

197. Gleichgewichtsgeometrie und spektroskopische Eigenschaften des Biphenyls im S_0 - und S_1 -Zustand

von Klaus Gustav und Jürgen Sühnel

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Jena/DDR

und Urs P. Wild

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich/Schweiz

(9.VI.78)

Equilibrium geometry and spectroscopic properties of biphenyl in the S_0 and S_1 state

Summary

Equilibrium geometries for the S_0 and S_1 state of biphenyl were determined by minimization of the total energy with respect to all cartesian coordinates. The molecule is twisted in the S_0 state (20°), but becomes planar in the S_1 state. Using these results, an interpretation of the fluorescence and absorption spectra can be given. In passing from the S_0 to the S_1 state equilibrium geometry a remarkable change of the state ordering occurs.

1. Einleitung. - Sowohl die Geometrie als auch die spektroskopischen Eigenschaften von Biphenyl sind in einer Vielzahl von Arbeiten experimentell und theoretisch untersucht worden.

Strukturuntersuchungen zeigen, dass die beiden Phenylringe in der Dampfphase 42° und in Lösung 20 - 30° gegeneinander verdreht sind (*Fig.1*) [1-6]. Im

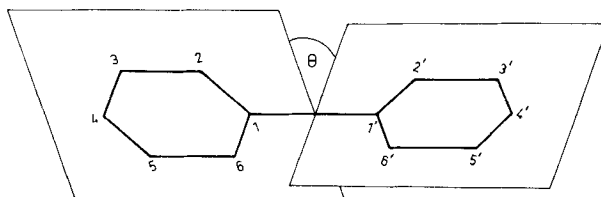


Fig. 1. Biphenyl (θ -Diederwinkel)

Kristall wird Biphenyl planar gefunden [7] [8]. Im letzteren Fall ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen worden, dass die planare Anordnung einer Nichtgleichgewichtsgeometrie entspricht. Aufgrund der grossen *Stokes*schen Verschiebung der Fluoreszenz und der Schwingungsstruktur der Emissionsbande im Unterschied

zur längstwelligsten Absorptionsbande wird angenommen, dass das S_1 -Biphenyl in Lösung bzw. in der Dampfphase planar ist [9-12].

Theoretische Untersuchungen zur S_0 -Geometrie des Biphenyls sind sowohl in der π -Elektronennäherung (Einbeziehung nichtbindender Wechselwirkungen) und der Allvalenzelektronennäherung als auch auf dem *ab-initio*-Niveau durchgeführt worden [13-26]. Während in der π -Elektronennäherung eine Optimierung der Geometrie nach sämtlichen Koordinaten durchgeführt wurde (sogenannte vollständige Geometrieoptimierung) [13] [14], ist in den anderen Fällen die Geometrie bisher lediglich in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel bzw. von einigen Geometrieparametern optimiert worden. Es wurden Verdrillungswinkel von 20-50° erhalten. Das CNDO/2-Verfahren ergibt erst bei einer Aufweitung der C,C-Einfachbindung das nicht-90°-verdrillte Biphenyl als stabilste Geometrie [23-25].

Alle bisher durchgeführten Berechnungen zur Geometrie des S_1 -Zustandes verwenden π -Verfahren, die ein empirisches σ -Potential berücksichtigen. Die berechneten Verdrillungswinkel betragen 0-40° [16-18] [20]. Eine vollständige Optimierung der Geometrie wurde bisher für den S_1 -Zustand nicht durchgeführt. In [27] wurde unter Annahme einer planaren S_1 -Geometrie eine Optimierung der Bindungslängen mit Hilfe eines SC-Verfahrens vorgenommen. Die mit dieser Geometrie berechnete Energie des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs (Fluoreszenz) stimmt mit dem experimentellen Wert nicht überein, so dass die Planarität des S_1 -Zustandes in Frage gestellt wurde [27].

Neben der Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie des Biphenyls ist die Interpretation seines Elektronenabsorptionsspektrums Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten gewesen [16-21] [25] [28-31]. In den meisten Arbeiten wird gezeigt, dass die langwellige Bande im Bereich von 35 000-45 000 cm^{-1} neben dem intensiven Übergang zwei weitere Übergänge von geringer Intensität enthält.

Weitere Informationen über die Natur der elektronenangeregten Zustände im Biphenyl haben Untersuchungen mit Hilfe der Zweiphotonenabsorptions- und der MCD-Spektroskopie ergeben [32] [33].

Das Fluoreszenzverhalten des Biphenyls beanspruchte ebenso das experimentelle wie theoretische Interesse. Wegen des beträchtlichen Unterschiedes zwischen der Strahlungslebensdauer $\tau_0 = 89$ ns ($\tau_0 = \tau/\phi_F$) und der entsprechenden aus dem Absorptionsspektrum bestimmten Lebensdauer $\tau_{oc} = 2,3$ ns wird angenommen, dass die Fluoreszenz des Biphenyls einem verbotenen Übergang entspricht [34]. Diese Interpretation wird damit gestützt, dass im Absorptionsspektrum - auch nach quantenchemischen Berechnungen unter Verwendung der S_0 -Geometrie - der energieärmste Übergang verboten ist. Dabei wird jedoch der Einfluss der Geometrieänderung auf die Termfolge völlig ausser acht gelassen. Kürzlich konnte z.B. beim 1,1'-Binaphthyl gezeigt werden, dass sich die Natur des S_1 -Zustandes ändert, wenn man die Geometrierelaxation im S_1 -Zustand berücksichtigt [35] [36].

Das Anliegen der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Gleichgewichtsgeometrien des Biphenyls im S_0 - und S_1 -Zustand durch Minimisierung der Gesamtenergie nach sämtlichen Koordinaten zu berechnen und unter Berücksichtigung dieser Molekelgeometrien das Absorptions- und Emissionsverhalten (Fluoreszenz) zu untersuchen.

2. Rechenverfahren. - Zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie wurde ein von *Warshel & Karplus* vorgeschlagenes Verfahren verwendet [37]¹⁾. Es ist unseres Wissens gegenwärtig das einzige Verfahren, das eine vollständige Geometrieoptimierung für grosse konjugierte Molekeln sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Zustände vom $\pi\pi^*$ -Typ gestattet. Die Berechnung erfolgt dabei durch Minimisierung der Gesamtenergie bezüglich sämtlicher Koordinaten. Die Potentialhyperfläche des N-ten Zustandes ist durch die Beziehung

$$V^N(\mathbf{r}) = V_\sigma(\mathbf{r}) + V_\pi^0(\mathbf{r}) + \Delta V_\pi^N(\mathbf{r}) \quad (1)$$

gegeben, wobei $V_\sigma(\mathbf{r})$ eine empirische σ -Potentialfunktion darstellt und $V_\pi^0(\mathbf{r}) + \Delta V_\pi^N(\mathbf{r})$ durch ein semiempirisches Verfahren vom PPP-Typ berechnet wird [37]. Die Gleichgewichtsgeometrie wird mittels eines Gradientenverfahrens und der *Newton-Raphson*-Methode bestimmt.

Unter Verwendung der erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien für den S_0 - und den S_1 -Zustand wurden die Übergangsenergien und Oszillatorstärken mit Hilfe des PPP/CI-Verfahrens (Parameter nach [38] und Verwendung der *Mataga-Nishimoto*-Näherung für die γ -Integrale [39]) berechnet. Die Abstandsabhängigkeit der Resonanzintegrale β wurde nach [40] berücksichtigt. Für $\beta_{11'}$ ist entsprechend

$$\beta_{11'}(\theta) = \beta_0 \cos \theta \quad (2)$$

zusätzlich die Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel erfasst worden. In die Konfigurationswechselwirkung wurden alle einfach angeregten Konfigurationen einbezogen.

Die Symmetriegruppe des Biphenyls (planar D_{2h} ; verdrillt D_2) und das Transformationsverhalten der Elektronenzustände wurden in bekannter Weise bestimmt [41], wobei die Festlegung des Koordinatensystems wie in [42] erfolgte.

3. Geometrie. - In *Figur 2* sind die berechneten S_0 - und S_1 -Gleichgewichtsgeometrien des Biphenyls angegeben. Sie werden mit den experimentellen Daten aus einer Kristallstrukturuntersuchung verglichen.

Für die Phenylringe ergibt sich eine planare Geometrie. Im S_0 -Zustand wird ein Verdrillungswinkel von etwa 20° berechnet. Die Abweichung zu dem in der Dampfphase bestimmten Wert von 42° beträgt annähernd 20° . Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Potentialminimum ausserordentlich flach ist [15] [22]. Demnach sollten bereits geringfügige Energieunterschiede zu einer merklichen Änderung des Verdrillungswinkels führen. Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen mit den experimentellen Daten gut überein. Die Phenylringe besitzen eine benzolähnliche Geometrie. Die C_1, C_1 -Bindung ist - wie auch experimentell gefunden - mit 150,2 pm äusserst lang.

Im S_1 -Zustand wird eine planare Gleichgewichtsgeometrie berechnet. Damit wird die aus experimentellen Fakten abgeleitete Vorstellung von einem planaren S_1 -Biphenyl erstmals mit einem Verfahren, das eine Geometrieoptimierung nach sämtlichen Koordinaten erlaubt, auch theoretisch belegt.

¹⁾ Es wurde das QCPE-Programm Nr. 247 QCFF/PI von *A. Warshel* und *M. Levitt* benutzt.

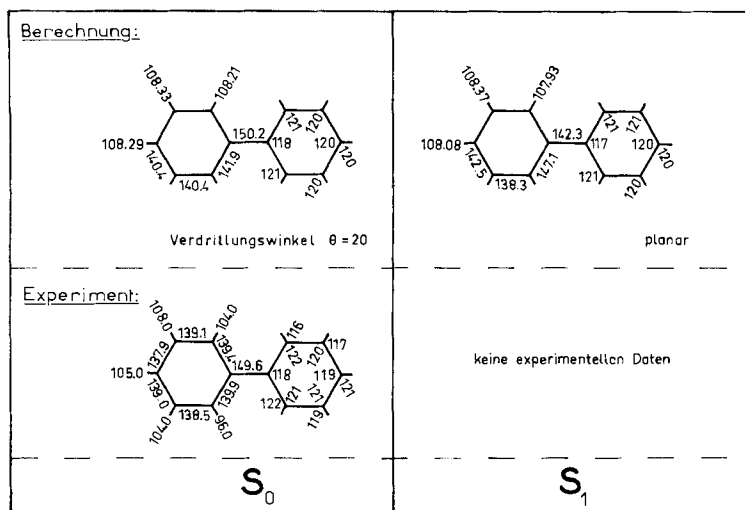


Fig. 2. Berechnete Gleichgewichtsgeometrien von Biphenyl im S_0 - und S_1 -Zustand (Bindungswinkel sind in $^\circ$ und Bindungslängen in pm gegeben. Die experimentellen Daten sind einer Kristallstrukturuntersuchung entnommen [7])

Während sich die Bindungswinkel bei Anregung nur unwesentlich ändern, kommt es zu einer erheblichen Verkürzung der zentralen C_1, C_1 -Einfachbindung. Demgegenüber werden insbesondere die C_1, C_2 - und die C_1, C_6 -Bindungen bei Anregung beträchtlich aufgeweitet. Die C,H-Bindungen zeigen bei Anregung Aufweitungen und ebenso Verkürzungen, die allerdings gering sind. Das ist ein Ergebnis, das auch an anderen Kohlenwasserstoffen gefunden wird [43]. Der einzige experimentelle Hinweis zu dieser Problematik existiert bisher beim Benzol, für das eine geringe Verkürzung der C,H-Bindungslängen bei Anregung gefunden wird (0,8–1,4 pm) [44–46].

4. Absorption. – Biphenyl besitzt im Dampfphasenabsorptionsspektrum drei Maxima bei 40 486, 48 544 und 61 728 cm^{-1} [48]. Zusätzliche experimentelle Daten sind durch Untersuchungen mit Hilfe der Zweiphotonenabsorptions- und MCD-Spektroskopie [32] [33] sowie des Lineardichroismus [47] bekannt.

Die Tabelle zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Übergangsenergien. Nach unserer Berechnung enthält die längstwellige Bande bei 40 486 cm^{-1} neben dem intensiven und in Richtung der langen Molekülachse polarisierten Übergang $B_1 \leftarrow A$ zwei weitere Übergänge, die jedoch verboten sind. Im Zweiphotonenabsorptions- und MCD-Spektrum ergibt sich für diese Zustände eine Energie von 35 000–36 500 cm^{-1} . Die beiden weiteren intensiven Absorptionen bei 48 544 und 61 728 cm^{-1} werden jeweils durch einen $B_1 \leftarrow A$ - und einen $B_2 \leftarrow A$ -Übergang verursacht. Die entsprechenden Banden sollten demnach keine einheitliche Polarisation besitzen. Darüber hinaus werden im Zweiphotonenabsorptionsspektrum zwei A-Zustände bei 42 920 und 46 290 cm^{-1} vermutet [32]. Der Vergleich mit unseren Ergebnissen zeigt, dass es sich beim

Tabelle. Vergleich der experimentellen und berechneten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Biphenyl

Berechnung				Experiment
Übergangsenergie ^{a)}	Oszillatorstärke	Dominante Konfiguration des Endzustandes	Symm.	Übergangsenergie ^{a)}
Absorption				
35771	0,00	$\psi(5 \rightarrow 7) + \psi(6 \rightarrow 8)$	$B_2 \leftarrow A$	36232 ^{c)}
36032	0,00	$\psi(4 \rightarrow 7) - \psi(6 \rightarrow 9)$	B_3	
38346	0,78	$\psi(6 \rightarrow 7)$	B_1	40486 ^{b)}
47757	0,00	$\psi(4 \rightarrow 8) - \psi(5 \rightarrow 9)$	A	46296 ^{d)}
47813	0,03	$\psi(4 \rightarrow 7) + \psi(6 \rightarrow 9)$	B_3	
49000	0,00	$\psi(3 \rightarrow 7) + \psi(6 \rightarrow 10)$	A	
49737	0,86	$\psi(5 \rightarrow 7) - \psi(6 \rightarrow 8)$	B_2	48544 ^{b)}
49959	1,11	$\psi(5 \rightarrow 8) - \psi(4 \rightarrow 9)$	B_1	
54044	0,00	$\psi(4 \rightarrow 10) + \psi(3 \rightarrow 9)$	B_2	
54100	0,00	$\psi(5 \rightarrow 10) - \psi(3 \rightarrow 8)$	B_3	
54671	0,00	$\psi(4 \rightarrow 8) + \psi(5 \rightarrow 9)$	A	
54691	0,01	$\psi(5 \rightarrow 8) + \psi(4 \rightarrow 9)$	B_1	
56754	0,00	$\psi(3 \rightarrow 7) - \psi(6 \rightarrow 10)$	A	
57184	0,03	$\psi(5 \rightarrow 10) + \psi(3 \rightarrow 8)$	B_3	
58506	1,37	$\psi(4 \rightarrow 10) - \psi(3 \rightarrow 9)$	B_2	61728 ^{b)}
60500	0,44	$\psi(3 \rightarrow 10)$	B_1	
Emission				
31126	1,01	$\psi(6 \rightarrow 7)^f)$	$B_{1u} \rightarrow A_g$	32000 ^{e)}

^{a)}Übergangsenergie in cm^{-1} ; ^{b)}Nach [48]; ^{c)}Nach [33]; ^{d)}Nach [32]; ^{e)}Nach [49] [50]; ^{f)}Dominante Konfiguration des Ausgangszustandes

energieärmeren dieser beiden Zustände nicht um einen $\pi\pi^*$ -Zustand handeln kann. Dagegen ergibt die Rechnung für 47757 cm^{-1} tatsächlich einen Zustand mit A-Symmetrie, der dem experimentell beobachteten Zustand entsprechen sollte.

Die vorliegende Berechnung bestätigt, dass die aus den Einphotonen- bzw. Zweiphotonenabsorptionsmessungen gewonnenen experimentellen Daten befriedigend interpretiert werden können.

5. Emission. - Biphenyl besitzt eine strukturierte Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei etwa 32000 cm^{-1} (Dampfphase und in Cyclohexan) [49] [50]. In *n*-Heptan und bei 4 K (*Shpol'skii*-Matrix) findet sich der intensivste Übergang bei 32718 cm^{-1} [42]. Die unter Verwendung der S_1 -Gleichgewichtsgeometrie berechnete $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangsenergie beträgt 31126 cm^{-1} und stimmt damit gut mit dem experimentellen Wert überein (*Tab.*). *Figur 3* zeigt, dass sich die Reihenfolge der elektronenangeregten Zustände beim Übergang von der Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustandes (D_2 -Symmetrie) zu der des S_1 -Zustandes (D_{2h} -Symmetrie) wesentlich ändert. Danach sollte die Fluoreszenz des Biphenyls dem erlaubten $B_{1u} \rightarrow A_g$ -Übergang entsprechen, während für die S_0 -Geometrie die beiden ersten elektronenangeregten Zustände B_2 - bzw. B_3 -Symmetrie und nahezu die gleiche Energie besitzen. Damit steht diese Interpretation des Fluoreszenzübergangs im Widerspruch zu bisherigen Annahmen, die von einem B_{3g} -Zustand ausgehen [18] [34]. Allerdings muss festgehalten werden, dass die gegenwärtigen

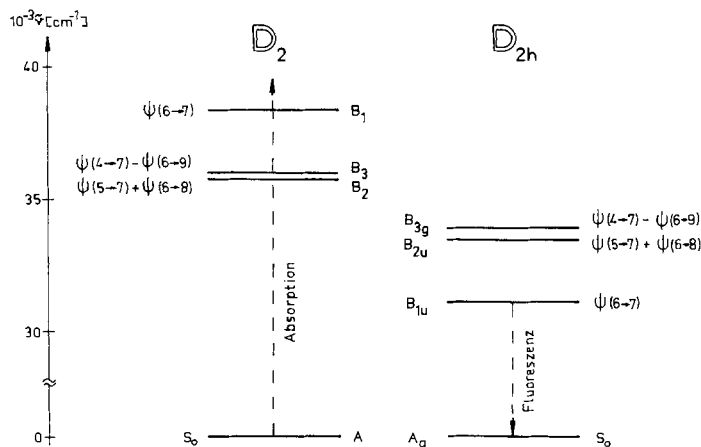


Fig. 3. Termsysteme für Biphennyl berechnet mit der Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustandes (Symmetriegruppe D_2) und des S_1 -Zustandes (Symmetriegruppe D_{2h})

Informationen über die Reihenfolge der angeregten Elektronenzustände beim Biphennyl beinahe ausschliesslich aus dem Absorptionsspektrum und aus quantenchemischen Rechnungen, die eine S_0 -Geometrie verwenden, abgeleitet sind. Im S_0 -Zustand «sieht» die Molekel aber nur die Übergänge, für die der Franck-Condon-Faktor (Condon-Näherung) nicht zu klein ist. Demnach ist es für Spektralübergänge in Zustände mit einer starken Geometrie-Relaxation durchaus denkbar, dass die Vertauschung der Reihenfolge der angeregten Elektronenzustände in einem solchen Bereich der Kernkonfiguration erfolgt, der im Absorptionsspektrum nicht mehr beobachtbar ist. Verständlicherweise sind deshalb solche quantenchemische Berechnungen, die die S_0 -Geometrie des Biphennyls verwenden, ungeeignet, um Aussagen über Änderungen der Energieniveaus als Folge der eingetretenen S_1 -Geometrie-Relaxation abzuleiten.

Aufschluss über die Natur des S_1 -Zustandes sollte auch eine Analyse der Schwingungsfeinstruktur des Fluoreszenzspektrums ergeben. Eine derartige Analyse wurde von verschiedenen Seiten durchgeführt [10] [51] [52], ohne den B_{1u} -Zustand als möglichen Fluoreszenzzustand in die Betrachtungen einzubeziehen.

Aus dem Grössenunterschied der Strahlungslebensdauer τ_0 gegenüber τ_{0c} ($\tau_0 \gg \tau_{0c}$) wurde geschlossen, dass ein verbotener Fluoreszenzübergang vorliegen sollte [34]. Von Hochstrasser *et al.* wurde jedoch vermutet, dass die Emission in *n*-Heptan bei 77 K einem schwach erlaubten Übergang zuzuordnen ist, weil im Gegensatz zum Kristallspektrum der 0, 0-Übergang gefunden wurde [42].

Das Ergebnis unserer quantenchemischen Berechnungen scheint den experimentellen Befunden zu widersprechen. Eine quantitative Lösung des Problems steht noch aus.

Bei Anwendung der Condon-Näherung ergibt sich für den Fluoreszenzübergang, dass die Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund der Vibrationssummenregel [53] dem Betragsquadrat des Übergangsmomentes für den elektronisch erlaubten $B_{1u} \rightarrow A_g$ -Übergang direkt proportional ist. Die erwähnte Summenregel gilt

aber nur dann, wenn das elektronische Übergangsmoment für sämtliche Schwingungsübergänge mit merklichem Betrag eine Konstante ist [53]. Unsere Rechnungen am Biphenyl zeigen jedoch, dass das elektronische Übergangsmoment beim Übergang von der S_0 - zur S_1 -Geometrie nicht konstant ist. Dies könnte bei einem negativen Wert der zu berücksichtigenden Korrekturglieder zu einer Verminderung des elektronischen Übergangsmomentes bzw. zu einer Vergrößerung von τ_{0c} führen und wäre ein möglicher Hinweis für die Erklärung des gefundenen Sachverhaltes.

Andererseits zeigen theoretische Überlegungen, dass ein Vergleich der Lebensdauern τ_0 und τ_{0c} keineswegs ausreicht, um auf die Natur der Elektronenzustände zu schliessen [54]. Im S_1 -Biphenyl liegen der B_{2u} - und B_{3g} -Zustand nur etwa 2500 cm^{-1} über dem S_1 -Zustand (B_{1u}), so dass die Matrixelemente der Kopplung zwischen diesen Zuständen relativ gross sein könnten (Fall der starken Kopplung). Da der S_2 - und der S_3 -Zustand eine geringe Oszillatorstärke besitzen, würde das bedeuten, dass die Strahlungslebensdauer für den Fluoreszenzübergang grösser werden sollte. Ein solches Verhalten wurde z. B. beim 3,4-Benzopyren gefunden.

Weitere experimentelle Untersuchungen ($S_n \leftarrow S_1$ -Absorption, Fluoreszenz) und quantenchemische Berechnungen könnten einen interessanten Beitrag zu der gegebenen Interpretation darstellen.

Ein Teil der Berechnungen wurde während eines Studienaufenthaltes (K.G.) an der ETH Zürich durchgeführt. - Prof. Paetzold sei für das stets gezeigte Interesse gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Almendinger & O. Bastiansen, *Skr. K. Nor. Vidensk. Selsk.*, No. 4 (1958).
- [2] O. Bastiansen & M. Traetteberg, *Tetrahedron* 17, 147 (1962).
- [3] V. J. Eaton & D. Steele, *J. chem. Soc. Faraday II* 69, 1601 (1973).
- [4] R. M. Barrett & D. Steele, *J. mol. Structure* 11, 105 (1972).
- [5] H. Suzuki, *Bull. chem. Soc. Japan* 33, 379 (1960).
- [6] L. LeGall & S. Suzuki, *Chem. Physics Letters* 46, 467 (1977).
- [7] G. Charbonneau & Y. Deluegard, *Acta crystallogr. B* 32, 1420 (1976).
- [8] A. Hargreaves & S. H. Rivi, *Acta crystallogr.* 15, 365 (1962).
- [9] I. B. Berlman, *J. phys. Chemistry* 74, 3085 (1970).
- [10] E. C. Lim & Y. H. Li, *J. chem. Physics* 52, 6416 (1970).
- [11] E. Hughes, jr., J. H. Wharton & R. V. Naumann, *J. phys. Chemistry* 75, 3097 (1971).
- [12] K. RaziNaqvi, J. Donatsch & U. P. Wild, *Chem. Physics Letters* 34, 285 (1975).
- [13] N. L. Allinger & J. T. Sprague, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3893 (1973).
- [14] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30, 1127 (1974).
- [15] H.-J. Hofmann, H.-J. Köhler, K. Thieroff & P. Uhlmann, *J. prakt. Chem.* 316, 639 (1974).
- [16] A. Golebiewski & A. Parczewski, *Z. Naturforsch. A* 25, 1710 (1970).
- [17] A. Gamba, G. F. Tantardini & M. Simonetta, *Spectrochim. Acta A* 28, 1877 (1972).
- [18] F. Momicchioli, M. C. Bruni & I. Baraldi, *J. phys. Chemistry* 76, 3983 (1972).
- [19] I. Fischer-Hjalmars, *Tetrahedron* 19, 1805 (1963).
- [20] G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli & M. Simonetta, *Mol. Physics* 15, 339 (1968).
- [21] A. Imamura & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5379 (1968).
- [22] H.-J. Hofmann & P. Birner, *Z. Chem.* 15, 23 (1975).
- [23] B. Tinland, *Theoret. chim. Acta* 11, 452 (1968).
- [24] O. Gropen & H. M. Seip, *Chem. Physics Letters* 11, 445 (1971).
- [25] A. Tajiri, S. Takagaki & M. Hatano, *Bull. chem. Soc. Japan* 46, 1067 (1973).
- [26] J. Almlöf, *Chem. Physics* 6, 135 (1974).

- [27] *F. Fratev, G. Hiebaum & A. Gochev*, *J. mol. Structure* **23**, 437 (1974).
- [28] *H. Suzuki*, 'Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules', Academic Press, New York 1967.
- [29] *R. Grinter*, *Mol. Physics* **11**, 7 (1966).
- [30] *Y. Gondo*, *J. chem. Physics* **41**, 3928 (1964).
- [31] *L. Klasinc & J. V. Knop*, *Croatica chem. Acta* **43**, 23 (1971).
- [32] *R. P. Drucker & W. M. McClain*, *J. chem. Physics* **61**, 2609 (1974).
- [33] *H. Uchimura, A. Tajiri & M. Hatano*, *Chem. Physics Letters* **34**, 34 (1975).
- [34] *I. B. Berlman*, *J. chem. Physics* **52**, 5616 (1970).
- [35] *K. Gustav, J. Sühnel & U. P. Wild*, *Chem. Physics*, im Druck.
- [36] *M. F. M. Post, J. K. Eweg, J. Langelaar, D. W. vanVoorst & G. terMaten*, *Chem. Physics* **14**, 165 (1976).
- [37] *A. Warshel & M. Karplus*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5612 (1972).
- [38] *H. Hartmann & J. Fabian*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 107 (1969).
- [39] *N. Mataga & K. Nishimoto*, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* **13**, 140 (1957).
- [40] *J. Fabian & G. Tröger*, *Teor. Eksp. Chim.* **3**, 35 (1967).
- [41] *J. A. Salthouse & M. J. Ware*, 'Point group character tables and related data', University Press, Cambridge, 1972.
- [42] *R. M. Hochstrasser, R. D. McAlpine & J. D. Whiteman*, *J. chem. Physics* **58**, 5078 (1973).
- [43] *J. Sühnel, K. Gustav & U. P. Wild*, *Z. Chem.* **17**, 417 (1977).
- [44] *D. M. Bustard & G. W. Robinson*, *J. chem. Physics* **51**, 4548 (1969).
- [45] *F. M. Garforth, C. K. Ingold & H. G. Poole*, *J. chem. Soc.* **1948**, 508.
- [46] *D. P. Craig*, *J. chem. Soc.* **1950**, 2146.
- [47] *J. Sagiv, A. Yogev & Y. Mazur*, *J. Amer. chem. Soc.* **99**, 6861 (1977).
- [48] *L. O. Edwards & W. T. Simpson*, *J. chem. Physics* **53**, 4237 (1970).
- [49] *A. Nakajima*, *Bull. chem. Soc. Japan* **45**, 1687 (1972).
- [50] *I. B. Berlman*, 'Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules', 2. Auflage, Academic Press, New York 1972.
- [51] *E. C. Lim & Y. H. Li*, *J. chem. Physics* **57**, 5017 (1972).
- [52] *P. Petelenz*, *J. chem. Physics* **57**, 5016 (1972).
- [53] *G. Herzberg*, 'Molecular Spectra and Molecular Structure', Vol. 1, Van Norstrand Company, New York, 1950.
- [54] *P. Wannier, P. M. Rentzepis & J. Jortner*, *Chem. Physics Letters* **10**, 102 (1971).