

**Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen:
Theoretische Analyse der Phosphoreszenz von Naphthalen
und seiner perdeuterierten Verbindung [1]**

Kurze Mitteilung

Klaus Gustav* und Michael Storch

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena,
DDR-6900 Jena, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 6. Mai 1986. Angenommen 26. Mai 1986)

Vibronic Spectral Behaviour of Molecules: Theoretical Analysis of the Phosphorescence of Naphthalene and Perdeutero-naphthalene (Short Communication)

On the basis of completely-optimized S_0 and T_1 molecular geometries the phosphorescence of naphthalene and of its perdeuterated compound has been calculated. The results obtained are compared with the experimental vibrationally-structured spectra.

(Keywords: Fine structure analysis; Naphthalene phosphorescence; Vibronic spectral behaviour)

Das elektronische Spektralverhalten des Naphthalens ist in Absorption und Fluoreszenz experimentell wie theoretisch wiederholt untersucht [2, 3] worden. Auch die Phosphoreszenz ist im vorliegenden Fall [4] — einschließlich der perdeuterierten Verbindung [4] — hinreichend bekannt. Besonders interessant für eine theoretische Betrachtung der Phosphoreszenz ist deren Schwingungsstrukturierung, für die jedoch die Kenntnis der Molekülgeometrien des Naphthalens im S_0 - und T_1 -Zustand notwendig ist.

Aus diesem Grunde wurden die erforderlichen vollständig-optimierten S_0 - und T_1 -Molekülgeometrien dieser Verbindung mittels des *Warschel-Karplus*-Verfahrens [5] zum Teil nochmals [6] ermittelt. Sie sind sämtlich koplanar, unterscheiden sich aber partiell in den strukturellen Details wesentlich, was auch für die Molekülgeometrien der angeregten Zustände T_1 und S_1 zutrifft. Erwartungsgemäß ändern sich beim Über-

Tabelle 1. Charakterisierung der signifikanten Moden (a) und der Intensitätsmaxima (b) der Phosphoreszenz des Naphthalens und seiner perdeutერიerten Verbindung

$C_{10}H_8$				$C_{10}D_8$						
(a)	i	ν_i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel.}}$	Schwingungstyp	i	ν_i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel.}}$	Schwingungstyp
	7	1	520	0.27	CC-ben., CC-st.	7	1	501	0.28	CC-, CD-ben.
		2	1040	0.02			2	1003	0.02	
	27	1	1158	0.02	CH-ben.	22	1	827	0.02	CD-ben.
	33	1	1429	1.00	CC-st., CH-, CC-ben.	27	1	879	0.02	CD-ben., CC-st.
		2	2859	0.29		36	1	1427	1.00	CC-st., CC-ben.
	35	1	1474	0.01	CH-ben., CC-st.		2	2855	0.28	
	39	1	1614	0.53	CC-st., CH-, CC-ben.	40	2	3285	0.02	CC-, CD-ben., CC-st.
		2	3228	0.08		46	1	2288	0.02	CD-st., CC-ben.
(b)	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	vibr. Niveaus	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	vibr. Niveaus		
	21372	21372	0	\emptyset (7_0^0 , 27_0^0 , 33_0^0 , 35_0^0 , 39_0^0)	21260	21260	0	\emptyset (7_0^0 , 22_0^0 , 27_0^0 , 36_0^0 , 40_0^0 , 46_0^0)		
	20870	20872	-500	\emptyset (7_1^0)	20760	20760	-500	\emptyset (7_1^0)		
	20384	20372	-1000	\emptyset (7_2^0)	20360	20360	-900	\emptyset (27_1^0)		
		20172	-1200	\emptyset (27_1^0)	19870	19860	-1400	\emptyset (36_1^0), (7_1^0 , 27_1^0)		
	19974	19972	-1400	\emptyset (33_0^0)	19672	19660	-1600	\emptyset (22_1^0 , 27_1^0)		
	19809	19772	-1600	\emptyset (39_0^0)	19360	19360	-1900	\emptyset (7_1^0 , 36_1^0), \emptyset (7_2^0 , 27_1^0)		
	19432	19472	-1900	\emptyset (7_1^0 , 33_0^0)						
	19270	19272	-2100	\emptyset (7_1^0 , 39_0^0)						

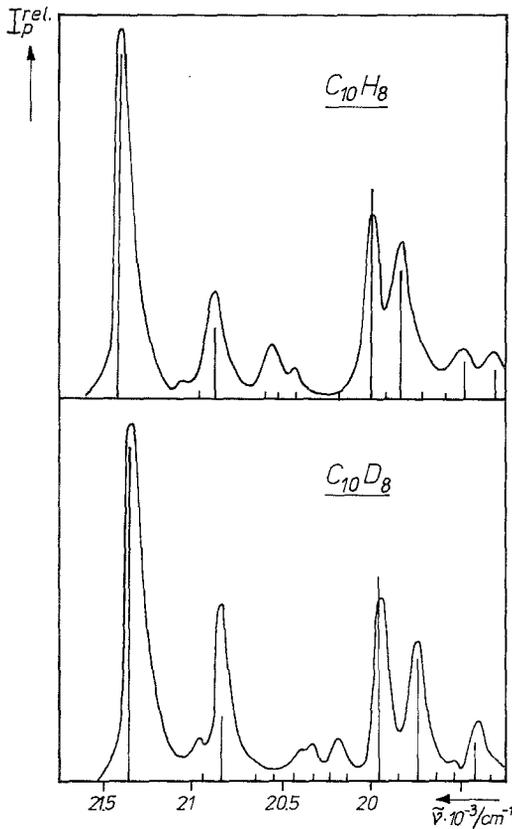
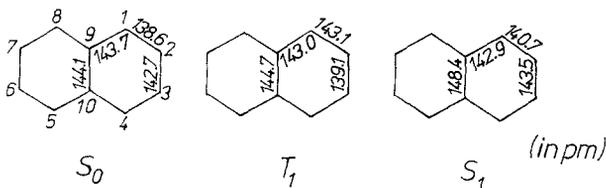


Abb. 1. Experimentelle Phosphoreszenz [4] und berechnete vibronische Strichspektren für den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang des Naphthalens und seiner perdeuterierten Verbindung

gang vom S_0 -Zustand in die angeregten Elektronenzustände vor allem die C-C-Abstände und die Bindungswinkel des Naphthalens. Wie für den S_0 - T_1 -Übergang ersichtlich ist, zeigen besonders die C-C-Bindungen R_{12} , R_{34} , R_{56} und R_{78} sowie R_{23} und R_{67} markante Änderungen.

In Abb. 1 sind für den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang des Naphthalens und seiner perdeuterierten Verbindung die vibronische Struktur durch die berechne-



ten FCWD-Funktionen, die im Rahmen der *CONDON*-Näherung mittels der *FRACON*-Methode [7] unter Zugrundelegung der theoretischen S_0 - und T_1 -Molekülgeometrien, der Schwingungsenergien und entsprechenden Schwingungsfunktionen erhalten wurden, und die experimentellen Phosphoreszenzspektren [4] dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die experimentellen Hauptpeaks durch das vibronische Strichspektrum in beiden Fällen zufriedenstellend wiedergegeben werden. Diese Übereinstimmung kann zugleich als indirekte Bestätigung der theoretischen S_0 - und T_1 -Molekülgeometrien angesehen werden.

Die Charakterisierung der dominanten vibronischen Übergänge ist bis zu zweifachen Kombinationen in Tabelle 1 zusammengestellt. Erwartungsgemäß sind von den möglichen 48 Normalmoden des Naphthalens und seiner perdeuterierten Verbindung lediglich 5 bzw. 6 Moden an der vibronischen Struktur der Phosphoreszenz aktiv beteiligt, und zwar als Grund- und zum Teil als 1. Oberschwingung. Beim perdeuterierten Naphthalen fällt die Beteiligung der C-D-Streckschwingung auf, während ansonsten CC- und CH- bzw. CD-Deformationschwingungen sowie CC-Streckschwingungen signifikant sind. In jedem Fall besitzt der 0,0-Übergang die größte Intensität. Aufgrund der unterschiedlichen Modenlage bei der perdeuterierten Verbindung werden die Peaks im langwelligen Bereich der Phosphoreszenz bereits bei $\Delta \bar{\nu} \leq -1400 \text{ cm}^{-1}$ durch vibronische Kombinationsniveaus beschrieben, die für die Naphthalen-Phosphoreszenz im wesentlichen erst ab $\Delta \bar{\nu} \leq -1900 \text{ cm}^{-1}$ entscheidend sind. Die Untersuchungen des vibronischen Spektralverhaltens bestätigen, daß die feinstrukturaktiven Moden der Phosphoreszenz des Naphthalens und seiner perdeuterierten Verbindung mit den markanten Molekülgeometrie-Änderungen korrelieren, die infolge des S_0 - T_1 -Übergangs auftreten.

Literatur

- [1] 8. Mitteilung; 7. Mitteilung: *Gustav K, Seydenschwanz C*, Z physik Chem (Leipzig) (im Druck)
- [2] *Birks JB* (ed) (1973/1975) Organic molecular photophysics, vol 1 und 2. London, New York; *Berlman IB* (ed) (1971) Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. New York, London
- [3] *McCoy EF, Ross IG* (1962) Austral J Chem 15: 573; b, *Ohno K* (1978) Chem Phys Lett 53: 571; c) *Baluk P, Kawski A, Kalas M., Jung Ch* (1981) Z Naturforsch 36 a: 705
- [4] *Marchetti AP, Kearns DR* (1967) J Am Chem Soc 89: 768; *Stanford AL, Fischer SF* (1973) Chem Phys 1: 99
- [5] *Warshel A, Karplus M* (1972) J Am Chem Soc 94: 5612
- [6] *Gustav K* (1981) Z Chem 21: 293
- [7] *Jung Ch, Kawski A, Zukowska MI* (1979) Z Naturforsch 34 a: 105