

# Die Schwingungsstruktur der Shpol'skii-Spektren von Anthracen, 9-Methyl- und 9,10-Dimethylanthracen in n-Hexan bei 77 K\*

## II. Absorption

Ch. Jung \*\*, A. Kawski und M. I. Zukowska

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

Z. Naturforsch. **34a**, 557–564 (1979); eingegangen am 19. Dezember 1978

*The Vibronic Structure of Shpol'skii Spectra of Anthracene, 9-Methyl- and 9,10-Dimethyl-anthracene in n-Hexane at 77 K*

### II. Absorption

The absorption spectra of 9-methyl- and 9,10-dimethylanthracene in n-hexane and of anthracene in n-heptane at 77 K were measured spectrographically. From the comparison with calculated frequencies and intensities it can be shown that the observed intense vibronic lines correspond to the same totally symmetric vibrations as in the earlier measured fluorescence spectra. Compared with the fluorescence spectra deviations from the mirror symmetry were observed. In the case of anthracene and 9,10-dimethylanthracene they result first of all from different intensities of the corresponding vibronic lines, and it can be shown that these differences are mainly due to the Duschinsky-Effect. For 9-methylanthracene the great frequency difference of one totally symmetric vibrations perturbs the mirror symmetry also.

## 1. Einführung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Schwingungsstruktur der UV-Absorption von 9-Methylanthracen (MA) und 9,10-Dimethylanthracen (DMA) in n-Hexan im Vergleich zum Anthracen (A) in n-Heptan bei 77 K. Ein Ziel bestand darin, die Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Fluoreszenz zu prüfen. Daraus sollten sich Schlüssefolgerungen über den Einfluß der die Symmetrie störenden Effekte ergeben.

Für die Literatur zu Shpol'skii-Spektren dieser Verbindungen verweisen wir auf Teil I dieser Arbeit [1]. Die in [2, 3] angegebenen Ergebnisse für die Absorption von A in n-Heptan bei 4,2 K werden von uns zum Vergleich herangezogen. Insbesondere die Schwingungsfrequenzen von D<sub>10</sub>-Anthracen im angeregten Zustand [2] und die Polarisationsmessungen der Absorptionslinien für A [3] in Fluorenkristallen sind für die Zuordnung von Bedeutung.

Die von Ohno durchgeführten Berechnungen der Schwingungsfrequenzen und relativen Intensitäten für A setzten die Spiegelsymmetrie voraus [4]: Die

Änderung der Schwingungsfrequenzen bei der Anregung, der Duschinsky-Effekt [5] und die vibronische Kopplung wurden dabei vernachlässigt. In [4] wird die Vermutung geäußert, daß die experimentell beobachtbaren Störungen der Spiegelsymmetrie (z.B. für die 1564 bzw. 1550 cm<sup>-1</sup> Schwingung von A) auf vibronische Kopplung mit höheren Singulettzuständen zurückzuführen sei. Unsere Berechnungen, die ohne die ersten beiden Vernachlässigungen durchgeführt wurden, zeigen aber, daß der Duschinsky-Effekt für die Asymmetrie der Spektren von A wie auch von DMA und MA mitverantwortlich ist. Für die Berechnungen der Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinaten sowie der relativen Intensitäten verweisen wir auf Teil I. Eine detaillierte Darstellung der Methode wird in [6] gegeben.

## 2. Experimentelles

Es wurden die gleichen Chemikalien und bis auf Monochromator und fotografische Platten auch die gleichen Apparaturen wie in Teil I benutzt. Die Anordnung ist analog zu der in [7] beschriebenen. Es wurde eine 450 W-Xenonlampe verwendet. Die Absorptionsspektren wurden auf fotografischen Platten Agfa Gevaert 34 B 50 registriert. Die Dicke der Küvetten betrug 0,5–1,0 mm, und es wurde bei Konzentrationen von 5 · 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-6</sup> mol/l gemessen.

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

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

0340-4811 / 79 / 0500-0557 \$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionslinien von MA und DMA sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Auf eine weitere Tabelle für A wurde verzichtet, da unsere Ergebnisse für A in n-Heptan bei 77 K mit den in [2, 3] angegebenen weitgehend übereinstimmen. Es wurden jedoch einige der dort angegebenen Linien nicht gefunden, insbesondere nicht die 1247 und 1304 cm<sup>-1</sup> von der Hauptkomponente des 0–0-Überganges entfernten Linien ([3] und [2, 3]). In Tab. 3 sind auch neben den von uns gefundenen Schwingungsfrequenzen von A die aus Arbeit [3] angeführt. Ähnlich der Fluoreszenz ist für DMA und in geringerem Maße auch für MA wieder zu beobachten, daß einige der intensiven Linien im Konzentrationsbereich 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> mol/l diffuser sind als bei A. Das gilt insbesondere für die 0–0-Übergänge. Erst unterhalb 10<sup>-4</sup> mol/l werden auch für diese Linien Bandbreiten kleiner als 20 cm<sup>-1</sup> erhalten. Eine Betrachtung der in Tab. 1 und 2 für die Ober- und Kombinationsschwingungen angegebenen Interpretationen zeigt, daß größere Abweichungen als bei der Fluoreszenz auftreten. Das ist bei A nicht der Fall. Beide Erscheinungen sollten mit der bei 77 K durch die Methylgruppen noch gegebene Relaxationsmöglichkeit zusammenhängen (Teil I). Dieses Problem bleibt einer späteren Untersuchung bei tieferen Temperaturen vorbehalten. Die in Tab. 3 bzw. 4 gegebene Zuordnung von experimentell bestimmten und berechneten Schwingungsfrequenzen soll im folgenden begründet werden. Anschließend werden dann die in diesen Tabellen und in Abb. 1 und 2 angeführten Ergebnisse ausführlicher diskutiert.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
27183	vs	1402	0–1402 Fundamentalschwingung
27250	m	1469	0–1469 Fundamentalschwingung
27288	w	1507	0–1507 Fundamentalschwingung
27347	s	1566	0–1566 und (0–392 + 1173) + 1 und 0–(2 × 785) – 4 Fundamentalschwingung
27575	s	1794	0–(392 + 1402)
27647	m	1866	0–(392 + 1469) + 5
27738	w	1957	0–(392 + 1566) – 1 und 0–(785 + 1173) – 1
27861	vw	2080	0–(684 + 1402) – 6
27966	m	2185	0–(785 + 1402) – 2
28052	w	2271	0–(785 + 1469) + 17
28129	w	2348	0–(785 + 1566) – 3 und 0–(2 × 1173) + 2
28229	w	2448	0–(1055 + 1402) – 9
28355	m	2574	0–(1173 + 1402) – 1
28419	vw	2638	0–(1173 + 1469) – 4 und 0–(1228 + 1402) + 8 und 0–(2 × 1404) + 6
28511	vw	2730	0–(1173 + 1566) – 9 und 0–(392 + 2 × 1173) – 8
28591	s	2810	0–(2 × 1402) + 6
28653	m	2872	0–(1402 + 1469) + 1
28689	w	2908	0–(1402 + 1507) – 1
28741	m	2960	0–(1402 + 1566) – 8 und 0–(392 + 1173 + 1402) – 7
28823	vw	3042	0–(1469 + 1566) + 7 und 0–(392 + 1173 + 1469) + 8
28968	m	3187	0–(392 + 2 × 1402) – 9
29052	w	3271	0–(392 + 1402 + 1469) + 8
29135	w	3354	0–(392 + 1402 + 1566) – 6 und 0–(785 + 1173 + 1402) – 6
29212	vw	3431	0–(392 + 1469 + 1566) + 4 und 0–(785 + 1173 + 1469) + 4
29361	w	3580	0–(785 + 2 × 1402) – 9
29448	vw	3667	0–(785 + 1402 + 1469) + 11
29523	vw	3742	0–(785 + 1402 + 1566) – 11 und 0–(2 × 1173 + 1402) – 6
29615	vw	3834	0–(785 + 1469 + 1566) + 14 und 0–(2 × 1173 + 1469) + 19
29748	vw	3967	0–(1173 + 2 × 1402) – 10
29830	vw	4049	0–(1173 + 1402 + 1469) + 5
29896	vw	4115	
29980	m	4199	0–(3 × 1402) – 7
30049	w	4268	0–(2 × 1402 + 1469) – 5
30134	w	4353	0–(2 × 1402 + 1566) – 17 und 0–(392 + 1173 + 2 × 1402) – 16
30222	w	4441	0–(1402 + 1469 + 1566) + 4 und 0–(392 + 1173 + 1402 + 1469) + 5
30359	vw	4578	0–(392 + 3 × 1402) – 20
30442	vw	4661	0–(392 + 2 × 1402 + 1469) – 4
30528	vw	4747	0–(392 + 2 × 1402 + 1566) – 15 und 0–(785 + 1173 + 2 × 1402) – 15
30601	vw	4820	0–(785 + 1173 + 1402 + 1469) – 9
30751	vw	4970	0–(785 + 3 × 1402) – 21
30838	vw	5057	0–(785 + 2 × 1402 + 1469) – 1
30916	vw	5135	0–(2 × 1173 + 2 × 1402) – 15
31136	vw	5355	0–(1173 + 3 × 1402) – 24
31212	vw	5431	0–(1173 + 2 × 1402 + 1469) – 15
31367	vw	5586	0–(4 × 1402) – 22
31446	vw	5665	0–(3 × 1402 + 1469) – 10
31521	vw	5740	0–(3 × 1402 + 1566) – 32
31595	vw	5814	0–(2 × 1402 + 1469 + 1566) – 25

Tabelle 1. Absorption von 9-MA in Hexan bei 77 K.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
25605	w	–176	0–0'
25781	vs	0–0	Fundamentalschwingung
25995	w	214	0'–390 Fundamentalschwingung
26173	vs	392	0–392 Fundamentalschwingung
26465	w	684	0–684 Fundamentalschwingung
26566	m	785	0–785 Fundamentalschwingung
26669	w	888	0–888 Fundamentalschwingung
26836	w	1055	0–1055 Fundamentalschwingung
26954	s	1173	0–1173 Fundamentalschwingung
27009	w	1228	0–1228 und 0'–1404 Fundamentalschwingung

Tabelle 2. Absorption von DMA in Hexan bei 77 K.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
24710	vw	-309	0-0''''
24780	w	-239	0-0'''
25019	vs	0	0-0
25105	vw	86	0-0'
25159	vw	140	0-0''
25501	vs	382	0-382 Fundamentalschwingung
25543	vw	524	0-524 Fundamentalschwingung
25675	w	656	0-656 Fundamentalschwingung
25783	m	764	0-764 Fundamentalschwingung und (2 × 382)
25888	w	869	0-869 Fundamentalschwingung
26069	vw	1050	0-1050 Fundamentalschwingung
26192	m	1173	0-1173 Fundamentalschwingung
26226	w	1207	0-1207 Fundamentalschwingung
26415	vs	1396	0-1396 Fundamentalschwingung
26469	vw	1450	0-1450 Fundamentalschwingung
26581	s	1562	0-1562 Fundamentalschwingung
26795	s	1776	0-(1396 + 382) - 2
26962	m	1943	0-(1562 + 382) - 1 und (1173 + 764) + 6
27061	vw	2042	0-(1396 + 656) - 10 und (1173 + 869)
27175	m	2156	0-(1396 + 764) - 4
27281	vw	2262	0-(1396 + 869) - 3
27350	w	2331	0-(1562 + 764) + 5
27465	vw	2446	0-(1396 + 1050)
27589	m	2570	0-(1396 + 1173) - 1
27617	w	2598	0-(1396 + 1207) - 5
27807	s	2788	0-(2 × 1396) - 4
27863	vw	2844	0-(1396 + 1450) - 2
27973	s	2954	0-(1396 + 1562) - 4
28184	m	3165	0-(2 × 1396 + 382) - 9
28241	vw	3222	0-(1396 + 382 + 1450) - 6
28354	m	3335	0-(1396 + 1562 + 382) - 5
28563	m	3532	0-(2 × 1396 + 764) - 12
28733	w	3714	0-(1396 + 1562 + 764) - 8
28860	vw	3841	0-(2 × 1396 + 1050) + 1
28977	vw	3958	0-(2 × 1396 + 1173) - 7
29011	vw	3992	0-(2 × 1396 + 1207) - 7
29196	m	4177	0-(3 × 1396) - 11
29265	vw	4246	0-(2 × 1396 + 1450) + 4
29361	m	4342	0-(2 × 1396 + 1562) - 12
29568	w	4549	0-(3 × 1396 + 382) - 21
29736	vw	4717	0-(2 × 1396 + 1562 + 382) - 19
29949	vw	4930	0-(3 × 1396 + 764) - 22
30751	w	5732	0-(3 × 1396 + 1562) - 19

a) Zuordnung der experimentell bestimmten und berechneten Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand

Der Linie bei 1550 cm<sup>-1</sup> (A) entspricht im D<sub>10</sub>-Anthracen die Linie bei 1517 cm<sup>-1</sup> [2]. Daraus ergibt sich, daß es sich bei dieser Linie nicht, wie in [3] vermutet, allein um eine Kombination der Frequenzen (1161 + 391) handelt, da die entsprechende Kombination beim D<sub>10</sub>-Anthracen ((829 + 376), [2]) auf keinen Fall bei 1517 cm<sup>-1</sup> auftreten kann. Es ist möglich, daß bei A die

Intensität der Linie bei 1550 cm<sup>-1</sup> durch Resonanzeffekte beider Beiträge (Fermi-Resonanz) verfälscht ist.

In Analogie zu A nehmen wir auch für DMA und MA an, daß den Linien bei 1562 und 1566 cm<sup>-1</sup> die entsprechenden berechneten Frequenzen totalsymmetrischer Fundamentalschwingungen zuzuordnen sind (Tabelle 3).

Auch für die Zuordnung weiterer berechneter Schwingungen benutzten wir den in [2] untersuchten Einfluß der Deuteriumsubstitution bei A im Vergleich zu den von uns berechneten Schwingungsamplituden der einzelnen Atome (Abbildung 1). Aus Abb. 1 geht hervor, daß auf Grund des starken Anteils von C-H-Biegungsbewegungen insbesondere die Schwingungen bei 1497 bzw. 1519, 1285 bzw. 1278, 1164 bzw. 1162 und 1037 bzw. 1050 cm<sup>-1</sup> (berechnete Frequenzen für den Grund- bzw. angeregten Zustand von A) im D<sub>10</sub>-Anthracen niedrigere Frequenzen haben sollten. Die in Tab. 3 getroffene Zuordnung stimmt mit den experimentell für diese Linien gefundenen Frequenzverschiebungen überein.

Die Linie bei 589 cm<sup>-1</sup> (A) ergab bei Messungen in orientierten Fluoren- und Biphenylkristallen eine Polarisation, die eine Klassifikation als A<sub>1g</sub>, B<sub>2u</sub>, B<sub>3g</sub>- oder B<sub>1u</sub>-Schwingung zuläßt [3]. (Man beachte die in dieser Arbeit benutzte Festlegung des Koordinatensystems, s. Teil I.) Sie wurde dort als totalsymmetrisch klassifiziert. Aus unseren Berechnungen können wir jedoch mit Sicherheit schlußfolgern, daß bei A unterhalb 1000 cm<sup>-1</sup> nur 3 totalsymmetrische Schwingungen zu erwarten sind. Da eine entsprechende Schwingung (524 cm<sup>-1</sup>) auch in der Absorption von DMA sichtbar wird, klassifizieren wir diese Schwingung in Übereinstimmung mit der Interpretation der Fluoreszenzspektren (Teil I) von A als vom Typ B<sub>3g</sub>.

Für die Linien von A bei 893 und 1464 cm<sup>-1</sup> ist aus den Polarisationsmessungen [3] zu entnehmen, daß es sich um nichttotalsymmetrische Schwingungen der Typen A<sub>u</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> oder B<sub>3u</sub> handelt. Nimmt man als andere Polarisationsrichtung die entlang der langen (*x*-Achse an, so erhält man als Typ B<sub>1g</sub>.

Für DMA ergibt sich aus den Berechnungen, daß die für die Zuordnung zu den Linien bei 869 und 1450 cm<sup>-1</sup> in Frage kommenden berechneten totalsymmetrischen Schwingungen bei 853 und 1457 cm<sup>-1</sup> zu geringe berechnete Intensitäten besitzen (Ta-

Tabelle 3. Zuordnung der aus Absorptionsspektren erhaltenen zu den berechneten Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand [ $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>a</sup>.

A	DMA					MA					
	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$	$I_{\text{exp}}$	$I^*/I_{00}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$	$I_{\text{exp}}$	$I^*/I_{00}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$	$I_{\text{exp}}$
1550 (1547)	1606	m	0,1	1562	1636	s	0,1	1566	{1626} {1619}	s	0,08 0,02
1505 (1503)	1519	m	<10 <sup>-3</sup>	—	{1544} {1511}	—	<10 <sup>-2</sup> <10 <sup>-3</sup>	1507	{1533} {1509}	w	<10 <sup>-4</sup> <10 <sup>-2</sup>
—	—	—	—	—	1457	—	<10 <sup>-4</sup>	—	1455	—	<10 <sup>-2</sup>
1403 (1399)	1436	vs	0,58	1396	1446	vs	0,49	1402	1449	vs	0,24
— (1247)	1278	— (mw)	0,04	1207	1347	w	0,10	1228	1303	w	0,06
1161 (1157)	1162	m	0,01	1173	{1175} {1146}	m	<10 <sup>-2</sup> 0,03	1173	{1173} {1157}	s	<10 <sup>-3</sup> 0,02
1028 (1030)	1049	w	0,01	1050	1073	vw	<10 <sup>-2</sup>	1055	1115	w	<10 <sup>-2</sup>
—	—	—	—	—	1034	—	<10 <sup>-5</sup>	—	1060	—	<10 <sup>-2</sup>
—	—	—	—	—	1019	—	<10 <sup>-4</sup>	—	1034	—	<10 <sup>-5</sup>
—	—	—	—	—	853	—	<10 <sup>-5</sup>	888	916	w	<10 <sup>-3</sup>
743 (744)	786	w	<10 <sup>-4</sup>	764	746	m	<10 <sup>-2</sup>	785	{748} {704}	m	<10 <sup>-2</sup> <10 <sup>-2</sup>
658 (663)	717	vw	<10 <sup>-2</sup>	656	712	w	<10 <sup>-5</sup>	684	702	w	<10 <sup>-2</sup>
589 (590)	{693} {523}	w	B <sub>3g</sub>	524	{541} {530}	vw	0,05 <10 <sup>-3</sup>	—	574	—	0,02 <10 <sup>-3</sup>
391 (389)	392	s	0,12	382	389	vs	0,1	392	395	vs	0,08
—	—	—	—	—	355	—	0,01	—	293	—	<10 <sup>-2</sup>
—	—	—	—	—	131	—	0,02	—	140	—	<10 <sup>-2</sup>
893 (892)	951	vw	B <sub>1g</sub>	869	930	w	B <sub>g</sub>	—	—	—	—
1464 (1464)	1531	m	B <sub>1g</sub>	1450	1533	vw	B <sub>g</sub>	—	—	—	—

<sup>a</sup> Für A und DMA sind alle experimentell bestimmten und berechneten totalsymmetrischen Schwingungsfrequenzen angegeben. Bei MA sind von den berechneten totalsymmetrischen Schwingungsfrequenzen die den experimentellen zuzuordnenden angeführt. Die Auswahl wurde mit Hilfe der berechneten Intensitäten und der Ähnlichkeit der berechneten Normalkoordinaten zu denen der analogen Schwingungen in DMA getroffen. Die berechneten Intensitäten der restlichen Schwingungen sind kleiner als 10<sup>-5</sup>.

belle 3). Daher nehmen wir an, daß es sich um die den B<sub>1g</sub>-Schwingungen von A analogen B<sub>g</sub>-Schwingungen von DMA handelt. Andererseits ergibt sich bei MA aus den berechneten Intensitäten, daß eine Zuordnung der Schwingungen bei 1469 und 888 cm<sup>-1</sup> zu totalsymmetrischen Fundamentalschwingungen gerechtfertigt ist (Tabelle 3).

#### b) Zuordnung der Schwingungsfrequenzen im Grund- und angeregten Zustand

Die Zuordnung wurde von uns mittels der für die Duschinsky-Transformation [5] berechneten Matrix S getroffen:

$$\mathbf{Q}^* = \mathbf{S} \mathbf{Q} + \mathbf{D}^*, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{S}^T \mathbf{Q}^* + \mathbf{D}.$$

Die Matrix S beschreibt die Drehung des von den Normalkoordinaten  $q_i^*$  des angeregten Zustandes aufgespannten Koordinatensystems gegenüber dem Koordinatensystem, das von den Normalkoordinaten des Grundzustandes  $q_i$  aufgespannt wird. Die Komponenten  $d_i^*$  bzw.  $d_i$  beschreiben die Verschiebung beider Systeme, gemessen im System des angeregten bzw. des Grundzustandes (Änderung der Gleichgewichtsgeometrie). Der Fall  $S=1$  ermöglicht eine eindeutige Zuordnung. In unserem Falle betrugen die Diagonalelemente zwischen 0,9 und 1,0 (A und DMA) bzw. zwischen 0,8 und 1,0 (MA). Mit der obigen Gleichung ist auch eine Basis für den Vergleich der Intensitäten einander zugeordneter Schwingungen in Absorption und Fluores-

Tabelle 4. Experimentell bestimmte und berechnete Änderungen der Schwingungsfrequenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand für die totalsymmetrischen Schwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ].

A $\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{S_0}$	DMA			MA			$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{S_0}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^{S_0}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{ber}}$	
	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^{S_0}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{ber}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{S_0}$	$\Delta \tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}^{S_0}$					
1564	14	1617	11	1558	- 4	1652	16	1560	- 6	1638	12
1478 R	-27	1497	-22	1543 R	-	1529	-15	1549 R	-42	1518	-15
				1480 R	-	1509	-2	1478 R	-	1509	0
				1434 R	-	1457	0	1423 R	-	1455	0
1409	5	1460	24	1414	18	1474	28	1410	8	1475	26
								1344	-125	1445	13
1264	17	1285	7	1269	62	1342	-5	1257	29	1305	2
1164	3	1164	2	1175	2	1181	6	1152	-21	1161	-12
				1054 R	-	1148	-2	1038 R	-	1120	-32
(1020)	-8	1037	-12	1033	-27	1060	-13	1019	-36	1047	-68
				985 R	-	1046	12	987 R	-	1023	-37
				1065 IR	-	1038	19	1050 IR	-	1038	4
								905	17	925	9
				878 R	-	853	0	865	-	853	-7
761	18	789	3	773	9	748	2	780	-5	{747}	-1
				677	21	738	26	686	2	{729}	25
				620	96	{543}	2	568	-	{576}	2
						{548}	18			{512}	28
397	6	394	2	386	4	392	3	395	3	397	2
				307	-	366	11	297 R	-	301	8
				236	-	143	12	178	-	148	8

zenz gegeben (Abbildung 2): Die relativen Intensitäten der vibronischen Linien totalsymmetrischer Fundamentalschwingungen in der Fluoreszenz werden durch ihre Komponenten  $d_i$  und in Absorption durch ihre Komponenten  $d_i^*$  bestimmt [6, 8, 9].

### c) Die Schwingungsstruktur der Absorptionspektren und der Einfluß der Methylgruppen

Die Absorptionsspektren besitzen sehr ähnliche Charakteristika: Sie werden, in noch stärkerem Maße als bei der Fluoreszenz, durch die Progressionen der Schwingung bei  $1400 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Schwingungsstruktur im Bereich der Fundamentalschwingungen wird in allen drei Verbindungen durch die intensive Linie bei  $382\text{--}392$  und die Linien mittlerer Intensität bei  $743\text{--}785, 1161\text{--}1173$  sowie bei  $1550\text{--}1566 \text{ cm}^{-1}$  mitbestimmt. Diese allgemeine Charakteristik wird durch die Ergebnisse der Berechnungen für die Frequenzen und relativen Intensitäten (Tab. 3) gut wiedergegeben.

Der Typ der in Absorption und Fluoreszenz aktivsten totalsymmetrischen Schwingungen der drei Verbindungen ist am Beispiel von A in Abb. 1 dargestellt (vgl. Teil I, Tabelle 4). Die Kennzeichnung der Schwingungen mittels der mit einer Auslenkung verbundenen Bindungslängenänderung [4] ist, wie bereits das Beispiel der aktivsten Schwin-

gung ( $1460$  bzw.  $1436 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, nicht ausreichend: Die Vorzeichen von Bindungslängenänderungen der gleichen Bindungen bei gleicher Phase in beiden Zuständen sind verschieden (Abbildung 1). Die Charakterisierung dieser Schwingung als vom Kekule-Typ [4] trifft jedoch für die äußeren beiden Ringe von A zu. Die Schwingungen bei  $1285$  bzw.  $1278$  und bei  $789$  bzw.  $786 \text{ cm}^{-1}$  sind, wie aus Abb. 1 hervorgeht, jedoch nicht beide als Breathing-Schwingungen [4] zu charakterisieren: Während bei ersterer der innere und die beiden äußeren Ringe „phasenverschoben atmen“, „atmen“ bei letzterer alle Ringe „in Phase“. In bezug auf die anderen Charakteristika der aktiven Schwingungen von A stimmen unsere Ergebnisse mit denen in [4] überein.

Die im Fluoreszenzspektrum bei DMA und MA gegenüber A zusätzlich auftretenden Schwingungen unterhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Teil I) sind in den Absorptionsspektren nicht mehr alle als Linien sichtbar ( $307, 236 \text{ cm}^{-1}$  bei DMA und  $178, 568, 865 \text{ cm}^{-1}$  bei MA). Die bei MA bereits im Fluoreszenzspektrum neu auftretende Schwingung oberhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1344 \text{ cm}^{-1}$ ) ist dagegen im Absorptionsspektrum mit höherer relativer Intensität vertreten. In Abb. 1 sind die Schwingungsamplituden dieser im angeregten Zustand bei  $1432 \text{ cm}^{-1}$  be-

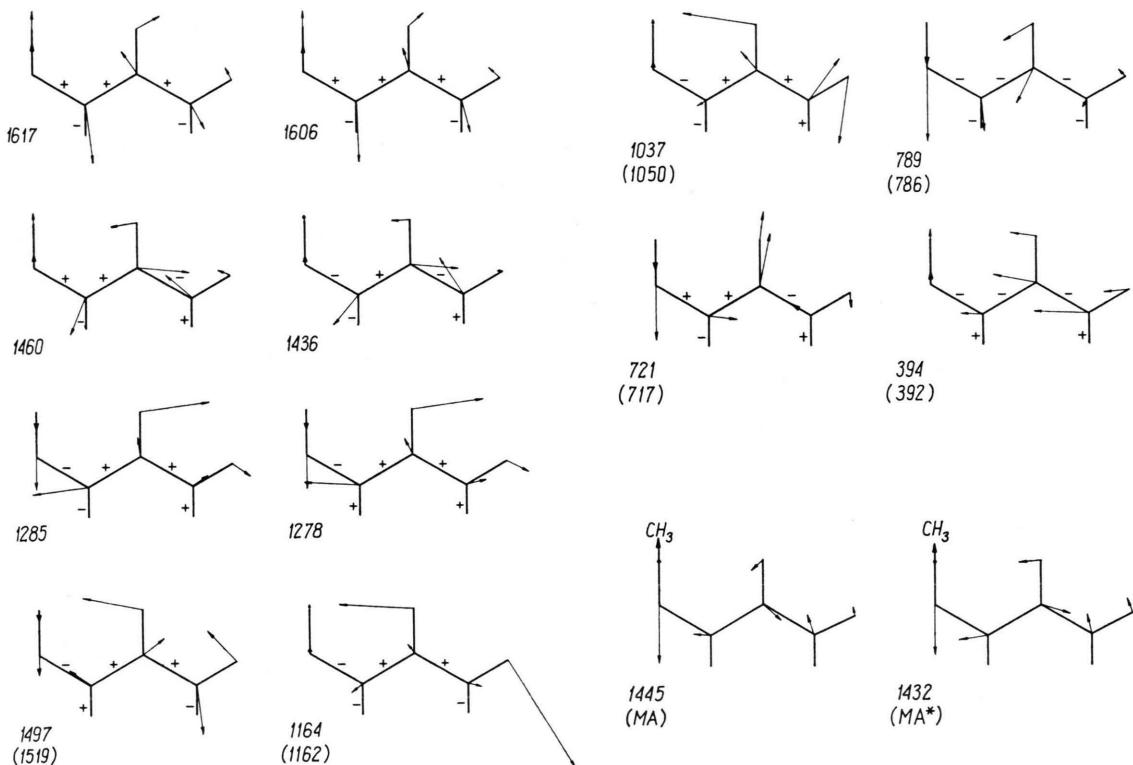


Abb. 1. Schwingungsamplituden der Atome für die totalsymmetrischen Normalschwingungen des Anthracens im Grund- und angeregten Zustand. Sind die Unterschiede durch eine Zeichnung nicht mehr zu erfassen, so sind nur die Amplituden im Grundzustand dargestellt (Frequenzen im angeregten Zustand in Klammern). Die Zeichen „+“ und „-“ kennzeichnen die mit der Schwingung verbundenen Bindungslängenänderungen bei einer Auslenkung. Eine Schwingung des 9-Methylanthracens ist mitdargestellt (MA).

rechneten Schwingung dargestellt. (Die in diesem Falle geringfügige Verzerrung der Spiegelsymmetrie an der  $xz$ -Ebene wurde in Abb. 1 vernachlässigt.) Es ist zu erkennen, daß diese Schwingung im Unterschied zu den anderen aktiven totalsymmetrischen Schwingungen von DMA und MA kein Analogon unter den totalsymmetrischen Schwingungen von A besitzt.

Insgesamt ergibt sich, daß die Methylgruppen in den Absorptionsspektren weniger Veränderungen gegenüber A hervorrufen als in den Fluoreszenzspektren. Die berechneten Intensitäten geben diesen Unterschied zwischen Absorption und Fluoreszenz in zu geringem Maße wieder (Tab. 3 und Teil I, Tabelle 6).

#### d) Störungen der Spiegelsymmetrie von Fluoreszenz und Absorption

Die experimentell ermittelten und berechneten Änderungen der Schwingungsfrequenzen bei der

Anregung sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Frequenzverschiebungen bleiben mit drei Ausnahmen 1269, 620 (DMA) und 1344  $\text{cm}^{-1}$  (MA) unter 50  $\text{cm}^{-1}$ : Diese und die Schwingung bei 627  $\text{cm}^{-1}$  (A) sind zugleich auch die Fundamentalschwingungen, deren Frequenzänderungen durch die Berechnungen nicht richtig wiedergegeben werden.

In allen drei Verbindungen ist für zwei Schwingungen eine Erhöhung der Frequenz bei der Anregung zu beobachten: 1478 und 1020  $\text{cm}^{-1}$  (A, Frequenzen im Grundzustand) und die entsprechenden Frequenzen von DMA und MA (gleiche Zeile in Tabelle 4). Bei MA kommen zu diesen beiden noch die Schwingungen bei 1152 und 1344  $\text{cm}^{-1}$  hinzu. Diese Schwingungen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre berechneten Schwingungsamplituden entlang der Bindungen, die bei der Anregung verkürzt werden (Teil I, Tabelle 3), groß sind und daß sie große C–H-Biegs- bzw. C– $\text{CH}_3$ -Streckkomponenten enthalten (Abbildung 1).

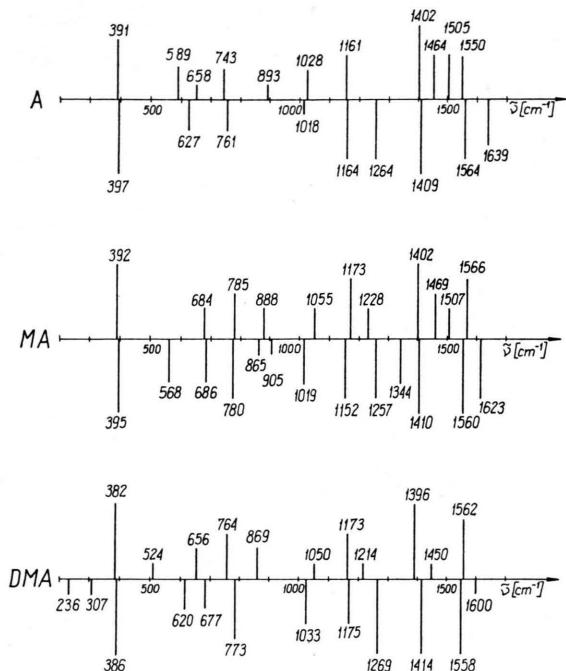


Abb. 2. Schematischer Vergleich der Schwingungsstruktur der Absorptions- (oben) und Fluoreszenzspektren (unten) von Anthracen (A), 9-Methylanthracen (MA) und 9,10-Dimethylanthracen (DMA). Die Länge der Linien wurde in fünf Abstufungen variiert (entsprechend der Intensität in Tabellen 1 und 2).

Insgesamt hat jedoch die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen bei der Anregung auf die Spiegelsymmetrie bei A und DMA geringeren Einfluß als die Unterschiede in den Intensitäten einander zugeordneter Schwingungen. Bei MA ist die Verschiebung der Frequenz von 1344 auf 1469 cm⁻¹ bemerkenswert (Abbildung 2).

Die Störung der Symmetrie durch unterschiedliche Intensitäten einander zugeordneter Schwingungen läßt sich auf zwei Effekte zurückführen:

- Die in der Absorption geringere relative Intensität der totalsymmetrischen Schwingungen bei 1247 und 1550 cm⁻¹ sowie umgekehrt die nur in der Absorption sichtbare totalsymmetrische Schwingung bei 1505 cm⁻¹, verglichen mit den im Grundzustand bei 1264 und 1564 cm⁻¹ (Fluoreszenz) sowie 1478 cm⁻¹ (Raman) auftretenden Schwingungen. Dieser hier mit den Frequenzen von A genannte Effekt tritt bei den analogen Schwingungen von DMA und MA ebenso auf (gleiche Zeilen der Tab. 3 und Teil I, Tabelle 4).

- Das Auftreten verschiedener nichttotalsymmetrischer Schwingungen in Absorption und Fluoreszenz (Tab. 3 und Teil I, Tabelle 4).

Der zuerst genannte Effekt wird durch die Berechnungen wiedergegeben, und am Beispiel von A sei für drei Normalkoordinaten die durch die Duschinsky-Transformation definierte Rotation und Verschiebung demonstriert. (Als Indizes  $i$  werden die berechneten Schwingungsfrequenzen benutzt, die Nebendiagonalelemente der drei Normalkoordinaten in der Matrix  $S$  mit anderen Normalkoordinaten sind wesentlich kleiner.)

$$\mathbf{Q}^* = \begin{pmatrix} 1606 \\ 1436 \\ 1278 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.98 & -0.14 & -0.03 \\ 0.11 & -0.96 & -0.20 \\ 0.00 & 0.18 & -0.98 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1617 \\ 1460 \\ 1285 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -0.45 \\ 1.07 \\ 0.31 \end{pmatrix} = \mathbf{S} \mathbf{Q} + \mathbf{D}^*,$$

$$\mathbf{D}^T = (-0.60 \quad 0.96 \quad 0.49).$$

(Die  $d_i$  sind durch die dimensionslosen Größen  $\delta_i = \hbar^{-1/2} w_i^{1/2} d_i$  mit  $w_i = 2\pi \nu_i$  dargestellt.)

Vergleichen wir die Komponenten von  $\mathbf{D}^*$  mit denen von  $\mathbf{D}$ , so wird deutlich, daß die Verringerung der relativen Intensität der Schwingungen bei 1606 und 1278 (Exp. Werte 1550 und 1247) cm⁻¹ in der Absorption gegenüber der relativen Intensität der Schwingungen bei 1617 und 1285 (Exp. Werte 1564 und 1264) cm⁻¹ vor allem eine Folge der Drehung durch die Matrix  $S$  ist. Das gleiche gilt für die Zunahme der relativen Intensität der Schwingung bei 1436 (Exp. Wert 1402) cm⁻¹ in der Absorption. Überraschend ist, daß die aus Abb. 1 zu entnehmenden, dem Anschein nach geringen Unterschiede zwischen den Normalkoordinaten dieser Schwingungen derartige Intensitätsänderungen zur Folge haben können.

In analoger Weise wie für A besprochen ist diese Symmetriestörung auch bei MA und DMA zu erklären.

Die Matrix  $S$  zeigt auch im Unterraum der genannten nichttotalsymmetrischen Schwingungen Nebendiagonalelemente der gleichen Größenordnung. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Komponenten von  $(dM/dq_i)$  und  $(dM/dq_i^*)$ , die das Auftreten dieser Schwingungen in Fluoreszenz und Absorption ermöglichen, für gleiche Indizes  $i$  verschieden groß sind ( $M$  bezeichnet das elektronische Übergangsmoment, berechnet bei der Gleichgewichtsgeometrie des jeweiligen Ausgangszustandes).

#### 4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse von Teil I und dieser Arbeit zusammenfassend, können wir feststellen:

a) Die Schwingungsstruktur der Absorption und der Fluoreszenz von A, DMA und MA wird bestimmt durch totalsymmetrische Schwingungen. Die vor allem in der Fluoreszenz der methylsubstituierten Verbindungen gegenüber dem Anthracen neu auftretenden Linien unterhalb 1000 cm<sup>-1</sup> werden vor allem durch die Mischung mit out-of-plane-Schwingungen der Atome des Anthracengerüstes hervorgerufen. Oberhalb 1000 cm<sup>-1</sup> tritt bei MA eine neue totalsymmetrische Schwingung der Atome des Anthracengerüstes mit mittlerer Intensität auf, die totalsymmetrischen Schwingungen der methylsubstituierten Verbindungen hingegen, deren

Normalkoordinaten größere Komponenten entlang den inneren Koordinaten der Methylgruppe haben, werden nicht als Linien sichtbar.

b) Es treten daneben auch nichttotalsymmetrische Schwingungen auf. Überwiegend sind sie der Symmetrie  $B_{1g}$  bzw.  $B_g$  (in A bzw. DMA) zuzuordnen. In Absorption und Fluoreszenz sind nicht die gleichen Schwingungen dieser Symmetrie als Linien sichtbar.

c) Die Symmetrie zwischen Fluoreszenz und Absorption ist bei allen drei Verbindungen gestört. Bei A und DMA ist die Symmetrie durch den Duschinsky-Effekt stärker gestört als durch die Veränderung der Schwingungsfrequenzen bei der Anregung, bei MA sind beide Effekte von Bedeutung.

- [1] Ch. Jung, A. Kawski u. M. I. Zukowska, Z. Naturforsch. **34a**, 105 (1979).
- [2] R. McNab u. K. Sauer, J. Chem. Phys. **53**, 2805 (1970).
- [3] A. V. Bree u. S. Katagiri, J. Mol. Spektr. **17**, 24 (1965).
- [4] K. Ohno, Chem. Phys. Letters **53**, 571 (1978).
- [5] F. Duschinsky, Acta Physicochim. URSS **7**, 551 (1937).
- [6] Ch. Jung, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [7] A. Kawski, Z. Kojro, I. Gryczyński u. P. Bałuk, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **25**, 1183 (1977).
- [8] E. V. Doktorov, I. A. Malkin u. U. I. Manko, J. Mol. Spectr. **64**, 302 (1977).
- [9] A. Warshel u. M. Karplus, Chem. Phys. Letters **17**, 7 (1972).