

Die Schwingungsstruktur der Shpolskii-Spektren von Anthracen, 9-Methyl- und 9,10-Dimethylantracen in n-Hexan bei 77 K.

I. Fluoreszenz *

Ch. Jung **, A. Kowski und M. I. Żukowska

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

Z. Naturforsch. **34a**, 105—113 (1979); eingegangen am 22. August 1978

The Vibronic Structure of Shpolskii Spectra of Anthracene, 9-Methyl- and 9,10-Dimethylantracene in n-Hexane at 77 K I. Fluorescence

The fluorescence spectra of anthracene, 9-methyl- and 9,10-dimethylantracene in *n*-hexane at 77 K were measured. The Franck-Condon-Factors are evaluated using equilibrium geometries, vibrational frequencies and normal coordinates of the molecules in the ground and first excited singlet state which were calculated by the QCFF/PI-method. These results are then compared with experimentally determined frequencies and estimated intensities. The new vibronic lines in the fluorescence spectra of the methylated anthracenes correspond to totally symmetric vibrations, up to 1000 cm⁻¹ originated mostly by mixing with out-of-plane vibrations of the atoms of the anthracene skeleton. Above 1000 cm⁻¹ these vibrations which have greater projections of their normal coordinates on the internal coordinates of the methyl groups, are not visible as vibronic lines in the fluorescence spectra. The multiplet structures of the O—O-transitions are ascertained.

1. Einführung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Interpretation der Fluoreszenz-Schwingungsstruktur von 9-Methylantracen (MA) und 9,10-Dimethylantracen (DMA) in Hexan im Vergleich zum Anthracen (A) in Heptan bei 77 K.

Die Verschiebungen der 0—0-Übergänge der Fluoreszenz von MA und DMA im Vergleich zu A sind bereits von Utkina angegeben worden [1]: $\Delta_{00}\text{MA} = -725 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{00}\text{DMA} = -1474 \text{ cm}^{-1}$. Nach einer Arbeit von Shpolskii [2] besteht der 0—0-Übergang des DMA bei 4,2 K in *n*-Hexan aus 3 Komponenten, einer intensiven sowie 2 schwächeren; die intensivere der beiden letzteren befindet sich im Abstand von 145 cm⁻¹ von der Hauptlinie. Diese Komponente bei 145 cm⁻¹ wird dann jedoch einer optischen Gitterschwingung zugeordnet, da sie auch beim *p*-Distyrylbenzol in *n*-Hexan auftritt. Die Schwingungsstruktur der Fluoreszenz und Absorption von A in Shpolskii-Matrizen ist mehrfach untersucht worden [3—8] und die Ergebnisse werden von uns zum Vergleich herangezogen.

DMA und MA besitzen gegenüber A schrittweise veränderte Molekülsymmetrie (D_{2h}, C_{2h}, C_s). Es erhebt sich die Frage, in welchem Maße damit und durch die Methylgruppen selbst neue Schwingungslinien auftreten und wie sich Lage und Intensität

der für das Anthracengerüst typischen Linien verändern.

Der Vergleich mit quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen, Normalkoordinaten und relativen Intensitäten ermöglicht es, alle Linien bis auf je eine Ausnahme für MA, DMA und A totalsymmetrischen Schwingungen zuzuordnen und die Ursachen unterschiedlicher Intensitäten zu verstehen.

Berechnete Schwingungsfrequenzen werden von Krainov [7] und Ohno [8] angegeben. Für die Zuordnung sind aber die mit Abweichungen vom Experiment berechneten Frequenzen und die Symmetrie häufig nicht ausreichend. Die nicht-präzise Darstellung der Berechnungsmethode in [7] läßt einen Vergleich nicht zu. In [8] wird zur Berechnung der Normalkoordinaten im Grund- und angeregten Zustand eine Bindungslängen-Bindungsordnungs-Relation mit einem empirischen Parameter benutzt. Die Berechnung der relativen reduzierten Intensitäten $((I_{0i}/I_{00})/(\tilde{\nu}_{0i}/\tilde{\nu}_{00}))^4$ für die Emission in [8] wird unter Vernachlässigung des Dushinsky-Effektes [9] und der Änderung der Schwingungsfrequenzen nach der Anregung durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit benutzen wir die Methode des konsistenten Kraftfeldes nach Warshel und Levitt (für Ref. s. [10]) für die Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinaten. Die Berechnung der relativen reduzierten Intensitäten wurden auf der Grundlage einer in [11] beschriebenen Methode zur Bestim-

* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojekts MR.I.5.2.01 durchgeführt worden.

** Ständige Adresse: Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 108 Berlin, Bunsenstr. 1, DDR.



mung von Überlappungsintegralen mehrdimensionaler Schwingungseigenfunktionen durchgeführt. Damit ist es möglich, die relativen Intensitäten ohne die beiden genannten und in [8] benutzten Einschränkungen zu berechnen. Es zeigt sich, daß die Kenntnis der relativen Intensitäten für die Zuordnung berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen wesentlich ist.

2. Quantenchemische Berechnungen

Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien, der Schwingungsfrequenzen und der Normalkoordinaten wurde ein modifiziertes QCFF/PI-Computerprogramm benutzt [12]. Das zugrundeliegende Verfahren des konsistenten Kraftfeldes ist in [13] ausführlich beschrieben. Für die Methylgruppe (Kohlenstoffatom der CH_3 -Gruppe mit B bezeichnet) wurden in der Potentialfunktion $V^0(r)_{\text{sat-conj}}$ [13] folgende Parameter benutzt*** (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Bindungsparameter	$\frac{1}{2}K_b$	b_0	D			
Bindung C-B	250.0	1.45	88.0			
Winkelparameter	$\frac{1}{2}K_0$	$\frac{1}{2}F$	q_0	Q_0	$\frac{1}{2}K_\Phi^{(3)}$	
\angle (CBH)	25.3	42.9	2.20	109.49	—	
\angle (CAA)	52.8	32.0	2.564	120.0	—	
\angle (H_iBCC_j)	—	—	—	—	—	— 0.9
$i = 1, 2, 3; j = 1, 2.$						

Die theoretischen Berechnungen relativer Intensitäten der Schwingungslinien im Fluoreszenzspektrum wurden mit einem von einem der Autoren (Ch. J.) entwickelten Computerprogramm FRACOM durchgeführt. Für eine detaillierte Darlegung des Verfahrens und den Vergleich mit quantitativ experimentell gemessenen relativen Intensitäten verweisen wir auf Reference [14].

Wesentlich für die Genauigkeit der berechneten Normalkoordinaten und relativen Intensitäten ist die Genauigkeit der Gleichgewichtsgeometrie im Potentialminimum. Alle angegebenen Werte wurden mit folgenden Kriterien erhalten:

- Alle ersten Ableitungen der Energie sind kleiner als 10^{-5} kcal/Å.
- Alle 6 uneigentlichen Schwingungsfrequenzen sind kleiner als 10 cm^{-1} .

*** Bezeichnungen und Maßeinheiten wie in [13].

Die Genauigkeit der berechneten Schwingungsfrequenzen im Vergleich zum Experiment ist dadurch eingeschränkt, daß die in der Methode des konsistenten Kraftfeldes verwendeten Potentialfunktionen und -parameter allgemeine Gültigkeit für mehrere Substanzklassen haben [13]. Im Unterschied zu [8] wurde also kein speziell angepaßtes Potential benutzt.

3. Experimentelles

Die Spektren wurden mittels des Spektrographen PGS 2 des VEB Carl Zeiss, Jena, photographisch registriert (Anordnung siehe [15]). Neu ist die Verwendung des Gitterdoppelmonochromators M2* und einer 450 W-Xenonlampe zur Anregung. Die Küvettendicken lagen im Bereich von 0,5–1 mm, die Zeiten bis zum vollständigen Ausfrieren der Lösungen betrugen 10–13 s. Es wurde bei 380,5 nm (MA), 390,5 nm (DMA) angeregt, nachdem eine vorherige Prüfung ergeben hatte, daß im Bereich von 378–386 nm und 380–392 nm (MA und DMA) kein Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Struktur des Spektrums zu bemerken ist. MA und DMA stammen von der Firma Schuchardt, München. *n*-Hexan (Loba-Chemie, Wien) sowie die anderen *n*-Paraffine wurden gereinigt, getrocknet und anschließend auf spektrale Reinheit geprüft. Alle angegebenen Linien sind bzgl. ihrer energetischen Lage am Linienspektrum des Eisens geeicht [16]. Die Eingangsspaltbreiten entsprechen einer Genauigkeit von $\pm 0,4 \text{ Å}$.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die in *n*-Hexan erhaltenen Linien und diffusen Linien oder Banden sind in Tab. 2 und 3 aufgeführt; auf eine Tabelle für A wurde verzichtet, da die Ergebnisse gut mit denen in [5, 6] übereinstimmen.

Darüber hinaus wurde MA in allen *n*-Paraffinen, von *n*-Pentan bis *n*-Dekan, sowie in Tetrahydrofuran, und DMA in *n*-Heptan untersucht. Die beste Auflösung wurde für MA und DMA in Hexan erzielt, für A wurden die Spektren in *n*-Heptan gemessen.

Die Multipllettstruktur der 0–0-Übergänge wurde mittels der Resonanzbedingung von Fluoreszenz und Absorption geprüft (Abbildung 2).

* Konstruiert von Dr. Jasny, Institut für Chemische Physik der polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau.

Tabelle 2. Fluoreszenz von 9-MA in *n*-Hexan bei 77 K.

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	<i>I</i> ^a	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}'$ [cm ⁻¹]	Interpretation
25778	vs			0—0-Übergang
25749	m	29		0—0'-Übergang
25600	m	178		0—0''-Übergang
25383	vs	395		0—395 Fundamentalschw.
25354	m		395	0'-395 Fundamentalschw.
25210	m	568		0—568 Fundamentalschw. und 0''—395—5
25092	m	686		0—686 Fundamentalschw.
24998	s	780		0—780 Fundamentalschw.
24966	w		783	0'-783 Fundamentalschw.
24913	vw	865		0—865 Fundamentalschw.
24873	vw	905		0—905 Fundamentalschw.
24816	vw	962		0''—780 + 4 Fundamentalschwingung und
24759	m	1019		0—(395 + 568) — 1
24695	w	1083		0—1019 Fundamentalschw.
24626	s	1152		0—(395 + 686) + 2
24594	s		1155	0—1152 Fundamentalschw.
24521	s	1257		0'-1155 Fundamentalschw.
24493	s		1256	0—1257 Fundamentalschw.
24434	m	1344		0'-1256 Fundamentalschw.
24368	vs	1410		0—1344 Fundamentalschw.
24218	vs	1560		0—1410 Fundamentalschw.
24155	s	1623		0—1560 Fundamentalschw.
24125	w	1653	1624	0—1623 Fundamentalschw.
24040	m	1738		0'-1624 Fundamentalschwingung und
23975	s	1803		0—(395 + 1257) + 1
23826	s	1952		0''—1560 Fundamentalschwingung und
23760	s	2018		0—(395 + 1344)
23681	w	2097		0—(395 + 1410) — 2
23648	vw	2130		0—(395 + 1560) — 3
23581	m	2197		0—(395 + 1623)
23435	w	2343		0—(686 + 1410) + 1
23374	w	2404		0—(568 + 1560) + 2
23347	m	2431		0—(780 + 1410) + 7
23269	vw	2509		0—(780 + 1560) + 3
23200	m	2578		0—(780 + 1623) + 1
23112	m	2666		0—(1019 + 1410) + 2
23084	m		2665	0—(2 × 1257) — 5
23028	vw	2750		0—(1019 + 1560) — 1
22958	s	2820		0—(1257 + 1410) — 1
22812	s	2966		0'-1256 + 1410 — 1
22744	w	3034		0—(568 + 780 + 1410) — 8
22659	m	3119		0—(2 × 1410) und
22597	vw	3181		0—(1257 + 1560) + 3
22565	m	3213		0—(1410 + 1560) — 4
22418	m	3360		0—(1410 + 1623) + 1
22362	vw	3416		0—(2 × 1560) — 1
22275	m	3503		0—(1560 + 1623) — 2
22170	vw	3608		0—(395 + 2 × 1410) — 2
22022	w	3756		0—(395 + 1410 + 1560) — 5
21938	w	3840		0—(780 + 1019 + 1623) — 6
21795	w	3983		0—(686 + 2 × 1410) — 3
21700	w	4078		0—(780 + 2 × 1410) + 8
21552	m	4226		0—(780 + 1410 + 1560) + 6
21399	m	4379		0—(1019 + 2 × 1410) + 1
				0—(1019 + 1410 + 1560) — 6
				0—(1257 + 2 × 1410) + 1
				0—(3 × 1410) — 4
				0—(1560 + 2 × 1410) — 1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

ν [cm ⁻¹]	<i>I</i> ^a	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	$\nu\Delta'$ [cm ⁻¹]	Interpretation
21253	w	4525		0—(1410 + 2 × 1560) — 5
21015	w	4763		
20777	w	5001		0—(780 + 3 × 1410) — 9
20700	w	5078		

^a vs very strong, s strong, m middle, w weak, vw very weak.

Für die Fluoreszenz von A ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [5]. Die in [5] den 0—0-Übergängen auf der langwelligen Seite zugeordneten Gitterpeaks wurden ebenfalls erhalten und daher diese Interpretation [5] übernommen (Abbildung 2). Die Übereinstimmung des Absorptionsspektrums mit den Angaben in [5] ist schlechter; das mag mit der für die Messung der Absorption notwendigen höheren Konzentration zusammenhängen (größer als 10⁻⁵ mol/l).

MA besitzt in der Fluoreszenz eine Struktur des 0—0-Überganges mit Komponenten, die gegenüber der intensivsten Linie um 30 cm⁻¹ und 178 cm⁻¹ in den längerwelligen Bereich verschoben sind. Dicht bei 178 cm⁻¹ liegt jedoch auch eine im Raman-

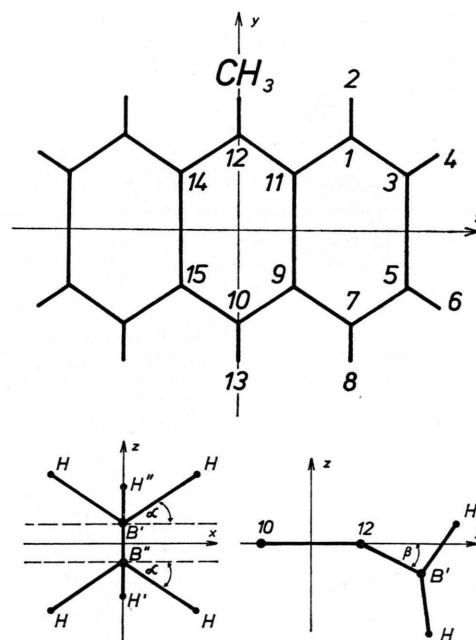


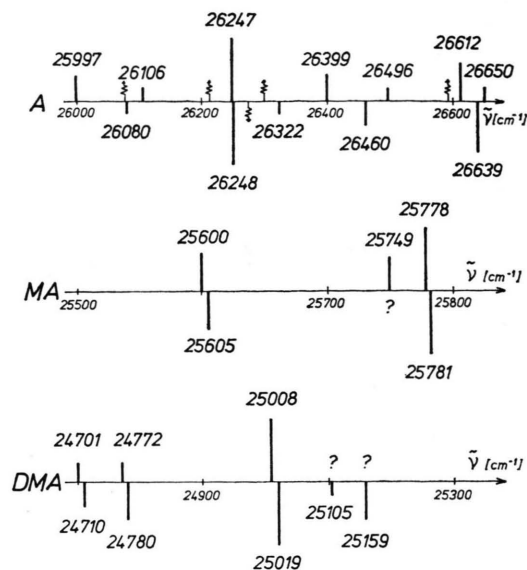
Abb. 1. Anordnung der Anthracene im Koordinatensystem, Nummern der Atome zur Bezeichnung von inneren Koordinaten und Lage der Methylgruppen.

Tabelle 3. Fluoreszenz von DMA in Hexan bei 77 K.

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I^a	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Interpretation	Linien- breite ^b
25008	vs	0	0—0-Übergang	Bande
24772	vw	236	0—0' und Fundamentalschwingung ^c	Linie
24701	vw	307	0—0'' und Fundamentalschwingung ^c	Linie
24622	vs	386	Fundamentalschwingung	Bande
24388	w	620	Fundamentalschwingung	Linie
24331	w	677	Fundamentalschwingung	Linie
24235	s	773	Fundamentalschwingung	Linie
23975	m	1033	Fundamentalschwingung	Linie
23833	m	1175	Fundamentalschwingung	Linie
23739	vs	1269	Fundamentalschwingung	Bande
23594	vs	1414	Fundamentalschwingung	Bande
23450	vs	1558	Fundamentalschwingung	Bande
23408	vw	1600	Fundamentalschwingung	Linie
23355	m	1653	(1269 + 386) — 2	Linie
23208	s	1800	(1414 + 386)	Bande
23062	s	1946	(1558 + 386) + 2	Bande
22820	w	2188	(1414 + 773) + 1	Linie
22680	w	2328	(1558 + 773) — 3	Linie
22561	w	2447	(1414 + 1033)	Linie
22467	w	2541	(2 × 1269) + 3	Linie
22416	w	2592	(1414 + 1175) + 3	Linie
22324	s	2684	(1414 + 1269) + 1	Bande
22181	s	2827	(2 × 1414) — 1	Bande
22038	s	2970	(1414 + 1558) — 2	Bande
21939	vw	3069	(1414 + 1269 + 386) — 1	Linie
21891	w	3117	(2 × 1558) + 1	Linie
21789	m	3219	(2 × 1414 + 386) + 5	Linie
21656	m	3352	(1414 + 1558 + 386) — 6	Bande
21501	w	3507	(2 × 1558 + 386) + 5	Linie
21392	vw	3616	(1414 + 1175 + 1033) — 6	Linie
21267	vw	3741	(1414 + 1558 + 773) — 4	Linie
21150	vw	3858	(2 × 1414 + 1033) — 3	Linie
21053	w	3955	(2 × 1269 + 1414) + 3	Linie
21004	vw	4004	(2 × 1414 + 1175) + 1	Linie
20908	w	4100	(2 × 1414 + 1269) + 3	Linie
20765	m	4243	(3 × 1414) + 1	Linie
20619	w	4389	(2 × 1414 + 1558) + 3	Linie
20481	vw	4527	(2 × 1558 + 1414) — 3	Linie

^a Siehe Fußnote ^a bei Tab. 1.^b Bei „Banden“ beträgt die Bandenbreite mehr als 25 cm⁻¹, bei „Linien“ weniger als 25 cm⁻¹.^c Aus dem Absorptionsspektrum des DMA in *n*-Hexan bei 77 K geht hervor, daß bei 24772 bzw. 24780 cm⁻¹ und 24701 bzw. 24710 cm⁻¹ Resonanz von Fluoreszenz und Absorption vorliegt (Abbildung 2). Aus [17] ist andererseits zu entnehmen, daß bei 236 und 307 cm⁻¹ auch totalsymmetrische Schwingungsfrequenzen liegen.

Spektrum beobachtete Frequenz (155 cm⁻¹). Im Absorptionsspektrum ist die um 30 cm⁻¹ verschobene Linie nicht erkennbar, wir interpretieren sie aber nicht als Gitterpeak der intensiven Linie des 0—0-Überganges der Fluoreszenz (Abb. 2), da diese Komponente auch verbunden mit Schwingungsübergängen auftritt (Tabelle 2).

Abb. 2. Struktur der 0—0-Übergänge im Fluoreszenzspektrum (oben) und im Absorptionsspektrum in *n*-Hexan bei 77 K. Gitterpeaks der Fluoreszenz von A mit ~~~~~ gekennzeichnet [5].

Die intensiven Linien des DMA, besonders die intensivste Komponente des 0—0-Überganges bei 25008 cm⁻¹ im Emissionsspektrum, sind im Konzentrationsbereich von 10⁻³ bis 10⁻⁵ mol/l noch diffus (Tabelle 3).

Eine Multiplettstruktur oberhalb von 25008 cm⁻¹ geben wir daher für die Fluoreszenz nicht an. Bei Konzentrationen ab 10⁻⁶ mol/l ergeben sich scharfe Linien, es werden in diesem Bereich aber keine Multiplettkomponenten mehr beobachtet. Die Absorptionsspektren zeigen bereits bei 10⁻⁴ mol/l eine bessere Auflösung und bestätigen die in [2] angegebene Struktur des 0—0-Überganges in diesem Bereich (Abbildung 2). Darüber hinaus ergaben sich mit einer Stokesschen Verschiebung von 10 cm⁻¹ Resonanzen von Absorption und Fluoreszenz bei und unterhalb von 25008 cm⁻¹. Diese liegen bei Abständen, die den Frequenzen totalsymmetrischer Schwingungen entsprechen: 236 und 307 cm⁻¹ [17]. Unsere Berechnungen der relativen reduzierten Intensitäten deuten darauf hin, daß diese Schwingungen als Linien im Fluoreszenzspektrum sichtbar sein sollten (Tabelle 7). Daher sind in Tab. 3 beide denkbaren Interpretationen angegeben.

Das Fehlen der A-Linie bei 145 cm⁻¹ beim MA wie auch bei von uns untersuchten 9,10-disubsti-

Tabelle 4. Gleichgewichtsgeometrien im Grund- und angeregten 1. Singulettzustand [\AA , $^\circ$].

$r, (\angle)^a$	A		DMA		MA	
	S_0^b	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
C ₁ —C ₃	1,379	1,411	1,376	1,407	1,378	1,411
C ₅ —C ₇	(1,364)	1,411	1,376	1,407	1,376	1,408
C ₃ —C ₅	1,436 (1,390)	1,407	1,429	1,402	1,433	1,405
C ₁ —C ₁₁	1,447	1,426	1,455	1,433	1,454	1,431
C ₇ —C ₉	(1,419)	1,426	1,455	1,433	1,448	1,427
C ₉ —C ₁₁	1,452 (1,440)	1,451	1,455	1,455	1,453	1,453
C ₉ —C ₁₀	1,415	1,432	1,426	1,445	1,410	1,427
C ₁₁ —C ₁₂	(1,391)	1,432	1,426	1,445	1,430	1,449
C ₁₂ —B	—	—	1,500	1,498	1,498	1,496
C ₁₀ —H	1,083	1,081	—	—	1,084	1,082
C ₁ —H	1,083	1,082	1,081	1,081	1,081	1,081
C ₇ —H	1,083	1,082	1,081	1,081	1,083	1,082
C ₃ —H	1,083	1,083	1,084	1,083	1,084	1,083
C ₅ —H	1,083	1,083	1,084	1,083	1,083	1,083
(C ₁₄ C ₁₂ C ₁₁)	120,51	120,86	119,64	119,95	119,56	119,85
(C ₁₅ C ₁₀ C ₉)	120,51	120,86	119,64	119,95	120,65	121,03
(C ₁₂ C ₁₁ C ₁)	121,45	121,26	121,74	121,53	122,71	122,49
(C ₁₀ C ₉ C ₇)	121,45	121,26	121,74	121,53	120,42	120,24
(C ₁ C ₁₁ C ₉)	118,81	119,17	118,09	118,45	117,49	117,91
(C ₇ C ₉ C ₁₁)	118,81	119,17	118,09	118,45	119,49	119,81
(C ₁₁ C ₁ C ₃)	120,41	120,28	121,37	121,26	121,10	120,98
(C ₉ C ₇ C ₅)	120,41	120,28	121,37	121,26	120,55	120,46
(C ₁ C ₃ C ₅)	120,78	120,55	120,52	120,26	120,91	120,66
(C ₃ C ₅ C ₇)	120,78	120,55	120,52	120,26	120,41	120,17
(H ₂ C ₁ C ₃)	120,12	119,47	118,18	117,57	118,41	117,80
(H ₈ C ₇ C ₅)	120,12	119,47	118,18	117,57	120,09	119,44
(H ₄ C ₃ C ₁)	120,42	119,67	120,38	119,67	120,21	119,49
(H ₆ C ₅ C ₇)	120,42	119,67	120,38	119,67	120,60	119,86
(C ₁₁ C ₁₂ B)	—	—	120,16	119,99	120,21	120,06
(C ₉ C ₁₀ H)	119,74	119,57	—	—	119,67	119,48
B—H'	—	—	1,107	1,107	1,107	1,108
B—H	—	—	1,104	1,104	1,104	1,105
(C ₁₂ BH)	—	—	110,66	110,68	110,67	110,70
(C ₁₂ BH')	—	—	112,15	112,15	112,08	112,07
(α)	—	—	32,30	32,44	31,91	32,08
(β)	—	—	6,29	6,58	5,90	6,53

^a Zur Nummerierung der Atome siehe Abbildung 1. — ^b In Klammern experimentell bestimmte Abstände [18].

tuerten Anthracenen in *n*-Hexan spricht gegen die Annahme [2], daß es sich um eine optische Gitterschwingung des Hexans handelt.

Vergleicht man die intensivste Komponente der Multiplettstruktur der Fluoreszenz von MA und DMA mit der von A in *n*-Hexan [5], so erhält man folgende langwellige Verschiebungen Δ_{00} des 0—0-Überganges: $\Delta_{00}\text{MA} = -708$, $\Delta_{00}\text{DMA} = -1478$ cm^{-1} . Hier zeigt sich die bereits von Utkina bemerkte Additivität des Einflusses der Methylgruppen auf die Lage des 0—0-Überganges [1]. Die

geschätzte relative Intensität des 0—0-Überganges in Tab. 1, 2 steigt mit sinkender Konzentration bis 10^{-5} mol/l stark an. Als Ursache vermuten wir Reabsorption des Fluoreszenzlichtes. Die berechneten Gleichgewichtsgeometrien sind Tab. 4 zu entnehmen, die Bezeichnung der Atome bezieht sich auf Abbildung 1. Die Atome des A liegen mit einer numerisch bedingten Genauigkeit von 10^{-9} \AA in der *x, y*-Ebene. Die methylsubstituierten Verbindungen zeigen Auslenkungen von 2×10^{-2} \AA aus der *xy*-Ebene für die Atome des Anthracengerüsts.

Diese Auslenkungen sind im angeregten Zustand größer als im Grundzustand. Die Konformation der Methylgruppen ist in Abb. 1 angegeben. Die Gleichgewichtsgeometrien besitzen damit folgende Symmetrien: D_{2h} (A), C_{2h} (DMA, C_2 -Achse ist die x -Achse) und C_s (MA, Spiegelebene ist die y, z -Ebene), s. Abbildung 1.

Aus den Gleichgewichtsgeometrien wurden die Trägheitsmomente im Grund- und angeregten Zustand berechnet (I_x, I_y, I_z in $1.6 \cdot 10^{-24} \text{ gÅ}^2$):

A: (240,40; 1133,83; 1374,23)
 A*: (239,37; 1143,66; 1383,03)
 MA: (365,81; 1143,53; 1505,72)
 MA*: (365,15; 1153,27; 1514,56)
 DMA: (506,33; 1155,05; 1654,24)
 DMA*: (505,89; 1164,91; 1663,44).

Diese Ergebnisse zeigen summarisch, daß sich alle 3 Moleküle beim Übergang in den angeregten

Tabelle 5. Zuordnung der aus Fluoreszenzspektren erhaltenen zu den berechneten Schwingungsfrequenzen. Vergleich mit IR- und Ramanergebnissen (Frequenzen in cm^{-1}).

A			DMA			MA		
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$		$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^b$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$		$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^b$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$		$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^b$
Shpolskii	R/IR	A_{1g} B_{3g}	Shpolskii	R/IR	A_g	Shpolskii	R/IR	A'
1564 (1558)	1559 R	1617	1558	1554 R	1652	1560	1562 R	1638
— (—)	1478 R	1497	—	1543 R	1529	—	1549 R	1518
			—	1480 R	1509	—	1478 R	1509
1409 (1409)	1402 R	1460	1414	1413 R	1474	1410	1411 R	1475
			—	1434 R	1457	—	1423 R	1455
						1344	1349 R	1445
1264 (1267)	1260 R	1285	1269	1264 R	1342	1257	1257 R	1305
1164 (1163)	1159 R	1164	1175	1180 R	1181	1152	1179 R	1161
			—	1054 R	1148	—	1038 R	1120
— (1020)	1007 R	1037	1033	1034 R	1060	1019	1020 R	1047
	—	1054	—	985 R	1046	—	987 R	1023
			—	1065 IR	1038	—	1050 IR	1038
						905	904 IR	925
	—	917	—	878 R	853	865	861 R	853
	860 IR	852						
761 (759)	753 R	789	773	774 R	748	780	775 IR	747
								729
627 (629)	624 R	721	677	668 R	738	686	690 R	699
	565 IR	719	620	— ^c	543	—	625 IR	576
	526 R	538	—	— ^c	548	568	558 IR	512
397 (394)	390 IR	394	386	392 R	392	395	393 R	397
			307 ^c	307 R	366	—	297 R	301
	288 R	270						
			236 ^d	236 R	143 ^e	178 ^d	155 R	148 ^f
1639 (1639)	—	1676 ^g	1600	— ^c	1662 ^g	1623	— ^c	1670 ^g

^a Eigene experimentelle Werte, bei A in Klammern aufgeführt die Werte aus [6] in Heptan bei 4.2 K. Die Frequenzen aus IR- und Raman-Spektren (R/IR) wurden [17] für den entsprechenden Symmetriotyp bei Berücksichtigung der anderen Festlegung der Koordinatenachsen entnommen.

^b Für A und DMA sind alle A_{1g} -, B_{3g} - und A_g -Schwingungen angegeben. Die Auswahl der A' -Schwingungen des MA erfolgte auf Grund der berechneten relativen Intensitäten und der Ähnlichkeit der Normalkoordinaten mit denen der entsprechenden Schwingungen von DMA.

^c Keine Angaben in [17].

^d Diesen Schwingungen entsprechen auch Linien der Multiplettstruktur des 0-0-Überganges, s. Text.

^e Die Torsion der Methylgruppen von DMA wird bei 119 cm^{-1} berechnet und ist vom Typ A_u .

^f Nach [17] kann das die Torsion der Methylgruppen in MA sein. Gemäß unseren Berechnungen liegt bei 148 cm^{-1} die A' -Knick-Schwingung der gesamten Methylgruppe.

^g Nichttotalsymmetrische Schwingungen vom Typ B_{1g} , B_g bzw. A'' .

Tabelle 6. Typ der totalsymmetrischen Fundamentalschwingungen unterhalb 1700 cm⁻¹.

A		DMA	
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$	Typ ^b	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$	Typ ^b
1564 S	C-C-st + C-C-C-ben + C-C-H-ben	1558 S	C-C-st + C-C-C-ben + C-B-st + C-C-B-ben
1478 R	C-C-H-ben + C-C-st + C-C-C-ben	1543 R}	C-B-H-ben + H-B-H-ben + C-C-H-ben + C-C-st
		1480 R}	
1409 S	C-C-st + C-C-H-ben + C-C-C-ben	1414 S	C-C-st + C-C-H-ben + C-C-C-ben + H-B-H-ben
		1434 R	C-B-H-ben + H-B-H-ben + C-B-st
1264 S	C-C-st + C-C-H-ben	1269 S	C-C-st + C-C-H-ben + C-B-st + H-B-H-ben
1164 S	C-C-H-ben	1175 S	C-C-H-ben
		1054 R	C-B-st + C-C-st + C-C-H-ben
(1020) S	C-C-st + C-C-H-ben	1033 S	C-C-st + C-C-H-ben + C-C-C-X-oop
		985 R	C-C-C-X-oop
		1065 R	C-B-H-ben + H-B-H-ben
		878 R	C-C-C-X oop
761 S	C-C-st + C-C-C-ben	773 S	C-C-C-ben + C-C-C-X oop + C-C-st
627 S	C-C-C-ben + C-C-H-ben	677 S	C-C-C-X oop + C-C-C-ben + C-C-st
		620 S}	C-C-C-X-oop + C-C-C-ben
		— }	
397 S	C-C-C-ben	386 S	C-C-C-ben + C-C-B-ben
		307 S}	C-C-C-B-oop + C-C-C-X-oop
		236 S}	

^a S = Shpolskii-Spektrum der Fluoreszenz, R = Raman-Spektrum. Die Frequenzen der Raman-Spektren wurden [17] entnommen. Der in Klammern angegebene Wert bei A entstammt [6].

^b st = stretching, ben = bending, oop = out of plane, X entspricht einem C- und/oder H-Atom.

Zustand längs der *x*-Achse stark ausdehnen und längs der *y*-Achse etwas zusammenziehen.

Die in Tab. 4 angegebenen Bindungslängen und -winkel zeigen, daß diese Deformation vor allem durch Vergrößerung der C₁—C₃-, C₉—C₁₀- und Verringerung der C₃—C₅-, C₁—C₁₁-Bindungslängen bewirkt wird.

Die Geometrieänderungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand im Anthracengerüst erfolgen beim DMA und beim MA immer in der gleichen Richtung wie beim A (Tabelle 4).

Auffallend ist die Änderung der Winkel α und β beim Übergang zum angeregten Zustand (Abb. 1 und Tabelle 4).

In den Tab. 5, 6 und 7 werden aus den Fluoreszenzspektren erhaltene und berechnete Frequenzen und relative Intensitäten der Fundamentalschwingungen verglichen.

Die Berechnungen ergaben, daß das Übergangsdipolmoment der 3 Verbindungen parallel zur *y*-Achse (Abb. 1) liegt, d.h. der angeregte Zustand ist vom Symmetrietyp B_{2u}(D_{2h}), B_u(C_{2h}) bzw. A'(C_s), und der Übergang ist symmetrienerlaubt. Daher sind überwiegend die Progressionen totalsymmetrischer Schwingungen im Emissionsspektrum zu erwarten.

Der Vergleich mit Frequenzen aus IR- und Raman-Spektren [17] zeigt, daß die Unterschiede zu denen aus den Shpolskii-Spektren kleiner als 11 cm⁻¹ sind, mit 2 Ausnahmen: 178 und 1152 cm⁻¹ (Fluoreszenz) bzw. 155 und 1179 cm⁻¹ (Raman) beim MA. Meist liegen die Frequenzen in den Shpolskii-Matrizen bei etwas höheren Werten.

Die in den Tab. 5, 6 und 7 dargestellten Ergebnisse sollen im folgenden ausführlicher diskutiert werden.

a) Der Einfluß der Methylgruppen auf die Schwingungsstruktur der Fluoreszenzspektren

Die Schwingungsstrukturen der Spektren von A, DMA und MA sind einander ähnlich: Nach zwei intensiven Linien bei 382—395 und 757—780 cm⁻¹ folgt eine von den Frequenzen 1406—1414, 1554—1560 und 1257—1264 cm⁻¹ geprägte Struktur des Fluoreszenzspektrums (Tab. 2 und 3). Diese allgemeine Charakteristik wird auch durch die berechneten Frequenzen und reduzierten Intensitäten wiedergegeben (Tabelle 6, 8).

Aus Tab. 5 geht hervor, daß neue Fundamentalschwingungen im Vergleich zum Anthracen bis auf eine Ausnahme (1344 cm⁻¹, MA) nur unterhalb 1000 cm⁻¹ im Fluoreszenzspektrum sichtbar wer-

den: 905, 865, 568, 178 cm^{-1} (MA) und 620, 307, 236 cm^{-1} (DMA). Wie in Tab. 5 gekennzeichnet, entstehen diese Linien bis auf die Linie bei 905 cm^{-1} (MA) durch Mischung mit in A noch symmetrieverbotenen B_{3g} -Schwingungsübergängen der Fluoreszenz. Das sind nicht planare (out of plane) Schwingungen der Kohlenstoffatome des Anthracengerüsts (Tabelle 6). Das Auftreten dieser Linien in den Fluoreszenzspektren ist demnach eine Folge der durch die Methylgruppen verursachten Störung der planaren Symmetrie des Anthracengerüsts. Die erwähnte berechnete Auslenkung der Atome des Anthracengerüsts aus der x, y -Ebene beim DMA und MA wird damit bestätigt.

Aus Tab. 6 ist auch zu erkennen, daß die inneren Koordinaten der Methylgruppe selbst nur geringen Anteil an den Normalkoordinaten dieser Schwingungen haben.

Die im Vergleich zum Anthracen neuen totalsymmetrischen Schwingungen oberhalb von 1000 cm^{-1} (Tab. 5), an deren Normalkoordinaten die inneren Koordinaten der Methylgruppen einen größeren Anteil haben (Tab. 6), sind im Fluoreszenzspektrum bis auf eine Ausnahme (1344 cm^{-1} , MA) nicht als Linien sichtbar. Für die bei 1065, 1434 (DMA) und bei 1050, 1423 cm^{-1} (MA) mit IR- oder Raman-Spektren ermittelten Frequenzen wird das durch die berechneten kleinen relativen reduzierten Intensitäten (Tab. 7) erklärt. Nicht in Übereinstimmung mit unseren Berechnungen für die Intensitäten steht jedoch das Fehlen der Linien mit den Frequenzen 1543, 1480 (DMA) und 1549, 1487 (MA) cm^{-1} im Fluoreszenzspektrum (Tabelle 7).

Der Einfluß der Methylgruppen auf die bereits beim A vorhandenen Linien ist wieder dort am

Tabelle 7. Experimentelle und berechnete Intensitäten der totalsymmetrischen vibronischen Linien für die Fluoreszenz des Anthracens, des Dimethyl- und des Methylanthracens.

Anthracen			Dimethylantracen			Methylantracen		
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$	I_{exp}^b	$I^*/I_{00}^*^c$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$	I_{exp}^b	$I^*/I_{00}^*^c$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$	I_{exp}^b	$I^*/I_{00}^*^c$
1564 S	s	0.17	1558 S	vs	0.14	1560 S	vs	0.14
1478 R	—	$<10^{-2}$	1543 R	—	0.03	1549 R	—	0.02
			1480 R	—	0.07	1478 R	—	0.04
1409 S	vs	0.45	1414 S	vs	0.29	1410 S	vs	0.23
			1434 R	—	$<10^{-4}$	1423 R	—	$<10^{-3}$
						1344 S	m	0.15
1264 S	s	0.12	1269 S	vs	0.16	1257 S	s	0.13
1164 S	s	0.01	1175 S	m	0.05	1152 S	s	0.01
			1054 R	—	$<10^{-3}$	1038 R	—	0.01
(1020) S	—	$<10^{-2}$	1033 S	m	$<10^{-3}$	1019 S	m	10^{-3}
			985 R	—	$<10^{-3}$	987 R	—	$<10^{-4}$
			1065 IR	—	$<10^{-4}$	1050 IR	—	$<10^{-5}$
						905 S	vw	$<10^{-2}$
			878 R	—	$<10^{-4}$	865 S	vw	$<10^{-4}$
761 S	w	0.01	773 S	s	0.01	780 S	s	0.01
627 S	w	0.01	677 S	w	$<10^{-2}$	686 S	m	$<10^{-2}$
			620 S	w	0.03	625 IR	—	$<10^{-3}$
			—		0.01	568 S	m	0.02
397 S	vs	0.11	386 S	vs	0.08	395 S	vs	0.09
			307 S ^d	vw	0.02	297 R	—	$<10^{-2}$
			236 S ^d	vw	0.02	178 S ^d	m	$<10^{-2}$

^a S = Shpolskii-Spektrum der Fluoreszenz, R = Raman-Spektrum, IR = Infrarotspektrum. Raman- und IR-Werte [17] entnommen. Bei A ist in Klammern ein Wert aus [6] aufgeführt.

^b Die intensivste Komponente des 0—0-Überganges ist ab Konzentrationen $<10^{-5}$ mol/l immer als vs eingestuft. Für die Abstufungen s. Fußnote ^a in Tabelle 2.

^c Berechnetes Verhältnis der reduzierten Intensitäten. ($I^* = I/\nu^4$ für die Emission.)

^d Diesen Schwingungen entsprechen auch Komponenten der Multiplettstruktur, s. Text.

stärksten, wo an diesen Schwingungen in den methylsubstituierten Verbindungen nicht planare Bewegungen der Kohlenstoffatome des Anthracengerüsts beteiligt werden: bei 627, 754, 1020 cm^{-1} . Diese Linien werden im DMA um 13–50 cm^{-1} verschoben. Die anderen totalsymmetrischen Linien dagegen werden nur um 4–11 cm^{-1} verschoben (Tabelle 6).

Das Auftreten einer nichttotalsymmetrischen Fundamentalschwingung oberhalb 1600 cm^{-1} im Fluoreszenzspektrum vom Typ $B_{1g}(D_{2h})$, $B_g(C_{2h})$ bzw. $A''(C_s)$ für A, DMA bzw. MA ist anzunehmen: Die Berechnungen zeigen, daß eine weitere totalsymmetrische Schwingung in diesem Bereich für A und DMA auszuschließen ist (Tab. 5, 6). Das stimmt auch mit den Ergebnissen von Fluoreszenzmessungen für A an orientierten Fluorenkristallen überein [6], mit denen B_g -Übergänge bei 1639 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} nachgewiesen wurden.

b) Vergleich der experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen und Intensitäten

Die Werte in Tab. 5 und 6 zeigen, daß die Frequenzen totalsymmetrischer Schwingungen, an denen vorwiegend C–C- oder C–B-stretching Bewegungen beteiligt sind, generell zu hoch berechnet werden (50–100 cm^{-1}). Die bending-Schwingungen stimmen meist gut mit den experimentellen Werten überein. Daher sind für die sichere Zuordnung berechneter zu experimentellen Frequen-

zen für DMA und MA in mehreren Fällen die berechneten Intensitäten notwendig (Tabelle 7).

Für die intensiven Linien zeigen die berechneten Intensitäten eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Abschätzungen. Zu groß werden sie für die Schwingungen berechnet (Tab. 7), an denen die inneren Koordinaten der Methylgruppen stark beteiligt sind (1543, 1480 cm^{-1} beim DMA und 1549, 1487 cm^{-1} beim MA). Das läßt darauf schließen, daß der geringe Unterschied in der Gleichgewichtsanordnung der Methylgruppen im Grund- und angeregten Zustand (Tab. 4) noch zu groß berechnet wurde.

Brigodiot und Lebas geben 154 cm^{-1} für die gehinderte Rotation der CH_3 -Gruppen an [17]. Berechnet werden 119 cm^{-1} (DMA) bzw. 88 cm^{-1} (MA). Vergleicht man diese Frequenzen mit der thermischen Energie bei 77 K, so kann man annehmen, daß die entsprechende Relaxationsmöglichkeit eine Ursache des Auftretens diffuser Linien und der Stokesschen Verschiebung ist. Der Zustand nach einer Rotation der CH_3 -Gruppe zu einem anderen Winkel kann auch als eine andere Anordnung im Kristallgitter betrachtet werden, d.h. bei tieferer Temperatur als Multiplett-komponente in Erscheinung treten.

Für die Ratschläge und Hinweise bei der experimentellen Durchführung möchten Ch. J. und M. I. Ž. Dr. P. Bałuk ihren verbindlichsten Dank aussprechen.

- [1] L. F. Utkina, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz.* **29**, 1410 (1965).
- [2] E. V. Shpolskii u. T. N. Bolotnikova, *Pure Appl. Chem.* **37**, 183 (1974).
- [3] T. N. Bolotnikova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz.* **23**, 29 (1959).
- [4] T. N. Bolotnikova, L. A. Klimova, G. N. Nersesova u. L. F. Utkina, *Optika i Spekt.* **21**, 420 (1966).
- [5] R. McNab u. K. Sauer, *J. Chem. Phys.* **53**, 2805 (1970).
- [6] A. V. Bree u. S. Katagiri, *J. Mol. Spectr.* **17**, 24 (1965).
- [7] E. P. Krainov, *Optika i Spekt.* **16**, 984 (1969).
- [8] K. Ohno, *Chem. Phys. Letters* **53**, 571 (1978).
- [9] F. Dushinsky, *Acta Physicochim. URSS* **7**, 551 (1937).
- [10] A. Warshel, *Computers and Chem.* **1**, 195 (1977).
- [11] E. V. Doktorov, I. A. Malkin u. U. I. Manko, *J. Mol. Spectr.* **64**, 302 (1977).
- [12] E. Huler, R. Sharon u. A. Warshel, *QCPE 325*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University USA (1976).
- [13] A. Warshel, u. M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5612 (1972).
- [14] Ch. Jung, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [15] A. Kawski, Z. Kojro, I. Gryczyński u. P. Bałuk, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys.* **25**, 1183 (1977).
- [16] V. L. Broude, G. V. Klimusheva, A. L. Leberman, M. I. Onopriyenko, A. F. Prikhotko u. A. I. Shatenstein, *Spektry Pogloshenya Molekularnych Kristallov*, Kiev 1965.
- [17] M. Brigodiot u. J. M. Lebas, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 1315, 1325 (1971).
- [18] V. C. Sinclair, J. M. Robertson u. A. M. Mathieson, *Acta Cryst.* **3**, 251 (1950).