

Zur Schwingungsstruktur der Shpolskii-Spektren von Naphthalin in *n*-Pentan bei 77 K (Fluoreszenz, $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorption) *

P. Bałuk, A. Kawski und M. Kałas

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

Ch. Jung

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, DDR

Z. Naturforsch. **36a**, 705–712 (1981); eingegangen am 24. April 1981

*On the Vibronic Structure of Shpolskii Spectra of Naphthalene in *n*-Pentane at 77 K (Fluorescence, $S_0 \rightarrow S_1$ - and $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorption)*

The fluorescence, $S_0 \rightarrow S_1$ - and $S_0 \rightarrow S_2$ -absorption spectra of naphthalene in *n*-pentane at 77 K were measured. The Franck-Condon-Factors are evaluated using equilibrium geometries and normal coordinates of the molecule in the ground (S_0), in first (S_1) and second (S_2) excited singlet states which were calculated by the QCFF/PI-method and by taking the Dushinskii-Efekt into account. These results were compared with experimentally determined frequencies and estimated relative intensities.

1. Einleitung

Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren des Naphthalins bieten die Möglichkeit, Frequenzen und relative Intensitäten von Elektronenschwingungsübergängen totalsymmetrischer Schwingungen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Es werden vibronisch induzierte neben elektronisch erlaubten Elektronenschwingungsübergängen mit totalsymmetrischen Schwingungen beobachtet — diese Schwingungen treten also in verschiedenen Serien auf, z. B.

$8B_{3g}$, $(8B_{3g} + 9A_g)$, $(8B_{3g} + 8A_g)$, ...
und
 $0-0$, $(0-0 + 9A_g)$, $(0-0 + 8A_g)$, ...

Das Fluoreszenzspektrum ermöglicht den Vergleich für 4 verschiedene Serien von Elektronenschwingungsübergängen zu den totalsymmetrischen Schwingungen des Grundzustandes ($0-0$, $8B_{3g}$, $7B_{3g}$, $3B_{3g}$). Das Absorptionsspektrum gestattet den Vergleich für 3 verschiedene Serien von Elektronenschwingungsübergängen zu den totalsymmetrischen Schwingungen des angeregten Zustandes S_1 ($0-0$, $8B_{3g}$, $7B_{3g}$) und für die elektronisch er-

laubten Übergänge zu den totalsymmetrischen Schwingungen des S_2 -Zustandes $0-0$.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des Einflusses dieser unterschiedlichen Bedingungen auf die Frequenzen und relativen Intensitäten, mit denen die totalsymmetrischen Schwingungen auftreten.

Von Fujimura et al. [1] wurden näherungsweise Berechnungen zur relativen Intensität ausgewählter totalsymmetrischer Schwingungen im S_0 -, S_1 - und S_2 -Zustand durchgeführt. Dabei wurde ein separates Kraftfeld nur der C—C-stretching Koordinaten benutzt. Die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren wurde unter Vernachlässigung des Dushinskii-Effektes [2] vorgenommen. Robey et al. [3] sowie Sokolov und Sverdlov [4] untersuchten die vibronische Kopplung des S_1 - und S_2 -Zustandes durch B_{3g} - [4] sowie B_{3g} - und A_g -Schwingungen [3] mit dem Ziel, die relativen Intensitäten im Absorptionsspektrum [5, 6] sowie in den SVL-Resonanz-Fluoreszenz-Spektren [7] zu erklären. In Übereinstimmung mit den Experimenten in [5–7] wurden in [3, 4] die B_{3g} -Schwingungen bei 509 und 938 cm^{-1} (S_0) sowie 437 und 911 cm^{-1} ($8B_{3g}$ und $7B_{3g}$, Fluoreszenz und Absorption) als aktive Schwingungen für die vibronische Kopplung gefunden. Die totalsymmetrischen Schwingungen im Grundzustand bei 765 ($8A_g$), 1380 ($5A_g$) und 1579 ($3A_g$) cm^{-1} sollten nach [3] auch eine stark durch vibronische Kopplung (Beitrag 1. Ordnung) beeinflusste relative Intensität

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

Reprint requests to Prof. Dr. Alfons Kawski, Uniwersytet Gdański, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland.

0340-4811 / 81 / 0700-0705 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

besitzen. Nersesova und Strokirch [8] interpretierten die relative Intensitäten des Shpolskii-Fluoreszenzspektrums auch für totalsymmetrische Schwingungen mit Beiträgen der vibronischen Kopplung. Ebenfalls in [7] wurde die unterschiedliche relative Intensität der $8A_g$ -Schwingung in den 0–0-Serien der Fluoreszenz und Absorption auf die Interferenz des elektronisch erlaubten mit dem Kopplungsbeitrag 1. Ordnung (Gl. (1)) zurückgeführt. In allen drei Arbeiten wurde ein Einfluß des Dushinskii-Effektes nicht in Betracht gezogen.

Es ist also zu prüfen, ob eine solche Asymmetrie der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren für die entsprechenden Serien auftritt, die nicht durch den Einfluß des Dushinskii-Effektes auf die Franck-Condon-Faktoren zu erklären ist. In [4] wurden neben der durch B_{3g} -Schwingungen induzierten vibronischen Kopplung auch die Franck-Condon-Faktoren für das S_0 – S_1 -Absorptionsspektrum berechnet. Dabei wurde jedoch für den S_1 -Zustand eine Gleichgewichtsgeometrie nach [9] zugrundegelegt, bei der alle Bindungswinkel gleich denen im Grundzustand angenommen wurden. Wie in dieser Arbeit gefunden wurde, besitzen totalsymmetrische Schwingungen, die als Linien im Shpolskii-Spektrum erscheinen, z.T. große Komponenten der Normalkoordinaten entlang dieser inneren Koordinaten.

Wir gehen von der Schwingungsstruktur der Shpolskii-Spektren der Fluoreszenz sowie der S_0 – S_1 - und der S_0 – S_2 -Absorption in *n*-Pentan bei 77 K aus. Shpolskii-Spektren der Fluoreszenz wurden bereits in [10, 11] in bezug auf die Schwingungsfrequenzen untersucht.

Unsere Berechnungen der Gleichgewichtsgeometrien, Normalkoordinaten und Franck-Condon-Faktoren wurden ohne spezielle Einschränkungen durchgeführt (Berücksichtigung nur bestimmter innerer Koordinaten, Unterschiede zwischen Gleichgewichtsgeometrien, Dushinskii-Effekt) mit Ausnahme der harmonischen Näherung.

2. Shpolskii-Spektren

Die Spektren wurden mit der früher von uns beschriebenen Anordnung [12] photographisch registriert und photometriert. (In dieser Arbeit wurde ein Beugungsgitter von 1302 Striche/mm angewandt.) Das Naphthalin wurde durch Zonenschmelzen, das *n*-Pentan durch mehrfache Destillation gereinigt, getrocknet und anschließend auf spektrale Reinheit geprüft.

Die Intensitäten der Linien wurden mit Hilfe der bekannten Methoden [13], unter Berücksichtigung der Platten-Empfindlichkeit im untersuchten Spektralbereich, durch Multiplikation der Halbwertsbreiten und ihrer Höhen ermittelt. Im Absorptionsspektrum wurden die Extinktionskoeffizienten bestimmt. Die erhaltenen Linien der Shpolskii-Spektren sind in Tab. 1 aufgeführt. Die relativen Intensitäten der Linien, bei Annahme, daß die Intensität des 0–0-Elektronenübergangs gleich 1 ist, sind in der letzten Tab. 5 gegeben.

Da der Übergang $S_0 \leftrightarrow S_1$ nur schwach erlaubt ist, erscheint die diesem Übergang entsprechende Linie nur bei hohen Konzentrationen (10^{-3} M und höher), bei denen schon Molekülaggregate entstehen und starke Absorption aufweisen. Dieser Effekt beeinflußt stark den Meßfehler, welcher auf ungefähr 15% geschätzt wird. Den kurzwelligen Teil des Absorptionsspektrums ($S_2 \leftarrow S_0$) erhält man bei kleineren Konzentrationen ($\sim 10^{-5}$ M). Die Intensitätsmessungen werden durch Konkurrenzprozesse erschwert, wie z.B. sehr starke Reabsorption der Fluoreszenz und die Emission bei der Absorptionsmessung. Unserer Meinung nach ist das die Ursache der von verschiedenen Autoren beobachteten Diskrepanz der Intensitäten von Shpolskii-Linien des Naphthalins.

3. Quantenchemische Berechnungen

Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien und Normalkoordinaten sowie der Schwingungsfrequenzen im S_0 -, S_1 - und S_2 -Zustand wurde ein modifiziertes QCFF/PI-Computerprogramm [14] benutzt. Das zugrundeliegende Verfahren des konsistenten Kraftfeldes ist in [15] beschrieben. Die relativen Intensitäten wurden mit dem von Ch. Jung entwickelten Computerprogramm FRACON durchgeführt [16].

Die berechneten Normalkoordinaten und relativen Intensitäten hängen sehr von der Genauigkeit der Gleichgewichtsgeometrie im Potentialminimum ab. Die angegebenen Werte wurden mit folgenden Kriterien erhalten:

- Alle ersten Ableitungen der Energie sind kleiner als 10^{-6} kcal/Å.
- Alle 6 uneigentlichen Schwingungsfrequenzen (Energiminimum wird im Raum der $3n$ cartesianischen Koordinaten gesucht) sind kleiner 10 cm^{-1} .

Tab. 1. Shpolskii-Spektren von Naphthalin in Pentan bei 77 K.

a) Fluoreszenz:

Nr.	Int.* $\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$ mult. (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Interpretation	
1	2	3	4	5	6
1	vvw	31 786	0	0	0 ₁ -0 ₁
2	s	31 746	40	0	0 ₂ -0 ₂
3	m	31 274	0	515	0 ₁ -515
4	vvs	31 233	38	513	0 ₂ -513, 8 B _{3g} und 9 A _g
5	vvw	31 059	0	687	0 ₂ -687
6	vw	31 016	0	770	0 ₁ -770
7	m	30 978	38	768	0 ₂ -768, 8 A _g
8	w	30 849	0	937	0 ₁ -937
9	vs	30 809	40	937	0 ₂ -937, 7 B _{3g}
10	vvw	30 756	0	1030	0 ₁ -1030
11	w	30 719	37	1027	0 ₂ -1027 = 513 + 513 (+ 1), 7 A _g und 8 B _{3g} + 9 A _g
12	vvw	30 640	0	1146	0 ₁ -1146
13	vw	30 601	39	1145	0 ₂ -1145, 6 A _g
14	vw	30 567	0	1179	0 ₂ -1179
15	vw	30 511	0	1275	0 ₁ -1275
16	s	30 470	41	1276	0 ₂ -1276 = 513 + 768, (- 5)
17	vw	30 405	0	1381	0 ₁ -1381
18	m	30 366	39	1380	0 ₂ -1380, 5 A _g
19	m	30 297	0	1449	0 ₂ -1449 = 937 + 513 (- 1), 4 A _g und 7 B _{3g} + 9 A _g
20	mw	30 213	0	1533	0 ₂ -1533 = 2 × 768 (- 3) und 513 + 1027 (- 7)
21	m	30 121	0	1625	0 ₂ -1625, 3 B _{3g}
22	ms	30 036	0	1710	0 ₂ -1710 = 937 + 768 (+ 5)
23	w	29 988	0	1798	0 ₁ -1798
24	m	29 949	39	1797	0 ₂ -1797 = 1027 + 768 (+ 2)
25	mw	29 998	0	1888	0 ₁ -1888
26	s	29 858	40	1888	0 ₂ -1888 = 1380 + 513 (- 5)
27	mw	29 782	0	1964	0 ₂ -1964 = 937 + 1027 (0)
28	ms	29 692	0	2054	0 ₂ -2054 = 2 × 1027 (0)
29	w	29 642	0	2144	0 ₁ -2144
30	ms	29 603	39	2143	0 ₂ -2143 = 1380 + 768 (- 5)
31	w	29 535	0	2211	0 ₂ -2211 = 1449 + 768 (- 6)
32	ms	29 436	0	2310	0 ₂ -2310 = 937 + 1380 (- 7)
33	m	29 346	0	2400	0 ₂ -2400 = 1625 + 768 (+ 7) und 1027 + 1380 (- 7)

Table 1 (continued).

Nr.	Int. *	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ mult. (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Interpretation
1	2	3	4	5	6
34	w	29 262	0	2484	0 ₂ -2484 = 937 + 2 × 768 (+ 11)
35	vvw	29 221	0	2565	0 ₁ -2565
36	m	29 153	38	2563	0 ₂ -2563 = 2 × 768 + 1027 (0)
37	vvw	29 136	0	2650	0 ₁ -2650
38	ms	29 095	41	2651	0 ₂ -2651 = 1625 + 1027 (- 1)
39	vvw	29 056	0	2730	0 ₁ -2730
40	vw	29 018	38	2728	0 ₂ -2728 = 937 + 1027 + 768 (- 4)
41	w	28 960	0	2826	0 ₁ -2826
42	ms	28 921	39	2825	0 ₂ -2825 = 937 + 1380 + 513 (- 5)
43	m	28 830	0	2916	0 ₂ -2916 = 2 × 768 + 1380 (0) und 513 + 1027 + 1380 (- 4)
44	m	28 734	0	3012	0 ₂ -3012 = 1625 + 1380 (+ 7)
45	w	28 668	0	3078	0 ₂ -3078 = 3 × 1027 (- 3)
46	w	28 657	0	3089	0 ₂ -3089 = 937 + 768 + 1380 (+ 4)
47	vvw	28 613	0	3173	0 ₁ -3173
48	w	28 571	42	3175	0 ₂ -3175 = 1027 + 768 + 1380 (0)
49	vw	28 516	0	3270	0 ₁ -3270
50	s	28 473	43	3273	0 ₂ -3273 = 513 + 2 × 1380 (0)
51	mw	28 395	0	3351	0 ₂ -3351 = 937 + 1380 + 1027 (+ 7)
52	vw	28 314	0	3432	0 ₂ -3432 = 3 × 1145 (- 3)
53	vw	28 267	0	3519	0 ₁ -3519
54	w	28 225	42	3521	0 ₂ -3521 = 2 × 1380 + 768 (- 7)
55	vvw	28 142	0	3604	0 ₂ -3604 = 937 + 1380 + 768 + 513 (+ 6)
56	vvw	28 080	0	3706	0 ₁ -3706
57	w	28 037	43	3709	0 ₂ -3709 = 937 + 2 × 1380 (+ 12)
58	mw	27 959	0	3787	0 ₂ -3787 = 1027 + 2 × 1380 (0)
59	vvw	27 800	0	3946	0 ₂ -3946 = 513 + 3 × 1145 (- 2)
60	m	27 713	0	4033	0 ₂ -4033 = 1625 + 1380 + 1027 (+ 1)
61	vw	27 634	0	4112	0 ₂ -4112 = 937 + 1380 + 1027 + 768 (0)
62	m	27 534	0	4212	0 ₂ -4212 = 937 + 2 × 1380 + 513 (+ 2)
63	w	27 449	0	4297	0 ₂ -4297 = 2 × 1380 + 2 × 768 (+ 1)
64	mw	27 360	0	4386	0 ₂ -4386 = 1625 + 2 × 1380 (+ 1)
65	w	27 288	0	4458	0 ₂ -4458 = 1027 + 3 × 1145 (- 4)
66	vw	27 098	0	4648	0 ₂ -4648 = 513 + 3 × 1380 (- 5)
67	vw	26 845	0	4901	0 ₂ -4901 = 3 × 1380 + 768 (- 7)
68	vw	26 667	0	5079	0 ₂ -5079 = 937 + 3 × 1380 (+ 2)
69	vw	25 900	0	5846	0 ₂ -5846 = 937 + 3 × 1380 + 768 (+ 1)

Table 1 (continued).

b) S_0-S_1 -Absorption:

Nr.	Int.*	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ mult. (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Interpretation
1	2	3	4	5	6
1	m	31 748	0	0	0 ₁ -0 ₁
2	vw	31 787	39	0	0 ₂ -0 ₂
3	vvs	32 178	0	430	0 ₁ -430, 8 B _{3g}
4	mw	32 216	38	429	0 ₂ -429, 9 A _g
5	mw	32 252	0	504	0 ₁ -504, 9 A _g
6	vw	32 292	40	505	0 ₂ -505, 8 A _g
7	s	32 454	0	706	0 ₁ -706, 8 A _g
8	vw	32 491	37	704	0 ₂ -704, 7 B _{3g}
9	vvs	32 658	0	910	0 ₁ -910, 7 B _{3g}
10	w	32 694	36	907	0 ₂ -907, 7 A _g
11	vw	32 738	0	990	0 ₁ -990, 7 A _g
12	ms	32 890	0	1142	0 ₁ -1142 = 430 + 706 (+ 6), 6 A _g und 8 B _{3g} + 8 A _g
13	vw	32 928	38	1141	0 ₂ -1141
14	vw	32 959	0	1211	0 ₁ -1211, 5 B _{3g}
15	ms	33 133	0	1385	0 ₁ -1385, 5 A _g
16	m	33 175	0	1427	0 ₁ -1427 = 430 + 990 (+ 7), 4 A _g und 8 B _{3g} + 7 A _g
17	vw	33 213	38	1426	0 ₂ -1426, 3 A _g
18	vw	33 245	0	1497	0 ₁ -1497 = 504 + 990 (+ 3)
19	vw	33 281	36	1494	0 ₂ -1494
20	mw	33 324	0	1576	0 ₁ -1576 = 1142 + 430 (+ 4), 3 A _g und 8 B _{3g} + 6 A _g
21	ms	33 362	0	1614	0 ₁ -1614 = 910 + 706 (- 2)
22	vw	33 438	0	1690	0 ₁ -1690 = 706 + 990 (- 6)
23	mw	33 611	0	1863	0 ₁ -1863 = 430 + 1427 (+ 6)
24	w	33 648	38	1861	0 ₂ -1861
25	m	33 686	0	1938	0 ₁ -1938 = 504 + 1427 (+ 7)
26	vw	33 790	0	2042	0 ₁ -2042 = 910 + 1142 (- 10)
27	vw	33 878	0	2130	0 ₁ -2130 = 706 + 1427 (- 3)
28	vw	34 033	0	2285	0 ₁ -2285 = 2 × 1142 (+ 1)
29	w	34 047	0	2299	0 ₁ -2299 = 910 + 1385 (+ 4)
30	vw	34 116	0	2368	0 ₁ -2368 = 1385 + 990 (- 7)
31	vw	34 276	0	2528	0 ₁ -2528 = 1385 + 1142 (+ 1)
32	w	34 316	0	2568	0 ₁ -2568 = 1427 + 1142 (- 1)
33	s	34 347	0	2599	0 ₁ -2599 = 1385 + 706 + 504 (+ 4)
34	mw	34 383	36	2596	0 ₂ -2596
35	vw	34 422	0	2674	0 ₁ -2674 = 706 + 2 × 990 (- 12)
36	ms	34 459	0	2711	0 ₁ -2711 = 430 + 2 × 1142 (- 3)
37	m	34 496	37	2709	0 ₂ -2709
38	m	34 528	0	2780	0 ₁ -2780 = 2 × 1385 (+ 10)
39	m	34 568	0	2820	0 ₁ -2820 = 1385 + 1427 (+ 8)

Table 1 (continued).

Nr.	Int.*	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ mult. (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Interpretation
1	2	3	4	5	6
40	w	34 605	37	2818	0 ₂ -2818
41	vw	34 702	0	2954	0 ₁ -2954 = 1385 + 1576 (- 7)
42	vw	34 738	36	2951	0 ₂ -2951
43	vw	34 846	0	3098	0 ₁ -3098 = 3 × 706 + 990 (- 10)
44	vw	34 894	0	3146	0 ₁ -3146 = 2 × 1576 (+ 6)
45	vw	34 978	0	3230	0 ₁ -3230 = 430 + 1385 + 1427 (- 12)

c) $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorption:

Nr.	Int.*	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Interpretation
1	2	3	4	5
1	ms	34 165	0	0-0
2	vw	34 659	494	0-494, 9 A _g
3	vw	34 963	798	0-798, 8 A _g
4	vw	35 083	918	0-918, 7 B _{3g}
5	w	35 194	1029	0-1029, 7 A _g
6	m	35 550	1385	0-1385, 5 A _g
7	vw	35 588	1423	0-1423, 4 B _{3g}
8	vw	35 695	1530	0-1530, 4 A _g
9	vw	35 756	1591	0-1591, 3 A _g
10	vw	35 876	1711	0-1711 = 798 + 918 (- 5)
11	vw	36 002	1837	0-1837 = 1029 + 798 (+ 10)
12	vw	36 104	1939	0-1939 = 918 + 1029 (- 8)
13	vw	36 267	2102	0-2102 = 2 × 798 + 494 (+ 12)
14	mw	36 351	2186	0-2186 = 1385 + 798 (+ 3)
15	vw	36 484	2319	0-2319 = 1530 + 798 (- 9)
16	w	36 585	2420	0-2420 = 1385 + 1029 (+ 6)
17	vw	36 728	2563	0-2563 = 2 × 1029 + 494 (+ 11)
18	vw	36 935	2770	0-2770 = 2 × 1385 (0)
19	vw	37 075	2910	0-2910 = 1385 + 1029 + 494 (+ 2)
20	vw	37 144	2979	0-2979 = 1385 + 1591 (+ 3)
21	w	37 264	3099	0-3099 = 3 × 1029 (+ 12)
22	vw	37 423	3258	0-3258 = 2 × 1385 + 494 (- 6)
23	vw	37 567	3402	0-3402 = 1385 + 1029 + 2 × 494 (0)
24	vw	37 751	3586	0-3586 = 3 × 1029 + 494 (+ 5)
25	vw	37 953	3788	0-3788 = 2 × 1385 + 1029 (- 11)
26	vw	38 040	3875	0-3875 = 3 × 1029 + 798 (- 10)

* vvs=very very strong, vs=very strong, s=strong, ms=middle strong, m=middle, mw=middle weak, w=weak, vw=very weak, vv=very very weak.

Die Übereinstimmung der berechneten mit experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen ist im Vergleich zu den in [3, 4, 11] durchgeführten Berechnungen etwas schlechter. Im Unterschied zu diesen Autoren benutzten wir jedoch kein speziell dem Naphthalin angepaßtes Kraftfeld. Die in [14] verwendeten Potentiale haben allgemeine Gültigkeit für Kohlenwasserstoffe und ermöglichen eine konsistente Berechnung auch von Grund- und angeregten $\pi\pi^*$ -Zuständen. Die relative Intensität (I_i) einer totalsymmetrischen Schwingung in den verschiedenen Serien eines Elektronenübergangs hängt von den Beiträgen der Terme in Gl. (1) für die i -te Komponente des elektronischen Übergangsmomentes ab

$$\begin{aligned} (I_i \sim |\langle \chi^*(Q^*) | M_i(Q) | \chi(Q) \rangle|^2): \\ \langle \chi^*(Q^*) | M_i(Q) | \chi(Q) \rangle = M_i(Q_0) \langle \chi^* | \chi \rangle \\ + \sum_n \left(\frac{\partial M_i}{\partial Q_n} \right)_0 \langle \chi_n^* | Q_n | \chi_n \rangle \langle \chi_s^* | \chi_s \rangle \\ + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} \left(\frac{\partial^2 M_i}{\partial Q_n \partial Q_{n'}} \right)_0 \\ \cdot \langle \chi_n^* \chi_{n'}^* | Q_n Q_{n'} | \chi_n \chi_{n'} \rangle \langle \chi_s^* | \chi_s \rangle + \dots \quad (1) \end{aligned}$$

Mit Q_0 bzw. dem Index „0“ sei die Gleichgewichtsgeometrie im Ausgangszustand bezeichnet. Der obere Index „*“ kennzeichnet den Endzustand. Q bezeichnet eine Geometrie mit Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie entlang der Normalkoordinaten.

Die $N(=3n-6)$ -dimensionalen Schwingungseigenfunktionen seien $\chi(Q)$ und $\chi^*(Q^*)$. Der Index s bezeichnet alle Normalkoordinaten bis auf n bzw. n' . Für den Fall, daß n, n' nichttotalsymmetrische Normalkoordinaten bezeichnen, enthält das Produkt $\chi_s^*(Q^*) \chi_s(Q)$ also alle totalsymmetrischen Normalschwingungen. Mit der harmonischen Näherung gilt

$$\chi = \chi(Q) = \chi_{(Q)}^{(v_1, \dots, v_N)} = \prod_{i=1}^N \chi_i^{v_i}(Q_i). \quad (2)$$

Für die Darstellung des $2N$ -dimensionalen Franck-Condon-Integrals $\langle \chi^*(Q^*) | \chi(Q) \rangle$ durch $2N$ -dimensionale Hermitesche Polynome wurden in [17] die allgemeinen Gleichungen angegeben. Die Entwicklung dieser Franck-Condon-Integrale nach einfachen Hermiteschen Polynomen kann in folgende Form gebracht werden [18]:

$$\langle \chi_{(Q^*)}^{(v_1^*, \dots, v_N^*)} | \chi_{(Q)}^{(v_1, \dots, v_N)} \rangle \quad (3)$$

$$= \prod_{i=1}^N F_i \left\{ 1 + A_{kl} f_{kl}(F_k, F_l) + \sum_{k < l}^N \sum_{k' < l'}^N A_{kl} \cdot A_{k'l'} g_{klk'l'}(F_k, F_l, F_{k'}, F_{l'}) + \dots \right\},$$

mit

$$\begin{aligned} F_i &\equiv \langle \chi_{(Q^*)}^{(0^*, \dots, v_i^*, \dots, 0)} | \chi_{(Q)}^{(0, \dots, 0)} \rangle, \\ f_{kl} &= (F_{k-1} \cdot F_{l-1}) (v_k^* \cdot v_l^*) (F_k \cdot F_l)^{-1}, \\ g_{klk'l'} &= \frac{F_{k-1} \cdot F_{l-1} F_{k'-1} \cdot F_{l'-1}}{F_k F_l F_{k'} F_{l'}} v_k^* v_l^* v_{k'}^* v_{l'}^*, \\ g_{klk'l'} &= \frac{F_{k-2} F_{l-1} F_{l'-1}}{F_k F_l F_{l'}} v_k^* (v_k^* - 1) v_{l'}^* v_{l'}^*, \\ g_{klk'l'} &= \frac{F_{k-2} F_{l-2}}{F_k F_l} v_k^* (v_k^* - 1) v_{l'}^* (v_{l'}^* - 1). \end{aligned}$$

Die Matrix A ist mit den Matrizen P, Q, R aus [17] definiert:

$$A = \begin{pmatrix} 1 - 2Q & -2R \\ -2R & 1 - 2P \end{pmatrix}$$

(Q sind hier nicht Koordinaten!).

Die angegebenen Gleichungen für die A_{ij}, f_{ij}, g_{ijkl} erhält man aus einem Koeffizientenvergleich der Glieder einer McLaurin-Entwicklung für die adjungierte quadratische Form (Erzeugende) mit den H zugeordneten Polynomen mehrerer Variabler G [19]. Die zugeordneten Polynome G lassen sich dann nach eindimensionalen Hermiteschen Polynomen H_i entwickeln [20].

Die mittels der Entwicklung (3) berechneten relativen Intensitäten totalsymmetrischer Schwingungen in einer Serie enthalten den Dushinskii-Effekt. Die Näherung $A_{kl} = \delta_{kl} A_{kk}$ entspricht dem Modell der unabhängigen Oszillatoren nur in bezug auf die Annahme

$$\langle \chi^*(Q^*) | \chi(Q) \rangle = \prod_{i=1}^N F_i.$$

Es ist aber zu beachten, daß die F_i den Dushinskii-Effekt für Schwingungsanregungen $v_i^* = 0, 1$ (Fundamentalschwingungen) bereits vollständig berücksichtigen. Die Berücksichtigung des Dushinskii-Effektes auch für Obertöne $v_i^* > 1$ und Kombinationen erfordert jedoch die Berechnung der weiteren Terme in (3). Ein Vergleich der experimentellen bestimmten relativen Intensitäten mit den nach (3) berechneten ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der vibronischen Kopplung gegenüber dem der Franck-Condon-Integrale (Dushinskii-Effekt) in den verschiedenen Serien. Von Small [21] wurden

beide Effekte mittels eines stark vereinfachten 2-Schwingungsmodells für die vibronisch aktiven nichttotalsymmetrischen Schwingungen $8B_{3g}$ und $7B_{3g}$ untersucht.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die berechneten und experimentell bestimmten Energien der 0–0-Übergänge sind in Tab. 2 aufgeführt. Tabelle 3 enthält die berechnete Gleichgewichtsgeometrie, die Oszillatorenstärken und die Hauptträgheitsmomente. Die Numerierung der Atome und die Lage im cartesischen Koordinatensystem sind Abb. 1 zu entnehmen.

Der Unterschied von ca. 300 cm^{-1} zwischen den 0–0-Übergangsenergien in der Shpolskii-Matrix und in der Gasphase ist bemerkenswert. Gemäß der Theorie des Shpolskii-Effektes wird dieser Effekt gerade durch die geringe Wechselwirkung des Gastmoleküls mit den Wirtsmolekülen ermöglicht [22]. Die Eigenschaften der berechneten S_0 – S_1 - und S_0 – S_2 -Übergänge (beteiligte Orbitalkonfigurationen, Kompensation der Übergangsmomente der am S_1 -Zustand beteiligten Orbitalkonfigurationen zu 0,007) stimmen mit den in [3] angegebenen überein.

Die berechneten Gleichgewichtsgeometrien zeigen, daß Naphthalin in den betrachteten Zuständen eben bleibt, daß es aber bei den Übergängen S_0 – S_1 und S_0 – S_2 zu beträchtlichen und verschiedenartigen Bindungslängenänderungen kommt (1–3, 3–5, 9–18; siehe Tabelle 3). Das zeigt sich besonders an den Hauptträgheitsmomenten: während das Molekül im S_1 -Zustand (B_{2u}) sich in Richtung der z - und y -Achse gleichermaßen ausdehnt, ist für den S_2 -Zustand (B_{1u}) eine Ausdehnung längs der z -Achse charakteristisch.

Tabelle 4 enthält die berechneten und experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen. Die Zuordnung der beobachteten Elektronenschwingungsübergänge zu Normalschwingungen im S_0 - und S_1 -Zustand ist mit [3] geklärt (in [4] ist die A_g -Schwingung im S_1 -Zustand bei 794 neben der bei 702 cm^{-1} unklar, in [7] sind die A_g -Schwingungen im S_1 -Zu-

stand bei 1435 , 1390 und 1147 cm^{-1} als $4A_g$, $5A_g$, $6A_g$ an Stelle von $3A_g$, $4A_g$, $5A_g$ anzunehmen). Die beobachteten Frequenzunterschiede zwischen dem S_0 - und S_1 -Zustand, 68 cm^{-1} für die $8B_{3g}$ - und 10 cm^{-1} für die $5A_g$ -Schwingung, werden durch unsere Berechnungen ungenügend wiedergegeben.

Tab. 3. Gleichgewichtsgeometrie im S_0 -, S_1 - und S_2 -Zustand (in Å bzw. Grad) und Hauptträgheitsmomente in diesen Zuständen (in $\text{g Å}^2/\text{mol}$) (siehe Abbildung 1).

Bindungslänge	S_0	S_1	S_2
1–3	1.3856	1.4075	1.4339
3–5	1.4274	1.4356	1.3917
1–18	1.4367	1.4291	1.4275
9–18	1.4407	1.4841	1.4520
1–2	1.0828	1.0820	1.0806
3–4	1.0833	1.0815	1.0824
Bindungswinkel	S_0	S_1	S_2
(18–1–3)	120.21	120.30	120.30
(2–1–3)	120.02	119.56	119.17
(1–3–4)	120.28	120.07	119.16
(1–3–5)	120.65	120.67	120.47
(1–18–9)	119.14	119.04	119.23
alle Dihedralwinkel 0 oder 180 Grad			
Hauptträgheitsmomente	S_0	S_1	S_2
M_x	581.025	587.35	588.24
M_y	165.15	168.69	164.59
M_z	415.88	418.66	423.65

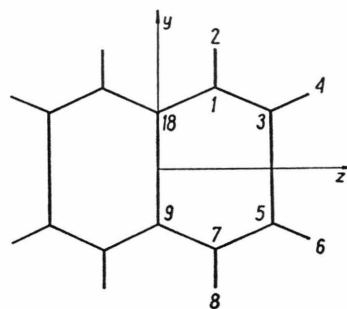


Abb. 1. Numerierung der Atome und Lage im Kartesischen Koordinatensystem (D_{2h} -Symmetrie).

Übergang	f_{ber}^a	pol. ^a	E_{ber} (cm^{-1})	$E_{\text{Shpolskii}}^b$ (cm^{-1})	E_{Gasphase} (cm^{-1})	f_{exp} [3]
S_0 – S_1	0.007	(z)	31 760	31 747	32 020 [5, 7]	0.002
S_0 – S_2	0.236	(y)	33 740	34 165	35 910 [23]	0.18

^a Für Gleichgewichtsgeometrie im S_0 -Zustand.

^b In [10]: $31\,731\text{ cm}^{-1}$.

Tab. 2. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter 0–0-Übergangsenergien und Oszillatorstärken.

Tab. 4. Zuordnung und Vergleich berechneter und aus den Spektren ermittelter Frequenzen der Fundamentalschwingungen der Symmetrietypen A_g und B_{3g} unterhalb 2000 cm^{-1} .

Nr.	S ₀ -Zustand (Fluoreszenz)				S ₁ -Zuordnung (Absorption)				S ₂ -Zustand (Absorption)		
	Sh ^a	Gp ^b [7]	Berechnungen ^e [3]		Sh ^a	Gp ^b [5, 7]	Berechnungen ^e [4] ^g		Sh ^a	Gp ^b [23]	Berechnungen ^e
A_g-Schwingungen											
3	—	1590 ^c	1614	1603	1576	—	1570	—	1591	—	1603
4	1449	1440 ^d	1474	1468	1427	1435	1464	1429	1530	1520	1492
5	1380	1380	1429	1418	1385	1390	1392	1386	1385	1390	1389
6	1145	1161 ^c	1158	1160	1142	1147	1154	1145	—	—	1156
7	1027	1020 ^d	1037	1014	990	987	1034	987	1029	995	1059
8	768	761	808	720	706	702	785	794 ^h 702	798	710	802
9	513	510 ^c	520	484	504	501	517	502	494	485	515
B_{3g}-Schwingungen											
3	1625	—	1660	1644	—	— ^f	1649	1572	—	—	—
4	—	—	1492	1445	—	— ^f	1476	1413	1423	—	—
5	—	—	1300	1239	1211	— ^f	1293	1210	—	—	—
6	—	—	1131	1150	—	— ^f	1120	1072	—	—	—
7	937	938	994	956	910	911	985	905	918	—	—
8	513	506	551	512	430	438	544	433	—	—	—

^a Sh = Shpolskii-Spektrum, $\pm 5\text{ cm}^{-1}$. ^b Gp = Gasphasenspektrum. ^c Aus dem Phosphoreszenzspektrum [7].^d Aus der Abb. 1 in [7], $\pm 10\text{ cm}^{-1}$. ^e Unsere Ergebnisse.^f Die in [7] bei 1170, 1200 und 1849 cm^{-1} gefundenen Linien sind nicht sicher zuzuordnen.^g In [4] werden die angeführten Frequenzen als experimentelle angegeben und mitgeteilt, daß die berechneten diesen Werten sehr nahe kommen.^h Siehe Ergebnisse und Diskussion.Tab. 5. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter relativer Intensitäten (I_i/I_0) totalsymmetrischer Fundamentalschwingungen (i) in den elektronisch erlaubten und durch B_{3g} -Schwingungen induzierten Serien der Fluoreszenz und Absorption (bezogen auf eine Intensität des jeweiligen induzierenden Elektronenschwingungsüberganges = 1,00).

Ag-Schwingung	Fluoreszenz induzierender Elektronenschwingungsübergang					S ₀ —S ₁ -Absorption				S ₀ —S ₂ -Absorption	
	0—0 ber	exp	0—1625 exp	0—937 exp	0—513 exp	0—0 ber	exp	0—910 exp	0—430 exp	0—0 ber	exp
3A _g	0.002	—	—	—	—	0.002	0.009	—	—	0.22	0.218
4A _g	0.008	—	—	—	—	0.02	0.013	0.083	0.107	0.03	—
5A _g	0.25	0.254	0.29	0.356	0.295	0.23	0.23	0.16	—	0.77	0.365
6A _g	0.002	0.006	—	—	—	0.002	0.011	0.03	—	0.01	—
7A _g	0.05	0.06	—	0.043	—	0.09	0.03	—	—	0.07	0.169
8A _g	0.19	0.254	—	0.123	0.188	0.22	0.194	0.171	—	0.01	0.079
9A _g	0.001	—	0.036	0.041	—	0.001	0.024	—	—	0.23	0.245

Tabelle 5 enthält die berechneten und experimentell bestimmten relativen Intensitäten totalsymmetrischer Fundamentalschwingungen in den verschiedenen Serien der Fluoreszenz, der S₀—S₁-Absorption und in der S₀—S₂-Absorption. Sie sind jeweils bezogen auf

a) die Intensität des 0—0-Überganges (= 1,00) im Falle reiner totalsymmetrischer Elektronenschwingungsübergänge,

b) die Intensität des induzierenden B_{3g}-Elektronenschwingungsüberganges (= 1,00) im Falle eines mit dieser Schwingung kombinierten Elektronenschwingungsüberganges einer totalsymmetrischen Schwingung.

Die Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten relativen Intensitäten totalsymmetrischer Fundamentalschwingungen in den elektronisch erlaubten und durch B_{3g}-Schwingungen

induzierten Serien der Fluoreszenz- und Absorptions-Shpolskii-Spektren ist relativ gut (siehe Tabelle 5). Für die $5A_g$ -Schwingung wird die unterschiedliche relative Intensität in den $0-0$ -Serien der Absorption (S_0-S_1) weitgehend durch den Dushinskii-Effekt erklärt. Für die $8A_g$ -Schwingung dagegen sollte dieser Unterschied durch die vibronische Kopplung verursacht werden: Der Dushinskii-Effekt allein hätte eine größere relative Intensität dieser Schwingung in der S_0-S_1 -Absorption (0,23) als in der Fluoreszenz (0,19) zur Folge. Die experimentell von uns gefundenen relativen Intensitäten betragen jedoch 0,254 (Fluoreszenz) und 0,194 (Absorption). Sie unterscheiden sich zwar beträchtlich von denen in [7] (0,46 und 0,135), zeigen aber qualitativ den gleichen Effekt. Die relativen Intensitäten in den Serien der B_{3g} -Schwingungen weisen Unterschiede auf, die die Einflüsse des Dushinskii-Effek-

tes auf die Franck-Condon-Faktoren der totalsymmetrischen Schwingungen bei weitem übertreffen.

Der $0-0$ -Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_2$ ist symmetrieeerlaubt, und daher sind die relativen Intensitäten meistens größer als diejenige bei den S_0 - und S_1 -Übergängen. Jedoch lagen im kurzwelligen Teil des Absorptionsspektrums keine befriedigenden experimentellen Bedingungen vor (schwache Intensität der Lichtquelle in diesem Spektralbereich und lange Expositionszeiten). Darauf ist die Diskrepanz bei der Schwingung $5A_g$ im S_2 -Zustand (0,365) zurückzuführen (Tabelle 5). Weitere Schwierigkeiten bringt die Multiplettstruktur der Shpolskii-Spektren (z. B. kann im Fluoreszenzspektrum die Schwingung $7A_g - 1027 \text{ cm}^{-1}$ auch als $8B_{3g} + 9A_g - 1030 \text{ cm}^{-1}$ interpretiert werden).

Herrn Dr. J. Czajko danken wir für Zonenschmelzen-Reinigung des Naphthalins.

- [1] Y. Fujimura, M. Onda u. T. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 2034 (1973).
- [2] F. Dushinsky, *Acta Physicochim. URSS* **7**, 551 (1937).
- [3] M. J. Robey, I. G. Ross, R. V. Southwood-Jones u. S. J. Strickler, *Chem. Physics* **23**, 207 (1977).
- [4] M. N. Sokolov u. L. M. Sverdlov, *Zhurnal Prikl. Spekt.* **30**, 299 (1979).
- [5] D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies u. S. C. Wait, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **253**, 543 (1961).
- [6] A. E. W. Knight, B. K. Selinger u. I. G. Ross, *Austr. J. Chem.* **26**, 1159 (1973).
- [7] M. Stockburger, H. Gattermann u. W. Klusmann, *J. Chem. Phys.* **63**, 4519, 4529, 4541 (1975).
- [8] G. N. Nersesova u. O. Yu. Strokirch, *Opt. i Spektroskopija* **44**, 102 (1978).
- [9] E. F. McCoy u. I. G. Ross, *Austr. J. Chem.* **15**, 573 (1962).
- [10] T. N. Bolotnikova, *Opt. Spektroskopija* **7**, 44 (1959).
- [11] M. A. Koner u. E. P. Krainov, *Opt. Spektroskopie* **15**, 565 (1964).
- [12] A. Kawski, I. Gryczyński, Z. Kojro u. P. Bałuk, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys.* **25**, 1183 (1977).
- [13] W. Kemula u. A. Hulanicki, *Spektralna Analiza Emisyjna*, PWN Warszawa 1956 (in polnisch).
- [14] E. Huler, R. Sharon u. A. Warshel, QCPE 325, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, USA, 1976.
- [15] A. Warshel u. M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5612 (1972).
- [16] Ch. Jung, Programm FRACON, Programmdokumentation Quantenchemie, ZIPC der AdW der DDR, Berlin 1979.
- [17] E. V. Doktorov, I. A. Malkin u. V. I. Man'ko, *J. Mol. Spectr.* **64**, 302 (1977).
- [18] Ch. Jung, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [19] H. Batemann in „Higher Transcendental Functions“, Vol. 2, ed. by A. Erdelyi, McGraw Hill, New York 1953.
- [20] P. Appell, J. Kampe de Fariet, „Fonctions Hypergeometriques et Hyperspheriques. Polynomes d'Hermite“, Gauthier-Villars, Paris 1926.
- [21] G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **54**, 3300 (1971).
- [22] K. K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids*, Plenum Press, New York 1970.
- [23] H. Sponer u. C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **23**, 646 (1955).