

Kurze Mitteilung

**Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen,
16. Mitt. [1]:
Theoretische Molekülgeometrien und Spektrumstruktur
der Fluoreszenz des Anthanthrens**

Klaus Gustav* und **Michael Storch**

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

Vibronic Spectral Behaviour of Molecules: Theoretical Molecular Geometries and Spectrum Structure of the Fluorescence of Anthanthrene (Short Communication)

Summary. Completely-optimized S_0 and S_1 molecular geometries of anthanthrene and the theoretical vibronic line spectrum of the $S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence are presented. The experimental spectroscopic peaks are satisfactorily reproduced by the calculated vibronic transitions within the Condon approach. An analysis of the active vibrational modes being responsible for the spectrum structure is given. The photophysical S_1 state deactivation of anthanthrene is discussed with respect to the fluorescence and internal conversion quantum yields.

Keywords. Anthanthrene; Molecular structure; Vibronic spectral behaviour; Fine structure analysis; Photophysical deactivation.

Anthanthren zeigt wie die höheren Acene Anthracen und Tetracen bereits bei Raumtemperatur eine effiziente, gut strukturierte Fluoreszenz, die mit der Quantenausbeute $\Phi_F = 0.79$ [2] bzw. $\Phi_F = 0.73$ [3] erfolgt und zur $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption spiegelsymmetrisch ist. Im Unterschied zu diesen Acenen ist allerdings der 0,0-Übergang der Anthanthren-Fluoreszenz am intensivsten. Wie zu erwarten, ist die innere Konversion im Anthanthren lediglich ein untergeordneter Desaktivierungsprozeß mit der Quantenausbeute $\Phi_{IC} = 0.02 \pm 0.09$ [4]. Bislang steht für das Anthanthren eine theoretische Betrachtung der vibronischen Struktur der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz und der photophysikalischen Eigenschaften aus, für die ebenfalls die Kenntnis der Molekülgeometrien der beteiligten Elektronenzustände notwendig ist, was jedoch nicht der Fall ist.

Zur Bestimmung der theoretischen Spektrumstruktur der Fluoreszenz und der inneren $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens wurden daher zunächst die vollständig-optimierten S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien, die Schwingungsfrequenzen

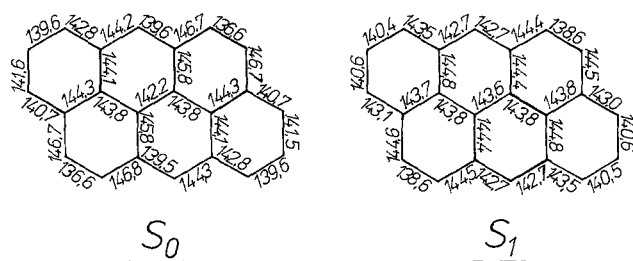


Abb. 1. Vollständig-optimierte Molekülgeometrien für den S_0 - und S_1 -Zustand des Anthanthrens – C – C-Bindungsabstände (in pm)

Tabelle 1. Berechnete signifikante Moden mit charakteristischen Schwingungen und Franck-Condon-Faktoren $|\langle v_i^0 | 0_i^1 \rangle|$ für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Anthanthrens

i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	$ \langle v_i^0 0_i^1 \rangle $	Charakteristische Schwingungen
84	1 681	1	0.39	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
		2	0.10	
71	1 450	1	0.20	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
68	1 410	1	0.24	δ_{CCH}
64	1 375	1	0.41	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
		2	0.11	
58	1 203	1	0.21	δ_{CCH}
10	350	1	0.45	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}$
		2	0.15	

und Normalmodenvektoren mittels einer modifizierten Version [5] des semi-empirischen quantenchemischen QCFF-PI-Verfahrens [6] berechnet.

Die durchgeführten Berechnungen ergeben für beide Elektronenzustände des Anthanthrens koplanare Molekülgeometrien. Abb. 1 verdeutlicht, daß im S_0 -Zustand des Anthanthrens die peripheren C – C-Bindungen besonders stark differieren, wobei die Unterschiede zwischen benachbarten Bindungen bis zu 10 pm betragen können. Beim Übergang in den S_1 -Zustand kommt es hierbei zum relativen Bindungsausgleich, wengleich die größten Differenzen immerhin noch Werte von 6 pm aufweisen. Insgesamt ändern sich die C – C-Abstände des Anthanthrens bei Elektronenanregung in den S_1 -Zustand im Vergleich zum S_0 -Zustand allerdings keineswegs dramatisch, sondern bestenfalls bis 3 pm, so daß sich aus strukturemischer Sicht für den 0,0-Übergang der Fluoreszenz die größte Intensität ergeben sollte.

Vernachlässigbar klein sind die Änderungen der C – H-Bindungsabstände beim $S_0 - S_1$ -Übergang, die deshalb in Abb. 1 weggelassen wurden.

In Analogie zu den Acenen Anthracen, Tetracen und Pentacen wird auch die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Anthanthrens durch die dominante HOMO-LUMO-Konfiguration bestimmt. Die im Rahmen der Condon-Näherung [7] mit dem FRANCON- bzw. FCHT-Verfahren [8] berechneten aktiven Schwingungsmoden der Anthanthren-Fluoreszenz korrelieren mit den theoretischen Geometrie-Änderungen. Von den 96 möglichen Normalschwingungen des Anthanthrens sind lediglich 6 Moden aus Intensitätsgründen für die vibronische Strukturierung des Fluoreszenzspektrums verantwortlich (Tabelle 1).

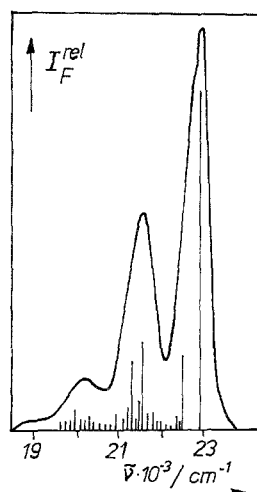


Abb. 2. Experimentelles Fluoreszenzspektrum [2] des Anthanthrens und berechnetes vibronisches Strichspektrum in der Condon-Näherung

Bemerkenswert ist im Vergleich zu anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen [9, 10] der relativ große Franck-Condon-Faktor der niederfrequenten Mode $\tilde{\nu}_{10}$, die durch CCC-Deformations- und CC-Valenzschwingungen charakterisiert wird.

In Abb. 2 sind für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Anthanthrens das theoretische vibronische Strichspektrum, das unter Zugrundelegung der vollständig-optimierten S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien, Schwingungsenergien und der Normalmodenvektoren in der bereits erwähnten Weise [7, 8] als Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichtefunktion berechnet wurde, sowie das entsprechende experimentelle Emissionsspektrum [2] dargestellt. Der Theorie-Experiment-Vergleich zeigt, daß die experimentellen Fluoreszenzpeaks hinsichtlich ihrer energetischen Lage und der Intensitätsverhältnisse durch das theoretische vibronische Strichspektrum zufriedenstellend wiedergegeben werden. Diese Übereinstimmung stellt zugleich die indirekte spektroskopische Bestätigung der theoretischen S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien des Anthanthrens dar. Der intensivste Peak im Fluoreszenzspektrum bei $\tilde{\nu} = 22\,900\text{ cm}^{-1}$ wird in Übereinstimmung mit der strukturchemischen „Vorausage“ im wesentlichen durch den 0,0-Übergang bestimmt. Allerdings ist an der Konstitution dieses Peaks ebenfalls die Mode $\tilde{\nu}_{10}$ beteiligt. Der nachfolgende zweitstärkste Fluoreszenzpeak (Abb. 2) bei $\tilde{\nu}_{00} - 1\,400\text{ cm}^{-1}$ wird durch die Grundschwingungen der Moden $\tilde{\nu}_{64}$, $\tilde{\nu}_{68}$ und $\tilde{\nu}_{71}$ dominant geprägt (vgl. Tabelle 1), während der schwächere Peak bei $\tilde{\nu}_{00} - 2\,800\text{ cm}^{-1}$ vornehmlich durch Oberschwingungen und Kombinationen der in Tabelle 1 angegebenen aktiven Moden charakterisiert wird.

Es ist für die Anthanthren-Fluoreszenz typisch, daß die Verwendung der Herzberg-Teller-Näherung [11] keine signifikanten Veränderungen im spektroskopischen Theorie-Experiment-Vergleich ergibt, da der Anteil der Herzberg-Teller-Terme an der Fluoreszenzintensität unterhalb von 1.5% liegt. Auch die explizite Berücksichtigung des Dushinsky-Effektes [12] führt nicht zu nennenswerten Umverteilungen der Intensitäten, der damit vernachlässigt werden kann.

Neben der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz werden die photophysikalischen Eigenschaften des S_1 -Zustandes des Anthanthrens ebenso durch die nicht-radiativen Desaktivierungen der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion und $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -Kombination bestimmt. Die

Tabelle 2. Signifikante Promotor- und Akzeptormoden der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens

<i>Promotormoden $\tilde{\nu}_i$</i>				
i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	I_i^P	Charakteristische Schwingungen
84	1 681	1	0.23	$\nu_{CC}, \delta_{CCC}, \delta_{CCH}$
82	1 646	1	0.99	δ_{CCC}
81	1 616	1	0.48	$\nu_{CC}, \delta_{CCC}, \delta_{CCH}$
78	1 559	1	0.73	$\delta_{CCC}, \delta_{CCH}$
<i>Akzeptormoden $\tilde{\nu}_i$</i>				
i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	ν_i	$ \langle \nu_i^0 0_i^1 \rangle $	Charakteristische Schwingungen
84	1 681	1	0.39	} $\nu_{CC}, \delta_{CCC}, \delta_{CCH}$
		2	0.10	
		13	$9 \cdot 10^{-12}$	
		14	$7 \cdot 10^{-13}$	
64	1 375	1	0.41	} $\nu_{CC}, \delta_{CCC}, \delta_{CCH}$
		2	0.11	
10	350	1	0.45	} ν_{CC}, δ_{CCC}
		2	0.15	
95	3 091	7	$2 \cdot 10^{-12}$	} unter Berücksichtigung von } anharmonischen Potentialen
91	3 089	7	$1.2 \cdot 10^{-12}$	

theoretische Untersuchung der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens zeigt, daß für das Promotorverhalten die Moden $\tilde{\nu}_{82} = 1\,646\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{78} = 1\,559\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{81} = 1\,616\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{84} = 1\,681\text{ cm}^{-1}$ verantwortlich sind (Tabelle 2), während als Akzeptormoden $\tilde{\nu}_{84}$, $\tilde{\nu}_{64}$ und $\tilde{\nu}_{10}$ in Betracht kommen, die bereits bei der Fluoreszenz relevant waren. Darüber hinaus ist Tabelle 2 zu entnehmen, daß bei Berücksichtigung von entsprechenden anharmonischen Potentialen ebenso die CH-Moden $\tilde{\nu}_{95}$ und $\tilde{\nu}_{91}$ für das Akzeptorvermögen der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion Bedeutung erlangen. Insgesamt ist hervorzuheben, daß die innere $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens durch z. T. hohe Oberschwingungen und Kombinationen der aktiven Akzeptormoden realisiert wird.

Die theoretische Geschwindigkeitskonstante der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens, die im Rahmen unseres Modells [11] unter Einbeziehung des elektronischen Faktors, der Promotor- und Akzeptormoden berechnet wurde, beträgt $k_{IC}^{1,0} = 2.3 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$ und ist damit um Größenordnungen kleiner als die aus der theoretischen vibronischen Spektrumstruktur ermittelte Fluoreszenzrate $k_F^{1,0} = 4.0 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$, was zunächst die Dominanz der radiativen Desaktivierung unterstreicht. Allerdings ist experimentell bekannt [3], daß die $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -Interkombination beim Anthanthren wegen ihrer Rate $k_{ISC}^{1,1} = 1.7 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$, einen beachtenswerten Konkurrenzprozeß darstellt, der etwa der Fluoreszenzdesaktivierung ent-

spricht. Unter Beachtung dieser Tatsache wird für die Fluoreszenzquantenausbeute ein Wert $\Phi_F^{1,0} = 0.699$ erhalten, der mit den Experimentaldaten gut übereinstimmt. Demgegenüber fällt die Quantenausbeute der inneren $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Anthanthrens mit $\Phi_{IC}^{1,0} = 0.004$ deutlich ab, die diesem nicht-radiativen Desaktivierungskanal lediglich eine untergeordnete Rolle im vorliegenden Fall zuweist.

Literatur

- [1] 15. Mitt.: Gustav K., Storch M. (im Druck) J. prakt. Chem.
- [2] Berlman I. B. (1971) Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Academic Press, New York London
- [3] Thomaz M. F., Barradas M. I., Stevens B. (1972) Chem. Phys. Lett. **17**: 160
- [4] Stevens B., Algar B. E. (1969) J. Phys. Chem. **73**: 1711
- [5] Warshel A., Dauber P. (1977) J. Chem. Phys. **66**: 5477; Storch M. (1988) QCFFVC-PI-Programmdokumentation. Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [6] Warshel A., Karplus M. (1972) J. Am. Chem. Soc. **94**: 5612
- [7] Condon E. U. (1928) Phys. Rev. **32**: 858; Roche M., Jaffé H. H. (1976) Chem. Soc. Rev. **5**: 165
- [8] Jung Ch. (1979) FRACON-Programmdokumentation Quantenchemie. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin; Storch M. (1988) FCHT-Programmdokumentation Photophysikalische Chemie. Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [9] Gustav K., Storch M. (in Vorbereitung)
- [10] Gustav K., Seydenschwanz C. (1984) Chem. Phys. Lett. **109**: 156; Gustav K., Storch M. (1986) Monatsh. Chem. **117**: 1007
- [11] Gustav K., Storch M., Jung Ch. (1989) Acta Phys. Polon. **A 76**: 883
- [12] Dushinsky F. (1937) Acta Physicochim. URSS **7**: 551

Eingegangen 29. August 1989. Angenommen 2. November 1989