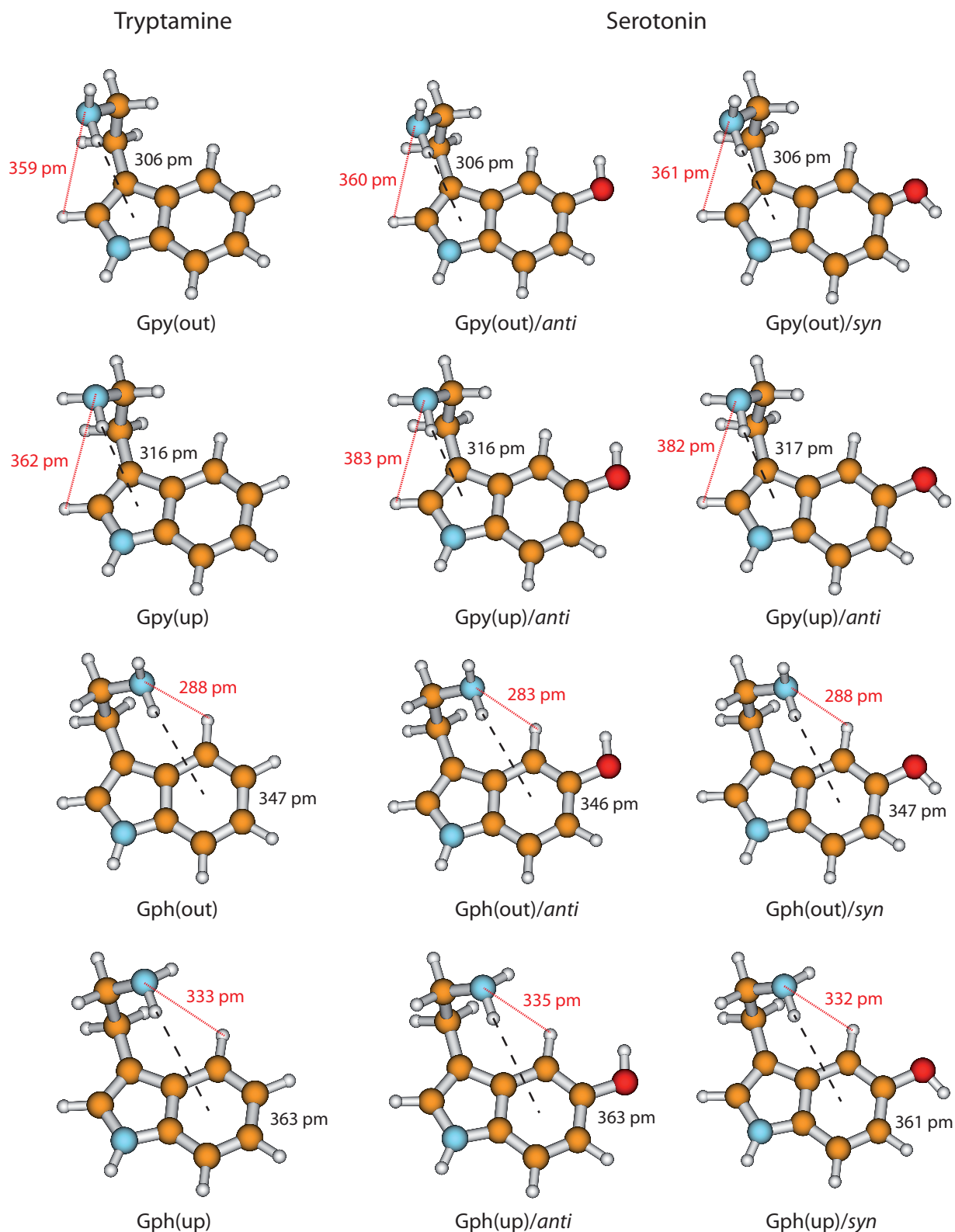
$81\text{ cm}^{-1}$  in the  $S_1$  state. Thus, the conformation of the OH group either (i) stabilizes the *anti*-conformer in both electronic states by  $200\text{ cm}^{-1}$  with respect to the *syn*-conformer or (ii) destabilizes the *syn*-conformer in both states by the same energy difference or (iii) does a mixture of both.

In order to answer this question we compare the conformational spaces of serotonin and tryptamine on the same level of theory, as shown in Figure 8.5. The respective relative energies are given in Table 8.2. Most of the conformers follow a common trend. The relative energy of a conformer is comparable in tryptamine and the respective *anti*(OH)-conformation. Rotating the OH-bond to the *syn*-conformation increases the relative energy by around  $120\text{ cm}^{-1}$ . Two conformers do not follow this trend: Anti(ph) and Gph(out). Judging from the distance between the  $NH_2$  group and the chromophore this points to a long-range effect between the OH and the  $NH_2$  group for Anti(ph). However, the most pronounced effect is observed for Gph(out) where the *anti*-conformation is stabilized significantly while the *syn*-conformer is destabilized by a comparable energy.

In Figure 8.6 we take a detailed look at the structures of the Gpy and Gph conformers of tryptamine and serotonin. In tryptamine the energetic ordering can be explained by the  $\pi$ -H distances which are increasing in the same way as the conformers are shifting towards higher energies. This confirms the explanation of a hydrogen bond formation between the amino hydrogen and the pyrrole (Gpy) or phenyl (Gph)  $\pi$  cloud as given by Carney *et al.*[57] Addition of the hydroxyl group changes these distances only slightly, so that another effect must be responsible for the modulation of the excitation energy of the



**Figure 8.5.:** Overview of the relative MP2/6-311++G(d,p) stabilities in the electronic ground state of the most stable serotonin (SER) and tryptamine (TRA) conformers. All calculations include zero-point energy corrections at the level of the optimization. Additionally, the energetic difference between the *anti*- and *syn*-conformers of serotonin are given.

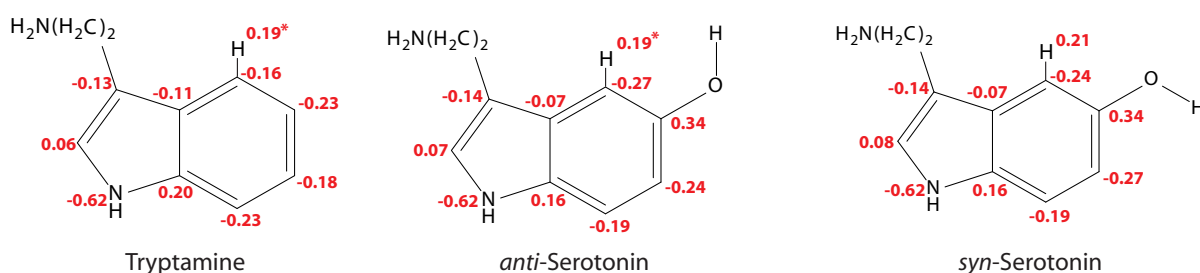


**Figure 8.6.:** Overview of the ground state structures of the Gpy and Gph conformers in tryptamine and serotonin. The structures are based on MP2/6-311++G(d,p) calculations. The distances between the amino hydrogen atom and the  $\pi$  system at the pyrrole (Gpy) or phenyl (Gph) side of the indole chromophore (black dashed line) and the distances between the amino nitrogen atom and the closest hydrogen atom at the indole chromophore (red dotted line) are given in pm.

Gph(out) conformers.

A possible candidate for the additional stabilization is the interaction of the amino LP and an adjacent hydrogen atom at the indole chromophore (H2 at C2 for the Gpy conformers and H4 at C4 for the Gph conformers, cf. Figure 8.1). For the Gpy(up) and Gph(up) conformers of serotonin this can be excluded since the amino LP points away from the hydrogen atom. Also for Gpy(out) no effect is expected, because the distances do not change in comparison to tryptamine. For Gph(out)/*anti*, however, the amino LP is oriented towards the hydrogen atom H4 and the distance shortens from 288 pm to 283 pm by the addition of an hydroxyl group in *anti* orientation. In the case of the respective *syn*-conformer the LP of both the oxygen and the nitrogen atom are oriented towards H4. Hence, a competition of these LP to form a hydrogen bond or an electrostatic repulsion of both lone pairs seems to be a likely explanation for the destabilization of the *syn*-conformer and an increase of the amino LP hydrogen distance.

In this context one might ask why the additional stabilization through a hydrogen bond between the amino LP and H4 does not happen for the Gph(out) conformer in tryptamine. The answer for this can be given based on the natural charges in the indole chromophore as shown in Figure 8.7.



**Figure 8.7.:** Natural charges from a Natural Population Analysis (NPA) for the Gph and Gpy conformers of tryptamine and serotonin in the ground state using the MP2/6-311++G(d,p) wave functions. \*For the Gph(out) conformers of tryptamine and *anti*-serotonin the natural charge at H4 has a slightly higher value of 0.21.

In the pyrrole ring no or small changes between the natural charges of the tryptamine and serotonin conformers can be observed. This is different for the phenyl ring. Here, a pronounced increase in the electron density at C4 and C6 occurs, while C7 and especially C5 become more positive. The main difference between the *syn*- and *anti*-conformers of serotonin is the charge distribution at the carbon atoms C4 and C6: The electron density depends on the orientation of the lone pair and is either -0.24 or -0.27. When the lone pair is pointing towards the respective atom, the negative charge is decreased. This trend is in agreement with the results from Srivastava and Singh [56] and Oeltermann *et al.*[49]

We propose that the increase of electron density at the C4 atom increases the polarity of the CH-bond which activates it for hydrogen bond formation. In tryptamine this activation is not possible. In turn, we assign the leading contribution of the stabilization of the Gph(out)/*anti* conformer to an intramolecular hydrogen-bond between the amino nitrogen LP and H4-atom at the phenyl ring. In general, a red shift of the C4-H4 stretch frequency due to a hyper-conjugative interaction between the lone pair of the nitrogen and the anti-bonding CH orbital is expected. The calculations, however, predict a blueshift of around  $12\text{ cm}^{-1}$  between the CH vibrations of Gph(out)/*anti* and the other *anti*-conformers with Gpy, Gph and Anti conformation.[56] It can be explained by the concept of improper hydrogen bonds.[197] Following the argumentation of Joseph and Jemmis [198] hydrogen bonds can be decomposed into long-range and short-range interactions. In the former, the electron density of hydrogen bond acceptor leads to a polarization of the covalent bond. The resulting increase in the electrostatic interaction between C and H leads to a shortened bond length and in a blueshift of the stretch vibration. When the acceptor comes closer the hyperconjugative interaction leads in most cases to the familiar redshift. Mo *et al.* have computed the change in CH bond length for the system  $\text{F}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$  which may provide a guideline for the discussed interaction.[199] They found that for donor-acceptor distances larger than 210-240 pm the CH bond length is decreased. As in the present case the distance for the hydrogen bond is around 280 pm it is likely that the electrostatic interaction is dominating, leading to the predicted blueshift.

In case of the Gph(out)/*syn*-conformer we postulate a destabilization mechanism which arises from an intramolecular competition between the amino nitrogen and oxygen lone pair for the hydrogen bond with the H4-atom. This is backed by the computed C4-H4 stretch frequencies for the Gph(out)/*syn* and the other *syn*-conformers with Gpy, Gph and Anti conformation which show a similar blue shift of around  $9\text{ cm}^{-1}$ [56], close to our MP2 values.

A closely related system is mexamine (5-methoxytryptamine). The exchange of the hydroxyl group by an methoxy group leads to a decrease in the total number of observed conformers[64]. Like in serotonin, also for 5-methoxytryptamine theoretical calculations predict the Gph(out)/*anti* as lowest energy conformer in the ground state. Additionally, the calculated energy gap between *syn* and *anti* increases for the Gph(out) by  $200\text{ cm}^{-1}$  which is in good agreement with the values presented here for serotonin. Hence, the same effect is expected to be responsible for the shape of the mexamine conformational space as well. The same trend was observed for 5-methoxy N-acetyl tryptophan methyl amide, where only one conformer is observed in the IR-UV holeburn spectrum[66]. This is assigned

to a structure in which one of the LP of an oxygen atom is pointing towards H4. Also for the 5-methoxy substituted N-acetyltryptamine (melatonin)[7] the *anti*-conformers are selectively stabilized. For the two most abundant conformers a hydrogen bond is formed between H4 and the N-acetyl amino sidechain: either with the LP of the oxygen or the nitrogen atom. Thus, the stabilization of *anti*-conformers via oxygen atoms connected to position 5 in the indole chromophore seems to be a general effect in these class of neurotransmitters.

## 8.6. Conclusions

Four conformers of serotonin were analyzed and assigned to the Gpy(out)/*anti* (band *A*), Gpy(up)/*anti* (band *B*), Gph(out)/*anti* (band *C*) and Gpy(out)/*syn* (band *F*) structures on the basis of the rotational constants and other molecular parameters from rotationally resolved electronic spectra. The orientation of the hydroxyl group is deduced from a characteristic difference in the TDM orientation by  $8^\circ$ . Moreover, the excited state lifetime is an additional molecular property that shows significant changes depending on the hydroxyl group orientation. Our results confirm the assignment made by LeGreve *et al.* based on vibrationally resolved spectroscopy.[54] The addition of a hydroxyl group at position 5 to tryptamine in Gph(out) conformation leads to a stabilization of the respective *anti*(OH)- and destabilization of the *syn*-conformer in the ground state. As a consequence Gph(out)/*anti* becomes the most stable conformer of serotonin, while for tryptamine this is Gpy(out). The energetic ordering in tryptamine is based on the H- $\pi$  interaction between the amino hydrogen and the indole chromophore. For the Gph(out) conformers of serotonin an additional hydrogen bond between the LP of the amino group and the H4 atom at the indole chromophore is formed. This additional hydrogen bond selectively stabilizes the respective *anti*-conformer. For the *syn*-conformer a destabilization occurs due to a intramolecular competition between the O $\cdots$ H4 and N $\cdots$ H4 hydrogen bonds.

Since the *anti*-conformers are always more stable in the ground state and the *syn*-conformers in the excited state (cf. Figure 8.4) a stabilization of Gph(out)/*anti* and a destabilization of Gph(out)/*syn* leads to an increase of the *syn-anti* gap in the ground state and a decrease in the excited state. This might be the reason for the larger experimental difference in the excitation energies between both Gph(out) conformers.

The present results illustrate that even substituents which do not interact directly can communicate via competitive interactions and have a large influence on the shape of the conformational space. We could show that for various 5-substituted tryptamines (5-



hydroxytryptamine, 5-methoxytryptamine, N-acetyl-5-methoxytryptamine, 5-methoxy N-acetyl tryptopan methyl amide) the hydrogen bond between the flexible sidechain and H4 is a central motif which governs the most stable structure that can be experimentally observed.

## 8.7. Acknowledgement

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft via grant SCHM1043 12-1 is gratefully acknowledged. Christian Brand acknowledges financial support from the Alexander von Humboldt foundation through a Feodor-Lynen fellowship. We thank the Universitätsrechenzentrum Köln for granted computing time and Olivia Oeltermann for assistance with the experiments.

## 8.8. Eigener Anteil an der Publikation

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits unter dem Titel *The Conformational Space of the Neurotransmitter Serotonin: How the Rotation of a Hydroxyl Group Changes All* in *Physical Chemistry Chemical Physics* (impact factor: 4.449), 2016, **18**, 13538 von Martin Wilke, Christian Brand, Josefin Wilke und Michael Schmitt veröffentlicht.

Die Spektren wurden von Olivia Oeltermann, Christian Brand und mir aufgenommen und die *ab initio* Rechnungen von Michael Schmitt und mir durchgeführt. Für die Auswertung und Interpretation der Daten bin ich verantwortlich. Die Publikation wurde von mir in Zusammenarbeit mit Christian Brand und Michael Schmitt verfasst. Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an dieser Publikation auf 65 %.



# 9 | 3-Methoxyphenol

## Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy Study of the Conformational Space of 3-Methoxyphenol

Martin Wilke,<sup>a</sup> Michael Schneider,<sup>a</sup> Josefin Wilke,<sup>a</sup> José Arturo Ruiz-Santoyo,<sup>b</sup> Jorge J. Campos-Amador,<sup>b</sup> Mária E. González-Medina,<sup>b</sup> Leonardo Álvarez-Valtierra,<sup>b</sup> and Michael Schmitt<sup>b</sup> <sup>1</sup>

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

<sup>b)</sup> *Universidad de Guanajuato-Campus León, División de Ciencias e Ingenierías, León, Guanajuato 37150, México.*

### 9.1. Abstract

Conformational preferences are determined by (de-)stabilization effects like intramolecular hydrogen bonds or steric hindrance of adjacent substituents and thus, influence the stability and reactivity of the conformers. In the present contribution, we investigate the conformational landscape of 3-methoxyphenol using a combination of high resolution electronic spectroscopy and *ab initio* calculations. Three of the four possible conformational isomers were characterized in their electronic ground and lowest excited singlet states on the basis of their rotational constants and other molecular parameters. The absence of one conformer in molecular beam studies can be explained by its non-planar structure in the excited state, which leads to a vanishingly small Franck-Condon factor of the respective origin excitation.

---

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

## 9.2. Introduction

The investigation of conformational isomers of a given molecular structure is vital for interpretation of chemical and biological recognition processes. [200, 201] In contrast to intuitive expectations, the lowest-energy conformer of flexible molecules does not always bind to specific receptor molecules. [201] Thus, a thorough study of the conformational space including structural and energetic aspects helps in the interpretation of molecular recognition.

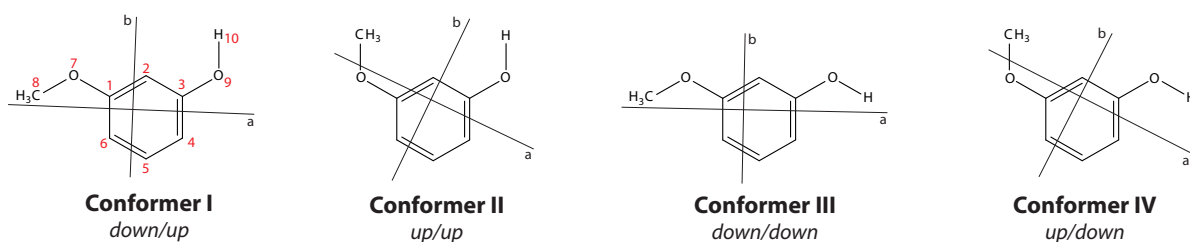
Methoxyphenol has three constitutional isomers called guaiacol (2-methoxyphenol), mequinol (4-methoxyphenol) and 3-methoxyphenol. Each of the molecules has the same connectivity of the methoxy and hydroxyl group to the benzene ring. However, both substituents can exist in various configurations resulting from different orientations of the hydrogen atom of the hydroxyl group and the methyl group of the methoxy group. Since different conformers are always present in chemical samples, but differ in their stabilities; it can be quite difficult to distinguish the conformers and characterize their properties, especially in the electronically excited state. Rotationally resolved electronic spectroscopy offers a powerful tool to tackle this problem. Since the rotational constants are characteristic of each conformer, our technique is sensitive enough to identify the structures in the ground and lowest electronically excited states.

Recently, the molecular structures of guaiacol and mequinol have been studied and identified using high-resolution electronic spectroscopy. [72] While for guaiacol only the most stable *cis*-conformer was observed experimentally, both conformers (*cis* and *trans*) of mequinol are identified in supersonic jet experiments. [71, 72, 76, 77, 202] Experimental studies of the conformational space of 3-methoxyphenol were performed by Fujimaki *et al.* who identified two different rotational isomers by means of IR-UV double resonance spectroscopy [71] and by Caminati *et al.* who found one of four possible rotational isomers using microwave spectroscopy. [203] The conformational space of the bare molecule and of its water clusters of three rotational isomers was investigated by two-color resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI), UV-UV hole burning spectroscopy, and zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy in the group of Müller-Dethlefs. [73, 204]

Closely related systems are dimethoxybenzene and dihydroxybenzene, where the number and geometry of the stable conformations is different from the systems discussed above. Only one conformer is observed for 1,2-dimethoxybenzene and 1,2-dihydroxybenzene. The most stable geometry for 1,2-dimethoxybenzene is identified as the *trans*-conformer

(*up/down*). [84, 85, 205] In the case of the para-substituted benzenes (1,4-dimethoxy- and 1,4-dihydroxybenzene) always two rotamers are present. [9, 206] If two equivalent substituents are in 1,3-position three conformers are possible. One with both substituents pointing upwards the benzene ring (*up/up*), the other where both are pointing downwards the chromophore (*down/down*) and the last one with one substituent oriented upwards and one downwards the benzene ring (*up/down*). However, for 1,3-dihydroxybenzene only two origin bands were found and assigned to the most stable conformers *down/down* and *up/down*. [80] Although the *up/up* conformation is still highest in energy for 1,3-dimethoxybenzene, three bands are identified as the origin bands of all possible conformer in resonant two-photon ionization (R2PI) and time-of-flight mass spectroscopy (TOFMS) experiments. [84, 86]

If both substituents are different, the *up/down* and *down/up* conformations are no longer the same. This leads to another possible conformer, see Figure 9.1 for all possible conformers of 3-methoxyphenol. In this work, we investigate the conformational space of 3-methoxyphenol by a combination of rotationally resolved electronic spectroscopy and high-level *ab initio* calculations. The geometries of the three most stable conformers were assigned from their molecular parameters in the electronic ground and lowest excited singlet states. The variation of the transition dipole moment orientations for the different dihedral angles of the methoxy and the hydroxy groups is analyzed and used, along with the rotational constants, their changes upon electronic excitation and the shifts of origin frequencies for assignment of the observed bands to the conformers. Several reasons for the absence of the last most unstable conformer are discussed.



**Figure 9.1.:** Structures of the four possible conformers of 3-methoxyphenol with their main inertial axes according to the nomenclature of ref. [71].

## 9.3. Experimental section

### 9.3.1. Experimental procedures

3-Methoxyphenol ( $\geq 96\%$ ) was purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. The experimental set-up for the rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy is described in detail elsewhere. [145] In brief, the laser system consists of a single frequency ring dye laser (Sirah Matisse DS) operated with Rhodamine 110, 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 5 mW during the experiment. The molecular beam was formed by co-expanding 3-methoxyphenol, heated to 160 °C, and 750 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. In the third chamber, 360 mm downstream of the nozzle, the molecular beam crosses the laser beam at a right angle. The resulting resolution is 18 MHz (FWHM) in this set-up. The imaging optics set-up consists of a concave mirror and two plano-convex lenses to focus the resulting fluorescence onto a photomultiplier tube, which is mounted perpendicularly to the plane defined by the laser and molecular beam. The signal output was then discriminated and digitized by a photon counter and transmitted to a PC for data recording and processing. The relative frequency was determined with a *quasi* confocal Fabry-Perot interferometer. The absolute frequency was obtained by comparing the recorded spectrum to the tabulated lines in the iodine absorption spectrum.[110]

### 9.3.2. Quantum chemical calculations

Structure optimizations were performed employing Dunning's correlation consistent polarized valence triple zeta (cc-pVTZ) basis set from the TURBOMOLE library. [146, 148] 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).[127–129] Vibrational frequencies and zero-point corrections to the adiabatic excitation energies have been obtained from numerical second derivatives using the NumForce script [164] implemented in the TURBOMOLE program suite. [165] The potential energy surface (PES) was performed

using the Scan keyword in GAUSSIAN 09 package at DFT/B3LYP/cc-pVTZ level of theory. [195] It was built by scanning the two dihedral torsional angles in steps of  $5^\circ$  from  $0^\circ$  to  $360^\circ$ .

### 9.3.3. Fits of the rovibronic spectra using evolutionary algorithms

The search algorithm employed for the fit of the rotationally resolved electronic spectra is an evolutionary strategy (ES) adapting normal mutations via a covariance matrix adaptation (CMA) mechanism. This (CMA-ES) algorithm was developed by Ostermeier and Hansen [141, 142] 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. For a detailed description of these evolutionary strategies refer to refs. [134, 137–139]

## 9.4. Results and Discussion

### 9.4.1. Computational Results

For the assignment of the experimental spectra and identification of the respective structures CC2/cc-pVTZ calculations of the four possible conformers have been performed. Table 9.1 summarizes the calculated molecular parameters, which are the rotational constants in the ground ( $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ ) and excited state ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ), and the inertial defects of the respective states ( $\Delta I$ ). Additionally, the angles  $\theta$  of the transition dipole moment (TDM) with the main inertial  $a$ -axis, and the center frequencies  $\nu_0$  are given.

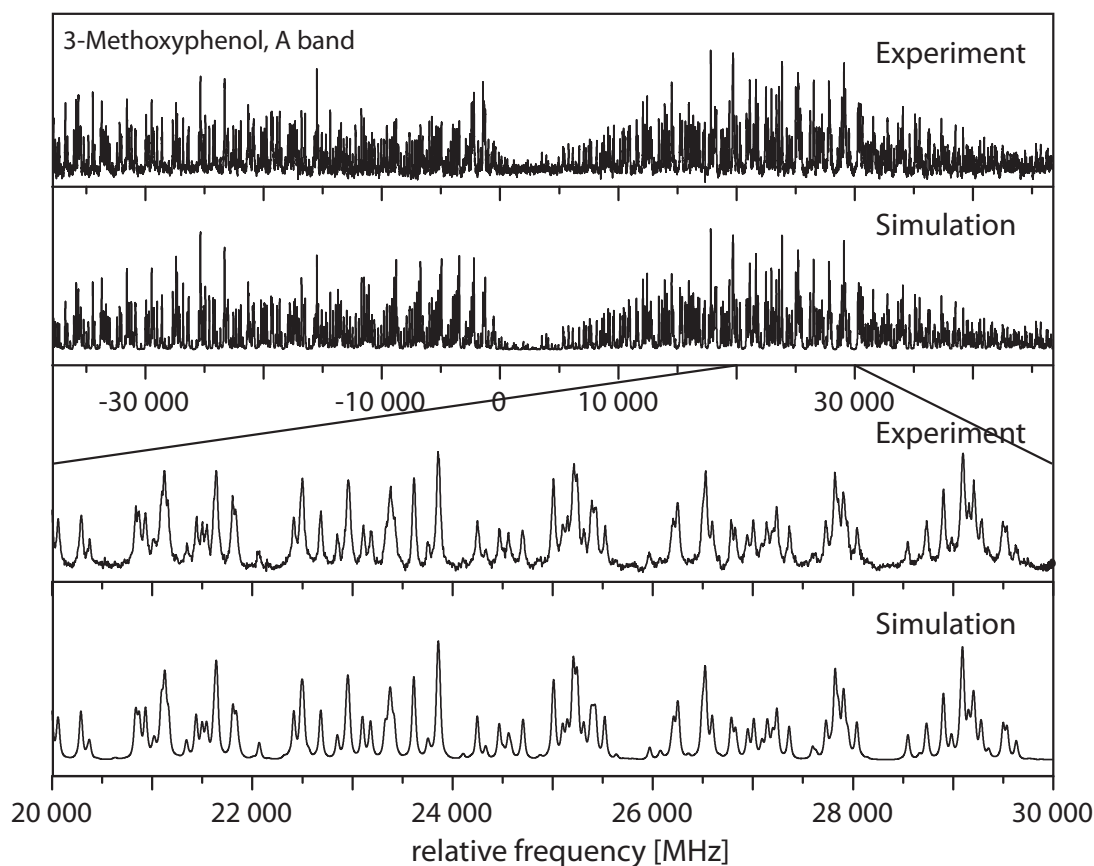
Since the rotational constants of 3-methoxyphenol are mainly determined by the orientation of the methoxy group, we can divide the four conformers into two groups (*up* and *down*). The first one contains conformer I and conformer III with the methyl group pointing downwards the benzene ring and the second one contains conformer II and IV with the methyl group pointing upwards the chromophore (cf. Figure 9.1). Inside a family a differentiation of the conformers is quite difficult due to the small influence of the hydroxyl group orientation on the rotational constants.

Beside the rotational constants, the transition dipole moment (TDM) orientation, given by the angle  $\theta$  between the TDM vector and the inertial  $a$ -axis, is a valuable tool to distinguish between the conformers. A rotation of the hydroxyl group with a fixed methoxy group orientation (going from one family to the other) leads to a decrease of the angle by

around  $3^\circ$ , while a rotation of the methoxy group with a fixed hydroxyl group orientation (going from conformer I to II and from conformer III to IV) causes an increase of the  $\theta$  angle of around  $13^\circ$ . All calculated angles are positive, which means that the TDM vector must be rotated clockwise onto the  $a$ -axis.

### 9.4.2. Experimental results

Figure 9.2 shows the rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the lowest energy band of the resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectrum recorded by Fujimaki *et al.* [71], denoted as the  $A$  band. It is accompanied by a simulation using the best parameters from a CMA-ES fit, given in Table 9.1. The spectra and simulations of the other conformers ( $B$  and  $C$ ) are given in the online supporting material. For all conformers the deviations of the origin wavenumbers from to the low-resolution values [71, 73] is less than one wavenumber.



**Figure 9.2.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the  $A$  band of 3-methoxyphenol along with a simulation using the best parameters obtained from a CMA-ES fit, given in Table 9.1.



**Table 9.1.:** Molecular properties of the four possible conformers of 3-methoxyphenol at their respective CC2/cc-pVTZ optimized geometries. This includes the ground and excited state rotational constants. Double-primed constants belong to the ground state and single-primed to the excited state. The angle of the transition dipole moment with the main inertial axis  $a$  is given by  $\theta$  and the adiabatic excitation energy by  $\nu_0$ . A positive sign of the angle corresponds to a clockwise rotation of the TDM vector onto the  $a$ -axis (cf. Figure 9.1). The uncertainties of the parameters are given in parentheses and are obtained as standard deviations by performing a quantum number assigned fit.

	Calculation				Experiment		
	Conformer I	Conformer II	Conformer III	Conformer IV	A band	B band	C band
$A''$ / MHz	3641.40	2839.75	3634.53	2830.76	3628.47(74)	2841.06(11)	3624.13(62)
$B''$ / MHz	1132.48	1307.00	1135.29	1313.51	1129.75(3)	1303.46(2)	1131.59(2)
$C''$ / MHz	868.58	900.16	869.84	902.32	866.68(3)	899.02(2)	867.48(2)
$\Delta I''$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.20	-3.21	-3.20	-3.20	-3.50	-3.46	-3.47
$A'$ / MHz	3496.46	2778.00	3500.64	2774.16	3492.35(75)	2786.29(11)	3496.75(63)
$B'$ / MHz	1126.77	1297.22	1123.37	1292.23	1122.42(4)	1282.35(3)	1120.44(3)
$C'$ / MHz	857.38	890.98	855.07	886.82	854.87(3)	883.94(3)	853.89(2)
$\Delta I'$ / amu $\text{\AA}^2$	-3.62	-4.29	-3.21	3.39	-3.80	-3.75	-3.73
$\theta$ / $^\circ$	+7	+19	+3	+16	$\pm$ 9.9(3)	$\pm$ 19.9(1)	$\pm$ 8.8(2)
$\tau$ / ns	-	-	-	-	5.7(1)	3.6(1)	7.6(1)
$\nu_0$ / $\text{cm}^{-1}$	37 086	36 632	37 164	36 957	35 974.66	36 034.43	36 201.24
$\sigma$ / MHz	-	-	-	-	0.47	0.61	0.38

The band type of all conformers is *ab* hybrid as can be inferred from the value  $\theta$  in Table 9.1. The fit of the line shapes to Voigt profiles using a Gaussian (Doppler) contribution of 18 MHz yielded a Lorentzian contribution of  $28.1 \pm 0.3$  MHz for the *A* band,  $44.1 \pm 0.6$  MHz for the *B* band and  $20.8 \pm 0.3$  MHz for the *C* band. These line widths are equivalent to excited state lifetimes of  $5.7 \pm 0.1$  ns for the *A* band,  $3.6 \pm 0.1$  ns for the *B* band and  $7.6 \pm 0.1$  ns for the *C* band. All experimental parameters of the three conformers, including the rotational constants, their changes upon excitation, the inertial defects, the TDM orientation, the excited state lifetimes and the origin frequencies, are given in Table 9.1. The agreement between the experimental and simulated spectrum can be inferred from the standard deviation  $\sigma$  of the respective fits, based upon 1238 assigned transitions of for the *A* band, 1458 for the *B* band and 1266 for the *C* band (cf. Table 1).

### 9.4.3. Conformational assignment

The experimental bands can be divided into the two groups on the basis of their TDM orientations. The *A* and *C* band show similar  $\theta$  angles with the TDM vector rotated by around  $9^\circ$  away from the inertial *a*-axis, while the respective value of the *B* band is about  $19^\circ$ . A similar behavior is observed from the calculated  $\theta$  angles in Table 9.1, so that the *A* and *C* band must belong to a *down* (conformer I and III) and the *B* band to a *up* conformation (conformer II and IV). From the comparison of the experimental and calculated constants in Table 9.1, the aforementioned division gets confirmed.

In the next step we make the final assignment of the structures of the *A* and the *C* band by taking a closer look at the differences of the rotational constants in both states between two conformers of one family. A direct comparison of the *ab initio* and the experimental rotational constants is difficult, since the experimentally determined rotational constants are vibrationally averaged, while the *ab initio* constants are equilibrium constants. In first approximation vibrational averaging between conformers of the same molecule is similar. Thus, the vibrational averaging effect cancels out in the difference of the rotational constants of different conformers.

Between the *A* and *C* band an experimental difference of -4.34 MHz (+4.40 MHz) in the *A''* (*A'*), +1.84 MHz (-1.98 MHz) in the *B''* (*B'*) and +0.80 MHz (-0.98 MHz) in the *C''* (*C'*) rotational constant is observed. For conformer I and III a change of -6.87 MHz (+4.18 MHz) in the *A''* (*A'*), +2.81 MHz (-3.40 MHz) in the *B''* (*B'*) and +1.26 MHz (-2.31 MHz) in the *C''* (*C'*) constants are calculated from the optimized *ab initio* geometries. Due to the good agreement in the absolute values as well as in the sign of the changes, we assign the *A* band to conformer I (*down/up*) and the *C* band to conformer III (*down/down*).

The assignment of the *A* band gets confirmed by the results of a microwave study, where one conformer was identified as conformer I with the ground state rotational constants in excellent agreement with those of the *A* band. [203]

Next, we need to decide whether the *B* band belongs to conformer II or conformer IV. Since the rotational constants within this family are too close, another characteristic is needed to assign the structure of the *B* band.

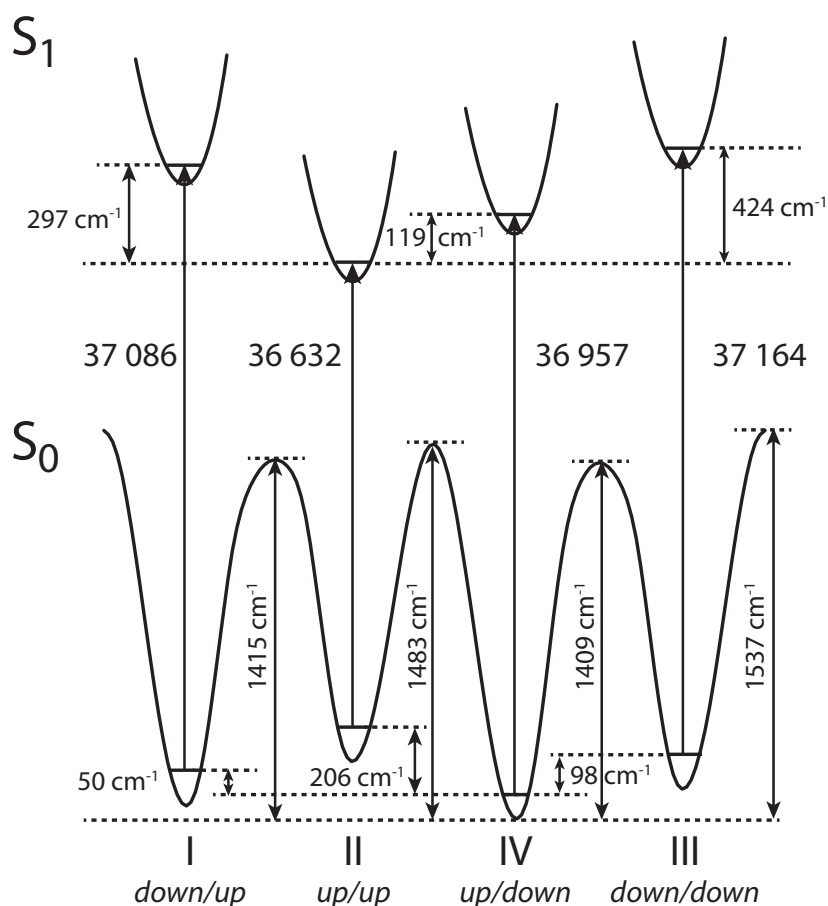
From the origin frequencies of the four conformers in Table 9.1, it becomes obvious that the rotation of the methoxy group by a fixed OH-group orientation is accompanied with a red shift of  $454\text{ cm}^{-1}$  in the adiabatic excitation energies by going from *down/up* to *up/up*. A smaller value of  $207\text{ cm}^{-1}$  is observed between the *down/down* and *up/down* conformers with the OH-group pointing upwards the benzene ring. With the knowledge that the *A* band belongs to the *down/up* and the *C* band to the *down/down* conformation, we can calculate the experimental differences in the origin frequencies and compare it to the aforementioned values. Between the *A* and the *B* band the difference is approximately  $-60\text{ cm}^{-1}$  and between the *C* and the *B* band around  $167\text{ cm}^{-1}$ , which matches with the value between conformer III and IV (cf. Table 9.2). Consequently, the *B* band is assigned as the *up/down* conformer, denoted as conformer IV.

**Table 9.2.:** Calculated and experimental differences of the origin frequencies of two conformers of 3-methoxyphenol. The calculated values belong to two conformers with the same OH-group orientation arising from the methyl group rotation. The experimental differences are made to assign the structure of the *B* band as conformer II or IV.

Calculation		Experiment	
conformers	$\Delta\nu_0$	$\Delta\nu_0$	bands
I - II	$454\text{ cm}^{-1}$	$-59.77\text{ cm}^{-1}$	A - B
III - IV	$207\text{ cm}^{-1}$	$166.81\text{ cm}^{-1}$	C - B

#### 9.4.4. Searching the missing conformer

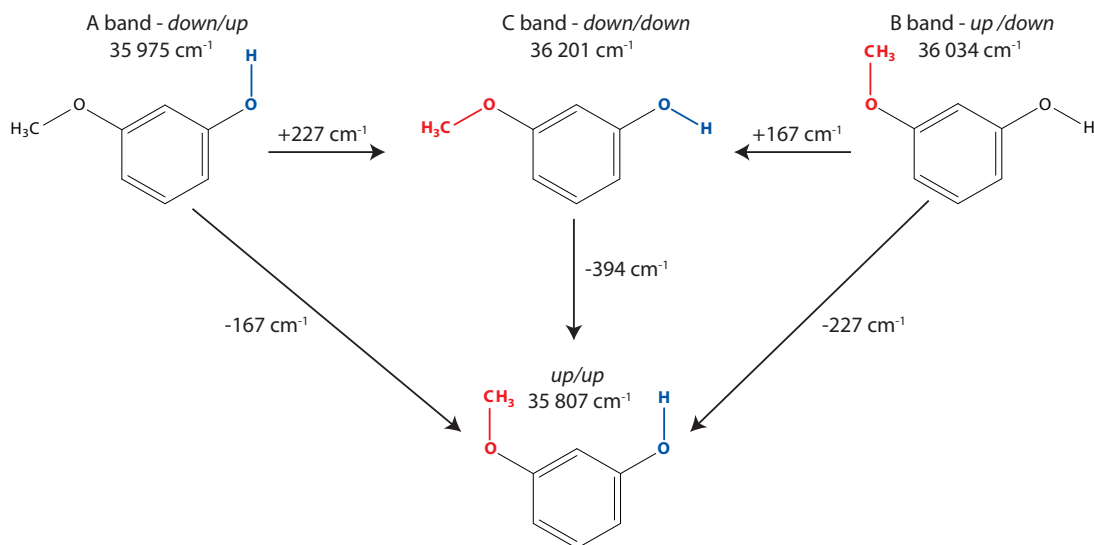
Figure 9.3 compares the relative energies of the four possible conformers of 3-methoxyphenol, derived from CC2/cc-pVTZ calculations. In the ground state conformer IV is the most stable and conformer II the highest energy conformer, which is in good agreement with the calculations from Ullrich *et al.* made at different levels of theory. [73] In the lowest electronically excited state the energetic order changes and conformer II becomes the most stable conformer and conformer III is highest in energy:  $\nu_0$  (conf II) <  $\nu_0$  (conf IV) <  $\nu_0$  (conf I) <  $\nu_0$  (conf III). For the experimental excitation energies, a si-



**Figure 9.3.:** Relative stabilities of the four conformers of 3-methoxyphenol according to CC2/cc-pVTZ calculations. All energies are zero-point corrected and given in  $\text{cm}^{-1}$ .

milar trend becomes apparent. Conformer III is the conformer with the highest excitation energy, while the ordering of conformer IV and I changes with respect to the calculations. In this context, one has to keep in mind that the difference in the origin frequencies of conformer IV and I is under  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

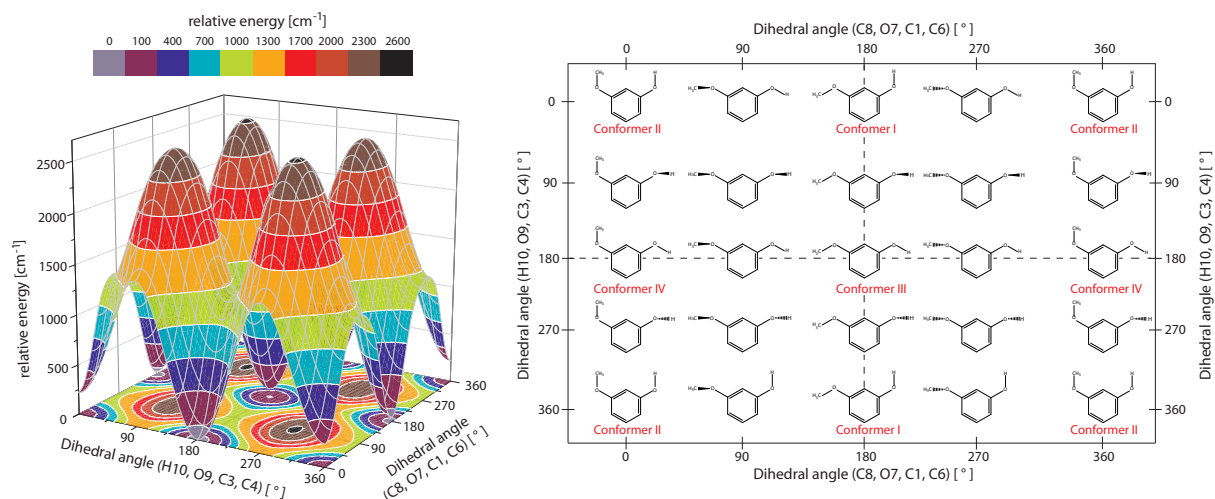
Since only three of the four possible conformers are observed experimentally, the question arises why conformer II is missing. On the basis of the experimental origin frequencies of the other three conformers and the incremental energies arising from the rotation of the hydroxyl or methyl group we made an estimation of the origin frequency of conformer II (cf. Figure 9.4). Going from the *A* to the *C* band defines the effect of the hydroxyl group rotated down, which causes a blue shift in the origin frequency of around  $227 \text{ cm}^{-1}$ . Rotating the methyl group down leads to blue shift of around  $167 \text{ cm}^{-1}$ . To obtain conformer II, which corresponds to the *up/up* conformation either the methyl or hydroxyl group must be rotated up (starting from the *A* or *B* band) or both substituents rotate simul-



**Figure 9.4.:** Estimation of the adiabatic excitation energy of conformer II from the addition of incremental energies arising from the rotation of the substituents.

taneously (starting from the *C* band). Independent of the starting point, the estimated origin frequency for the missing conformer is expected at  $35\,807\text{ cm}^{-1}$ ; the lowest value of all conformers in agreement with the theoretical results.

While this region is not shown in the low-resolution spectrum of Ullrich *et al.*, [73], there is no signal in the respective spectrum recorded by Fujimaki *et al.* at this position. [71] So why this conformer does not appear in molecular beam studies? In order to answer this question, we calculated the barriers separating the minimum structures of all conformers in the ground state. Inspired by the theoretical study on the conformational preferences of 2-methoxyphenol, [75] we assume that the transition states belong to structures with the substituent being perpendicular to the chromophore. Figure 9.3 shows the different ground state barriers, where the maxima belong to a transition state with one of the substituents rotated by  $90^\circ$  out of the molecular plane. In all four cases, the transition states are destabilized by around  $1500\text{ cm}^{-1}$  in comparison to the most stable ground state conformer IV (see Figure 9.3). Due to the height of these barriers, a conversion of conformer II into conformer I or IV via collisions with the buffer gas during the expansion seems not plausible. Depopulation of conformer II by conversion to conformer III, with both substituents rotating out of the molecular plane, is improbable for its barrier of around  $2800\text{ cm}^{-1}$  according to CC2/cc-pVTZ calculations and can therefore also be excluded. Since the excited state barriers do not provide any additional information about the absence of conformer II and the computational effort is too high, Figure 9.3 only shows the relative energies of the respective minima.



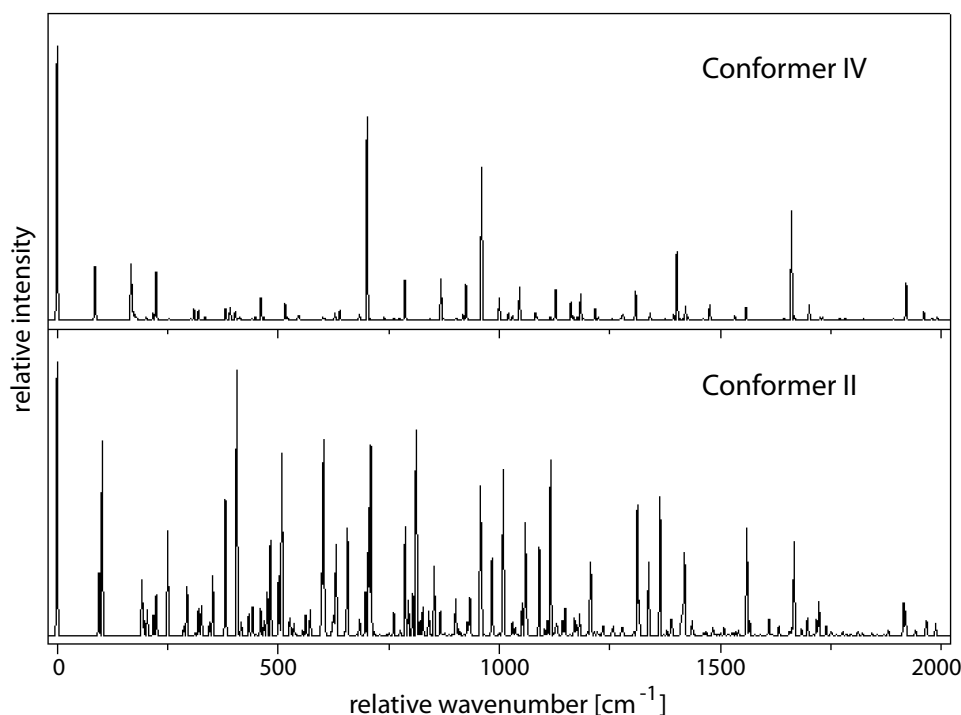
**Figure 9.5.:** Left) Three-dimensional potential energy surface of 3-methoxyphenol in the ground state created by varying the dihedral angles of both substituents with the aromatic plane in steps of  $5^\circ$  at DFT/B3LYP/cc-pVTZ level of theory. Right) Overview of the possible structures which belong to the minima and maxima of the PES shown on the left.

Figure 9.5 shows the three-dimensional potential energy surface (PES) of 3-methoxyphenol in the ground state as a function of the dihedral angles of both substituents with the aromatic plane, calculated at DFT/B3LYP/cc-pVTZ level of theory. For a better identification of the respective minima and maxima Figure 9.5 contains a graphical overview of the possible structures along both coordinates. Also at this level of theory the relative energies are in good agreement to the results of the CC2 calculations and those from Ullrich *et al.* [73]

From Figure 9.5, it becomes obvious that no low barrier pathway exists by varying the dihedral angles of both substituents, along which conformer II can be depopulated. Since the calculated oscillator strengths are almost similar for all four possible conformers, there must be another explanation for the missing conformer.

For 1,3-dimethoxybenzene, Tzeng and coworkers[86] found three origin bands assigned to all possible conformers with relative stabilities in the ground state comparable to those of the 3-methoxyphenol conformers. The *up/up* conformer is calculated to be  $250 \text{ cm}^{-1}$  above the most stable *up/down* or *down/up* conformer. [86] However, the origin band assigned to the *up/up* conformer has the smallest intensity. In this context, different geometry changes were mentioned to explain the large intensity changes. An experimental inertial defect of  $-3.50 \text{ amu \AA}^2$  in the electronic ground state of conformer *A*, *B*, and *C* and of  $-3.80 \text{ amu \AA}^2$  for the electronically excited state is in agreement with a planar symmetric chromophore

that has only two hydrogen atoms of the methyl group out of the aromatic plane. The slight increase upon excitation might result from a decreased planarity of the heavy atoms or from a decrease of the twofold C-OCH<sub>3</sub> torsional barrier. The calculated inertial defects in Table 9.1 show that the value of conformer II is significantly different from those of the other conformer in the electronically excited state. Taking a deeper look at the optimized excited state geometry of conformer II reveals that the planarity of the benzene ring is lifted and the hydrogen atoms at C2 and O9 are tilted against each other. A similar, but less pronounced, behavior is observed for conformer I, while conformer III and IV have a planar geometry in the excited state. The optimized geometries of all conformers in the ground and lowest electronically excited states are given in the online supporting material. This suggests that the Franck-Condon (FC) factor for the origin excitation of conformer II is different from that of the other conformers, what could explain the absence of this conformer. The Franck-Condon simulations of the excitation spectra for conformer II and conformer IV (the most stable one) are given in Figure 9.6.



**Figure 9.6.:** Franck-Condon simulation of the excitation spectrum of conformer IV and II. For details see text.

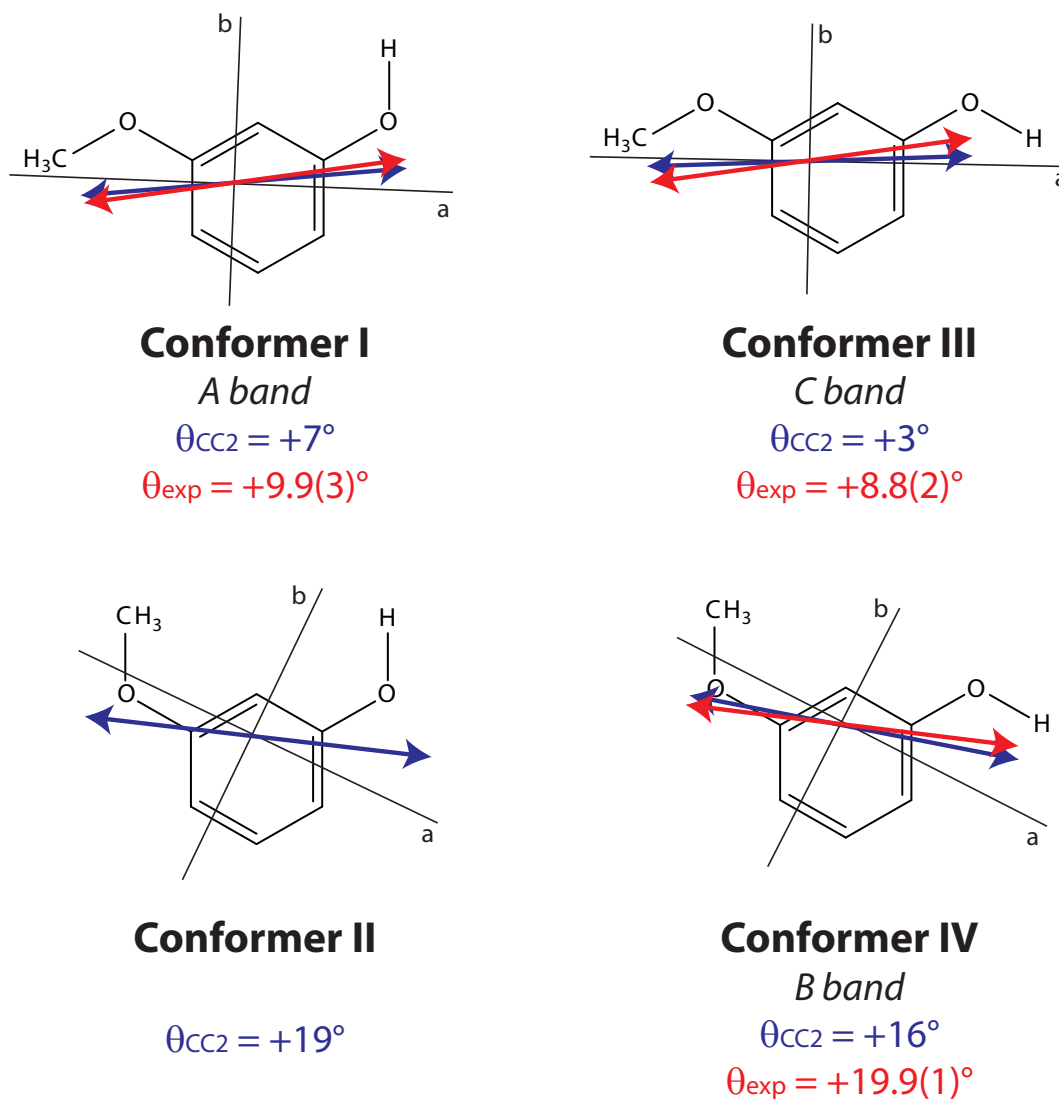
They have been obtained from the *ab initio* optimized ground and excited state structures of each conformer and the respective Hessian using the program FCFit,[185, 186] which computes the excitation spectrum in the FC approximation in the basis of multi-

dimensional harmonic oscillator wavefunctions. Obviously, for conformer II, most of the total oscillator strength is distributed over higher vibronic levels, while for conformer IV, the FC factor of the 0,0 transition is largest. The ratio of the band area of the 0,0 and all other vibronic bands for both conformers shows, that the origin of conformer IV is expected to be 10 times stronger (under the assumption of equal oscillator strengths for both band systems). To conclude, the fact that the origin of conformer II is missing in the R2PI and LIF spectra in a molecular beam, is a combined effect of small Boltzmann population of the most unstable conformer and a small FC factor for this conformer. The possibility of depopulation of an unstable conformer by collisions with the buffer gas, if the barrier separating the two conformers, has often been discussed. [194, 207–211] However, the effect of differing FC factors for different conformers has to be kept in mind, when trying to deduce conformers stabilities from intensity data in absorption spectra.

#### 9.4.5. Transition dipole moment orientations

The analysis of the rovibronic spectra only yields the projection of the TDM vector onto the principle axis system (PAS) given by the angle  $\theta$ . Consequently, the absolute sign of the angle cannot be determined from this information alone and two orientations are possible. Since the absolute values of the  $\theta$  angles derived from theory and experiment are in good agreement, the signs can be adapted from theory. This leads to a positive sign for all angles which corresponds to a clockwise rotation of the TDM vector onto the  $a$ -axis. Figure 9.7 summarizes the experimental and calculated TDM orientations of all conformers of 3-methoxyphenol in their respective principle axis system (PAS). Here, it can be seen that the rotation of the hydroxyl group with a fixed methyl group orientation only slightly affects the TDM orientation. Due to the low mass of the hydrogen atom with respect to the rest of the molecule the axis systems are practically coincident, which leads to almost similar  $\theta$  angles with deviations of under  $3^\circ$ . The rotation of the methyl group by a fixed hydroxyl group orientation changes the  $\theta$  angle by around  $10^\circ$ . This is a consequence of a simultaneous rotation of the TDM and PAS. The main influence comes from the rotation of the inertial  $a$ - and  $b$ -axes with approximately  $25^\circ$ , while the TDM vectors rotate by around  $15^\circ$  by going from a *down* to an *up* conformation. This shows that the influence of the methoxy group position on the TDM orientation is much larger than those of the hydroxyl group.





**Figure 9.7.:** Experimental and calculated TDM orientations of the four conformers of 3-methoxyphenol in their principle axis system along with the respective  $\theta$  angles. The experimental signs of the angles are adapted from the theoretical results, whereby a positive sign belongs to a clockwise rotation of the PAS onto the inertial *a*-axis. The experimental vectors are given in red and the CC2/cc-pVTZ calculated ones belong to the blue lines.

## 9.5. Conclusion

The rotationally resolved electronic spectra of three conformers of 3-methoxyphenol were analyzed and assigned to a *down/up* (*A* band), *up/down* (*B* band) and *down/down* conformation (*C* band) on the basis of the rotational constants, excitation energies and TDM orientations. Our assignment is in good agreement with those made by Ullrich *et al.* based on vibrationally resolved spectroscopy. [73] Furthermore, a planar structure in the ground and lowest electronically excited state for all three conformers can be deduced from the inertial defects, which was similiary observed for the parent molecules phenol [10, 212] and anisole [213]. For the TDM a characteristic dependence between the orientation and the position of the substituents can be observed. Changing the methoxy group position leads to a much stronger change of the TDM vector than a hydroxyl group rotation. Similar to the experiments on 1,3-dihydroxybenzene the *up/up* conformer is experimentally not observable, while for 1,3-dimethoxybenzene three origin bands are observed and assigned to the possible conformers. [80, 84, 86] Since the PES of 3-methoxyphenol along the two dihedral angles of the methoxy and hydroxyl group with the benzene ring is highly symmetric, a collision induced depopulation along this coordinates can be excluded. However, the geometry optimization of the *up/up* conformer shows a non-planar structure in the electronically excited state. Thus, the absence of this conformer can be explained with a vanishingly small intensity due to its FC factor. In a similar way also for the constitutional isomer guaiacol (2-methoxyphenol) not all possible conformers are observed experimentally. [72, 76] Here, the presence of only one conformer in *cis*-conformation can be explained with the huge stability of this conformer and smaller barriers between the other minimal structures leading to a considerably different three-dimensional PES. [75]

## 9.6. Acknowledgements

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft via grant SCHM1043/12-3 is gratefully acknowledged. Computational support and infrastructure was provided by the "Center for Information and Media Technology"(ZIM) at the Heinrich-Heine-University Düsseldorf (Germany). Financial support provided by Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP)-Universidad de Guanajuato, under the grant CIFOREA 76/2016 is greatly appreciated. Computational access to the Kukulcán in Cinvestav, Unidad Mérida was provided by Dr. Gabriel Merino, to whom we are deeply grateful (México).

## 9.7. Eigener Anteil an der Publikation

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits unter dem Titel *Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy Study of the Conformational Space of 3-methoxyphenol* in dem *Journal of Molecular Structure* (impact factor: 1.780), 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.096> von Martin Wilke, Michael Schneider, Josefin Wilke, José Arturo Ruiz-Santoyo, Jorge J. Campos-Amador, Mária E. González-Medina, Leonardo Álvarez-Valtierra, and Michael Schmitt veröffentlicht.

Die Spektren wurden von Josefin Wilke, Michael Schneider und mir aufgenommen und die auf der CC2-Methode basierenden *ab initio* Rechnungen von mir durchgeführt. Für die Auswertung und Interpretation der Daten bin ich verantwortlich. Die Publikation wurde von mir verfasst. Insgesamt beläuft sich der von mir geleistete Anteil an dieser Publikation auf 65 %.



## 10 | Zusammenfassung

Ein Themengebiet dieser Arbeit stellt die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften und die Bestimmung der elektronischen Natur angeregter Zustände substituierter Indole dar. Begonnen wurde damit bereits für die 5-substituierten Indole 5-Methoxyindol (5MOI) [36], 5-Hydroxyindol (5OHI) [49], 5-Fluorindol (5FI) [50] und 5-Cyanoindol (5CI) [51] durch die Kombination rotationsaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie und *ab initio* Rechnungen auf Coupled-Cluster-Niveau. Über die Orientierung der Übergangsdipolmomentvektoren (TDM) konnte der tiefstliegende elektronisch angeregte Zustand von 5MOI, 5OHI und 5FI eindeutig als  $^1L_b$ -artig identifiziert werden, während er für 5CI eher dem  $^1L_a$ -Zustand im Indol ähnelt. Durch die Erweiterung des experimentellen Aufbaus und die damit verbundene Möglichkeit rotationsaufgelöste elektronische Starkspektren aufzunehmen, sind ebenfalls die permanenten Dipolmomente im elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustand zugänglich. Für die oben genannten Systeme konnte so die bereits getroffene Charakterisierung der angeregten Zustände bestätigt werden. [3, 45]

In den Kapiteln 5, 6 und 7 wird die systematische Studie substituierter Indole auf die Positionen 4 und 6 ausgeweitet. Dazu wurden die jeweiligen methoxy- und fluorsubstituierten Derivate ausgewählt. In Kapitel 5 erfolgt die Charakterisierung des tiefsten elektronisch angeregten Zustands der beiden Konformere vom 6-Methoxyindol zunächst auf der Grundlage der Orientierung des Übergangsdipolmoments. Der experimentell bestimmte TDM-Vektor ähnelt in seiner Orientierung dabei dem für den  $^1L_b$ -Zustand im Indol, während die theoretische TDM-Orientierung eher auf einen  $^1L_a$ -Zustand hindeutet. Somit liefern Theorie und Experiment für das 6-Methoxyindol unterschiedliche Ergebnisse, die zu einer widersprüchlichen Zuordnung führen. Eine ähnliche Diskrepanz tritt in Kapitel 6 ebenfalls für das 4-Fluorindol auf und zeigt, dass der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene TDM-Vektor für manche Systeme nicht mit dem experimentellen Ergebnis vergleichbar ist. Dies lässt sich damit begründen, dass der theoretische Wert für die vertikale Absorption an einer bestimmten Geometrie bestimmt wird, während die aus rotationsauf-

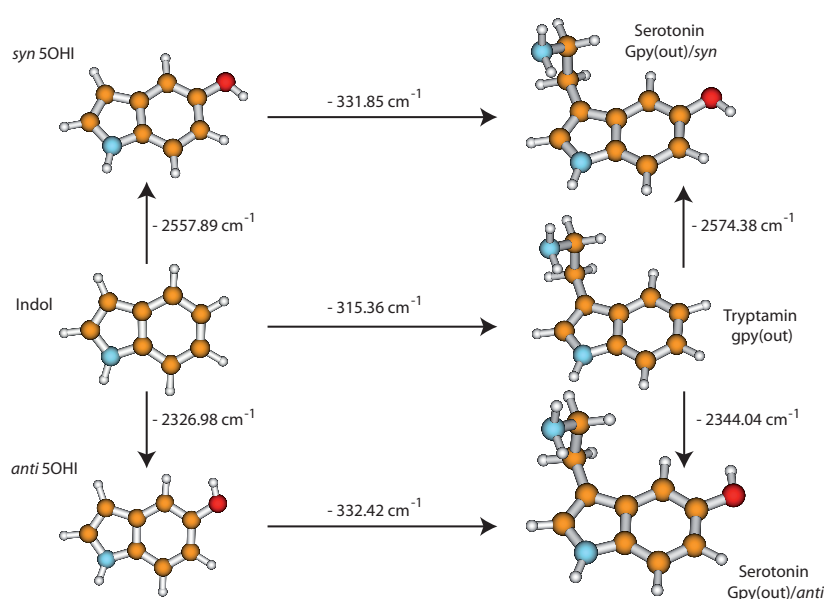
gelösten elektronischen Fluoreszenzspektren ermittelte TDM-Orientierung sich anhand der Fluoreszenz des 0-0-Übergangs ermittelt. Folglich ist das Übergangsdipolmoment nicht für alle Indolderivate ein zuverlässiges Kriterium zur Bestimmung der elektronischen Natur angeregter Zustände. Insbesondere nicht, wenn diese einen stark gemischten Charakter aufweisen, wie es sowohl für 6-Methoxyindol als auch für 6-Fluorindol der Fall ist. Ein leichter Anstieg des permanenten Dipolmoments im Zuge der elektronischen Anregung in den tiefsten angeregten Zustand bestätigt dies und verdeutlicht den Zusammenbruch der  ${}^1L_a/{}^1L_b$ -Nomenklatur für diese Systeme. Im Fall des 4-Fluorindols lässt sich hingegen nur eine geringfügige Störung des  ${}^1L_b$ -Zustands durch die Beimischung eines LUMO  $\leftarrow$  HOMO-Anteils beobachten. Während die TDM-Orientierung davon sehr stark beeinflusst wird und somit ihre Bedeutung als Entscheidungskriterium verliert, deuten alle weiteren Merkmale weiterhin auf den  ${}^1L_b$  als tiefsten elektronisch angeregten Zustand und den  ${}^1L_a$  als zweiten elektronisch angeregten Zustand, siehe Kapitel 6.

Ähnliches gilt für das 4-Methoxyindol in Kapitel 7, wobei die Koeffizienten der jeweiligen Orbitalanregungen für beide angeregte Zustände einen gemischten Charakter vermuten lassen. Sowohl die experimentelle als auch die theoretische TDM-Orientierung bestätigen dies, während die Änderung der permanenten Dipolmomente auf einen  ${}^1L_b$ -Zustand hinweist. Insgesamt erscheint es also weiterhin fraglich, in wie weit eine Zuordnung gemäß der  ${}^1L_a/{}^1L_b$ -Nomenklatur überhaupt noch möglich und sinnvoll ist.

Ein weiteres Themengebiet dieser Arbeit ist die Untersuchung des Konformerenraums vom Neurotransmitter Serotonin. Dazu wurden die elektronischen Ursprünge der vier im Molekularstrahl intensivsten Konformere untersucht. Über die Bestimmung der Rotationskonstanten im Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand sowie weiterer molekulspezifischer Parameter konnten die jeweiligen Strukturen identifiziert und frühere Zuordnungen bestätigt werden.

Bezug nehmend auf die anvisierte systematische Manipulation elektronisch angeregter Zustände von Indolen kann Serotonin als disubstituiertes Indolderivat als ein mögliches Beispielsystem herangezogen werden, um zu testen, welchen Einfluss die Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften und die Lage der angeregten Zustände ausüben. Abbildung 10.1 veranschaulicht dazu die Änderung der adiabatischen Anregungsenergie durch die Addition eines Substituenten ausgehend von Indol über 5-Hydroxyindol und Tryptamin bis zu Serotonin. Dabei wird deutlich, dass das Anbringen einer Hydroxygruppe in *syn*-Orientierung an der 5er-Position zu einer vergleichbaren Rotverschiebung der Anregungsenergie um etwa  $2560\text{ cm}^{-1}$  führt, unabhängig von Indol oder Tryptamin als

Startmolekül. Ähnliches gilt für die Hydroxygruppe in *anti*-Stellung, wobei die Änderung der elektronischen Ursprünge um etwa  $230\text{ cm}^{-1}$  geringer ausfällt. Die Addition einer Ethylaminseitenkette in Gpy(out)-Orientierung an der 3er-Position führt ebenfalls unabhängig, ob sie an Indol selbst oder 5-Hydroxyindol geschieht, zu einer Verringerung der Anregungsenergie um etwa  $320\text{ cm}^{-1}$ . Somit lassen sich die elektronischen Ursprünge der beiden Serotoninkonformere Gpy(out)/*anti* und Gpy(out)/*syn* in guter Näherung durch die Addition der jeweiligen Inkremente berechnen. Dies zeigt, dass der für alle beteiligten Moleküle als tiefster angeregter Zustand identifizierte  $^1L_b$ -Zustand durch die OH-Gruppe an der 5er-Position deutlich stärker stabilisiert wird als durch die Ethylaminseitenkette an der 3er-Position.



**Abbildung 10.1.:** Änderungen der aus rotationsaufgelöster elektronischer Spektroskopie bestimmten elektronischen Ursprünge von Indol [19], 5-Hydroxyindol [49], Tryptamin [6] und Serotonin durch Addition eines Substituenten.

Des Weiteren konnte abhängig von der Konformation der Ethylaminseitenkette ein selektiver Stabilisierungsmechanismus bzw. Destabilisierungsmechanismus im Serotonin aufgeklärt werden, welcher die Unterschiede in den relativen Grundzustandsenergien zwischen den Konformeren vom Tryptamin und Serotonin erklärt. Hervorgerufen wird dies durch die Ausbildung einer (im *anti*-Konformer) bzw. die Konkurrenz zweier Wasserstoffbrückenbindungen (im *syn*-Konformer) der Gph(out)-Konformation. Da dieses Verhalten für eine Vielzahl an biologisch relevanten Derivaten vom Serotonin ebenfalls beobachtet werden kann, verdeutlicht dies, welchen starken Einfluss die Drehung einer einzelnen Hydroxygruppe um  $180^\circ$  auf die Stabilitäten der Konformere ausübt.

Ein weiteres System, für welches der Konformerenraum untersucht wurde, stellt 3-Methoxyphenol dar. Bedingt durch die Methoxy- und Hydroxygruppe in meta-Position zueinander, beschränkt sich der Konformerenraum auf vier mögliche stabile Konformationen. Kapitel 9 zeigt die Untersuchung der elektronischen Ursprünge der drei stabilsten Konformere sowie deren Zuordnung über die Auswertung rotationsaufgelöster elektronischer Fluoreszenzspektren und den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen. Obwohl das *up/up*-Konformer, bei welchem beide Substituenten zueinander zeigen, im Grundzustand mit  $206\text{ cm}^{-1}$  nur unwesentlich gegenüber dem stabilsten Konformer destabilisiert ist, lässt es sich in Molekularstrahlexperimenten nicht beobachten. Anhand der nicht-planaren Geometrie dieses Konformers im ersten elektronisch angeregten Zustand kann die Abwesenheit mit einem verschwindend geringen Franck-Condon-Faktor der entsprechenden elektronischen Anregung erklärt werden. Für die beiden eng mit dem 3-Methoxyphenol verwandten Systeme meta-Dihydroxybenzol und meta-Dimethoxybenzol ist aufgrund ähnlicher Stabilitäten der Konformere im Grundzustand [79–81, 86] ein analoges Verhalten zu erwarten. Während das *up/up*-Konformer im dihydroxysubstituierten Benzol bislang in Molekularstrahlexperimenten nicht beobachtet werden konnte, existieren Studien am meta-Dimethoxybenzol, in welchen eine Bande dem elektronischen Ursprung dieses Konformers zugeordnet wird. [84, 86] Rotationsaufgelöste elektronische Starkspektroskopie bietet die Möglichkeit über die Bestimmung der Rotationskonstanten und der Dipolmomente im Grund- und tiefsten elektronisch angeregten Zustand die exakte Struktur des zu der entsprechenden Bande zugehörigen Moleküls zu bestimmen und somit dem *up/up*-Konformer oder einer vibronischen Bande eines anderen Konformers zuzuordnen.



# 11 | Vollständige Liste der Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen mit Fachgutachten

- Martin Wilke, Christian Brand, Josefin Wilke, and Michael Schmitt: Influence of the Position of the Methoxy Group on the Stabilities of the *Syn* and *Anti* Conformers of 4-, 5-, and 6-Methoxyindole. *J. Mol. Spec.*, **submitted**, 2017
- Josefin Wilke, Martin Wilke, Christian Brand, J. Dominik Spiegel, Christel M. Marian, and Michael Schmitt: Modulation of the  $L_a/L_b$  Mixing in an Indole Derivative: A Position-Dependent Study Using 4-, 5-, and 6-Fluoroindole. *J. Phys. Chem. A*, **accepted**, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12605>, 2017
- Martin Wilke, Michael Schneider, Josefin Wilke, José Arturo Ruiz-Santoyo, Jorge J. Campos-Amador, M. Elena González-Medina, Leonardo Álvarez-Valtierra, and Michael Schmitt: Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy Study of the Conformational Space of 3-methoxyphenol. *J. Mol. Struct.*, **accepted**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.096>, 2016
- 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. *Chem. Phys. Chem.*, **17**, 2736, 2016
- 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, 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

- José Arturo Ruiz-Santoyo, Josefin Wilke, Martin Wilke, John T. Yi, David 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
- Christian Brand, Josefin Rolf, Martin Wilke, and Michael Schmitt: High Resolution Electronic Spectroscopy of Vibrationally Hot Bands of Benzimidazole. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 12812-12820, 2013
- 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. *J. Mol. Struct.*, **1044**, 21-25, 2013
- Christian Brand, Olivia Oeltermann, Martin Wilke, and Michael Schmitt: Position Matters: High Resolution Spectroscopy of 6-Methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, **138**, 024321(1-9), 2013
- 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
- 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

#### Aktive Konferenzteilnahmen

- **Vortrag:** Martin Wilke, Olivia Oeltermann, Christian Brand, and Michael Schmitt, Rotationally resolved electronic spectroscopy of hydroxy-substituted indoles and determination of the characteristics of the electronically excited states. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover 03/2013.
- **Posterpräsentation:** Martin Wilke, Christian Brand, Josefin Rolf, Olivia Oeltermann, and Michael Schmitt. Manipulation of electronically excited states of indole. High Resolution Molecular Spectroscopy, Budapest 08/2013.
- **Vortrag:** Martin Wilke, Josefin Rolf, and Michael Schmitt, From 5 to 6: High resolution laser induced fluorescence spectroscopy of differently substituted indole derivatives. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin 03/2014.

- 
- **Vortrag:** Martin Wilke, Josefin Wilke, and Michael Schmit, Manipulation of Electronically Excited States of Indole. European Congress on Molecular Spectroscopy, Düsseldorf 08/2014.
  - **Vortrag:** Martin Wilke, Josefin Wilke, Michael Schmitt, and W. Leo Meerts, Determination of excited state dipole moments of various indole derivatives using rotationally resolved laser induced fluorescence spectroscopy. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Heidelberg 03/2015.
  - **Vortrag:** Martin Wilke, Josefin Wilke, Christian Brand, and Michael Schmitt, Experimental study of the conformational space of a neurotransmitter: Serotonin. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover 03/2016.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Okruss, B. Rosenow, and A. Hese. Electric properties of organic molecules. The ground and excited vibronic state dipole moments of 1-fluoronaphthalene. *Chem. Phys. Letters*, 220:286, 1994.
- [2] 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.
- [3] J. Wilke, M. Wilke, W. L. Meerts, and M. Schmitt. Determination of ground and excited state dipole moments via electronic Stark spectroscopy: 5-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 144(4):044201, 2016.
- [4] C. Brand, J. Rolf, M. Wilke, and M. Schmitt. High Resolution Electronic Spectroscopy of Vibrationally Hot Bands of Benzimidazole. *J. Phys. Chem. A*, 117:12812–12820, 2013.
- [5] T.V. Nguyen, T.M. Korter, and D.W. Pratt. Tryptamine in the gas phase. A high resolution laser study of the structural and dynamic properties of its ground and electronically excited states. *Mol. Phys.*, 103:1603–1613, 2005.
- [6] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzer, C. Vu, I. Kalkman, and W. L. Meerts. Structural selection by microsolvation: conformational locking of tryptamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:10356–10364, 2005.
- [7] J. T. Yi, C. Brand, M. Wollenhaupt, D. W. Pratt, W. L. Meerts, and M. Schmitt. Rotationally resolved electronic spectroscopy of biomolecules in the gas phase. Melatonin. *J. Mol. Spec.*, 268:115–122, 2011.
- [8] H. D. Rudolph. Contribution to the systematics of  $r_0$ -derived molecular structure determinations. *Struc. Chem.*, 2:581–588, 1991.

- [9] S. J. Humphrey and D. W. Pratt. High resolution  $S_1 \leftarrow S_0$  fluorescence excitation spectra of hydroquinone. Distinguishing the *cis* and *trans* rotamers by their nuclear spin statistical weights. *J. Chem. Phys.*, 99(7):5078–5086, 1993.
- [10] C. Ratzer, J. Küpper, D. Spangenberg, and M. Schmitt. The structure of phenol in the  $S_1$ -state determined by high resolution UV-spectroscopy. *Chem. Phys.*, 283:153–169, 2002.
- [11] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzer, and M. Schmitt. Structure determination of resorcinol rotamers by high-resolution UV spectroscopy. *ChemPhysChem*, 6:2129–2136, 2005.
- [12] J. A. Reese, T. V. Nguyen, T. M. Korter, and D. 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.
- [13] C. Kang, T. M. Korter, and D. W. Pratt. Experimental measurement of the induced dipole moment of an isolated molecule in its ground and electronically excited states: Indole and indole- $H_2O$ . *J. Chem. Phys.*, 122:174301, 2005.
- [14] I. Kalkman, C. Brand, C. Vu, W. L. Meerts, Y. N. Svartsov, O. Dopfer, X. Tong, K. Müller-Dethlefs, S. Grimme, and M. Schmitt. The structure of phenol- $Ar_n$ , ( $n=1,2$ ) clusters in their  $S_0$  and  $S_1$  states. *J. Chem. Phys.*, 130:224303–1–224303–9, 2009.
- [15] M. Schmitt, C. Ratzer, and W. L. Meerts. The structure of the phenol-nitrogen cluster. A joint experimental and *ab initio* study. *J. Chem. Phys.*, 120:2752–2758, 2004.
- [16] C. Vu, I. Kalkman, W. L. Meerts, Y. N. Svartsov, C. Jacoby, and M. Schmitt. Rotationally resolved electronic spectroscopy of water clusters of 7-azaindole. *J. Chem. Phys.*, 128:214311(1–8), 2008.
- [17] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzer, S. Siegert, M. van Beek, and W. L. Meerts. Electronic excitation in the benzonitrile dimer: The intermolecular structure in the  $S_0$  and  $S_1$  state determined by rotationally resolved electronic spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, 795:234–241, 2006.
- [18] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzer, D. Krügler, K. Kleinermanns, I. Kalkman, G. Berden, and W. L. Meerts. Electronic excitation in the phenol dimer: The intermolecular

- structure in the  $S_0$  and  $S_1$  state determined by rotationally resolved electronic spectroscopy. *ChemPhysChem*, 7:1241–1249, 2006.
- [19] G. Berden, W. L. Meerts, and E. Jalviste. Rotationally resolved ultraviolet spectroscopy of indole, indazole and benzimidazole: Inertial axis reorientation in the  $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$  transition. *J. Chem. Phys.*, 103:9596–9606, 1995.
- [20] M. Böhm, J. Tatchen, D. Krügler, K. Kleinermanns, M. G. D. Nix, T. A. LeGreve, T. S. Zwier, and M. Schmitt. High-resolution and Dispersed Fluorescence Examination of Vibronic bands of Tryptamine: Spectroscopic signatures for  $L_a/L_b$  mixing near a conical intersection. *J. Phys. Chem. A*, 113:2456–2466, 2009.
- [21] J. Küpper, D. W. Pratt, W. L. Meerts, C. Brand, J. Tatchen, and M. Schmitt. Vibronic coupling in indole: II. Investigation of the  $^1L_a$ - $^1L_b$  interaction using rotationally resolved electronic spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4980–4988, 2010.
- [22] J. R. Platt. Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 17:484–495, 1949.
- [23] G. Weber. Fluorescence-polarization spectrum and electronic-energy transfer in tyrosine, tryptophan and related compounds. *Biochem. J.*, 75:335–345, 1960.
- [24] B. van Duuren. Solvent effects in the fluorescence of indole and substituted indoles<sup>1</sup>. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(8):2954–2960, 1961.
- [25] H. Lami. On the possible role of a mixed valence-Rydberg state in the fluorescence of indoles. *J. Chem. Phys.*, 67(7):3274–3281, 1977.
- [26] 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.
- [27] D. Brisker-Klaiman and A. Dreuw. Explaining Level Inversion of the  $L_a$  and  $L_b$  States of Indole and Indole Derivatives in Polar Solvents. *ChemPhysChem*, 16(8):1695–1702, 2015.
- [28] J. Catalán and C. Díaz. First reported evidence that solvent polarity induces an  $^1L_b \leftrightarrow ^1L_a$  inversion in the indole chromophore. *Chem. Phys. Letters*, 368(5).
- [29] Ö. Capar. Forschungspraktikum, Arbeitsgruppe für Hochauflösende UV-Laserspektroskopie, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2015.

- [30] C. Brand. Shaping and Modeling Electronically Excited States of Indoles, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2013.
- [31] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Ab initio investigations on the photophysics of indole. *Chem. Phys. Letters*, 315:293–298, 1999.
- [32] C. Brand, J. Küpper, D. W. Pratt, W. L. Meerts, D. Krügler, J. Tatchen, and M. Schmitt. Vibronic coupling in indole: I. Theoretical description of  $^1L_a$  and  $^1L_b$  interactions and the absorption spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4968–4997, 2010.
- [33] A. Z. Britten and G. Lockwood. The indole chromophore: Separation of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  components by a methyl substitution perturbation technique. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32(6):1335 – 1338, 1976.
- [34] E. Jalviste and N. Ohtab. Stark absorption spectroscopy of indole and 3-methylindole. *J. Chem. Phys.*, 121:4730–4739, 2004.
- [35] 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.
- [36] C. Brand, O. Oeltermann, D. W. Pratt, R. Weinkauff, W. L. Meerts, W. van der Zande, K. Kleinermanns, and M. Schmitt. Rotationally resolved electronic spectroscopy of 5-methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 133:024303, 2010.
- [37] 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.
- [38] E. H. Strickland and C. Billups. Oscillator strengths of the  $^1L_a$  and  $^1L_b$  absorption bands of tryptophan and several other indoles. *Biopolymers*, 12:1989, 1973.
- [39] J. R. Lombardi. Solvatochromic shifts: A reconsideration. *J. Phys. Chem. A*, 102:2817–2823, 1998.
- [40] J. R. Lombardi. Solvatochromic shifts reconsidered: Field-induced mixing in the nonlinear region and application to indole. *J. Phys. Chem. A*, 103:6335–6338, 1999.



- 
- [41] E. H. Strickland, C. Billups, and E. 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.
- [42] M. R. Eftink, L. A. Selvidge, P. R. Callis, and A. A. Rehms. Photophysics of Indole Derivatives: Experimental Resolution of  $L_a$  and  $L_b$  Transitions and Comparison with Theory. *J. Phys. Chem.*, 94:3469–3479, 1990.
- [43] X. Meng, T. Harricharran, and L. J. Juszcak. A Spectroscopic Survey of Substituted Indoles Reveals Consequences of a Stabilized  $^1L_b$  Transition. *Photochemistry and Photobiology*, 89(1):40–50, 2013.
- [44] K. Remmers, E. Jalviste, I. Mistrík, G. Berden, and W. L. Meerts. Internal rotation effects in the rotationally resolved  $S_1(^1L_b) \leftarrow S_0$  origin bands of 3-methylindole and 5-methylindole. *J. Chem. Phys.*, 108:8436–8445, 1998.
- [45] J. Wilke, M. Wilke, C. Brand, W. L. Meerts, and M. Schmitt. On the additivity of molecular fragment dipole moments of 5-substituted indole derivatives. *ChemPhysChem*, 17:2736–2743, 2016.
- [46] J. T. Hougen and J. K. G. Watson. Anomalous Rotational Line Intensities in Electronic Transitions of Polyatomic Molecules: Axis-Switching. *Can. J. Phys.*, 43:298–320, 1965.
- [47] M. Schmitt, D. Krügler, M. Böhm, C. Ratzer, V. Bednarska, I. Kalkman, and W. L. 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.
- [48] C. Kang, J. T. Yi, and D. 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.
- [49] O. Oeltermann, C. Brand, M. Wilke, and M. 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.
- [50] C. Brand, O. Oeltermann, M. Wilke, J. Tatchen, and M. 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.

- [51] O. Oeltermann, C. Brand, B. Engels, J. Tatchen, and M. 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.
- [52] J. W. Hager, D. R. Demmer, and S. C. Wallace. Electronic spectra of jet-cooled indoles: evidence for the  $^1L_a$  state. *J. Phys. Chem.*, 91(6):1375–1382, 1987.
- [53] D. M. Sammeth, S. S. Siewert, L. H. Spangler, and P. R. Callis.  $^1L_a$  transitions of jet-cooled 3-methylindole. *Chem. Phys. Letters*, 193(6):532 – 538, 1992.
- [54] T. A. LeGreve, E. E. Baquero, and T. S. Zwier. Infrared and ultraviolet spectral signatures and conformational preferences of jet-cooled serotonin. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:4028–4038, 2007.
- [55] G. M. Florio, R. A. Christie, K. D. Jordan, and T. 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.
- [56] S. K. Srivastava and V. B. Singh. Spectroscopic signatures and structural motifs in isolated and hydrated serotonin: a computational study. *RSC Adv.*, 5:28141–28157, 2015.
- [57] J. R. Carney and T. S. Zwier. The infrared and ultraviolet spectra of individual conformational isomers of biomolecules: Tryptamine. *J. Phys. Chem. A*, 104:8677, 2000.
- [58] Y. D. Park, T. R. Rizzo, L. A. Peteanu, and D. H. Levy. Electronic spectroscopy of tryptophan analogs in supersonic jets: 3-indole acetic acid, 3-indole propionic acid, tryptamine, and n-acetyl tryptophan ethyl ester. *J. Chem. Phys.*, 84:6539–6549, 1986.
- [59] L. A. Philips and D. H. Levy. Rotationally resolved electronic spectroscopy of tryptamine conformers in a supersonic jet. *J. Chem. Phys.*, 89:85–90, 1988.
- [60] T.V. Nguyen and D.W. Pratt. Permanent electric dipole moments of four tryptamine conformers in the gas phase: A new diagnostic of structure and dynamics. *J. Chem. Phys.*, 124:054317(1–6), 2006.
- [61] N. Mayorkas, A. Bernat, S. Izbitski, and I. Bar. Vibrational and vibronic spectra of tryptamine conformers. *J. Chem. Phys.*, 138:124312, 2013.

- [62] J. R. Clarkson, B. C. Dian, L. Moriggi, A. DeFusco, V. McCarthy, K. D. Jordan, and T. S. Zwier. Direct measurement of the energy thresholds to conformational isomerization in tryptamine: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 122:214311, 2005.
- [63] Y. K. Sturdy and D. C. Clary. Torsional anharmonicity in the conformational analysis of tryptamine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:2065–2074, 2007.
- [64] T. B. C. Vu, I. Kalkman, W. L. Meerts, C. Brand, Y. N. Svartsov, S. Wiedemann, R. Weinkauff, and M. Schmitt. The conformational landscape of 5-methoxytryptamine studied by rotationally resolved fluorescence spectroscopy and resonant ionization spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:2433–2440, 2009.
- [65] B. C. Dian, Asier Longarte, Sebastien Mercier, David A. Evans, David J. Wales, and Timothy S. Zwier. The infrared and ultraviolet spectra of single conformations of methyl-capped dipeptides: N-acetyl tryptophan amide and n-acetyl tryptophan methyl amide. *J. Chem. Phys.*, 117:10688–10702, 2002.
- [66] B. C. Dian, G. M. Florio, J. R. Clarkson, A. Longarte, and T. S. Zwier. Infrared-induced conformational isomerization and vibrational relaxation dynamics in melatonin and 5-methoxy-N-acetyl tryptophan methyl amide. *J. Chem. Phys.*, 120(19):9033–9046, 2004.
- [67] B. C. Dian, A. Longarte, P. R. Winter, and T. S. Zwier. The dynamics of conformational isomerization in flexible biomolecules. I. hole-filling spectroscopy of N-acetyl tryptophan methyl amide and N-acetyl tryptophan amide. *J. Chem. Phys.*, 120:133–147, 2004.
- [68] T. van Mourik and L. E. V. Emson. A theoretical study of the conformational landscape of serotonin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5863–5871, 2002.
- [69] C. Cabezas, M. V., I. Peña, J. C. López, and J. L. Alonso. The microwave spectrum of neurotransmitter serotonin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:13618–13623, 2012.
- [70] S. Arnold and M. Sulkes. Fluorescence lifetimes of jet-cooled carbonyl-substituted indoles. Evidence of intramolecular charge transfer quenching. *Chem. Phys. Letters*, 200:125–129, 1992.
- [71] E. Fujimaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami. Autoionization-detected infrared spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in aromatic cations. I. Principle and application to fluorophenol and methoxyphenol. *J. Chem. Phys.*, 110:4238, 1999.

- [72] J. A. Ruiz-Santoyo, M. Rodríguez-Matus, J. L. Cabellos, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt, G. Merino, and L. Álvarez Valtierra. Intramolecular structure and dynamics of mequinol and guaiacol in the gas phase: Rotationally resolved electronic spectra of their  $S_1$  states. *J. Chem. Phys.*, 143:094301, 2015.
- [73] S. Ullrich, W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, and K. Müller-Dethlefs. Observation of Rotational Isomers I: A ZEKE and Hole-Burning Spectroscopy Study of 3-Methoxyphenol. *J. Phys. Chem. A*, 104(51):11864–11869, 2000.
- [74] S. W. Konijn, R. J. J. M. Steenvoorden, P. G. Kistemaker, and T. L. Weeding. Mass-Resolved Excitation Spectra of Guaiacol and 4-Methylguaiacol and Geometry Assignment of the Minimum Energy Conformations of Guaiacol. *J. Phys. Chem.*, 98(21):5399–5403, 1994.
- [75] C. Agache and I. V. Popa. *Ab Initio* Studies on the Molecular Conformation of Lignin Model Compounds I. Conformational Preferences of the Phenolic Hydroxyl and Methoxy Groups in Guaiacol. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 137(1):55–68, 2006.
- [76] J. C. Dean, P. Navotnaya, A. P. Parobek, R. M. Clayton, and T. S. Zwier. Ultraviolet spectroscopy of fundamental lignin subunits: Guaiacol, 4-methylguaiacol, syringol, and 4-methylsyringol. *J. Chem. Phys.*, 139(14), 2013.
- [77] G. N. Patwari, S. Doraiswamy, and S. Wategaonkar. Spectroscopy and IVR in the  $S_1$  State of Jet-Cooled p-Alkoxyphenols. *J. Phys. Chem. A*, 104(37):8466–8474, 2000.
- [78] T. M. Dunn, R. Tembreull, and D.M. Lubman. Free-jet spectra and structure of *o*-, *m*- and *p*-dihydroxybenzenes. *Chem. Phys. Letters*, 121(4):453 – 457, 1985.
- [79] C. Puebla and T.-K. Ha. A theoretical study of conformations and rotational barriers in dihydroxybenzenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 204:337 – 351, 1990.
- [80] M. Gerhards, W. Perl, and K. Kleinermanns. Rotamers and vibrations of resorcinol obtained by spectral hole burning. *Chem. Phys. Letters*, 240(5):506 – 512, 1995.
- [81] S. Melandri, G. Maccaferri, W. Caminati, and P. G. Favero. Conformational equilibrium in resorcinol by means of the free-jet absorption millimeter wave spectrum. *Chem. Phys. Letters*, 256(4):513 – 517, 1996.

- 
- [82] W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, S. Ullrich, and K. Müller-Dethlefs. Observation of Hydrogen-Bonded Rotational Isomers of the Resorcinol·Water Complex. *J. Phys. Chem. A*, 103(36):7186–7191, 1999.
- [83] W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, and K. Müller-Dethlefs. ZEKE and Hole-Burning Spectroscopy of the Rotational Isomers of Resorcinol·CO. *J. Phys. Chem. A*, 103(48):9687–9692, 1999.
- [84] P. J. Breen, E. R. Bernstein, H. V. Secor, and J. I. Seeman. Spectroscopic observation and geometry assignment of the minimum energy conformations of methoxy-substituted benzenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(6):1958–1968, 1989.
- [85] J. T. Yi, J. W. Ribblett, and D. W. Pratt. Rotationally Resolved Electronic Spectra of 1,2-Dimethoxybenzene and the 1,2-Dimethoxybenzene Water Complex. *J. Phys. Chem. A*, 109(42):9456–9464, 2005.
- [86] S. C. Yang, S. W. Huang, and W. B. Tzeng. Rotamers of o- and m-Dimethoxybenzenes Studied by Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 114(42):11144–11152, 2010.
- [87] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996.
- [88] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [89] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Dover Publications, Inc., New York, 1980.
- [90] G. W. King, R. M. Hainer, and P. C. Cross. The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels. *J. Chem. Phys.*, 11(1):27–42, 1943.
- [91] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, New York, 3 edition, 1984.
- [92] S. C. Wang. On the asymmetrical top in quantum mechanics. *Phys. Rev.*, 34:243–252, 1929.
- [93] R. S. Mulliken. Species classification and rotational energy level patterns of non-linear triatomic molecules. *Phys. Rev.*, 59:873–889, Jun 1941.
- [94] D. M. Dennison. The infrared spectra of polyatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 3:280, 1931.

- [95] C. H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, New York, 1975.
- [96] P. C. Cross, R. M. Hainer, and G. W. King. *J. Chem. Phys.*, 12:210, 1944.
- [97] W. L. Meerts and M. Schmitt. Description and features of the programs ga and gamr: Automated assign and fit programs for high resolution spectra using evolutionary algorithms. 2014.
- [98] M. Wilke, C. Brand, J. Wilke, and M. Schmitt. The conformational space of the neurotransmitter serotonin: how the rotation of a hydroxyl group changes all. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:13538, 2016.
- [99] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Weinheim, 1990.
- [100] J. Wilke. Rotationsaufgelöste elektronische Starkspektroskopie, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2016.
- [101] S. Golden and E. Bright Wilson. The stark effect for a rigid asymmetric rotor. *J. Chem. Phys.*, 16(7):669–685, 1948.
- [102] O. Svelto. *Principles of Lasers*. Plenum Press, New York, 1989.
- [103] Coherent. Innova<sup>®</sup> Sabre<sup>™</sup> Ion Laser Operator’s Manual. 5/2008.
- [104] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
- [105] J. Eichler und H. J. Eichler. *Laser: Bauformen, Strahlführungen, Anwendungen*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [106] Newport Spectra-Physics. Millennia eV User’s Manual. June 2013.
- [107] S. S. Sheng W. L. Nighan Jr. J.-W. Pieterse, J. D. Kafka. Frequency conversion systems, 1997. US Patent 5,696,780.
- [108] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH. Matisse User’s Guide. Version 2.2.
- [109] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [110] S. Gerstenkorn and P. Luc. *Atlas du spectre d’absorption de la molécule d’iode 14800–20000 cm<sup>-1</sup>*. CNRS, Paris, 1986.
- [111] A. Westphal. Hochoaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie am Phenol(Methanol)<sub>1</sub>-Cluster, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2002.

- [112] M. Böhm. Rotationsaufgelöste elektronische Spektroskopie an flexiblen Molekülen und Molekülkomplexen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2010.
- [113] A. Murad. Forschungspraktikum, Arbeitsgruppe für Hochauflösende UV-Laserspektroskopie, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2016.
- [114] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, Oxford, 2008.
- [115] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin, 2013.
- [116] Spectra-Physics. WaveTrain User's Manual. March 2004.
- [117] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 1993.
- [118] G. Scoles, editor. *Atomic and Molecular Beam Methods*, volume 1. Oxford University Press, New York, Oxford, 1988.
- [119] W. Demtröder. *Laserspektroskopie 2: Experimentelle Techniken*. Springer, Berlin, 2013.
- [120] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 2005.
- [121] L. Bergmann and C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 4: Bestandteile der Materie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2003.
- [122] L. Bergmann and C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2006.
- [123] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chemical Physics Letters*, 243(5):409 – 418, 1995.
- [124] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pearson, 2014.
- [125] M. Pabst. Übergangsmomente zwischen angeregten Zuständen mit der RI-CC2-Methode: Implementierung und Anwendung auf Triplett-Excimere, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2011.
- [126] O. Vahtras, J. Almlöf, and M.W. Feyereisen. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Letters*, 213(5):514 – 518, 1993.

- [127] C. Hättig and F. Weigend. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *J. Chem. Phys.*, 113:5154–5161, 2000.
- [128] C. Hättig and A. 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.
- [129] C. Hättig. Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *J. Chem. Phys.*, 118:7751–7761, 2002.
- [130] S. Grimme. Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 118(20):9095, 2003.
- [131] 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.*, 10:4119–4127, 2008.
- [132] S. Grimme, L. Goerigk, and R. F. Fink. Spin-component-scaled electron correlation methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(6):886–906, 2012.
- [133] K. Weicker. *Evolutionäre Algorithmen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [134] M. Schmitt and W. L. 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.
- [135] J. H. Holland. *Adaption in Natural and Artificial Systems*. MI: The University of Michigan Press, Ann-Arbor, 1975.
- [136] I. Rechenberg. *Evolutionsstrategie - Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*. Frommann-Holzboog, Stuttgart, 1973.
- [137] W. L. 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.



- [138] 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.
- [139] 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.
- [140] Y. R. Wu and D. H. Levy. Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 91:5278–5284, 1989.
- [141] 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.
- [142] N. Hansen and A. Ostermeier. Completely derandomized self-adaptation in evolution strategies. *Evolutionary Computation*, 9(2):159–195, 2001.
- [143] C. Brand, B. Happe, O. Oeltermann, M. Wilke, and M. Schmitt. High resolution spectroscopy of several rovibronically excited bands of 5-cyanoindole - the effect of vibrational averaging. *J. Mol. Struct.*, 1044:21–25, 2013.
- [144] M. Sulkes and I. Borthwick. Enhanced photophysical effects in indole due to C-6 chemical group substitutions. *Chem. Phys. Letters*, 279:315–318, 1997.
- [145] M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg, and A. 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.
- [146] 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.
- [147] TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [148] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [149] A. Held, B. B. Champagne, and D. W. Pratt. Inertial axis reorientation in the  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic transition of 2-pyridone. A rotational Duschinsky effect. Structural and dynamical consequences. *J. Chem. Phys.*, 95:8732, 1991.

- [150] M. Schmitt, C. Ratzner, K. Kleineremanns, and W. L. Meerts. Determination of the structure of 7-azaindole in the electronic ground and excited state using high resolution ultraviolet spectroscopy and an automated assignment based on a genetic algorithm. *Mol. Phys.*, 102:1605–1614, 2004.
- [151] C. Brand, W. L. Meerts, and M. Schmitt. How and why do transition dipole moment orientations depend on conformer structure? *J. Phys. Chem. A*, 115:9612–9619, 2011.
- [152] 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.
- [153] K. Lang and J. W. Chin. Cellular Incorporation of Unnatural Amino Acids and Bioorthogonal Labeling of Proteins. *Chemical Reviews*, 114(9):4764–4806, 2014.
- [154] N. Budisa, M. Rubini, J. H. Bae, E. Weyher, W. Wenger, R. Golbik, R. Huber, and L. Moroder. Global Replacement of Tryptophan with Aminotryptophans Generates Non-Invasive Protein-Based Optical pH Sensors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(21):4066–4069, 2002.
- [155] J. H. Bae, M. Rubini, G. Jung, G. Wiegand, M. H. J. Seifert, M. K. Azim, J.-S. Kim, A. Zumbusch, T. A. Holak, L. Moroder, R. Huber, and N. Budisa. Expansion of the Genetic Code Enables Design of a Novel Gold Class of Green Fluorescent Proteins. *Journal of Molecular Biology*, 328(5):1071 – 1081, 2003.
- [156] C.-Y. Wong and M. R. Eftink. Incorporation of Tryptophan Analogues into Staphylococcal Nuclease, Its V66W Mutant, and  $\Delta$ 137-149 Fragment: Spectroscopic Studies. *Biochem.*, 37(25):8938–8946, 1998.
- [157] M. M. Waegele, M. J. Tucker, and F. Gai. 5-Cyanotryptophan as an infrared probe of local hydration status of proteins. *Chem. Phys. Letters*, 478:249–253, 2009.
- [158] S. M. Twine and A. G. Szabo. *Fluorescent amino acid analogs*, volume 360, pages 104–127. Academic Press, 2003.
- [159] J. L. Hott and R. F. Borkman. The non-fluorescence of 4-fluorotryptophan. *Biochem. J.*, 264(1):297–299, 1989.
- [160] B. Albinsson, M. Kubista, B. Nordén, and E. W. Thulstrup. Generation and detection of intense cluster beams. *J. Phys. Chem.*, 93:6646, 1989.

- [161] B. N. Markiewicz, D. Mukherjee, T. Troxler, and F. Gai. Utility of 5-cyanotryptophan fluorescence as a sensitive probe of protein hydration. *J. Phys. Chem. B*, 120(5):936–944, 2016.
- [162] C. Brand, O. Oeltermann, M. Wilke, and M. Schmitt. Position Matters: High Resolution Spectroscopy on 6-Methoxyindole. *J. Chem. Phys.*, 138:024321, 2013.
- [163] Michael Schmitt. *Spektroskopische Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen*. Habilitation, Heinrich-Heine-Universität, Math. Nat. Fakultät, Düsseldorf, 2000.
- [164] 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.
- [165] 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>.
- [166] S. Grimme and M. Waletzke. A combination of kohn-sham density functional theory and multi-reference configuration interaction method. *J. Chem. Phys.*, 111:5645–5655, 1999.
- [167] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98:1372–1377, 1993.
- [168] 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.
- [169] E. Fischer. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 27:2985–2993, 1894.
- [170] D. E. Koshland. Application of a theory of enzyme specificity to protein synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 44:98–123, 1958.
- [171] B. Ma, S. Kumar, C.-J. Tsai, and R. Nussinov. Folding funnels and binding mechanisms. *Protein Engineering, Design and Selection*, 12:713–720, 1999.
- [172] P. Csermely, R. Palotai, and R. Nussinov. Induced fit, conformational selection and independent dynamic segments: an extended view of binding events. *Trends in Biochemical Sciences*, 35:539–546, 2010.

- [173] 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.
- [174] 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. *J. Chem. Phys. Letters*, 1:2017–2019, 2010.
- [175] Y. Huang and M. Sulkes. Jet-Cooled Solvent Complexes with Indoles. *J. Phys. Chem.*, 100:16479, 1996.
- [176] Y. Huang and M. Sulkes. Anomalously short fluorescence lifetimes in jet cooled 4-hydroxyindole. Evidence for excited state tautomerism and proton transfer in clusters. *Chem. Phys. Letters*, 254:242 – 248, 1996.
- [177] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83:735–746, 1985.
- [178] D. M. Miller, P. J. Morgan, and D. W. Pratt. On the electric dipole moments of asymmetric tops: Measurement by high-resolution electronic spectroscopy in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 113(25):6964–6970, 2009.
- [179] O. Desyatnyk, L. Pszczolkowski, S. Thorwirth, T. M. Krygowski, and Z. Kisiel. The rotational spectra, electric dipole moments and molecular structures of anisole and benzaldehyde. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:1708–1715, 2005.
- [180] B. Donzel, P. Gaudchon, and P. Wahl. Conformation in the excited state of two tryptophanyl diketopiperazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 96(3):801–808, 1974.
- [181] O. K. Gasymov, A. R. Abduragimov, and B. J. Glasgow. Tryptophan rotamer distribution revealed for the  $\alpha$ -helix in tear lipocalin by site-directed tryptophan fluorescence. *J. Phys. Chem. B*, 116(45):13381–13388, 2012.
- [182] E. G. Buchanan, P. S. Walsh, D. F. Plusquellic, and T. S. Zwier. Excitonic splitting and vibronic coupling in 1,2-diphenoxyethane: Conformation-specific effects in the weak coupling limit. *J. Chem. Phys.*, 138:204313, 2013.
- [183] C. P. Rodrigo, C. W. Müller, N. R. Pillsbury, W. H. James III, D. F. Plusquellic, and T. S. Zwier. Conformer-specific vibronic spectroscopy and vibronic coupling in a flexible bichromophore: Bis-(4-hydroxyphenyl)methane. *J. Chem. Phys.*, 134:164312, 2011.

- 
- [184] T. A. A. Oliver, G. A. King, and M. N. R. Ashfold. Position matters: competing O-H and N-H photodissociation pathways in hydroxy- and methoxy-substituted indoles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:14646 – 14662, 2011.
- [185] D. Spangenberg, P. Imhof, and K. Kleinermanns. The  $S_1$  state geometry of phenol determined by simultaneous Franck-Condon and rotational constants fits. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2505–2514, 2003.
- [186] R. Brause, M. Schmitt, D. Spangenberg, and K. Kleinermanns. Determination of the excited state structure of 7-azaindole using a Franck-Condon analysis. *Mol. Phys.*, 102:1615–1623, 2004.
- [187] D. E. Nichols and C. D. Nichols. Serotonin receptors. *Chem. Rev.*, 106:1614–1641, 2008.
- [188] D. Hoyer, D. E. Clarke, J. R. Fozard, P. R. Hartig, G. R. Martin, E. J. Mylecharane, P. R. Saxena, and P. P. A. Humphrey. International union of pharmacology classification of receptors for 5-hydroxytryptamine (serotonin). *Pharm. Rev.*, 46:157–203, 1994.
- [189] F.G. Boess and I.L. Martin. Molecular biology of 5-HT receptors. *Neuropharmacology*, 33(3):275 – 317, 1994.
- [190] M. Berger, J. A. Gray, and B. L. Roth. The expanded biology of serotonin. *Annu. Rev. Med.*, 102:355–366, 2009.
- [191] A. Lagutschenkov, J. Langer, G. Berden, J. Oomens, and O. Dopfer. Infrared spectra of protonated neurotransmitters: Serotonin. *J. Phys. Chem. A*, 114:13268–13276, 2010.
- [192] T. A. LeGreve, W. H. James III, and T. S. Zwier. Solvent effects on the conformational preferences of serotonin: Serotonin-( $H_2O$ ) $_n$ ,  $n = 1,2$ . *J. Phys. Chem. A*, 113(2):399–410, 2009.
- [193] W. Caminati. The rotational spectra of conformers of biomolecules: tryptamine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2806–2809, 2004.
- [194] M. Böhm, R. Brause, C. Jacoby, and M. Schmitt. Conformational relaxation paths in tryptamine. *J. Phys. Chem. A*, 113:448–455, 2009.

- [195] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [196] M. Schmitt, R. Brause, C. Marian, S. Salzmann, and W. L. Meerts. Electronically excited states of tryptamine and its microhydrated complex. *J. Chem. Phys.*, 125:124309(1–10), 2006.
- [197] P. Hobza, V. Špirko, H. L. Selzle, and E. W. Schlag. Anti-hydrogen bond in the benzene dimer and other carbon proton donor complexes. *J. Phys. Chem. A*, 102(15):2501–2504, 1998.
- [198] J. Joseph and E. D. Jemmis. Red-, blue-, or no-shift in hydrogen bonds: A unified explanation. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(15):4620–4632, 2007.
- [199] Y. Mo, C. Wang, L. Guan, B. Braïda, P.C. Hiberty, and W. Wu. On the nature of blueshifting hydrogen bonds. *Chemistry - A European Journal*, 20(27):8444–8452, 2014.
- [200] E. A. Meyer, R. K. Castellano, and F. Diederich. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:1210–1250, 2003.
- [201] D. Streich, M. Neuburger-Zehnder, and A. Vedani. Induced Fit - the Key for Understanding LSD Activity? A 4D-QSAR Study on the 5-HT<sub>2A</sub> Receptor System. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 19:565–573, 2000.
- [202] C. Li, H. Su, and W. B. Tzeng. Rotamers of p-methoxyphenol cation studied by mass analyzed threshold ionization spectroscopy. *Chem. Phys. Letters*, 410:99–103, 2005.

- 
- [203] W. Caminati, S. Melandri, and L.B. Favero. Conformational Equilibrium in 3-Methoxyphenol: A Microwave Spectroscopy Study. *J. Mol. Spec.*, 161(2):427–434, 1993.
- [204] W. D. Geppert, S. Ullrich, C. E. H. Dessent, and K. Müller-Dethlefs. Observation of Rotational Isomers II: A ZEKE and Hole-Burning Spectroscopy Study of Hydrogen-Bonded 3-Methoxyphenol Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 104(51):11870–11876, 2000.
- [205] M. Gerhards, S. Schumm, C. Unterberg, and K. Kleinermanns. Structure and vibrations of catechol in the  $S_1$  state and ionic ground state. *Chem. Phys. Letters*, 294:65–70, 1998.
- [206] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami, and M. Ito. Electronic spectra and ionization potentials of rotational isomers of several disubstituted benzenes. *Chem. Phys. Letters*, 116(1):50–54, 1985.
- [207] P. Felder and H. H. Günthard. Conformational interconversions in supersonic jets: matrix IR spectroscopy and model calculations. *Chem. Phys.*, 71:9–25, 1982.
- [208] T. Baer and A. R. Potts. Nonstatistical chemical reactions: The isomerization over low barriers in methyl and ethyl cyclohexane. *J. Phys. Chem. A*, 104:9397–9402, 2000.
- [209] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson, and H. S. Gutowski. Relaxation of conformers and isomers in seeded supersonic jets of inert gases. *J. Chem. Phys.*, 93:3142–3150, 1990.
- [210] P. D. Godfrey, R. D. Brown, and F. M. Rogers. The missing conformers of glycine and alanine: relaxation in seeded supersonic jets. *J. Mol. Struct.*, 376:65–81, 1996.
- [211] G. T. Fraser, R. D. Suenram, and C. L. Lugez. Investigation of conformationally rich molecules: Rotational spectra of fifteen conformational isomers of 1-octene. *J. Phys. Chem. A*, 105:9859–9864, 2001.
- [212] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, and K. Kleinermanns. High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster. *J. Chem. Phys.*, 104:972–982, 1996.
- [213] C.G. Eisenhardt, G. Pietraperzia, and M. Becucci. The high resolution spectrum of the  $S_0 \leftarrow S_1$  transition of anisole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1407, 2001.

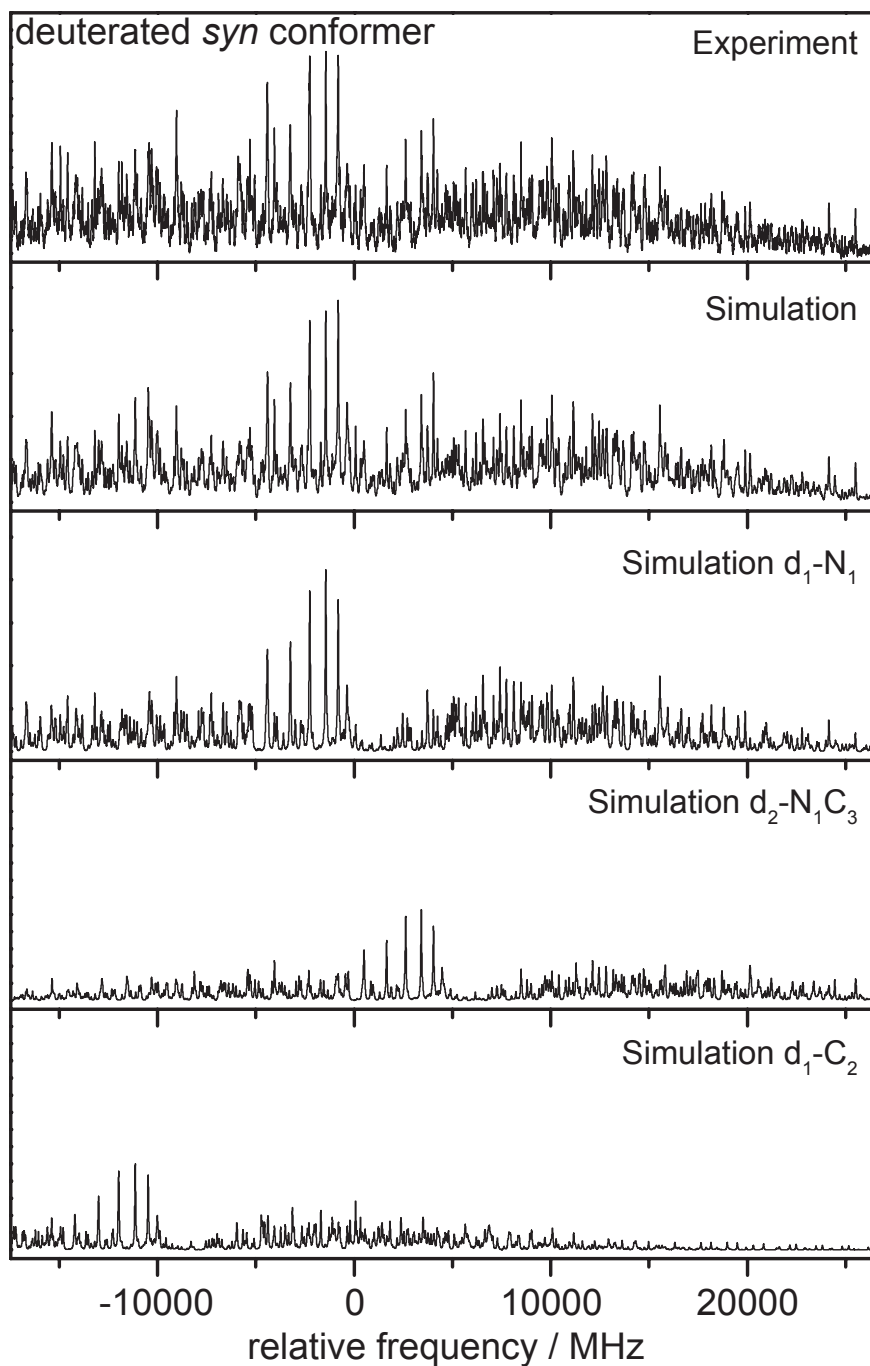




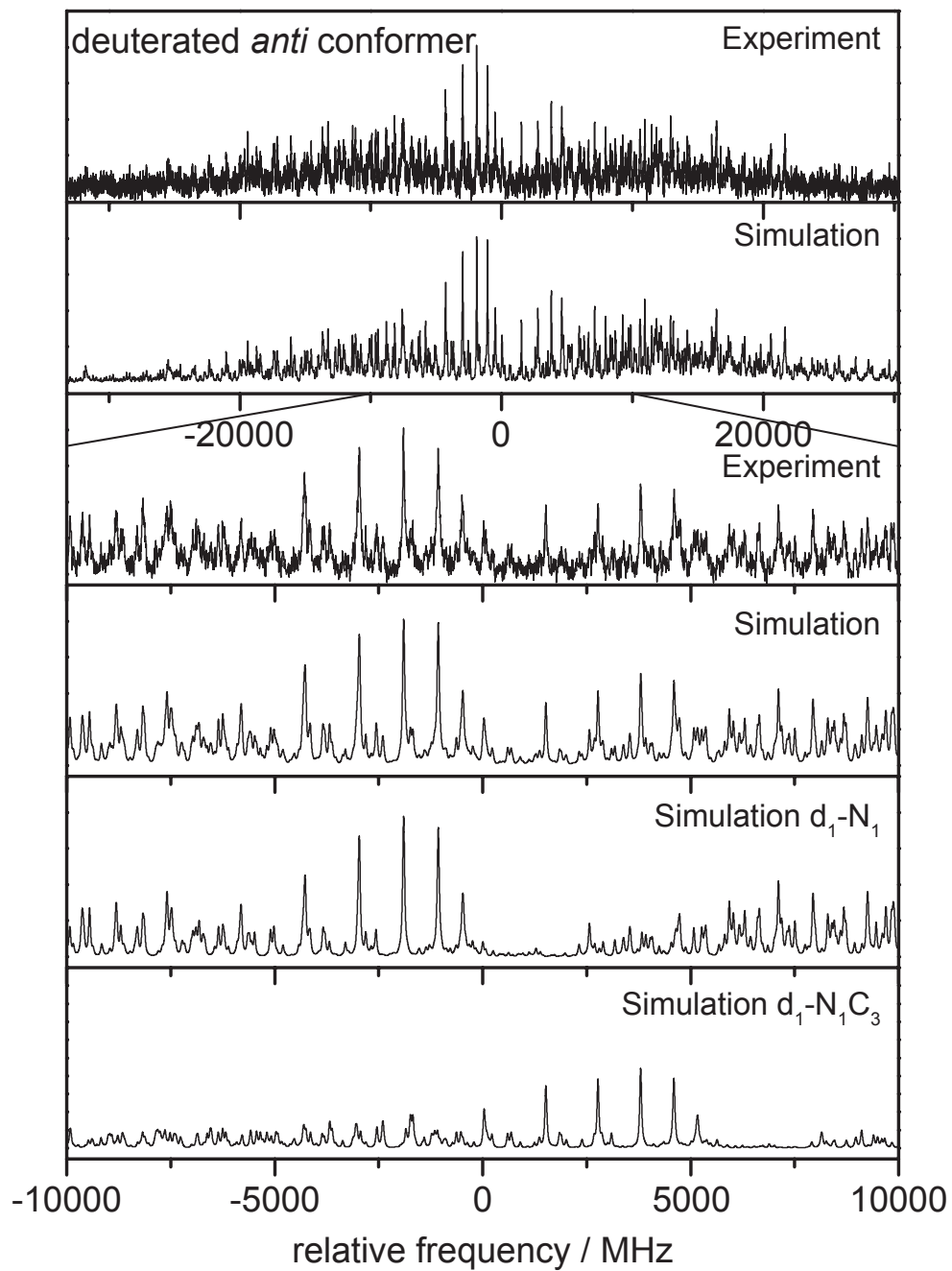
# A | Supplementary Material

Dieses Kapitel beinhaltet die Zusatzmaterialien, welche zu den jeweiligen Publikationen mit veröffentlicht wurden.

Molekül	Inhalt	Page
6-Methoxyindole	Deuterated origin of the <i>syn</i> conformer	188
	Deuterated origin of the <i>anti</i> conformer	189
	Cartesian coordiantes <i>syn</i> conformer(SCS-CC2)	190
	Cartesian coordiantes <i>anti</i> conformer (SCS-CC2)	191
	Cartesian coordiantes <i>syn</i> conformer(CC2)	192
	Cartesian coordiantes <i>anti</i> conformer(CC2)	193
4- and 6-Fluoroindole	Origin of 6-fluoroindole	194
	Deuterated origin of 6-fluoroindole	194
	Assignment of the position of deuteration for 6-fluoroindole	195
	Origin of 4-fluoroindole at 0V and 397.19 V/cm	196
4-Methoxyindole	Assignment of the position of deuteration for <i>anti</i> 4-methoxyindole	197
	Origin of deuterated <i>anti</i> 4-methoxyindole	198
	Origin of <i>anti</i> 4-methoxyindole at 0 and 397.19 V/cm	199
Serotonin	Tree diagram of the 14 most stable conformers of serotonin	200
	Origin of the <i>B</i> conformer	201
	Origin of the <i>C</i> conformer	202
	Origin of the <i>F</i> conformer	203
3-Methoxyphenol	Origin of the <i>B</i> conformer	204
	Origin of the <i>C</i> conformer	204
	Cartesian coordiantes conformer I (CC2)	205
	Cartesian coordiantes conformer II (CC2)	205
	Cartesian coordiantes conformer III (CC2)	206
	Cartesian coordiantes conformer IV (CC2)	206



**Abbildung A.1.:** Rotationally resolved electronic origin of the deuterated *syn* conformer of 6-methoxyindole



**Abbildung A.2.:** Rotationally resolved electronic origin of the deuterated *anti* conformer of 6-methoxyindole

**Tabelle A.1.:** Structural parameters of *syn* 6MOI in its electronic ground state and in the lowest two excited singlet states from the SCS-CC2/cc-pVTZ optimized structures (in Angström).

	$S_0$			$S_1$			$S_2$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	-2.74681463	-0.58928858	0.00000777	-2.72821262	-0.59305715	-0.00008270	-2.75226410	-0.58412721	-0.00066891
C	-1.31747155	-0.72791958	-0.00011966	-1.32320083	-0.74520705	0.00007934	-1.33259420	-0.74675023	-0.00020726
C	-0.77213088	0.57757348	-0.00021065	-0.76431493	0.60202877	0.00009401	-0.76294784	0.56261388	0.00059446
N	-1.82661416	1.46327105	0.00000715	-1.83657517	1.47905982	0.00001654	-1.83596584	1.44418060	0.00053455
C	-3.01840515	0.75721571	0.00010202	-3.01760047	0.77142823	-0.00008296	-3.05801739	0.79814259	-0.00046072
C	-0.42858861	-1.82241935	-0.00000481	-0.46245518	-1.88259378	0.00002965	-0.44826410	-1.85540168	-0.00055482
C	0.93369085	-1.58861375	0.00005286	0.94813196	-1.60791850	0.00000166	0.96280989	-1.58636535	-0.00012967
C	1.45231897	-0.26894455	0.00005266	1.45087650	-0.27173259	0.00001198	1.48030510	-0.30522428	0.00060669
C	0.60979013	0.83766581	-0.00000445	0.61615126	0.89390977	0.00008741	0.59690653	0.85798445	0.00094426
H	1.64213339	-2.40576016	0.00002520	1.68009284	-2.40347905	-0.00003384	1.66376049	-2.41123707	-0.00020827
H	-3.47967526	-1.37899036	0.00003045	-3.46394443	-1.38083375	-0.00020610	-3.48862736	-1.37319695	-0.00117216
H	-3.96148269	1.27797271	0.00018209	-3.96755387	1.27992952	-0.00011633	-3.98686475	1.33814848	0.00013673
H	-1.74749639	2.46431242	0.00053094	-1.76400704	2.48084888	-0.00000402	-1.73039223	2.44983415	0.00099201
H	-0.80331520	-2.83835947	0.00003068	-0.84642458	-2.89132922	-0.00002879	-0.81013462	-2.87412458	-0.00131984
H	0.98415185	1.85080300	0.00029094	0.99864675	1.90108235	0.00014291	0.95923452	1.87439239	0.00148618
O	2.82163875	-0.19824284	0.00008412	2.80715047	-0.19918915	-0.00004591	2.85365903	-0.18371529	0.00196802
C	3.38347773	1.10700683	-0.00006300	3.40155993	1.10129628	-0.00005962	3.38174958	1.13336506	-0.00246301
H	4.46068235	0.96787620	0.00002830	4.47378687	0.93098666	-0.00014315	4.46259117	1.01903011	-0.00255055
H	3.08773547	1.66479741	-0.89210341	3.11486917	1.65712443	0.89331116	3.07860838	1.68477429	-0.89625122
H	3.08761586	1.66505058	0.89178000	3.11473548	1.65716536	-0.89336094	3.07949900	1.69048465	0.88807597

**Tabelle A.2.:** Structural parameters of *anti* 6MOI in its electronic ground state and in the lowest two excited singlet states from the SCS-CC2/cc-pVTZ optimized structures (in Angström).

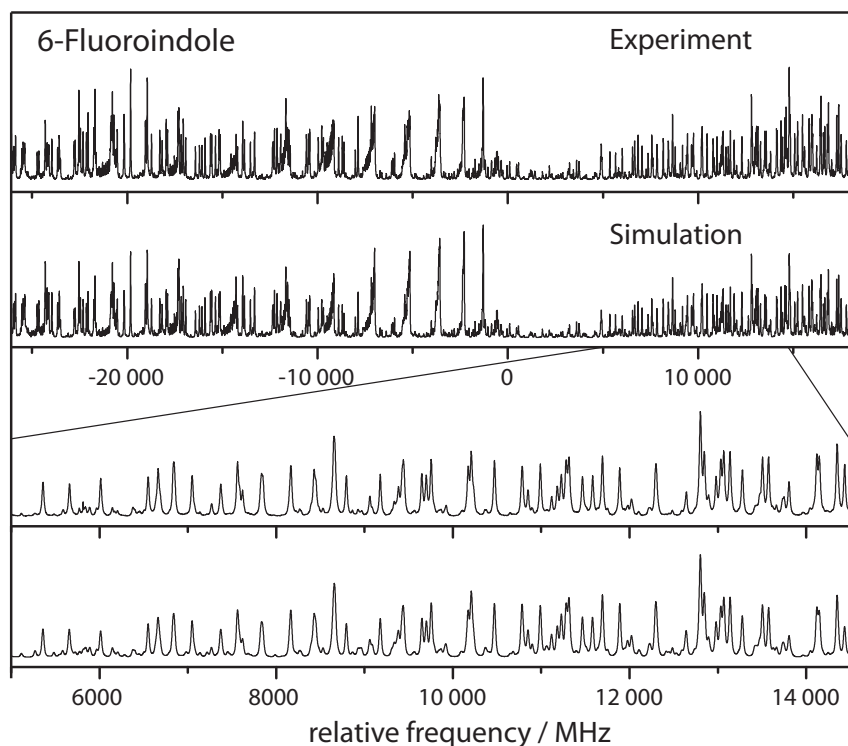
	$S_0$			$S_1$			$S_2$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	2.64446005	-0.93343624	-0.00000195	2.61211699	-0.94109479	0.00004882	2.81477505	-0.91817508	-0.17217322
C	1.21481916	-0.77969202	0.00011536	1.21232196	-0.79578039	-0.00003335	1.38884915	-0.79643295	-0.17216271
C	0.94579069	0.61518884	0.00004167	0.95025383	0.62689501	-0.00005891	1.08664524	0.60616803	-0.17213504
N	2.16016084	1.26614383	0.00013029	2.18510169	1.26932278	-0.00007805	2.30285201	1.25424588	-0.17214879
C	3.18141801	0.32952380	-0.00008829	3.18504140	0.34037674	0.00001015	3.38461734	0.36673389	-0.17216307
C	0.12763308	-1.66550022	-0.00001817	0.12758759	-1.73377390	0.00001103	0.30118546	-1.70073910	-0.17215312
C	-1.17136737	-1.16562267	-0.00003724	-1.19841280	-1.19051042	-0.00001738	-1.04200168	-1.16849675	-0.17217569
C	-1.40642728	0.22876850	-0.00006376	-1.40317879	0.22819167	0.00003553	-1.28966643	0.19367613	-0.17217819
C	-0.34943079	1.13665664	-0.00004325	-0.34311704	1.18696835	0.00008923	-0.19481439	1.14827611	-0.17215030
H	-1.99796649	-1.85961123	-0.00003096	-2.04844200	-1.85442071	-0.00005407	-1.86064347	-1.87356960	-0.17219375
H	3.20281944	-1.85474021	-0.00004937	3.17074285	-1.86335702	0.00015290	3.37743509	-1.83898779	-0.17217048
H	4.21126431	0.64632805	-0.00016601	4.22138802	0.63569498	0.00003094	4.39981257	0.71771189	-0.17221007
H	2.28703453	2.26215100	-0.00049257	2.31836700	2.26521123	-0.00016466	2.39845081	2.26066372	-0.17214925
H	0.28843160	-2.73650668	-0.00026048	0.30018046	-2.79966707	0.00010051	0.45220791	-2.77156640	-0.17212367
H	-0.55682014	2.19856508	-0.00004732	-0.56118492	2.24384164	0.00028613	-0.39908129	2.20977628	-0.17216199
O	-2.65953791	0.79085762	-0.00005881	-2.63494697	0.79147608	0.00005850	-2.52506673	0.79548985	-0.17220963
C	-3.76402182	-0.10492120	0.00008030	-3.77661552	-0.07411950	-0.00007480	-3.63734586	-0.08717815	-0.17211969
H	-4.65117141	0.52209926	0.00014555	-4.63795350	0.58665686	-0.00001701	-4.52226326	0.54321794	-0.17213715
H	-3.76546027	-0.73579871	-0.89160919	-3.78489791	-0.69825428	-0.89334293	-3.63628229	-0.72047024	-1.06320271
H	-3.76528007	-0.73573294	0.89181601	-3.78494721	-0.69847171	0.89304131	-3.63622630	-0.72034808	0.71904994

**Tabelle A.3.:** Structural parameters of *syn* 6MOI in its electronic ground state and in the lowest two excited singlet states from the genuine CC2/cc-pVTZ optimized structures (in Angström).

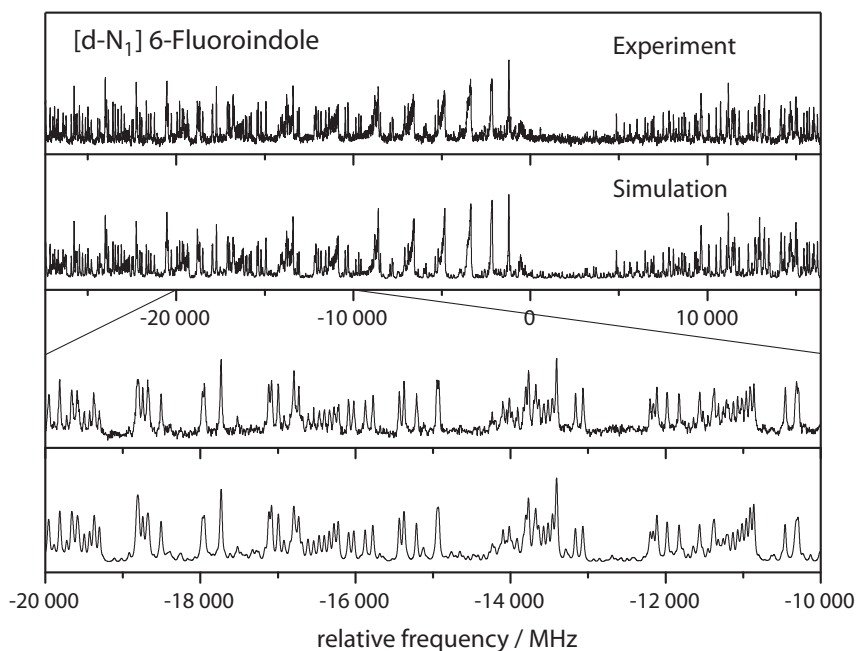
	$S_0$			$S_1$			$S_2$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	-2.73974241	0.58959820	0.00012379	-2.70695831	-0.59615761	-0.00004150	-2.75656180	-0.57641555	-0.00043633
C	-1.31636032	0.72925149	-0.00001832	-1.31375357	-0.74620619	-0.00001810	-1.32926854	-0.74357222	0.00041801
C	-0.76764967	-0.57897628	-0.00008496	-0.76328950	0.58999624	0.00004110	-0.75730031	0.56069231	0.00095181
N	-1.82192031	-1.46110591	-0.00017823	-1.83820232	1.47559672	0.00001043	-1.82561037	1.43910875	0.00032293
C	-3.01179431	-0.75836580	0.00011335	-3.00693929	0.78079921	-0.00001153	-3.05970361	0.79572521	-0.00116276
C	-0.42954047	1.82142431	-0.00005049	-0.45099763	-1.88911796	-0.00005968	-0.45373384	-1.85392384	-0.00032426
C	0.93304802	1.58734183	-0.00004500	0.95176107	-1.61096764	0.00006247	0.95797721	-1.58249464	-0.00025415
C	1.45152748	0.27185348	-0.00000518	1.44184584	-0.27573957	0.00005861	1.47926477	-0.30115028	0.00038047
C	0.61025281	-0.83702877	-0.00006127	0.61400727	0.89057088	0.00005144	0.60593608	0.85972031	0.00085619
H	1.64184024	2.40421546	-0.00008244	1.69295812	-2.39805661	0.00012139	1.66048892	-2.40635342	-0.00061297
H	-3.47320009	1.37844438	0.00018813	-3.44428427	-1.38298786	-0.00009141	-3.48981654	-1.36841779	-0.00070265
H	-3.95420153	-1.27984831	0.00021124	-3.95951812	1.28433675	-0.00001113	-3.98349412	1.34344284	0.00133983
H	-1.74257936	-2.46329839	0.00064016	-1.75946811	2.47858848	0.00014652	-1.71482918	2.44594888	0.00035576
H	-0.80435918	2.83715125	-0.00007163	-0.83930924	-2.89611130	-0.00010482	-0.81659977	-2.87189409	-0.00104377
H	0.98769543	-1.84924458	-0.00005977	0.99737293	1.89740622	-0.00001888	0.96721764	1.87652154	0.00151076
O	2.81917250	0.19892461	0.00007752	2.79481757	-0.19100313	0.00002396	2.85237967	-0.18910744	0.00095343
C	3.36734658	-1.10942074	0.00005151	3.37684576	1.11500422	-0.00009774	3.37247036	1.12831066	-0.00158637
H	4.44519353	-0.98224592	0.00010660	4.44952991	0.95394634	-0.00010936	4.45334820	1.02175647	-0.00206891
H	3.06471208	-1.66467299	-0.89088482	3.08209911	1.66557701	-0.89301045	3.06450419	1.67973545	-0.89332193
H	3.06463501	-1.66474217	0.89091956	3.08214017	1.66573508	0.89273046	3.06571328	1.68273545	0.88870617

**Tabelle A.4.:** Structural parameters of *anti* 6MOI in its electronic ground state and in the lowest two excited singlet states from the genuine CC2/cc-pVTZ optimized structures (in Angström).

	$S_0$			$S_1$			$S_2$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	-2.63629320	0.93536794	-0.00007087	-2.59519397	0.94222708	-0.00007051	-2.66816595	0.91534615	-0.00008802
C	-1.21296138	0.78102585	0.00001100	-1.20317038	0.79466936	0.00007401	-1.23658751	0.79208355	0.00000633
C	-0.94399081	-0.61681966	0.00003569	-0.94760628	-0.61312582	0.00010547	-0.93163720	-0.61246084	0.00007494
N	-2.15824379	-1.26253555	0.00026609	-2.18742453	-1.25946057	-0.00003422	-2.14186224	-1.25444291	0.00005786
C	-3.17661499	-0.32799008	-0.00012746	-3.18407906	-0.34738344	-0.00014409	-3.23525386	-0.35698506	-0.00003768
C	-0.12544732	1.66370420	0.00004265	-0.11398025	1.73234370	0.00009767	-0.15453957	1.69611263	0.00004907
C	1.17173553	1.16091197	0.00001365	1.20424104	1.18555418	0.00001319	1.18637530	1.15919088	0.00002575
C	1.40496642	-0.23153668	-0.00002518	1.39603363	-0.22271022	0.00005371	1.43867862	-0.20878543	-0.00001599
C	0.34778281	-1.13865661	0.00000913	0.33733921	-1.18328562	0.00013552	0.35341147	-1.15811192	0.00001623
H	2.00024401	1.85269216	-0.00000310	2.05960440	1.84292579	-0.00013874	2.00678278	1.86251628	0.00002813
H	-3.19359706	1.85705749	-0.00001655	-3.15266332	1.86582031	-0.00013432	-3.22447837	1.83975249	-0.00018330
H	-4.20652438	-0.64376575	-0.00021269	-4.22069500	-0.64035449	-0.00023731	-4.24801137	-0.71384008	-0.00012206
H	-2.28675958	-2.25950735	-0.00122702	-2.31370539	-2.25861990	-0.00007045	-2.23795557	-2.26191285	0.00012233
H	-0.28436535	2.73483636	0.00003003	-0.28721516	2.79830087	0.00014068	-0.30324131	2.76685370	0.00011318
H	0.55619159	-2.20053939	0.00001243	0.55538769	-2.24020815	0.00029081	0.55457132	-2.22019773	-0.00005827
O	2.65632984	-0.79299015	-0.00009482	2.62104469	-0.79893239	-0.00001155	2.68090069	-0.79379143	-0.00009207
C	3.75192929	0.10984405	0.00003043	3.76271920	0.06542818	-0.00015053	3.77509472	0.10669920	0.00002068
H	4.64395390	-0.50875309	0.00004915	4.62355931	-0.59447813	-0.00011582	4.67078796	-0.50684713	-0.00005624
H	3.74750745	0.74147690	-0.89064342	3.76489314	0.69006536	-0.89241473	3.76388982	0.74096183	-0.89008736
H	3.74738600	0.74136550	0.89078287	3.76496380	0.69026141	0.89197595	3.76388097	0.74073594	0.89029006



**Abbildung A.3.:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of 6-fluoroindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 6.3.

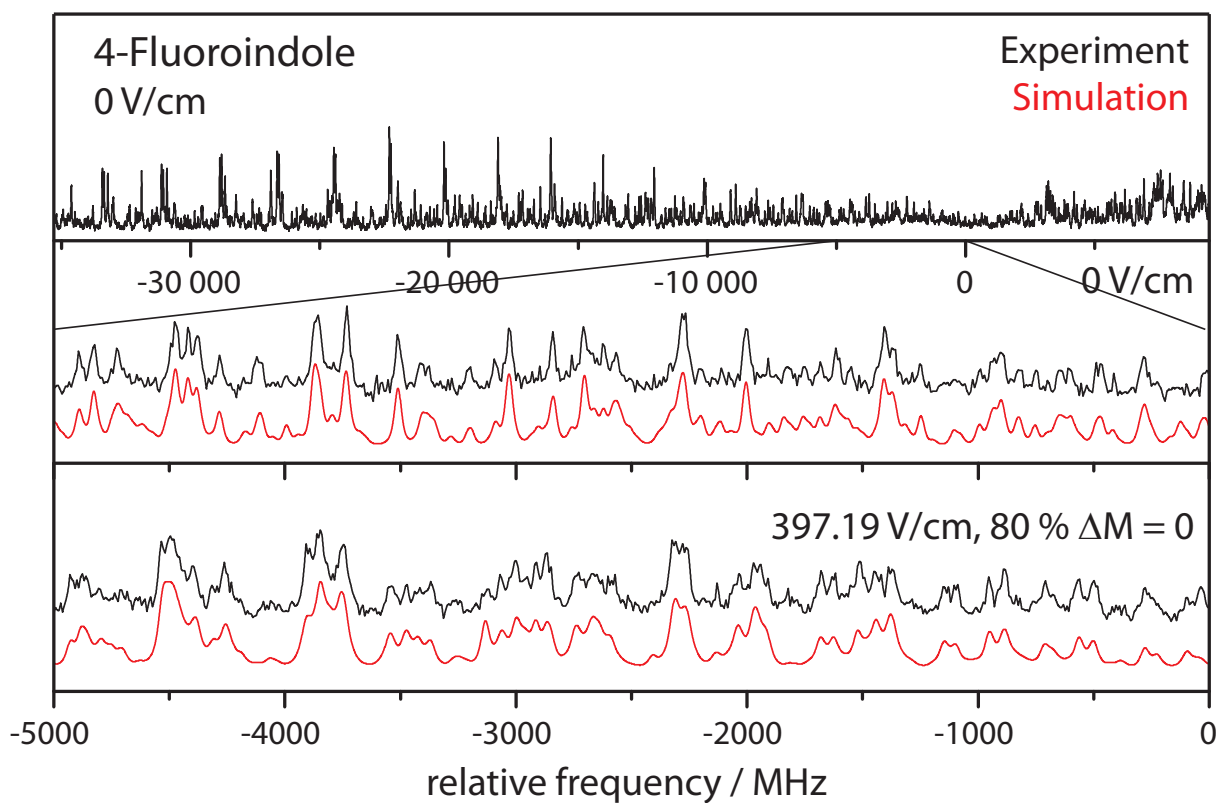


**Abbildung A.4.:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the deuterated [d-N<sub>1</sub>] 6-fluoroindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 6.3.



**Tabelle A.5.:** Comparison of the experimentally determined rotational constants of the singly deuterated isotopomer of 6-fluoroindole 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.

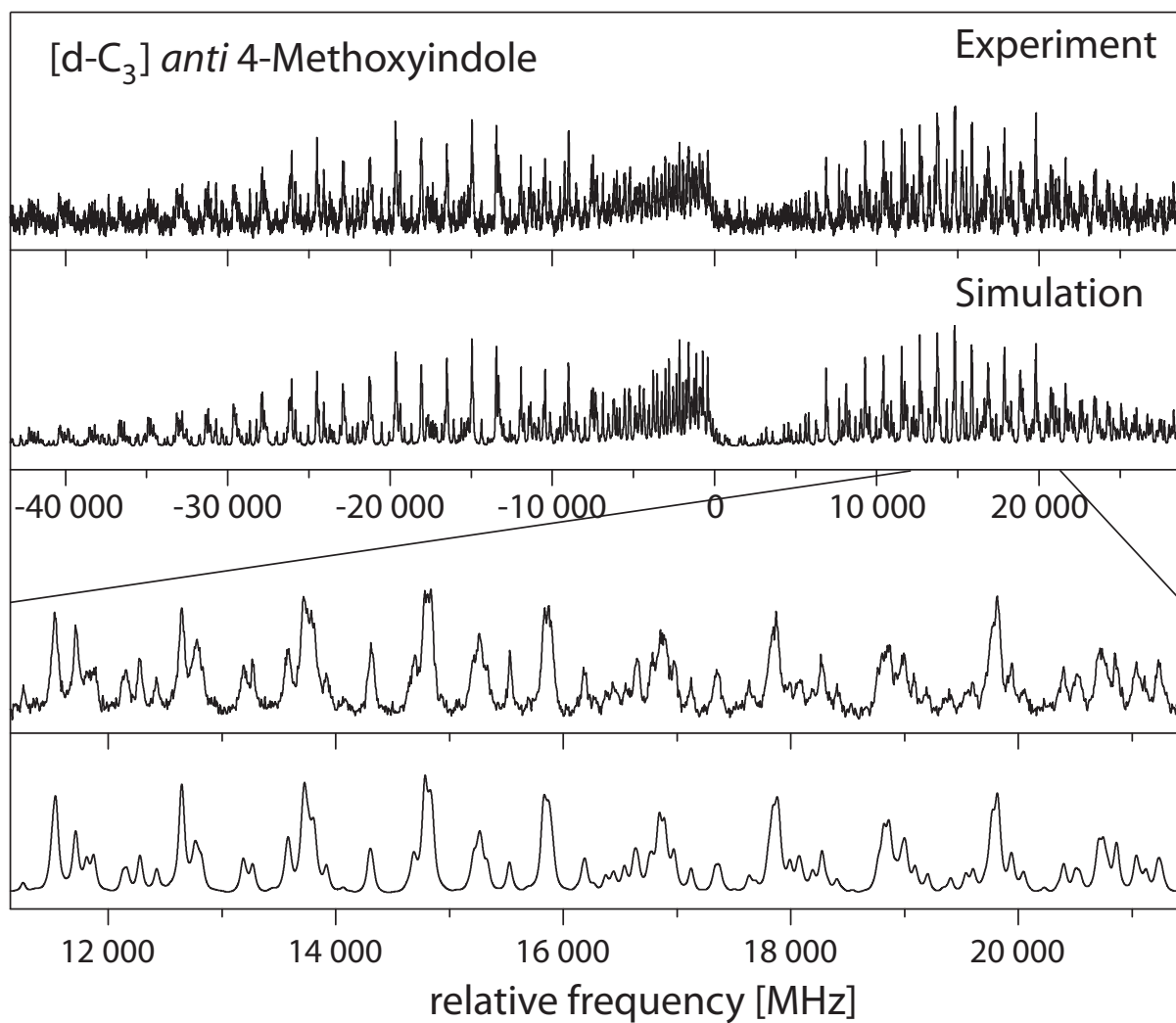
	$A''$	$B''$	$C''$	$A'$	$B'$	$C'$
experimental	3360.8	1021.9	783.8	3226.9	1023.1	777.1
$\Delta_{\text{exp.-theory}} (d_0)$	0.0	+1.6	+1.1	+0.7	-1.3	-0.4
<b>d<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	<b>3358.9</b>	<b>1020.2</b>	<b>782.5</b>	<b>3225.7</b>	<b>1024.0</b>	<b>777.3</b>
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	<b>(-1.9)</b>	<b>(-0.2)</b>	<b>(-0.2)</b>	<b>(-0.6)</b>	<b>(-0.4)</b>	<b>(-0.3)</b>
d <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	3467.0	997.9	774.8	3325.2	1001.6	769.7
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+106.2)	(-22.5)	(-7.9)	(+98.9)	(-22.8)	(-7.9)
d <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	3404.5	1010.5	779.2	3265.4	1015.2	774.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+43.7)	(-9.9)	(-3.5)	(+39.1)	(-9.2)	(-3.1)
d <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	3306.0	1027.5	783.9	3169.2	1031.7	778.4
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(-54.8)	(+7.1)	(+1.1)	(-57.0)	(+7.3)	(+0.8)
d <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	3369.2	1016.0	782.0	3262.8	1019.4	776.7
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+35.5)	(-4.4)	(-0.7)	(+36.5)	(-5.0)	(-0.8)
d <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	3370.5	1025.4	786.2	3230.9	1029.8	780.9
$\Delta_{\text{exp.-theory}}$	(+9.8)	(+5.1)	(+3.5)	(+4.7)	(+5.3)	(+3.3)



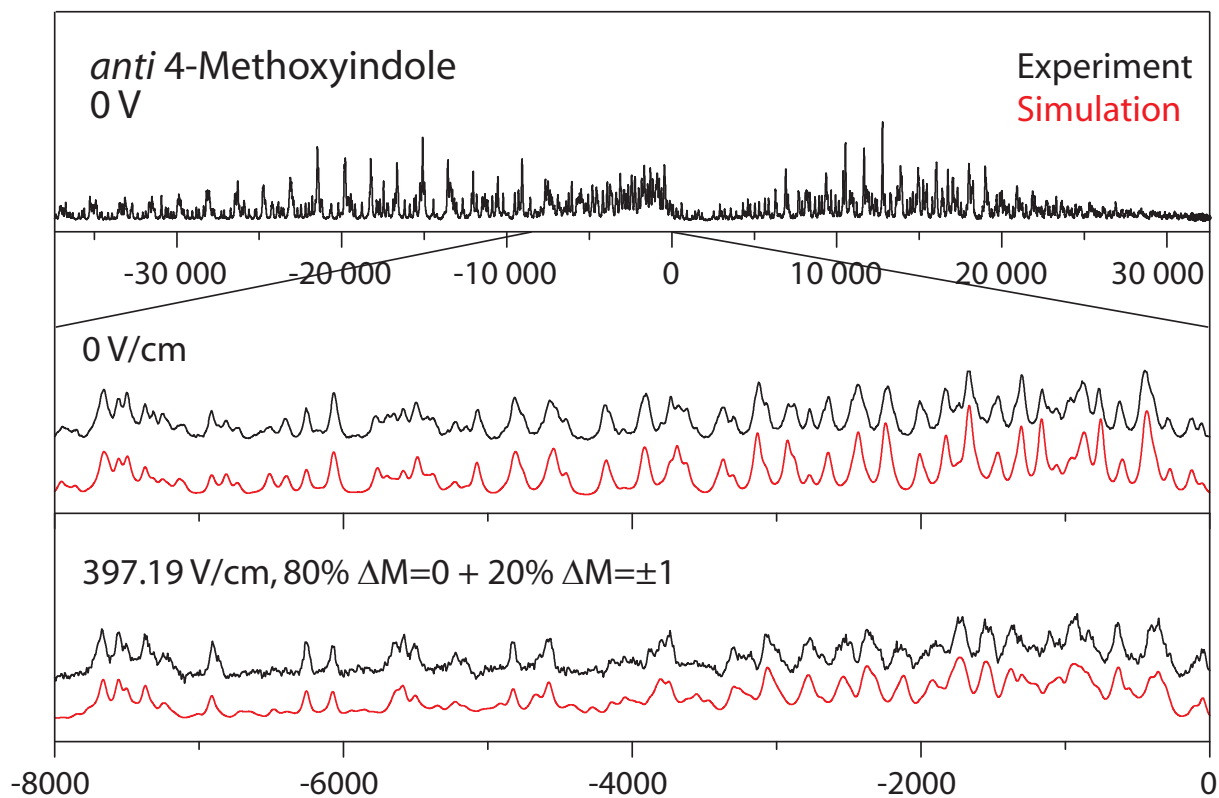
**Abbildung A.5.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of 4-fluoroindole at 0 V/cm with a zoomed part of the zero field spectrum and those at 397.19 V/cm with 80 % transitions of  $\Delta M=0$  and 20 % transitions of  $\Delta M=\pm 1$ , along with the simulations using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 6.3.

**Tabelle A.6.:** Comparison of the experimentally determined rotational constants of the singly deuterated isotopomer of *anti* 4-methoxyindole 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.

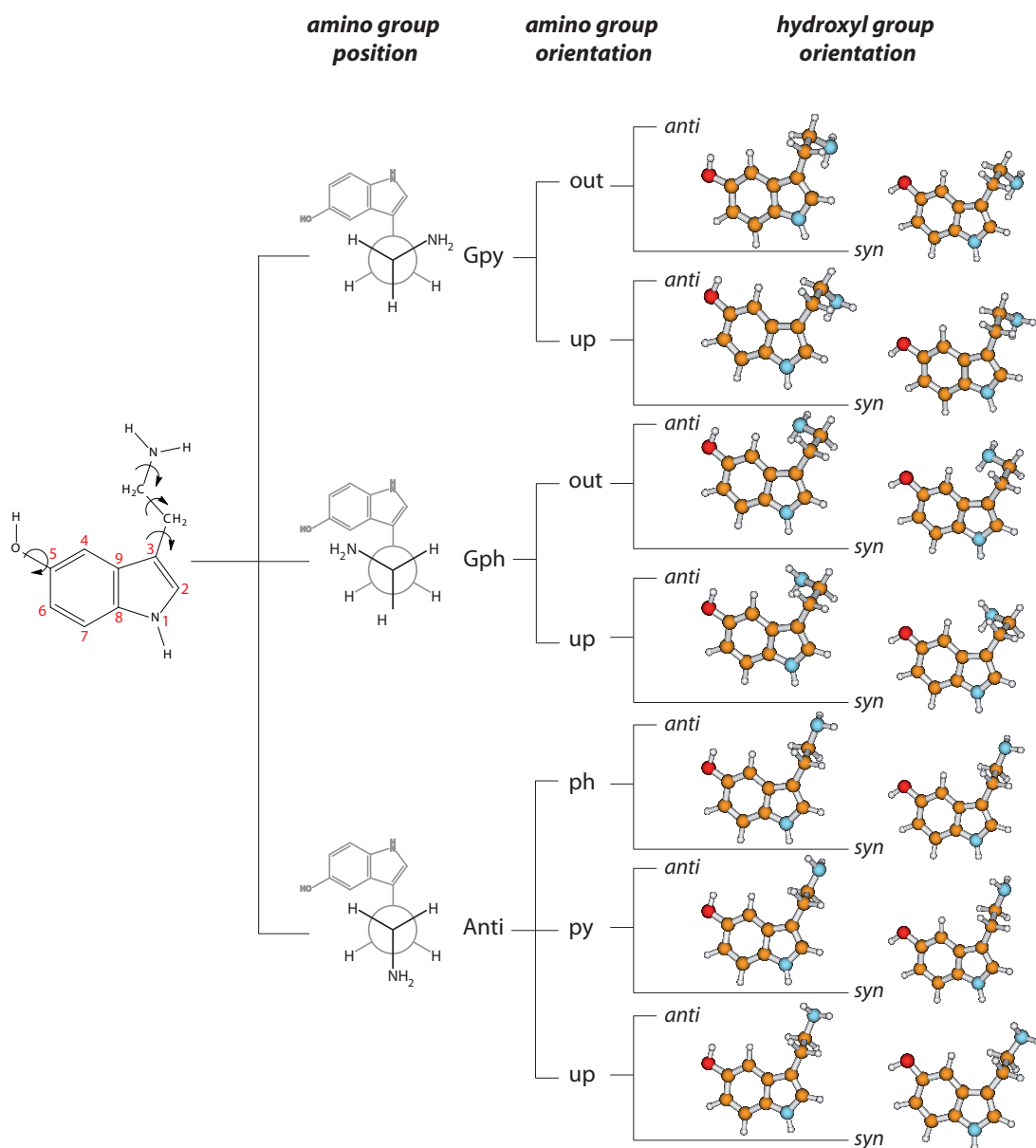
	$A''$	$B''$	$C''$	$A'$	$B'$	$C'$
experimental	1917.9	1005.4	662.7	1875.5	992.3	652.1
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory (d}_0\text{)}$	-10.0	-1.2	-1.5	-8.1	-0.4	-0.7
d <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1970.9	982.6	658.7	1926.4	970.3	648.3
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(-53.0)	(+22.8)	(+4.0)	(-50.9)	(+22.0)	(+3.8)
d <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1938.9	985.4	656.3	1897.1	972.0	645.7
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(-21.0)	(+20.0)	(+6.4)	(-21.6)	(+20.3)	(+6.4)
d <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1916.9	1005.2	662.4	1874.7	992.0	651.9
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(+1.0)	(+0.3)	(+0.2)	(+0.8)	(+0.3)	(+0.2)
d <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	1953.0	994.4	661.9	1910.7	981.4	651.4
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(-35.1)	(+11.0)	(+0.8)	(-35.2)	(+11.0)	(+0.7)
d <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1891.5	1005.0	659.3	1848.9	991.8	648.6
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(+26.4)	(+0.5)	(+3.4)	(+26.6)	(+0.6)	(+3.5)
d <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1918.4	999.3	660.0	1876.2	986.5	649.7
$\Delta_{\text{exp.}}\text{-theory}$	(-0.5)	(+6.1)	(+2.6)	(-0.8)	(+5.8)	(+2.4)



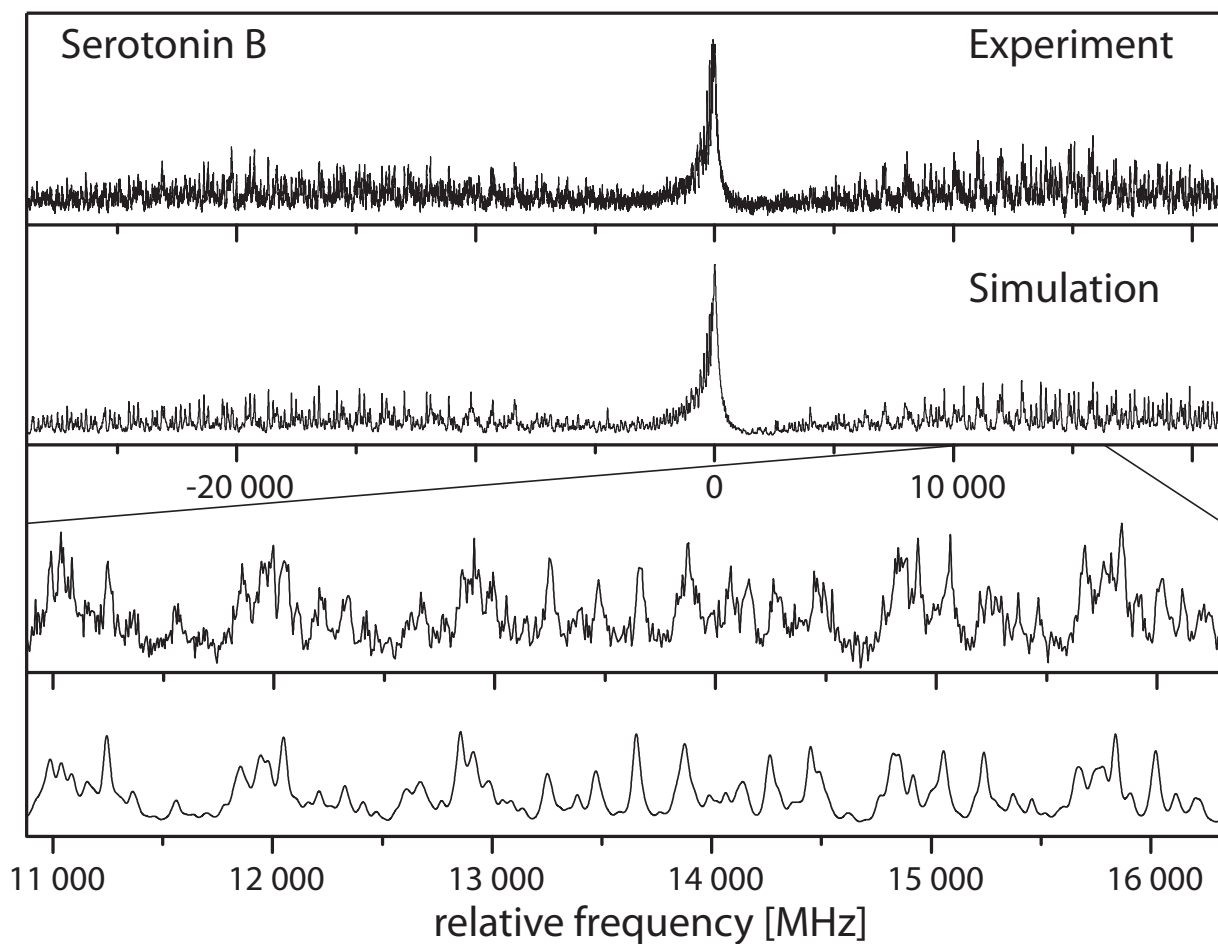
**Abbildung A.6.:** Rotationally resolved spectrum of the electronic origin of the deuterated  $[d-C_3]$  *anti* 4-methoxyindole, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.2.



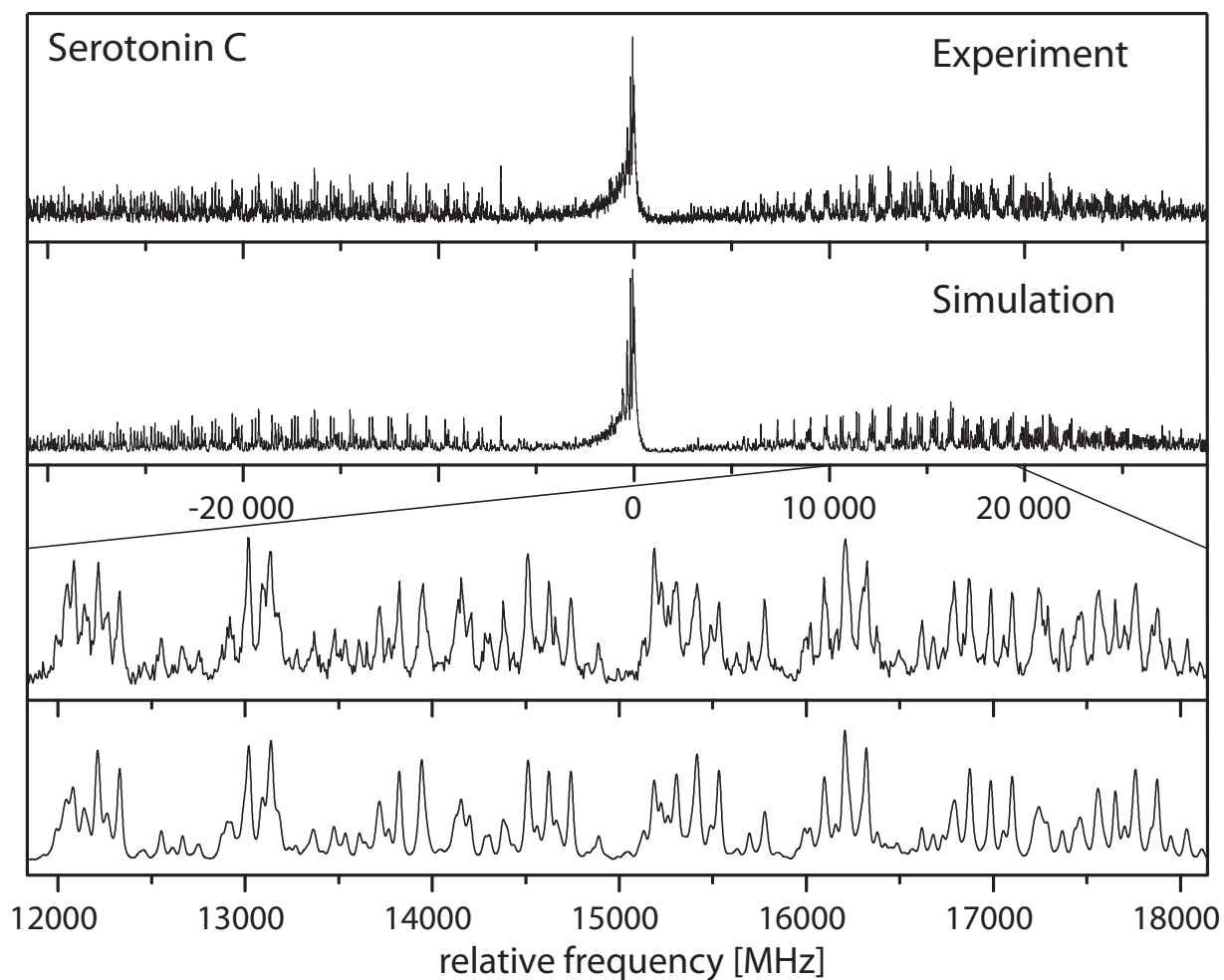
**Abbildung A.7.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *anti* conformer of 4-methoxyindole at 0 V/cm with a zoomed part of the spectrum at 0 V/cm and 397.19 V/cm with the leading contribution of  $\Delta M = 0$  transitions, along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in Table 7.3.



**Abbildung A.8.:** Tree diagram of the 14 most stable conformers of serotonin. The name of each conformer arises from the position of the amino group (Gph, Gpy, Anti), given first and shown with their respective Newman projection, the orientation of the amino group group relative to the indole chromophore (up, out, ph or py) and the orientation of the hydroxyl group (*syn* and *anti*), given at the end of the name.

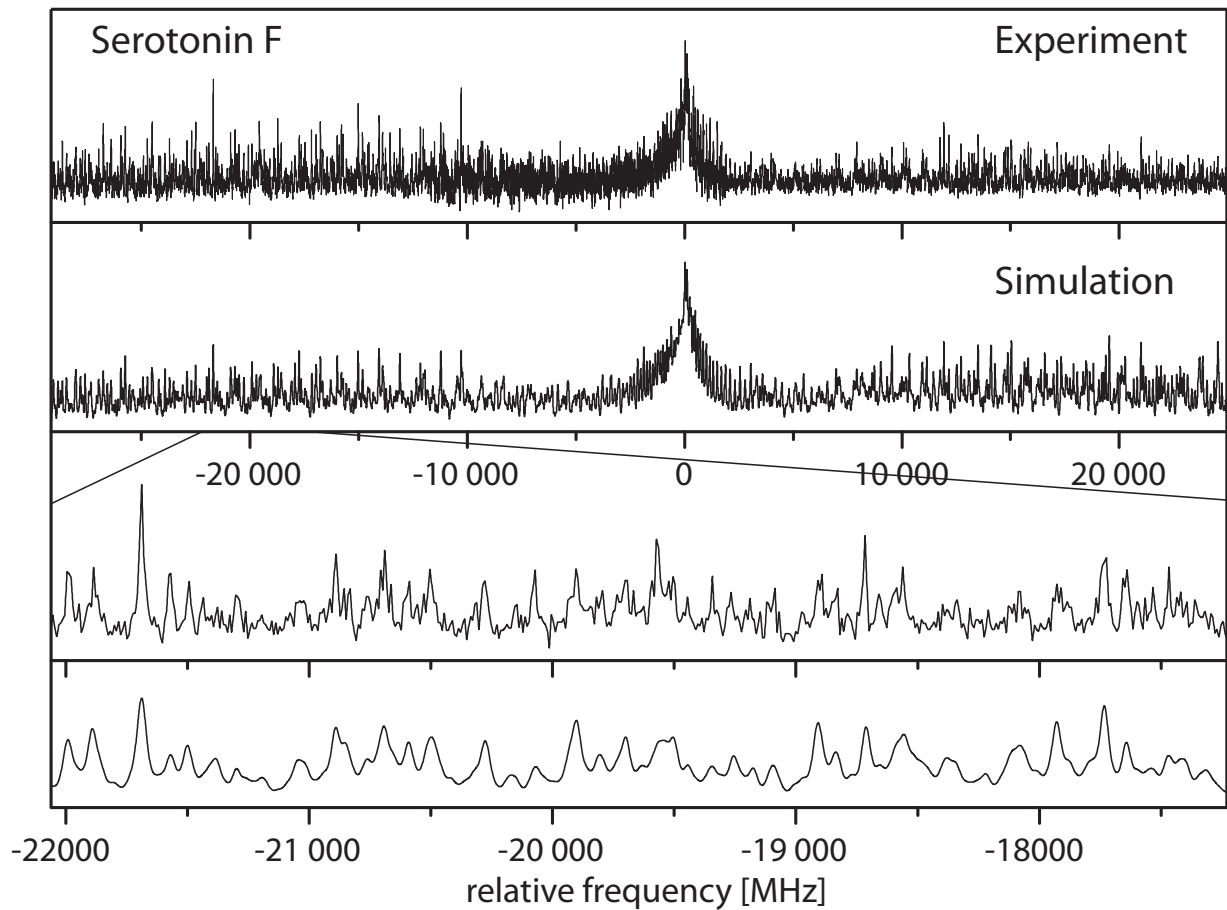


**Abbildung A.9.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *B* conformer of serotonin along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in the full article.

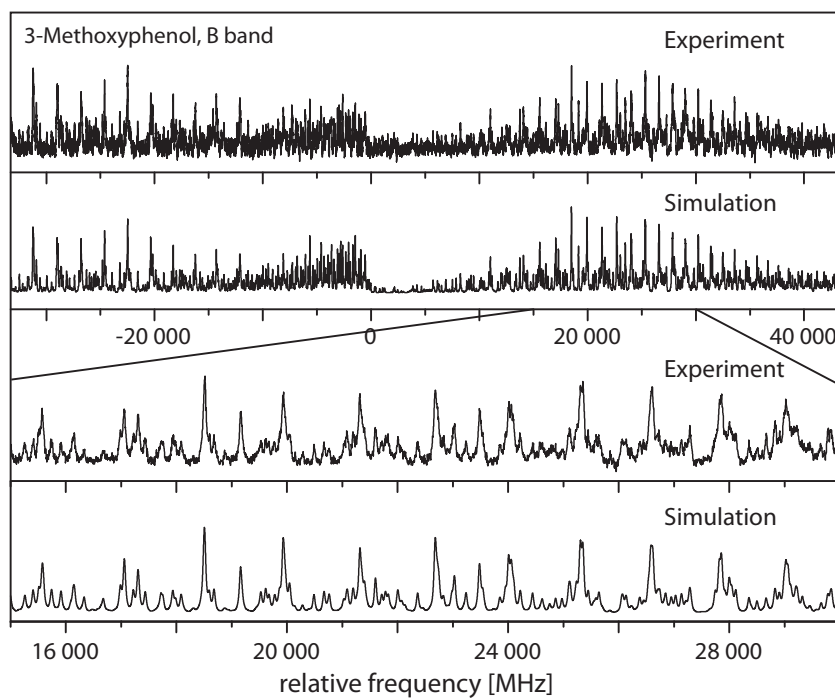


**Abbildung A.10.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *C* conformer of serotonin along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in the full article.

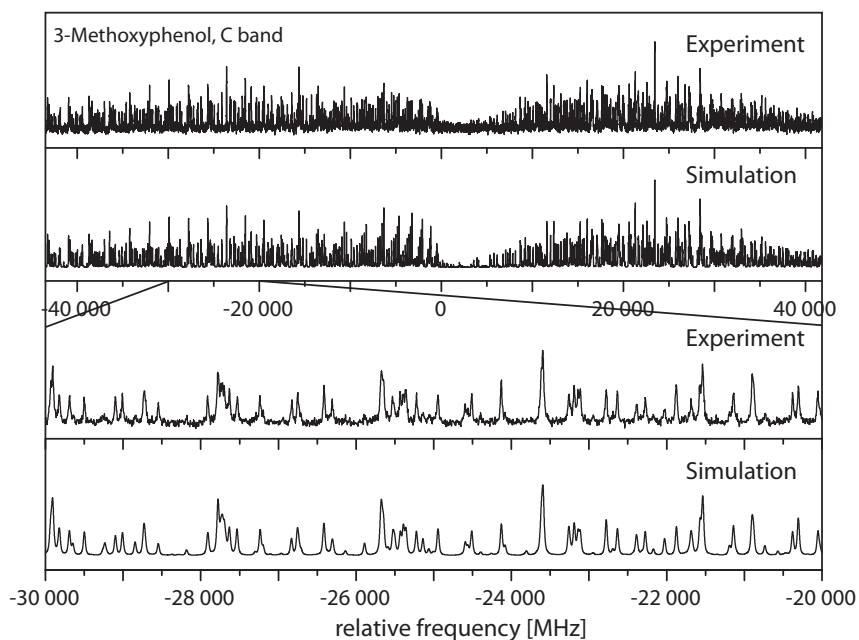




**Abbildung A.11.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the  $F$  conformer of serotonin along with a simulation using the best CMA-ES fit parameters, given in the full article.



**Abbildung A.12.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *B* band of 3-methoxyphenol along with a simulation using the best parameters obtained from a CMA-ES fit, given in full article.



**Abbildung A.13.:** Rovibronic spectrum of the electronic origin of the *C* band of 3-methoxyphenol along with a simulation using the best parameters obtained from a CMA-ES fit, given in the full article.

**Tabelle A.7.:** Structural parameters of conformer I of 3-methoxyphenol in its electronic ground state and in the lowest excited singlet states from the CC2/cc-pVTZ optimized structures.

	$S_0$			$S_1$		
	x	y	z	x	y	z
C	0.12490093	0.00080061	0.32093334	-1.52322367	-0.04083744	-0.42086688
C	0.22579700	0.00169879	2.95900129	-1.39609008	-0.06222844	2.27469499
C	2.59370227	-0.00046990	4.13615138	0.98175006	0.11634175	3.54522449
C	4.82405263	-0.00344865	2.75488328	3.20714821	0.02646499	2.00883632
C	4.68528893	-0.00415856	0.11539436	3.02061857	0.03824639	-0.65735985
C	2.35656425	-0.00201911	-1.10026235	0.67260190	-0.00543057	-1.97964296
O	6.92229952	-0.00670787	-1.18529587	5.24890284	0.01882716	-1.95499141
O	-2.05151460	0.00234770	-1.06472014	-3.73694907	-0.06883349	-1.71362178
H	2.21836897	-0.00247074	-3.14288581	0.52045932	0.52774487	-3.94845443
H	-1.46808440	0.00395780	4.09233914	-3.10593750	-0.26762838	3.36922775
H	2.68307578	0.00024451	6.17891904	1.09205069	0.06461264	5.57820047
H	6.52861988	-0.00662379	-2.96663004	4.83198494	-0.26843586	-3.71444733
H	6.65273664	-0.00490580	3.66241312	5.07103015	-0.11068026	2.83574042
C	-4.34035750	0.00427492	0.34347700	-6.02647920	0.02374374	-0.28480956
H	-5.84980213	0.00466975	-1.04447174	-7.53444313	0.09046815	-1.67141860
H	-4.48738820	-1.67870096	1.52665614	-6.22624140	-1.66221880	0.88221696
H	-4.48539059	1.68828741	1.52541869	-6.08024199	1.70816276	0.89907012

**Tabelle A.8.:** Structural parameters of conformer II of 3-methoxyphenol in its electronic ground state and in the lowest excited singlet states from the CC2/cc-pVTZ optimized structures.

	$S_0$			$S_1$		
	x	y	z	x	y	z
C	0.01448328	0.00004011	0.08568045	-0.09628996	-0.10368371	-1.66200599
C	0.07929720	0.00010212	2.72758334	-1.62097646	-0.08507636	0.57703963
C	2.39470922	0.00001819	4.00321842	-0.60772438	-0.04322749	3.05740841
C	4.62516387	-0.00001036	2.61613197	2.05358937	-0.17627845	3.50168589
C	4.60449619	-0.00000892	-0.02016447	3.61316786	0.04034306	1.31866864
C	2.28827545	-0.00001377	-1.26559563	2.54931282	-0.00183289	-1.13877299
O	-2.02682781	0.00017799	4.21732890	-4.18949029	-0.00780579	0.49947359
O	2.32667672	-0.00004772	-3.85528051	4.22867787	0.15087148	-3.08680251
H	2.39508445	-0.00013005	6.04505150	-1.93874853	0.14955199	4.59823951
H	6.41598489	-0.00006251	3.60234574	2.82746708	-0.13065514	5.38408848
H	6.32951125	0.00003732	-1.11170640	5.63600617	0.30350508	1.46275430
H	-1.75548172	0.00002577	-0.93617078	-0.74358061	-0.97312543	-3.40486490
H	0.59917055	0.00002114	-4.43982665	3.23887253	0.46374045	-4.59821761
C	-4.38766235	-0.00000237	2.93945439	-5.32355169	0.06131485	-1.95526624
H	-5.81928703	-0.00002559	4.40745181	-7.31216813	0.44245238	-1.63473803
H	-4.60243530	1.68468539	1.76736862	-4.47503857	1.54937633	-3.09651075
H	-4.60224282	-1.68480672	1.76750091	-5.10782151	-1.75547177	-2.90185268

**Tabelle A.9.:** Structural parameters of conformer III of 3-methoxyphenol in its electronic ground state and in the lowest excited singlet states from the CC2/cc-pVTZ optimized structures.

	$S_0$			$S_1$		
	x	y	z	x	y	z
C	0.26552954	0.00217740	0.14619051	0.15432251	0.00191128	0.08417510
C	0.35346074	0.00290976	2.78551212	0.32712291	0.00238648	2.77068536
C	2.67556627	0.00235871	4.05293751	2.69318528	0.00196428	4.06898412
C	4.89618349	0.00138683	2.62695121	5.01883860	0.00106670	2.67951213
C	4.84089843	0.00059031	-0.00057708	4.86514246	0.00063445	-0.02094171
C	2.50043669	0.00111124	-1.23143030	2.48028959	0.00107817	-1.25433282
O	-1.94408635	0.00393366	3.95749933	-1.93602060	0.00331337	3.97963118
C	-1.89912990	0.00355313	6.64378312	-1.90967607	0.00383662	6.67723277
O	2.29168969	0.00035937	-3.81164553	2.32071120	0.00074816	-3.82732801
H	-1.53802638	0.00259529	-0.81186961	-1.64413175	0.00222287	-0.87042554
H	2.78219480	0.00287137	6.08813730	2.74631451	0.00232907	6.10743967
H	6.69889474	0.00089085	3.59185668	6.81533466	0.00080843	3.63950558
H	6.57887709	-0.00022900	-1.08173701	6.57004754	-0.00001474	-1.15629208
H	-3.86283418	0.00420157	7.23427194	-3.87917337	0.00454777	7.24515890
H	-0.95786196	-1.68048473	7.37359053	-0.97255212	-1.68290988	7.39941272
H	-0.95664183	1.68671006	7.37405564	-0.97152530	1.69029858	7.39874292
H	3.98101818	-0.00053146	-4.49894237	4.02793900	0.00018275	-4.48257629

**Tabelle A.10.:** Structural parameters of conformer IV of 3-methoxyphenol in its electronic ground state and in the lowest excited singlet states from the CC2/cc-pVTZ optimized structures.

	$S_0$			$S_1$		
	x	y	z	x	y	z
C	0.04988476	0.00004761	0.06372522	-1.13514197	0.13132881	-2.56178606
C	0.09539341	0.00005375	2.70552677	-1.61183765	0.15147201	0.07872436
C	2.42004505	-0.00001943	3.95012419	0.59704532	-0.04159436	1.62971409
C	4.68212900	0.00003712	2.57134439	3.07258753	-0.23269792	0.62478077
C	4.58784847	0.00006222	-0.04887835	3.51650809	-0.14227512	-2.05173853
C	2.27938367	0.00000991	-1.33331536	1.32544064	-0.07079290	-3.62514512
O	2.67592176	-0.00014057	6.51501698	0.49486621	-0.10868887	4.19685098
C	0.39264083	-0.00013284	7.93208420	-1.96260964	-0.01184378	5.31530591
O	-2.29425610	0.00004924	-1.03878062	-3.20858859	0.30097875	-4.08320101
H	6.45509763	0.00003142	3.58408921	4.60677130	-0.47828720	1.95200613
H	6.33048860	0.00011271	-1.11786072	5.38615144	-0.34891708	-2.83104088
H	2.22005937	-0.00004264	-3.37906560	1.50177425	-0.19008877	-5.66345900
H	-1.68562246	0.00012355	3.69810344	-3.47453683	0.58443362	0.77336692
H	0.95864478	-0.00023609	9.90287471	-1.65715359	-0.20726267	7.33288648
H	-0.73065402	1.68334241	7.53349170	-2.87137463	1.79287984	4.91615891
H	-0.73075224	-1.68351066	7.53335141	-3.13630577	-1.55378764	4.61938315
H	-2.04938979	-0.00000313	-2.84645073	-2.61930898	0.34440552	-5.81410685