

Kurze Mitteilung

**Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen,
19. Mitt. [1]:
 $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Phenanthrens
im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung
erster Ordnung**

Klaus Gustav* und **Michael Storch**

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-O-6900 Jena,
Bundesrepublik Deutschland

Vibronic Spectral Behaviour of Molecules, XIX [1]: $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluorescence of Phenanthrene Within the Framework of First Order Herzberg-Teller Approach (Short Commun.)

Summary. On the basis of the completely-optimized S_0 and S_1 molecular geometries of phenanthrene the vibrational structure of the $S_1 \rightarrow S_0$ transition was calculated within the first order Herzberg-Teller approach including also the Dushinsky transformation of normal mode vectors. The influence of the vibronic coupling and of the Dushinsky effect on the spectral behaviour is discussed with respect to intensity redistributions. The experimental fluorescence is sufficiently reproduced by the theoretical vibronic $S_1 \rightarrow S_0$ "line" spectrum as the Dushinsky effect is taken into account. An analysis of the relevant vibrational modes is given.

Keywords. Phenanthrene; Fluorescence; Vibronic spectral behaviour; Herzberg-Teller approach.

Phenanthren gehört zu den π -konjugierten Verbindungen, die wegen ihres interessanten elektronischen bzw. vibronischen Spektralverhaltens wiederholt und eingehend untersucht wurden [2–4]. Charakteristisch für die Spektren des Phenanthrens ist ihre ausgeprägte Schwingungsstruktur sowohl in Absorption als auch in Emission. Neuere experimentelle Arbeiten befassen sich vor allem mit den photophysikalischen Eigenschaften des S_2 -Zustandes dieser Verbindung [5]. Quantenchemische Berechnungen der Elektronenübergänge sind für die betreffenden Absorptionsspektren seit langem bekannt [6, 7]. Demgegenüber wurden die vibronischen Strukturen der $S_1 \leftarrow S_0$ - und $T_1 \leftarrow S_0$ - sowie der $S_1 \rightarrow S_0$ - und $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge des Phenanthrens erst in den letzten Jahren mit der Fracon-Methode [8] im Rahmen der Condon-Näherung überwiegend zufriedenstellend bestimmt [9]. Lediglich für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Phenanthrens fiel der spektroskopische Theorie-Experiment-Vergleich unzureichend aus, wobei die vibronischen

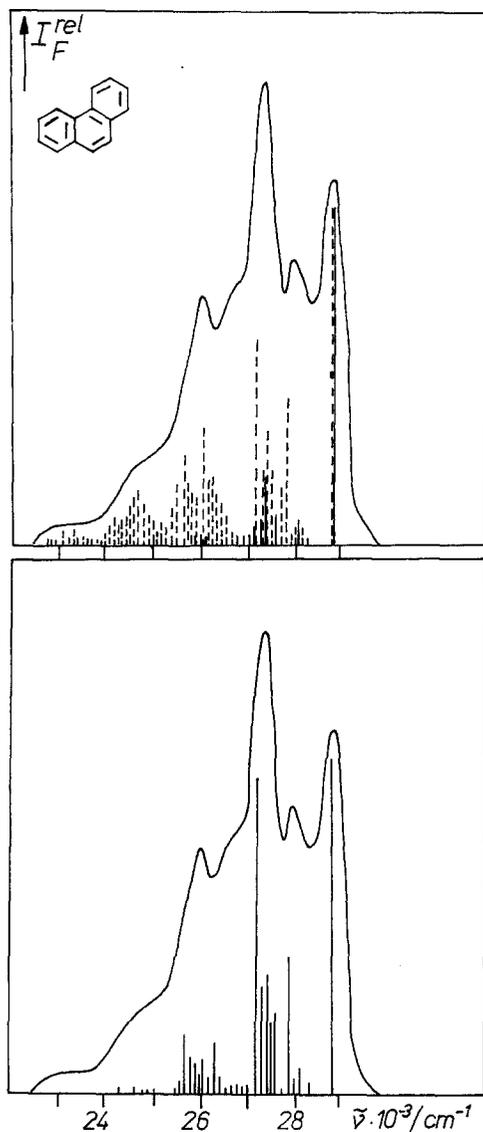


Abb. 1. Experimentelles Fluoreszenzspektrum des Phenanthrens [3] und theoretische vibronische Strichspektren in der Condon- und Herzberg-Teller-Näherung [oben: Condon-N. (ausgezogen), Herzberg-Teller-N. (gestrichelt); unten: Herzberg-Teller-N. mit Dushinsky-Effekt]

Intensitätsverhältnisse insgesamt und die Intensität des 0,0-Übergangs falsch wiedergegeben werden [9]. Auf Grund des Charakters des Fluoreszenzübergangs und der Schwingungsstruktur des beobachteten Spektrums [2] war es daher naheliegend, das vibronische $S_1 \rightarrow S_0$ -Spektralverhalten des Phenanthrens im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung erster Ordnung mittels des QCFFVC-PI- und FCHT-Verfahrens [10] unter Einschluß der Dushinsky-Transformation [11] zu berechnen.

In Abb. 1 (oberer Teil) sind die in der Condon- und Herzberg-Teller-Näherung berechneten vibronischen $S_1 \rightarrow S_0$ -Strichspektren und die experimentelle Fluoreszenz des Phenanthrens [3] dargestellt. Wie zu erwarten, treten gegenüber den Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichtefunktionen [9] zusätzliche vibronische Peaks auf. Ebenso ist eine Intensitätsumverteilung festzustellen. Man erkennt, daß die Herzberg-Teller-gewichteten Zustandsdichten die experimentelle Schwingungsstruktur der Fluoreszenz in bezug auf die energetische Lage der Peaks bereits richtig

wiedergeben. Dagegen werden die Intensitätsverhältnisse noch unbefriedigend beschrieben.

Es ist hervorhebenswert, daß sich die Reproduktion des experimentellen Fluoreszenzspektrums entscheidend verbessert, wenn im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung die Dushinsky-Transformation [11] der Normalmodenvektoren berücksichtigt wird, deren Einfluß auf die vibronische Struktur des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs in Abb. 1 (unterer Teil) veranschaulicht ist. Dabei sind nunmehr die ausgeprägten Intensitätsumverteilungen zugunsten des intensivsten Peaks und der geringere Rauschuntergrund des vibronischen Strichspektrums typisch. Die erreichte Übereinstimmung beim spektroskopischen Theorie-Experiment-Vergleich erscheint hinreichend und kann insgesamt akzeptiert werden.

In Tabelle 1 sind zum weiteren Verständnis die spektroskopisch relevanten Moden, die Franck-Condon- und Herzberg-Teller-Faktoren sowie die für das Intensitätsborgen wesentlichen vibronischen Kopplungselemente δ_{1j} angegeben. Im Vergleich zur einfachen Condon-Näherung, in der von den 66 möglichen Normal-schwingungen des Phenanthrens nur 9 Moden aktiv sind, werden nun 17 Schwingungsmoden an der Feinstruktur der Fluoreszenz beteiligt. Neben den Franck-Condon-Faktoren der Moden $\tilde{\nu}_{20}$, $\tilde{\nu}_{33}$, $\tilde{\nu}_{40}$, $\tilde{\nu}_{44}$, $\tilde{\nu}_{45}$, $\tilde{\nu}_{48}$ und $\tilde{\nu}_{54}$ spielen beim Intensitätsborgen im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung die entsprechenden Faktoren der Moden $\tilde{\nu}_9$, $\tilde{\nu}_{16}$, $\tilde{\nu}_{26}$, $\tilde{\nu}_{32}$, $\tilde{\nu}_{38}$, $\tilde{\nu}_{41}$, $\tilde{\nu}_{46}$, $\tilde{\nu}_{51}$, $\tilde{\nu}_{53}$ und $\tilde{\nu}_{55}$ eine entscheidende Rolle. Von den 7 in das Intensitätsborgen einbezogenen angeregten S_p -Zustände ($2 \leq p \leq 8$) sind vor allem die Elektronenzustände S_2 , S_3 und auch S_5 zu nennen, die merkliche vibronische Kopplungselemente mit dem S_1 -Zustand aufweisen.

Abschließend bleibt festzustellen, daß eine befriedigende Wiedergabe und Interpretation der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz des Phenanthrens erst im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung unter Einschluß der Dushinsky-Transformation gelingt.

Literatur

- [1] Gustav K., Storch M. (im Druck) Struct. Chem.
- [2] Perkampus H.-H., Sandemann I., Timmons C. J. (1967) DMS-UV Atlas of Organic Compounds. Verlag Chemie, Weinheim, London; Marchetti A. P., Kearns D. R. (1967) J. Am. Chem. Soc. **89**: 768
- [3] Berlman I. B. (1971) Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Academic Press, New York, London
- [4] Birks J. B. (1970) Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley, New York, London; Birks J. B. (ed.) (1973, 1975) Organic Molecular Photophysics. Wiley, London, New York
- [5] Amirav A., Sonnenstein M., Jortner J. (1984) J. Chem. Phys. **88**: 5593; Ohta N., Baba H. (1986) Mol. Phys. **59**: 921; Dick B., Nickel B. (1986) Chem. Phys. **110**: 131
- [6] Das Gupta N. K., Birss F. W. (1978) Bull. Chem. Soc. Japan **51**: 1211
- [7] Pancir J., Zahradnik R. (1973) J. Phys. Chem. **77**: 107
- [8] Jung C., Kawski A., Zukowska M. (1979) Z. Naturforsch. **34A**: 105
- [9] Gustav K., Seydenschwanz C. (1986) J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **137**: 161
- [10] Gustav K., Storch M., Jung C. (1989) Acta Phys. Polon. **A76**: 883
- [11] Dushinsky F. (1937) Acta Physicochim. USSR **7**: 551; Roche M., Jaffe H. H. (1976) Chem. Soc. Rev. **5**: 165

Eingegangen 6. Dezember 1990. Angenommen 7. Februar 1991