

# Kapitel 5

## Die Torsionspotentiale und ihre Schwingungseigenfunktionen

Die Schwingungsfrequenzen wurden, wie in Kapitel 4.1 dargestellt, in der harmonischen Näherung als die Quadratwurzeln der Eigenwerte der Hesse-Matrix für alle Normalmoden für den elektronischen Grundzustand bestimmt. Die Schwingungseigenzustände der Torsionschwingung sollen hier zusätzlich einer genauen Analyse unterworfen werden, damit ein Vergleich zu dem in Abbildung 5.1 wiedergegebenen hochaufgelösten Spektrum, das im Überschalldüsenstrahl gemessen wurde [47], durchgeführt werden kann. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung der Kernbewegung wird dazu aufgestellt, und die Lösung mit der Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode wird beschrieben. Für die Torsionspotentiale werden analytische Formen vorgestellt, und mit den berechneten Schwingungseigenfunktionen werden in der Franck-Condon-Näherung Spektren berechnet.

### 5.1 Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung der Kernbewegung

Im Rahmen der adiabatischen Näherung für Elektronen und Kerne nach Born-Oppenheimer in Abschnitt 3.1 wurde die Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung eines Moleküls in zwei Teile zerlegt 3.8. Die Ergebnisse der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung liefern die im vorangehenden Kapitel vorgestellten

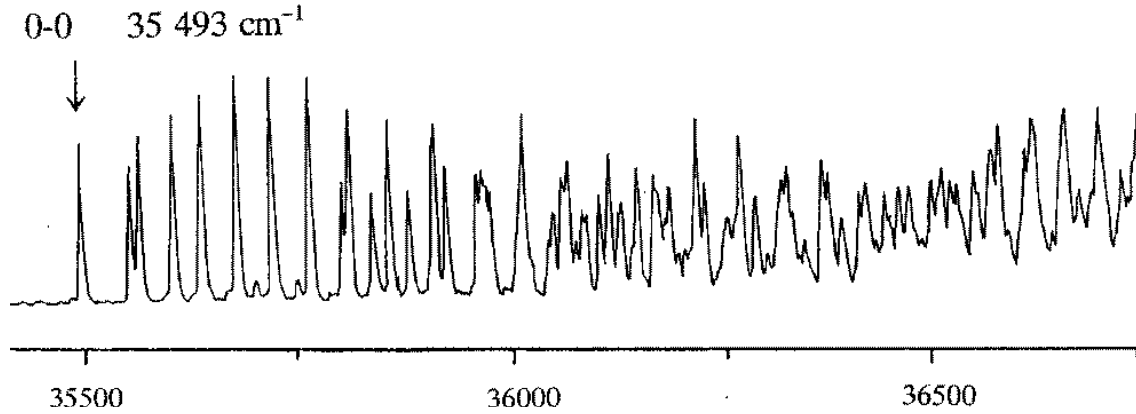


Abbildung 5.1: Das experimentelle Fluoreszenzanregungsspektrum (Abb. 3 in Ref. [47])

Potentialflächen. In die nukleare Schrödinger-Gleichung, die die Bewegung der Kerne beschreibt, geht sie als Potentialterm ein. Mit dieser Formulierung lassen sich die Translation und Rotation sowie die Schwingungen des Molekülgerüsts beschreiben. Ihre zeitunabhängige Lösung ermöglicht die Berechnung von Schwingungseigenzuständen und den dazugehörigen Eigenenergien. Die Translation hat für die hier durchgeführte spektroskopische Betrachtung keine Bedeutung. Deshalb wechselt man von Laborkoordinaten zu den Schwerpunktskoordinaten des Moleküls, so dass sich ein Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion

$$|\Psi_{nuc}\rangle = |\chi(\mathbf{T})\rangle \otimes |\Psi'_{rot,vib}\rangle, \quad (5.1)$$

formulieren läßt, bei dem  $|\chi(\mathbf{T})\rangle$  die Wellenfunktion der Translation entlang des Schwerpunktvektors  $\mathbf{T}$  ist, und die Rotationen und Schwingungen mit  $|\Psi'_{rot,vib}\rangle$  beschrieben werden. Für die hier behandelten Probleme kann man weitergehend durch die Separation der Skalen der Frequenzen (Schwingungen:  $50\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ; Rotationskonstanten: von  $.02$  bis  $.2\text{ cm}^{-1}$ ) die adiabatische Näherung einführen, dass die Rotationen und Schwingungen entkoppelt sind, so dass man einen weiteren Produktansatz erhält

$$|\Psi'_{rot,vib}\rangle = |\Psi_{rot}\rangle \otimes |\Psi_{vib}\rangle. \quad (5.2)$$

Der Anteil  $|\Psi_{vib}\rangle$  beschreibt für ein nichtlineares Molekül die  $3N_A - 6$  Normalschwingungen. Die numerische Beschreibung aller Schwingungsfreiheitsgrade gleichzeitig ist durch die begrenzten Computerressourcen nicht möglich. In einer weiteren Näherung werden daher alle Freiheitsgrade in ihren Gleichgewichtslagen eingefroren, bis man

eine simulierbare und adäquate Beschreibung für die relevanten Kernbewegungen des Systems erhält. Für das behandelte Molekül kann man alle bis auf einen Freiheitsgrad in ihren Gleichgewichtslagen einfrieren, da die Torsion in der TICT-Theorie die entscheidende Bedeutung besitzen soll und die Frequenz dieser Mode mit  $70 \text{ cm}^{-1}$  kleiner ist, als die der anderen Moden (vgl. Tabelle 4.2). Die klare Progression von  $35500 \text{ cm}^{-1}$  bis  $35900 \text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 5.1 unterstützt diesen Ansatz.

In der folgenden Betrachtung wurden deshalb für die Darstellung des Grundzustands die Punkte ausgewählt, die der Beschreibung einer relaxierten Koordinate entsprechen. Darunter ist der Schnitt durch die Hyperpotentialfläche zu verstehen, bei dem der Diederwinkel bei gleichzeitiger Optimierung der anderen internen Koordinaten für die senkrechte und planare Konformation vorgegeben ist. Dabei muß man berücksichtigen, dass die Torsion (im Grundzustand) die langsamste Mode ist und bei den anderen Moden eine leichte Verschiebung hin zu den jeweiligen Minima zu erwarten ist, wenn das Molekül an die entsprechenden Regionen der Potentialfläche stößt. Nimmt man harmonische Oszillatoren als Näherung für die Potentialform der anderen Moden im Bereich der Minima an, so ist eine Gaußverteilung um das Minimum der jeweiligen Mode vorhanden. Im Vergleich zu der relaxierten Fläche liegen die Maxima für die unrelaxierte Torsionskoordinate, die man durch ausschließliche Veränderung des Diederwinkels erhält, etwas höher in der Energie. Es ergibt sich aber keine qualitative Änderung der jeweiligen Barrierenhöhen des Grundzustands. Um zu beurteilen, ob diese Auswahl berechtigt ist, muß man analysieren, welchen Schnitt durch die Potentialfläche welches spektroskopische Experiment zeigt.

Nach den eingeführten Näherungen sollte im Fluoreszenzanregungsspektrum der Schnitt entlang der Torsionskoordinate bei der sonst eingefrorenen Geometrie des elektronischen Grundzustands zu sehen sein. Gemessen wird die Fluoreszenzintensität mit Einzelphotonenzählung, während der Anregungslaser eine Zeit lang mit einer festen Frequenz strahlt. Die Fluoreszenzintensität wird dann bei dieser Frequenz aufgetragen. Dieses Verfahren entspricht der Messung eines Absorptionsspektrums nach dem Franck-Condon-Prinzip (s. Abschnitt 5.4), wobei es einen Unterschied in den beobachteten Intensitäten geben kann, wenn zwischen Absorption und Fluoreszenz eine starke Geometrieänderung des Moleküls stattfindet. Eine direkte Messung der Absorption ist im Molekularstrahlexperiment schwierig, da sie im Verhältnis zum eingestrahlteten Licht zu gering ist. Die Lage der Peaks stimmt aber immer zwischen Fluoreszenzanregungs- und Absorptionsspektrum exakt überein.

Eine Auflösung der detektierten Photonen nach Fluoreszenzfrequenzen würde weitere Aufschlüsse über die Potentialform des angeregten Zustands geben, und eine zeitliche Auflösung wiederum dieser Daten nach Anregung mit einem gepulsten Laser ergäbe weitere Anhaltspunkte bezüglich des Mechanismus des internen Umvertei-

lungsprozesses (IVR).

Die Fluoreszenzspektren in Lösung zeigen einen anderen Schnitt durch die Potentialfläche. Hier kann man bei einer gewissen Fluoreszenzlebensdauer eine Anpassung an die optimale, energetisch minimale Geometrie des jeweiligen angeregten Zustands erwarten, aus der heraus dann die Fluoreszenz erfolgt. Deren Energiequant entspricht der Differenz der Energie des angeregten Zustands und des elektronischen Grundzustands bei eben dieser Geometrie. Es ist daher zu prüfen, welche der berechneten Energien bei der Anpassung von Koeffizienten einer Cosinusquadrat-Reihe (Gl. 5.30) zu betrachten sind, um einen passenden Vergleich mit dem Experiment zu erreichen.

### Der Hamilton-Operator der Torsionskoordinate

Der Modell-Hamilton-Operator, dessen Eigenfunktionen nach dem Einfrieren aller anderen Freiheitsgrade nur noch von der Torsionskoordinate abhängen, lautet

$$\hat{\mathbf{H}}(\theta) = -\frac{\hbar^2}{2I_{red}} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + U^{(i)}(\theta), \quad (5.3)$$

wobei sich in Analogie zur reduzierten Masse  $\mu_{AB}$  das reduzierte Trägheitsmoment  $I_{red}$  aus den Trägheitsmoment der einzelnen beiden Ringsysteme

$$I_{ph} = \sum \mathbf{R}_i^2 m_i \quad (5.4)$$

und

$$I_{py} = \sum \mathbf{R}_i^2 m_i \quad (5.5)$$

mit  $\mathbf{R}_i$  als Abstandsvektor des Atoms  $i$  senkrecht zur Torsionsachse. Bezogen auf die Torsionsachse, die gleichzeitig Symmetrieachse ist, ergibt sich:

$$I_{red} = \frac{I_{ph} I_{py}}{I_{ph} + I_{py}}. \quad (5.6)$$

In Analogie zur Rotationskonstante ist die Torsionskonstante, die mit den Positionen aus der *ab initio* Grundzustandsgeometrie berechnet wurde, in diesem System

$$F = \frac{\hbar^2}{2I_{red}} = .4864 \text{cm}^{-1}. \quad (5.7)$$

Wie bei der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung muß man eine geeignete Basis zur näherungsweisen Darstellung der Wellenfunktion wählen, da analytische

Lösungen nur für einige Potentialformen, wie z.B. den harmonischen Oszillator, gegeben sind. Die Schwingungseigenfunktionen  $\nu_i$  erhält man analog zu Gleichung 3.16 nach dem Variationsprinzip als Linearkombination von  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$

$$\nu = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i \quad (5.8)$$

als diejenigen, für die der Erwartungswert

$$\langle \nu | \hat{\mathbf{H}} | \nu \rangle \quad (5.9)$$

minimal werden lassen. Dies entspricht der Diagonalisierung von in der Basis  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ , bei der das Eigenwertproblem 3.10 gelöst wird.

### 5.1.1 Die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode der Ortsdiskretisierung

Eine für jede Potentialform anwendbare Basis und ein effizientes Verfahren zur numerischen Lösung wurde in [89, 90] vorgestellt. Marston und Balint-Kurti folgen dabei der von ihnen zitierten Aussage Diracs, nach der für die Bearbeitung eines quantenmechanischen Problems eine geeignete Darstellung gefunden ist, wenn die wichtigsten Repräsentanten der Eigenschaften so einfach wie möglich dargestellt sind. Dies wird bei diesem Verfahren durch die passende Behandlung der zwei Teile des Hamilton-Operators 5.10 erreicht.

$\hat{\mathbf{H}}$  ist der Hamilton-Operator eines Teilchens mit dem reduzierten Trägheitsmoment  $I_{red}$ , welches sich unter dem Einfluß eines Potentials  $U(\hat{\theta})$  bewegt.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + U(\hat{\theta}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2I_{red}} + U(\hat{\theta}) \quad (5.10)$$

$\hat{\mathbf{T}}$  ist der Operator der kinetischen Energie,  $\hat{\theta}$  steht für den Torsionsoperator und  $\hat{\mathbf{p}}$  ist als Operator des Drehimpulses definiert. Hier wird der zur Torsion  $\theta$  konjugierte Drehimpuls mit  $p$  bezeichnet. Die Operatoren in Gl. (5.10) wirken auf Vektoren in einem abstrakten Hilbertraum  $\mathcal{H}$ . Als nächstes werden zwei Basen eingeführt, in denen  $\hat{\mathbf{H}}$  dargestellt werden kann. Die Basisvektoren der Ortsdarstellung sind die Eigenvektoren des Ortsoperators  $\hat{\theta}$ :

$$\hat{\theta}|\theta\rangle = \theta|\theta\rangle. \quad (5.11)$$

Die Orthogonalitätsbedingung und die Vollständigkeitsrelation kann man mit Hilfe dieser Basisvektoren folgendermaßen schreiben:

$$\langle \theta | \theta' \rangle = \delta(\theta - \theta') \quad (5.12)$$

$$\hat{\mathbf{1}}_{\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} |\theta\rangle \langle \theta| d\theta. \quad (5.13)$$

Das Potential  $U$  ist in dieser Darstellung bereits diagonal, denn es gilt:

$$\langle \theta' | U(\hat{\theta}) | \theta \rangle = U(\theta) \delta(\theta - \theta'). \quad (5.14)$$

Die Eigenvektoren des Drehimpulsoperators lassen sich wie folgt schreiben:

$$\hat{\mathbf{p}} |k\rangle = k\hbar |k\rangle. \quad (5.15)$$

Diese Vektoren bilden eine Basis mit Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelation:

$$\langle k | k' \rangle = \delta(k - k') \quad (5.16)$$

$$\hat{\mathbf{1}}_k = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk. \quad (5.17)$$

In dieser Darstellung ist der Operator der kinetischen Energie diagonal:

$$\langle k' | \hat{\mathbf{T}} | k \rangle = T_k \delta(k - k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2I_{red}} \delta(k - k'). \quad (5.18)$$

Es existiert eine eindeutige Beziehung zwischen den Basisvektoren des Torsions- und des Drehimpulsraums. Die Matrixelemente für die Transformationsmatrix zwischen diesen beiden Darstellungen ergeben sich nach

$$\langle k | \theta \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ik\theta}. \quad (5.19)$$

Der Ausdruck für ein Matrixelement des gesamten Hamilton-Operators  $\hat{\mathbf{H}}$  in der Torsionsdarstellung

$$\langle \theta | \hat{\mathbf{H}} | \theta' \rangle = \langle \theta | \hat{\mathbf{T}} | \theta' \rangle + U(\theta) \delta(\theta - \theta') \quad (5.20)$$

läßt sich also nach Einfügen der Vollständigkeitsrelation (5.17) in das Matrixelement des Operators der kinetischen Energie unter Berücksichtigung von Gl. (5.18

und 5.19) schreiben

$$\begin{aligned}
& \langle \theta | \hat{\mathbf{H}} | \theta' \rangle \\
&= \langle \theta | \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} |k'\rangle \langle k'| dk' \right\} \hat{\mathbf{T}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk \right\} | \theta' \rangle + U(\theta) \delta(\theta - \theta') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \theta | k \rangle T_k \langle k | \theta' \rangle dk + U(\theta) \delta(\theta - \theta') \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(\theta - \theta')} T_k dk + U(\theta) \delta(\theta - \theta'). \tag{5.21}
\end{aligned}$$

Um die Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{H}}$  zu berechnen, diskretisiert man schließlich den Ortsoperator  $\hat{\theta}$ , indem man die kontinuierliche Funktion  $\theta$  durch einen Satz diskreter Werte  $\theta_i$  ersetzt.

$$\theta_i = i\Delta\theta, \quad i = 1, \dots, N, \tag{5.22}$$

wobei  $\Delta\theta$  den Abstand der Gitterpunkte bezeichnet und  $i$  über alle  $N$  Gitterpunkte läuft. Schließlich erhalten Marston und Balint-Kurti [90] als Ausdruck für die Matrixelemente von  $\hat{\mathbf{H}}$  in der diskreten Torsionsdarstellung:

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta\theta} \left\{ \sum_{l=-N}^N \frac{e^{il2\pi(i-j)/N}}{N} \cdot T_l + U(\theta_i) \delta_{ij} \right\} \tag{5.23}$$

mit

$$T_l = \frac{\hbar^2}{2I_{red}} \cdot (l\Delta k)^2, \quad \Delta k = 2\pi/N\Delta\theta. \tag{5.24}$$

Diagonalisiert man (5.23), so erhält man direkt die Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\hat{\mathbf{H}}$  auf dem gewählten Gitter.

Für die effiziente Bearbeitung der Transformation vom Ortsraum in den Impulsraum und zurück mit der Fast-Fourier-Transformation(FFT) [91] wird bei der Anzahl der Gitterpunkte eine Potenz von 2 gewählt. Die minimale Anzahl der benötigten Punkte ergibt sich aus der Berechnung der Division des zu betrachtenden Winkelbereichs durch die Schrittweite:

$$N_{min} = \frac{\theta_{max} - \theta_{min}}{\Delta\theta} \tag{5.25}$$

Die Schrittweite  $\Delta\theta$  ergibt sich wiederum aus der maximalen kinetischen Energie im System, die maximal so groß sein kann wie die größte Differenz potentieller Energie

**Tabelle 5.1: Potentialparameter der aus dem Fluoreszenzspektrum ermittelten elektronischen Zustände für die Torsionskoordinate in meV**

Zustand	$W_0$	$W_2$	$W_4$	$W_6$	$W_8$
$S_{0(exp)}^\dagger$		43.14	-71.04	-7.07	-0.87
$S_{1(exp)}^\dagger$		213.38	-16.37	-37.20	-3.47

<sup>†</sup> aus [47]

$T_{max} = \Delta E = U_{max} - U_{min}$  eines Zustands:

$$T_{max} = \frac{p_{max}^2}{2I_{red}} \quad (5.26)$$

$$p_{max} = \sqrt{2I_{red}T_{max}} \quad (5.27)$$

Der minimale Abstand zwischen den Gitterpunkten und damit die Gesamtzahl läßt sich mit Kenntnis des maximalen Drehimpulses bestimmen [92]:

$$\Delta\theta \leq \frac{\hbar\pi}{p_{max}} \quad (5.28)$$

## 5.2 Torsionspotentiale

### 5.2.1 Die experimentell ermittelten Potentiale

Für die Anpassung an ihre experimentell ermittelten Spektren haben Okuyama *et al.* [47] die geraden Terme einer Fourierreihe bis zum achten Term gewählt.

$$U(\theta) = \frac{W_2}{2}(1 - \cos 2\theta) + \frac{W_4}{2}(1 - \cos 4\theta) + \frac{W_6}{2}(1 - \cos 6\theta) + \frac{W_8}{2}(1 - \cos 8\theta) \quad (5.29)$$

Die dabei erhaltenen Parameter für den elektronischen Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand sind in Tabelle 5.1 in Elektronenvolt wiedergegeben.



### 5.2.2 Von *ab initio* Punkten zu Potentialfunktionen

Zur Beschreibung von Potentialfunktionen entlang einer Torsionsfunktion, bei der je nach Symmetrie spätestens nach einer vollen Drehung eine Periodizität erreicht ist, sind Linearkombinationen von Funktionen wie sinus und cosinus, die das gleiche Verhalten zeigen, geeignet. Die Potentialparameter wurden hier durch Anpassen der Koeffizienten einer Cosinusquadrat-Reihe der Form

$$U(\theta) = U_0 + U_2 \cos^2(\theta) + U_4 \cos^4(\theta) + U_6 \cos^6(\theta) + U_8 \cos^8(\theta) + \dots \quad (5.30)$$

an die bei den *ab initio* Rechnungen erhaltenen Punkte aus den Tabellen 4.1 und 4.3 mit Hilfe des Programmpakets Mathematica [93] berechnet.

Die Anzahl der Reihenglieder ergibt sich wie die Basissatzauswahl der Elektronenstrukturrechnungen aus dem Kompromiß einer möglichst genauen Beschreibung der Funktion gegenüber einem vertretbaren Rechenaufwand.

#### Umrechnung einer Fourierreihe in eine $\cos^2$ -Reihe

Die Fourierreihe aus Gl. 5.29 läßt sich auf die in der Molekulardynamik häufig verwendete  $\cos^2$ -Reihe nach einiger Algebra, die durch den Einsatz von Mathematica [93] übersichtlicher gemacht wurde, umrechnen, und so direkt mit den oben angegebenen Daten vergleichen:

$$\begin{aligned} U_0 &= W_2 + W_6 \\ U_2 &= -W_2 + 4W_4 - 9W_6 + 16W_8 \\ U_4 &= 4W_4 + 24W_6 + 80W_8 \\ U_6 &= 16W_6 + 128W_8 \\ U_8 &= 64W_8 \end{aligned}$$

Für eine Reihe mit den Gliedern der geraden Exponenten bis zum achten Term erhält man die Tabelle 5.2 aufgelisteten Werte. In diesem Modell ist die minimale Symmetrie des Moleküls  $C_2$ , und die Torsionsachse fällt mit der Symmetrieachse zusammen, so dass sich das Potential von  $\pi$  bis  $2\pi$  wiederholt. In den folgenden Darstellungen ist daher immer der Bereich von 0 bis  $\pi$  dargestellt.

Für den Grundzustand  $1^1A$  wurde eine Parameteranpassung sowohl an die Energien der relaxierten Geometrien (Tab. 4.1), als auch an die Energien, die für den

**Tabelle 5.2: Potentialparameter von ausgewählten theoretisch berechneten und aus dem Spektrum ermittelten elektronischen Zuständen für die Torsionskoordinate in meV**

Zustand	$U_0$	$U_2$	$U_4$	$U_6$	$U_8$
$1^1A$	64.37	155.69	7.98	76.15	124.07
$1^1A$ (optCT)	359.85	-602.77	-108.61	172.87	333.19
$S_{0(exp)}^\dagger$		43.14	-71.04	-7.07	-.87
$1^1B$ (LE)	4599.9	-488.62	69.87	173.59	43.36
$S_{1(exp)}^\dagger$		213.38	-16.37	-37.20	-3.47
$2^1A$	5890	-1366.14	-386.09	172.14	490.09
$2^1B$ (CT)	5360.3	-123.90	-17.73	42.74	77.19
$2^1B$ (optCT)	4979.09	170.48	73.96	18.98	-12.34
$3^1A$	5450	307.73	56.61	86.43	167.91

<sup>†</sup> aus [47]

optCT steht für die optimierte Geometrie des Ladungstransferzustands  $2^1B$ .

Grundzustand mit der optimierten Geometrie des Ladungstransferzustands ( $1^1A$  (optCT)) berechnet wurden, durchgeführt. Die Darstellung des Potentials von  $1^1A$  (optCT) dient nur dem Vergleich mit  $1^1A$  (Abb. 5.4), nicht der Berechnung von Schwingungswellenfunktionen. Dieser Schnitt durch die multidimensionale Potentialfläche entspricht der Torsionskoordinate im Moment eines emissiven Übergangs aus dem Ladungstransferzustand  $2^1B$  in den elektronischen Grundzustand. Diesen Moment geben auch die an den optimierten Ladungstransferzustand ( $2^1B$  (optCT)) angepaßten Parameter wieder.

### 5.3 Eigenfunktionen und Eigenwerte des eindimensionalen Modells

Die Schwingungseigenzustände des beschriebenen Hamilton-Operators wurden für den elektronischen Grundzustand und für die ersten angeregten Zustände berechnet. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse für die durch Anpassung an die experimentellen Daten ermittelten Potentialkurven dargestellt.

### 5.3.1 Der elektronische Grundzustand

Der Vergleich der energetisch niedrigen Schwingungseigenfunktionen und -werte in Tabelle 5.2 zeigt für die Grundzustandspotentiale eine sehr gute Übereinstimmung trotz der unterschiedlichen Lage der Barrieren. Das Potential aus den Rechnungen ist im Bereich des Minimums etwas steiler, was sich in geringfügig größeren Schwingungsquanten (8.19 vs. 8.89 meV) äußert. Dieser Vergleich zeigt auch, dass die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Ergebnisse der in harmonischer Näherung durchgeführten Berechnung der Normalmoden zwar qualitativ eine Abfolge der Normalmoden erstellen lassen, die die Größenordnung der Frequenz und einen Eindruck von der Art der Mode vermitteln, quantitativ aber mit einem Fehler behaftet sind ( $\nu_0 = 81 \text{ cm}^{-1} = 10.04 \text{ meV}$ ). Eine Aufhebung der Entartung in Form der Tunnelaufspaltung, die größer als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  ( $12.4 \mu \text{ eV}$ ), wird ab  $\nu = 10$  im *ab initio* Potential und erst ab  $\nu = 14$  im experimentellen Potential beobachtbar. Trotz der Umkehrung der Barrierenhöhen ist die Übereinstimmung der Anzahl der Zustände bis zur Barriere mit 15 für das experimentelle Potential und 17 für das *ab initio* Potential gut.

Die irreduzible Darstellung ist durch die  $C_2$  Symmetrie des Moleküls mit der  $C_2$  Achse als Torsionsachse  $a$  für die symmetrischen und  $b$  für die antisymmetrischen Wellenfunktionen.

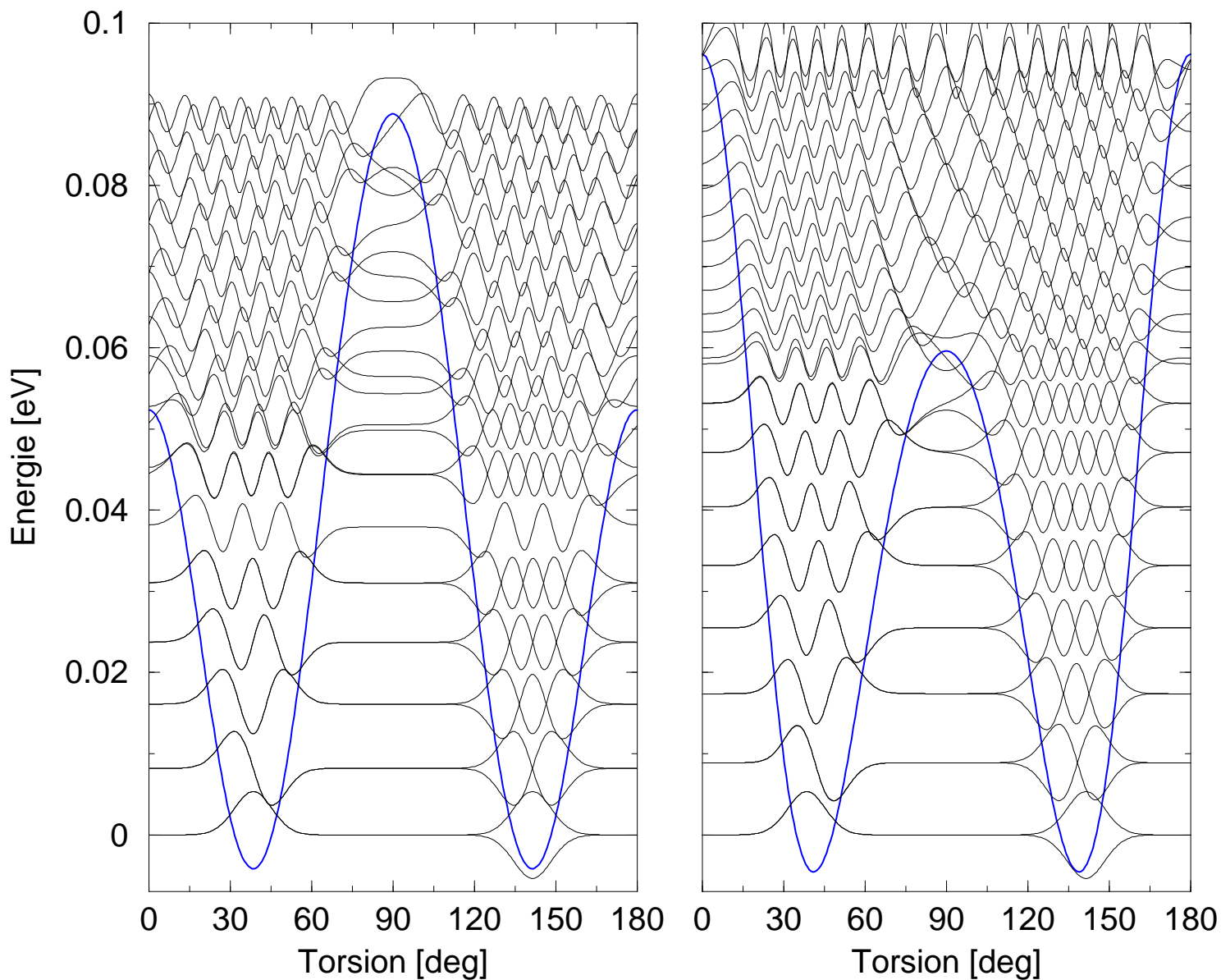


Abbildung 5.2: Die Grundzustandspotentiale von 1-Phenylpyrrol aus der Anpassung der Parameter der experimentellen Spektren [47] (links) und der  $\cos^2$ -Reihe an die CASPT2 *ab initio* Punkte (rechts) mit den Schwingungseigenfunktionen

**Tabelle 5.3:** Torsionsschwingungseigenwerte der Grundzustandpotentiale von 1-Phenylpyrrol nach Anpassung an das Experiment [47] und an die CASPT2 *ab initio* Rechnung in meV und  $\text{cm}^{-1}$

Eigenwert	exp.	<i>ab initio</i>	exp. $\text{cm}^{-1}$	<i>ab initio</i> $\text{cm}^{-1}$
$\nu = 0$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\nu = 1$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\nu = 2$	8.20	8.89	66.14	71.70
$\nu = 3$	8.20	8.89	66.14	71.70
$\nu = 4$	16.11	17.39	129.94	140.26
$\nu = 5$	16.11	17.39	129.94	140.26
$\nu = 6$	23.73	25.49	191.40	205.59
$\nu = 7$	23.73	25.49	191.40	205.59
$\nu = 8$	31.02	33.17	250.19	267.53
$\nu = 9$	31.02	33.17	250.19	267.53
$\nu = 10$	37.93	40.38	305.93	325.69
$\nu = 11$	37.94	40.38	306.01	325.69
$\nu = 12$	44.34	47.08	357.63	379.73
$\nu = 13$	44.44	47.08	358.43	379.73
$\nu = 14$	49.84	53.13	401.99	428.52
$\nu = 15$	50.53	53.19	407.55	429.01
$\nu = 16$	54.34	58.02	438.28	467.96
$\nu = 17$	56.46	58.74	455.38	473.77
$\nu = 18$	59.59	61.92	480.63	499.42
$\nu = 19$	62.53	64.15	504.34	517.40
$\nu = 20$	65.65	67.02	529.50	540.55
$\nu = 21$	68.79	69.93	554.83	564.02
$\nu = 22$	71.95	72.98	580.32	588.62
$\nu = 23$	75.13	76.12	605.96	613.95
$\nu = 24$	78.23	79.30	630.97	639.60
$\nu = 25$	81.37	82.55	656.29	665.81
$\nu = 26$	84.10	85.71	678.31	691.30
$\nu = 27$	87.44	89.09	705.25	718.56
$\nu = 28$	88.90	91.81	717.03	740.50
$\nu = 29$	93.59	95.69	754.85	771.79
$\nu = 30$	93.88	97.11	757.19	783.24
$\nu = 31$	100.22	102.51	808.33	826.80
$\nu = 32$	100.26	102.84	808.65	829.46
$\nu = 33$	107.51	109.78	867.13	885.43
$\nu = 34$	107.51	109.81	867.13	885.68
$\nu = 35$	115.41	117.63	930.84	948.75

### Das Potential des $1^1B$ Zustands (LE)

includegraphics[height=16cm,width=16cm]FIGURES/1B.exp+th.eV..pdf

**Abbildung 5.3:** Die Potentiale des Zustands  $1^1B$  (LE) von 1-Phenylpyrrol aus der Anpassung der Parameter der experimentellen Spektren [47] (links) und der  $\cos^2$ -Reihe an die CASPT2 *ab initio* Punkte (rechts) mit den Schwingungseigenfunktionen und das Potential der optimalen Geometrie des  $1^1B$  (durchgezogen) und der Geometrie des Grundzustands (gestrichelt).

Bei dem Vergleich der Energien aus den *ab initio* Rechnungen mit dem breiten experimentellen Spektren [47] wurde die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand bei der jeweiligen relaxierten Geometrie des Grundzustands berechnet. Im Fluoreszenzanregungsspektrum bildet die Eigenenergie des untersten Schwingungsniveaus den alleinigen Bezugspunkt für die Berechnung der Energiedifferenzen, so dass alle hier gezeigten Energien relativ dazu berechnet sind. Die Anregung erfolgt in diesem Bild instantan, so dass die unrelaxierte Geometrie des Grundzustands maßgeblich ist. Das Experiment sagt für diesem Zustand ein Minimum bei  $19.8^\circ$  voraus [47]. Für eine Vergleichsrechnung wurde der Diederwinkel der optimalen Grundzustandsgeometrie von  $41^\circ$  auf  $20^\circ$  verkleinert und ein weiterer Energiewert wurde für die coplanare Anordnung der Ringe bei sonst unveränderter Geometrie berechnet. Mit der Ergänzung durch diese Werte erhält man die in Abbildung 5.3 dargestellte Kurve (durchgezogen). Die gestrichelte Linie zeigt die Potentialkurve für die optimale Geometrie des  $1^1B$  Zustands.

Der Vergleich mit dem experimentell ermittelten Potential [47] zeigt für das *ab initio* Potential ein etwas zu tiefes Minimum und damit acht Eigenzustände statt vier unterhalb der Barriere zur coplanaren Konformation. Die Übereinstimmung ist insgesamt jedoch für diesen Zustand deutlich besser als die für die CASPT2-Methode angegebenen Fehlerbalken von 0.3 eV [12]. Der Vergleich zeigt deutlich, dass für die richtige Beschreibung des Fluoreszenzanregungsexperiments die Absorptionsgeometrien verwendet werden müssen. Der Vergleich mit den nicht hochaufgelösten Fluoreszenzspektren in der Gasphase [47] und in Lösung [45] muß jedoch mit der optimierten  $1^1B$  Geometrie durchgeführt werden. Für die Analyse der später gezeigten hochaufgelösten Fluoreszenzspektren nach gezielter Anregung eines einzelnen Schwingungszustands (single vibronic level svl) [47] ist nur die relative Lage der Banden zu einem Nullpunkt angegeben, nicht jedoch die absolute Wellenlänge. Die Berechnung von Fluoreszenzspektren mit der Projektion von den Wellenfunktionen

---

des unangepaßten  $1^1B$  Zustand auf die Grunzustandschwingungseigenfunktionen erscheint daher nur für eine kurze Fluoreszenzlebensdauer eine Gültigkeit zu besitzen. Eine Entartung findet sich bei dem flachen Minimum des Potentials dieses Zustands nur bei den beiden untersten Zuständen. Die Zustände  $\nu = 2$  und  $\nu = 3$  liegen im Bereich der Barriere und weisen eine deutliche Aufspaltung auf.

## Das Potential des Ladungstransferzustands $2^1B$

In Abbildung 5.4 sind die Verläufe der Potentiale des Ladungstransferzustands  $2^1B$  dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht dem Potential für die Variation des Diederwinkels bei der sonst eingefrorenen Geometrie des Grundzustands, dessen Verlauf zum Vergleich noch einmal im unteren Teil ebenfalls abgebildet ist. Den Nullpunkt für alle dargestellten Energiedifferenzen bildet die Eigenenergie des untersten Schwingungseigenfunktion des elektronischen Grundzustands.

Da das Minimum des angeregten Zustands nicht bei  $90^\circ$  liegt, käme man bei alleiniger Analyse dieses Verlaufs nicht auf die von der TICT-Theorie vorausgesagte senkrechte Konformation für die Fluoreszenz. Ein anderes Bild ergibt sich aus der Analyse des Verlaufs der Potentialkurve für die optimierte Geometrie des Ladungstrennungszustands  $2^1B$  (optCT). Diese hat wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben bei der senkrechten Konformation ein Minimum, und der lokal angeregte Zustand  $1^1B$  liegt in der Energie bei dieser Geometrie höher, so es zu einer Vertauschung von  $1^1B$  und  $2^1B$  und damit von  $S_1$  und  $S_3$  kommt. Der dargestellte Potentialverlauf entspricht der Veränderung des Diederwinkels bei sonst festgehaltenen Bindungslängen und Bindungswinkeln. Komplementär dazu ist die Energie des Grundzustands für die jeweilige Konformation im unteren Teil der Abbildung aufgetragen (durchgezogene Linie). Die in Tabelle 4.5 angegebene Verminderung der Emissionsenergie ergibt sich zum einen aus der energetischen Absenkung des angeregten Zustands, zum anderen aus der starken Anhebung des Grundzustands.

Dieses Ergebnis zeigt, dass hier die Grenze des eindimensionalen Modells überschritten werden muß, wobei die grundsätzliche Aussage, dass sich die entscheidende Veränderung entlang der Torsionskoordinate abspielt, bestehen bleibt.

Wenn eine direkte Anregung in diesen Zustand experimentell gelingt, sollte die Unterscheidung, welchen Teil der Potentialfläche man sieht, leicht fallen, da der geometrioptimierte Zustand mit etwa vierzig gebundenen Schwingungszuständen etwa doppelt so viele aufweist, wie der Zustand, den man nach vertikaler Anregung sieht. Die unterschiedliche Lage der Minima und die im Fall des geometrioptimierten Zustands fehlende Entartung von Schwingungszuständen erleichtern die Unterscheidung. Die Energiedifferenzen liegen noch im Fehlerbalken der Methode, so dass sie zwar auch ein Kriterium sind, das aber unsicherer ist als die vorher aufgezählten.



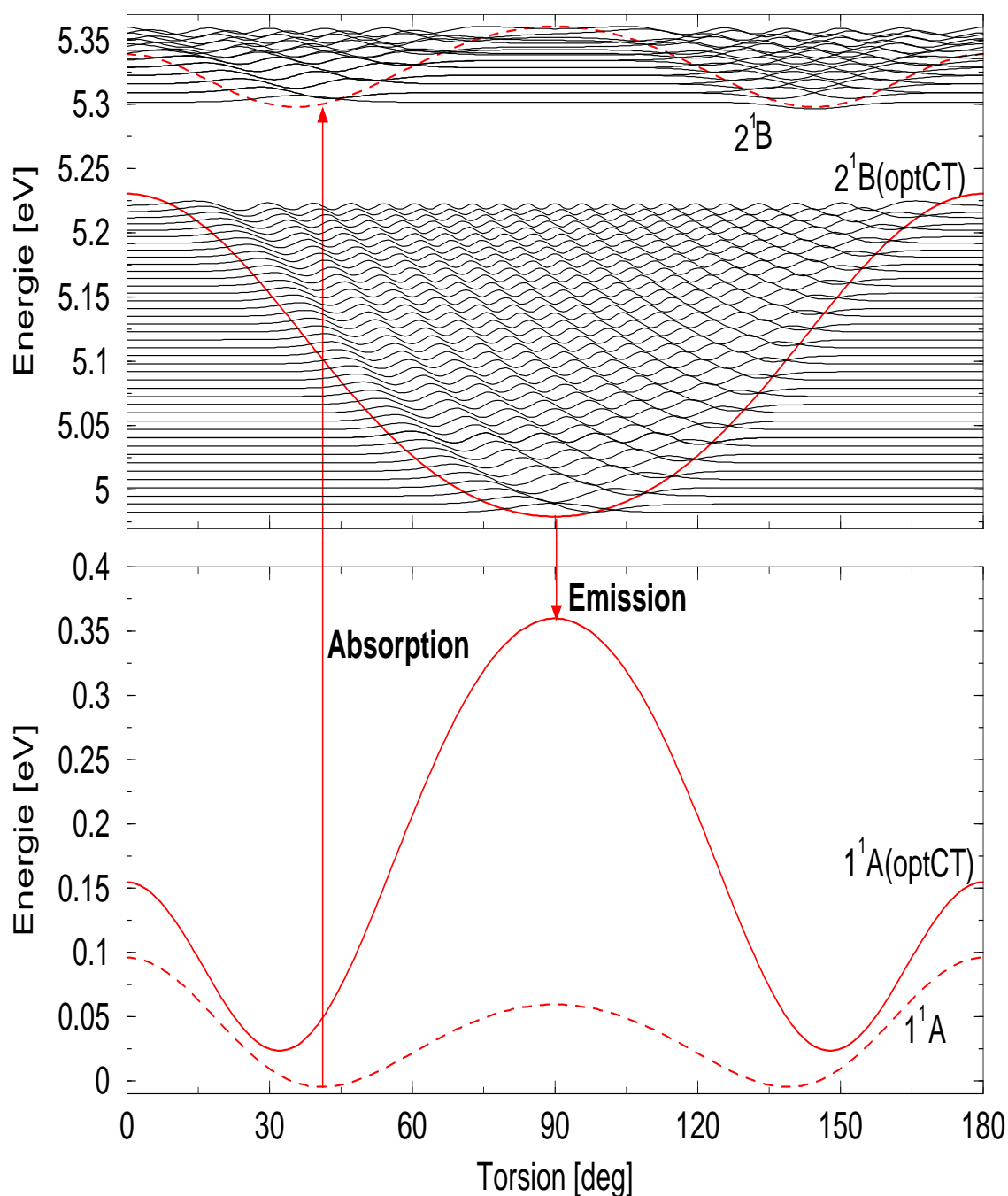


Abbildung 5.4: Die Potentiale des  $2^1B$  Zustands (gestrichelt für die Geometrie des Grundzustands, durchgezogen für die des optimierten angeregten Zustands  $2^1B(\text{optCT})$ ) aus der Anpassung einer  $\cos^2$ -Reihe an die CASPT2 *ab initio* Punkte mit den Schwingungseigenfunktionen im oberen Teil. Im unteren sind die entsprechenden Grundzustandspotentiale dargestellt (gestrichelt für die Geometrie des elektronischen Grundzustands, durchgezogen für die des optimierten angeregten Zustands  $1^1A(\text{optCT})$ ).

## Das Potential des $2^1A$ Zustands

Der  $2^1A$  Zustands weist die stärkste Veränderung entlang der Torsionskoordinate von den hier vorgestellten Zuständen auf. Um die Schwingungszustände erkennen zu können ist in Abbildung 5.6 eine vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.5 gezeigt, der die niedrigsten zwanzig Schwingungseigenfunktionen darstellt. Durch die größte Oszillatorenstärke (vgl. Tabelle 4.3) findet sich dieser Zustand als starke Bande in den Absorptionsspektren wieder. Bei einer unselektiven Anregung ist dieser Zustand Ausgangspunkt für die Populierung der beiden B-Zustände, von denen die normale und die rotverschobene Fluoreszenz herrühren. Bei einer vertikalen Anregung hat ein Wellenpaket keine Barriere zur coplanaren Konfiguration, jedoch eine steile Barriere zur senkrechten Konfiguration. Die Erklärung, warum auch hier eine Kreuzung mit dem  $2^1B$  Zustand möglich sein sollte, ergibt sich aus der Geometrie des  $1^1A_2$  Zustands, der mit dem  $2^1A$  korreliert ist. Im Gegensatz zum  $1^1B$  Zustand, dessen Geometrie nur wenig von der des Grundzustands abweicht, ist für den  $2^1A$  eine Änderung der Geometrie zu erwarten, da sich das Dipolmoment im Vergleich zum elektronischen Grundzustand für diesem Zustand umkehrt. Während der  $1^1A_2$  mit 10.107 D ein ähnlich hohes Dipolmoment wie der  $2^1B_1$  (11.008 D) besitzt, schwächt sich dieses im Verlauf der Torsionkoordinate für den  $2^1A$  auf 3.100 D ab.

Die Gradientenprogramme zur CASSCF-Rechnung ermöglichen eine Bestimmung der optimalen Geometrie nur für den niedrigsten Zustand einer bestimmten Symmetrie, so dass eine Bestimmung für den  $2^1A$  nicht möglich ist. Der  $1^1A_2$  ist aber in dieser Symmetrie der niedrigste Zustand, und ermöglicht somit eine Ahnung, in welcher Richtung eine Geometrieveränderung außer der Torsion stattfindet. Vergleicht man die Geometrien des  $2^1B_1$  und  $1^1A_2$  Zustands, so erkennt man, dass beiden die Veränderung der Bindungslängen des Phenylrings und eine Verlängerung der Interringbindung gemein ist, während sie sich in den Veränderung im Pyrrolring unterscheiden. Beim Übergang vom Grundzustand in den  $2^1A$  wird eine entsprechende Mode angeregt, entlang derer eine Kreuzung von  $2^1A$  und  $2^1B$  erreichbar liegt, als bei der Geometrie des Grundzustands.

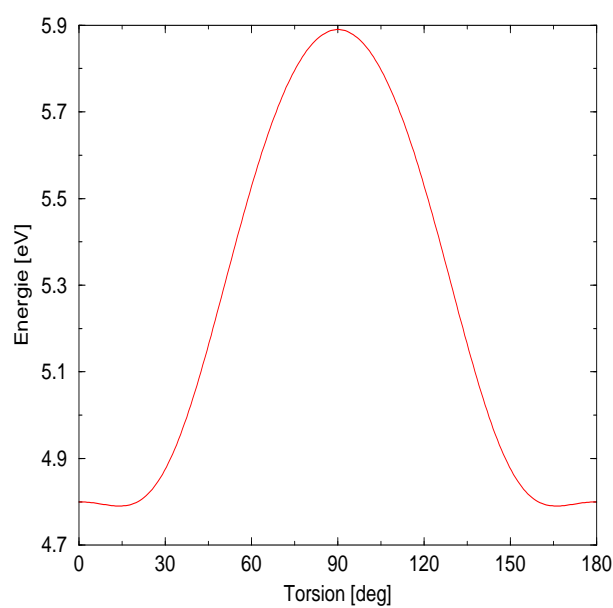


Abbildung 5.5: Das Potential des  $2^1A$  Zustands von 1-Phenylpyrrol aus der Anpassung einer  $\cos^2$ -Reihe an die CASPT2 *ab initio* Punkte, berechnet mit der Geometrie des elektronischen Grundzustands.

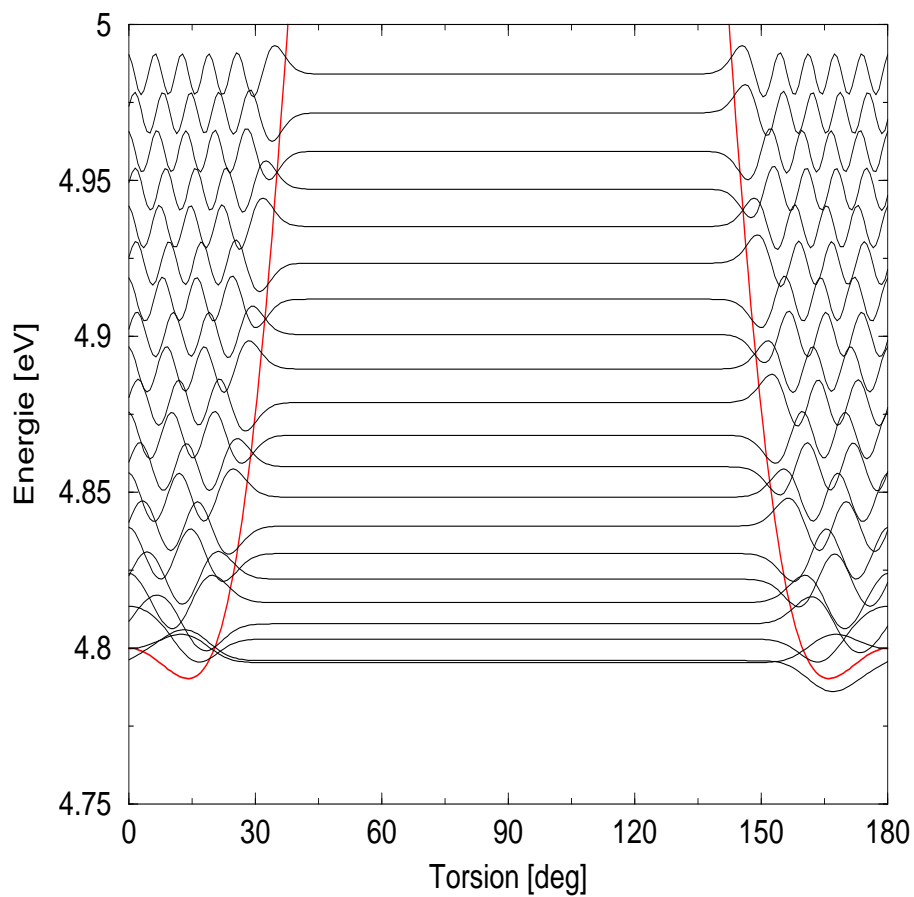


Abbildung 5.6: Potentialausschnitt des  $2^1A$  Zustands aus Abbildung 5.5 mit den zwanzig niedrigsten Schwingungseigenfunktionen

## 5.4 Franck-Condon-Übergänge

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich unter Berücksichtigung der Produktform der Gesamtwellenfunktion der Einfluß der Kernbewegung auf Form und Intensität der Absorptionsspektren erklären. Da die Elektronenbewegung mit typischen Frequenzen von  $3 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$  ( $\nu \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$ ) sehr viel schneller ist als die Kernbewegung mit typischen Frequenzen von  $3 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$  ( $\nu \approx 10^3 \text{cm}^{-1}$ ), schwingt das einer Elektronenanregung entsprechende Licht viel zu schnell, als dass die Kerne seinem elektrischen Feldvektor folgen könnten. Die Position der Kerne bleibt daher im wesentlichen unverändert, so dass derjenige Übergang am wahrscheinlichsten ist, dessen Kernwellenfunktion sich gegenüber der Grundzustandswellenfunktion am wenigsten ändert und damit die größte Überlappung mit dieser aufweist. Diese Aussage wird als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet [94, 95].

Die Condon-Näherung beschreibt dabei die Unabhängigkeit des Übergangsmomentes  $\mu^{(i,j)}$  vom Ausgangszustand  $j$  in den Endzustand  $i$  von der betrachteten Koordinate, hier also der Torsionskoordinate  $\theta$ . Die Franck-Condon-Faktoren, die durch die Berechnung der Überlappintegrale  $\langle \psi_n^{(1)} | \mu^{(1,0)} \psi_0^{(0)} \rangle$  der Schwingungsgrundzustandswellenfunktion  $\psi_0^{(0)}(\theta)$  des elektronischen Grundzustands mit den  $n$  Schwingungswellenfunktionen  $\psi_n^{(1)}(\theta)$  des elektronischen angeregten Zustand erhalten werden, können als einfaches Linienspektrum interpretiert werden, wenn sie jeweils an der zugehörigen Energie aufgetragen werden. Die Intensität  $I_n$  erhält man, wenn man das Absolutquadrat dieses Integrals berechnet.

$$I_n \propto |\langle \psi_n^{(1)} | \mu^{(1,0)} \psi_0^{(0)} \rangle|^2 \quad (5.31)$$

Durch Anwendung der Condon-Näherung erhält man

$$I_n \sim |\mu^{(1,0)}|^2 \langle \psi_n^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle. \quad (5.32)$$

Diese Näherung ist für die Übergang zwischen dem Grundzustand und dem  $1^1\text{B}$  Zustand erfüllt, wenn man die aus den Übergangsmomenten abgeleiteten Oszillatorenstärken in Tabelle 4.3 vergleicht.

### 5.4.1 Absorptionsspektren

Das Fluoreszenzanregungsspektrum in Abbildung 5.1 ist mit den Absorptionsspektren vergleichbar, die man für die Überlagerung der Grundzustandswellenfunktion

mit den Schwingungswellenfunktionen des  $1^1B$  Zustands erhält. Evers et al. haben die Ratenabhängigkeit der linearen Absorptionskoeffizienten untersucht, und in Abhängigkeit von diesen einen Ausdruck für die Fluoreszenzanregungsintensität hergeleitet [96].

Da die Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentell ermittelten Potential des  $1^1B$  für einen Vergleich zu groß ist, wurde sowohl für Absorptionsspektrum des *ab initio* Grundzustands als auch für das des experimentellen Grundzustandspotentials nur das experimentelle Potential des  $1^1B$  Zustands für die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren verwendet.

Da die Schwingungsgrundzustandswellenfunktion entartet ist, wird die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren mit der symmetrischen und der antisymmetrischen durchgeführt und die jeweiligen Linienspektren in Abb. 5.7 und 5.8 sind die Zusammenführung beider Ergebnisse.

Die Einhüllende hat dabei die Form der Wellenfunktion in einem der Minima des Grundzustandspotentials, wie man es nach dem Reflexionsprinzip erwartet [97]. Der geringfügige Unterschied der Lage des Minimums ( $38.7$  vs.  $41^\circ$ ) macht sich hier bei durch eine Verschiebung des Intensitätsmaximums von  $4.45$  eV für das experimentellen Grundzustandspotential zu  $4.46$  eV bei dem *ab initio* Grundzustandspotential bemerkbar.

Im Vergleich hat das experimentelle Spektrum ein flacheres Intensitätsprofil. Das Maximum liegt bei den Peaks 6,7,8, während das Spektrum mit den beiden experimentellen Potentialen ein Maximum bei den Peaks 11 und 12 hat und das Spektrum aus *ab initio* Grundzustandspotential und experimentellen  $1^1B$  das Maximum bei Peak 13 aufweist. Das experimentelle Spektrum zeigt zudem eine Überlagerung mit einer nicht näher spezifizierten Mode. Die weiteren Signalmaxima sind zwar noch auffindbar, aber ein Abklingen der gaußfunktionsartigen Einhüllenden der ersten Peaks ist nicht wie in den simulierten Spektren beobachtbar.

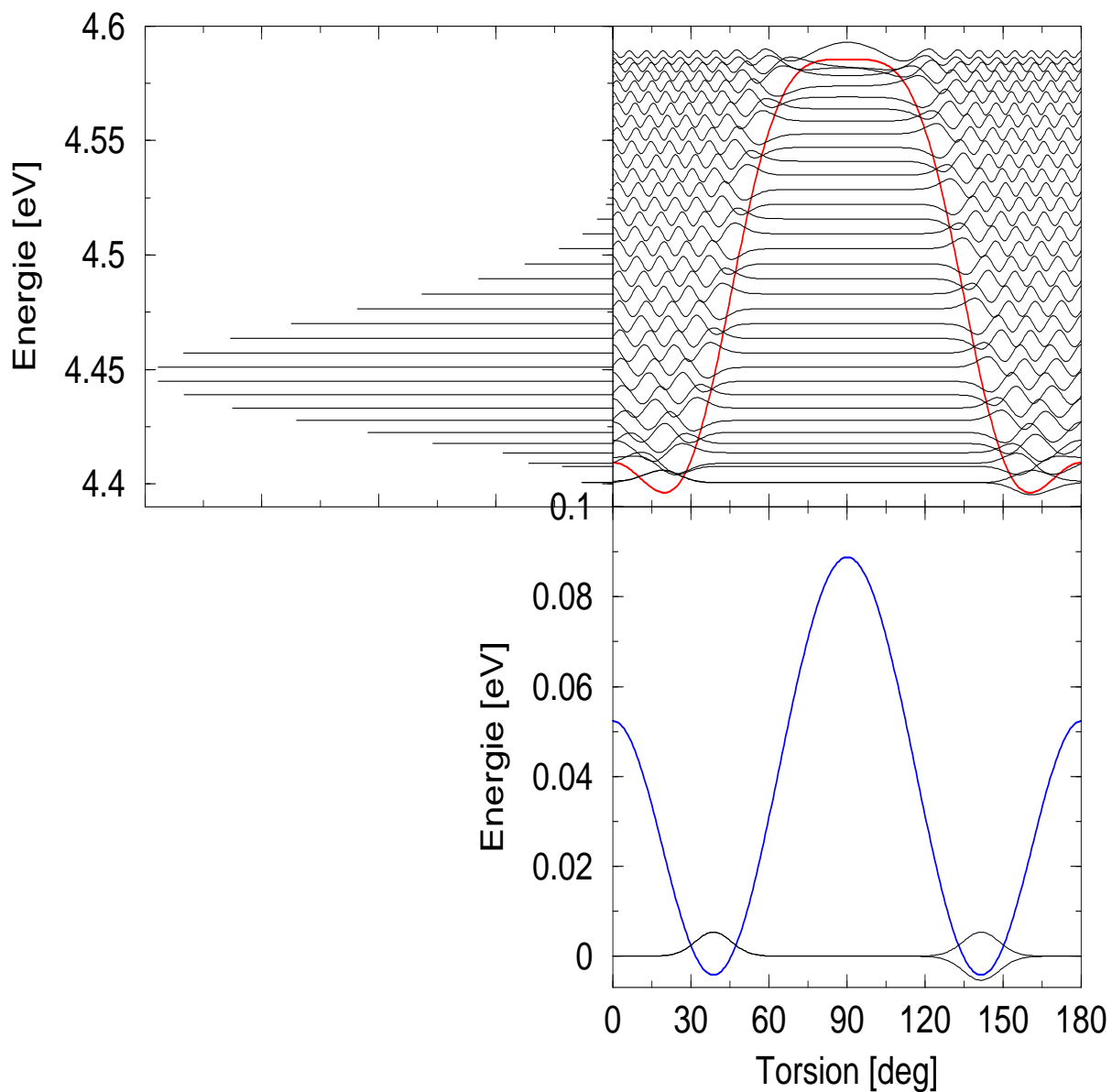


Abbildung 5.7: Die Franck-Condon-Spektren für den Übergang  $1^1A \rightarrow 1^1B$  aus der Anpassung der Parameter einer Cosinusquadrat-Reihe an die experimentellen Spektren für die entarteten Schwingungsgrundzustandswellenfunktionen  $\nu_0$  (symmetrisch) und  $\nu_1$  (antisymmetrisch)

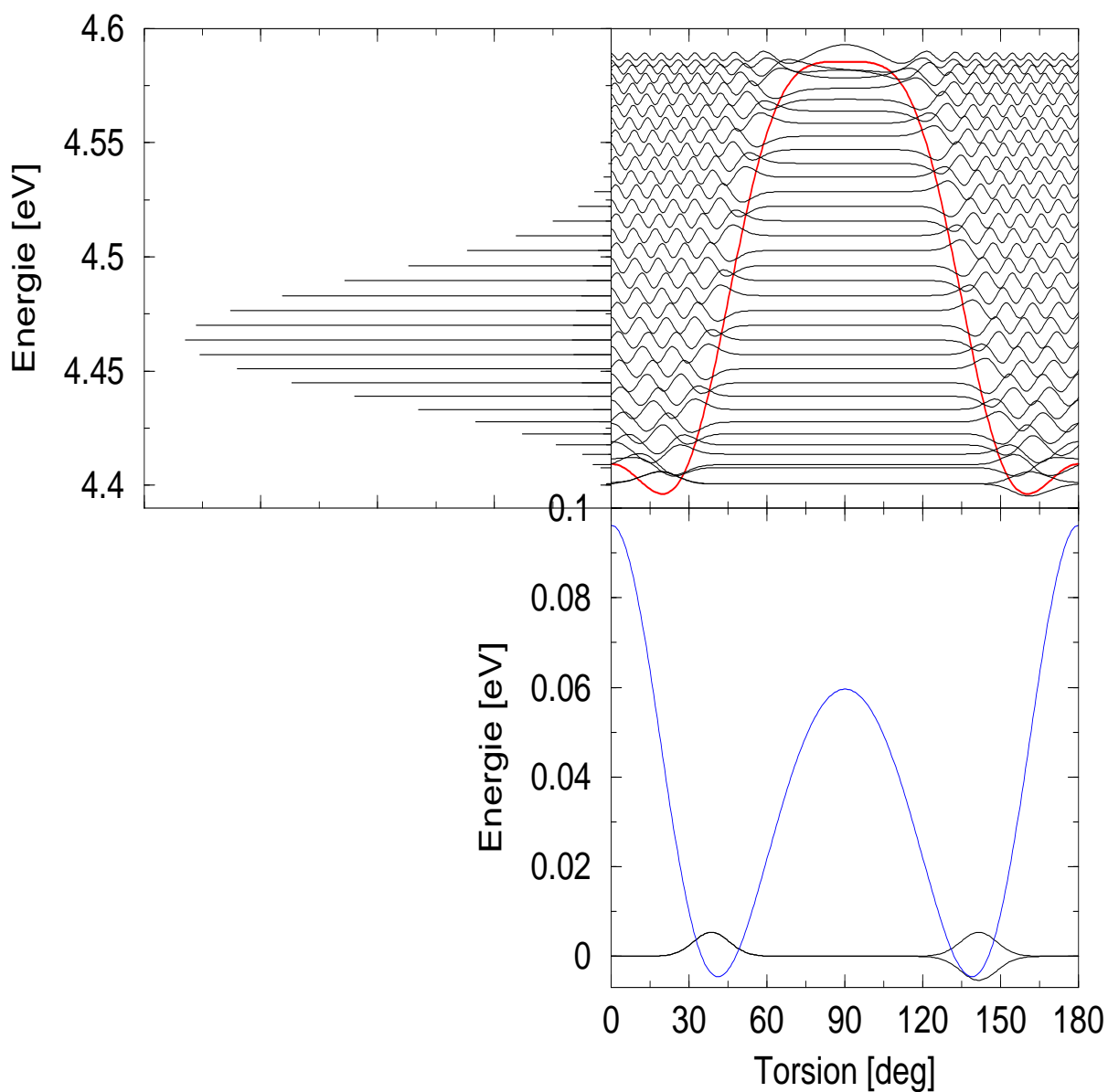


Abbildung 5.8: Die Franck-Condon-Spektren für den Übergang  $1^1A \rightarrow 1^1B$  aus der Anpassung der Parameter einer Cosinusquadrat-Reihe des *ab initio* Grundzustands und des experimentellen angeregten Zustands. Spektren für die entarteten Schwingungsgrundzustandswellenfunktionen  $\nu_0$  (symmetrisch) und  $\nu_1$  (antisymmetrisch)



### 5.4.2 Fluoreszenz nach Einzelniveau-Anregung

Die Daten des Grundzustandspotentials wurden von Okuyama et al. [47] durch die Anpassung an die Spektren einer aufgelösten Fluoreszenzmessung nach Anregung einzelner Niveaus (single vibronic level dispersed fluorescence spectra SVL) ermittelt. Dabei wurden jedoch nur die zwölf Schwingungswellenfunktionen berücksichtigt und nur für die ersten acht erfolgte eine Gegenüberstellung der experimentell beobachteten und der berechneten Intensitäten (Abb. 7 in [47]). Nach dem Reflexionsprinzip erwartet man auch bei der Abbildung dieser Wellenfunktionen auf den Grundzustand, dass die Anzahl der Maxima und der Knoten in der Einhüllenden des Spektrums erkennbar wird. Dieses Verfahren liefert jedoch nur Informationen über den Teil des Potentials, in dem die Schwingungswellenfunktionen noch eine gewisse Amplitude besitzen. Über den Bereich zwischen  $50^\circ$  und  $90^\circ$  kann mit dem Schwingungswellenfunktionen des  $1^1B$  Potentials nur indirekt etwas ausgesagt werden, da hier der Überlapp zwischen den Schwingungswellenfunktionen des angeregten Zustands und denen des elektronischen Grundzustands null ist. Die indirekten Rückschlüsse ergeben sich aus der Abfolge und den Energieabständen der Intensitätsmaxima, die bei korrekter Parameteranpassung den Eigenenergien entsprechen müssen.

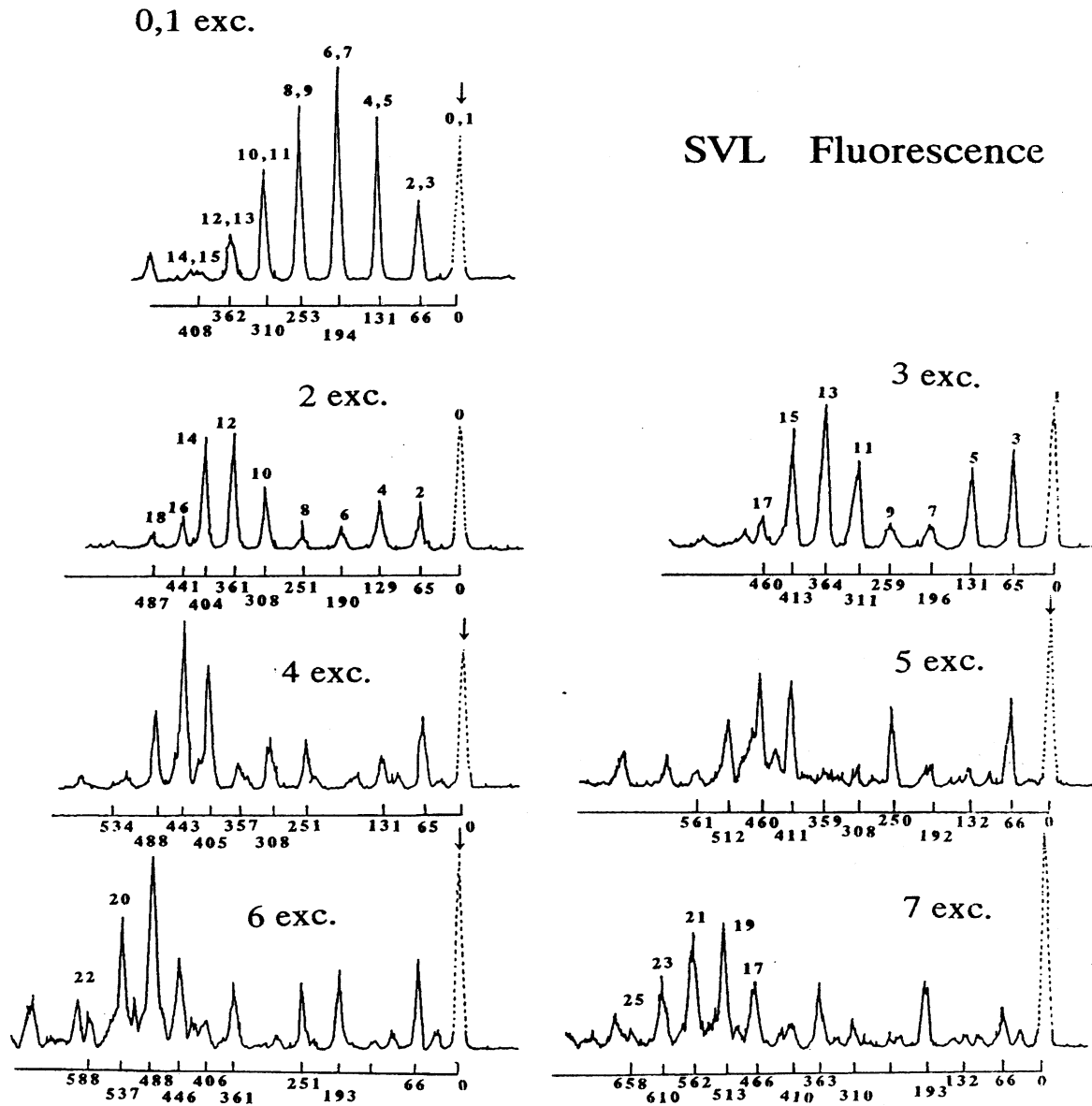


Abbildung 5.9: Die Fluoreszenzspektren nach Anregung einzelner Schwingungsniveaus (SVL) des  $1^1B$  Zustands (Abb. 5 in [47]). Die Nummer des angeregten Schwingungsniveaus im  $1^1B$  ist mit (0 - 7) exc. angegeben. Die Zahlen über den Intensitätsmaxima geben die Nummer des Schwingungsniveaus des Grundzustands an. Auf der x-Achse sind die Energiedifferenzen des Intensitätsmaximum zum Übergang  $n - 0$  ( $n = 0, 7$ ) in Wellenzahlen angegeben. Durch Laserstreuung haben die mit Pfeilen markierten und mit gepunkteten Linien dargestellten eine zu hohe Intensität.

In Abbildung 5.10 und 5.11 sind die Spektren aus Abbildung 5.9 als Franck-Condon-Spektren aus der Überlagerung je einer Schwingungswellenfunktion des experimentell ermittelten  $1^1B$  Zustands und aller Schwingungswellenfunktion des *ab initio* Grundzustands dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die auftretenden Intensitätsmuster auch mit der Vertauschung der Barrierenhöhen für die coplanare und senkrechte Konformation gegenüber dem experimentell bestimmten Grundzustand erklärbar sind. Ein Vergleich mit dem  $1^1B$  Zustands aus *ab initio* Punkten bietet sich nicht an, da hier zu viele Schwingungseigenfunktionen noch unterhalb der Barriere zur coplanaren Konformation sind, und mit der damit verbundenden Entartung andere Muster gerade bei diesen Eigenfunktionen zu erwarten sind.

Für die Beurteilung der Übereinstimmung ist die korrekte Wiedergabe der Minima in der Einhüllenden pro Knoten ein erster Anhaltspunkt. Die Lage der Linien ist entsprechend der Verschiebung der Minima zwischen experimentellen und theoretischen Grundzustand zu erwarten und zu beobachten. Wichtig ist vor allem die Übereinstimmung im Bereich der Barriere, da hier die Frage nach der gleichberechtigten Interpretation beider Ergebnisse aus den gleichen Daten beantwortet wird. Für den untersten, entarteten Schwingungszustand des  $1^1B$  erhält man eine Einhüllende ohne Knoten, die einer Gaußverteilung gleicht. Die Unterbrechung der gleichmäßigen Energieabstände für  $\nu = 0$  im Bereich der Barriere bei 0.06 eV beim Übergang von entarteten zu einzelnen Schwingungsfunktionen ist außerhalb des abgebildeten Bereichs des Spektrums. Zwischen den Schwingungseigenfunktionen  $\nu = 2$  und  $\nu = 3$ , die im Bereich der Barriere von 4.41 eV liegen, hat schon eine deutliche Aufspaltung stattgefunden. Die Einhüllende zeigt für beide zwei Maxima, wobei der Anstieg der Intensität des ersten Maximums bei  $\nu = 3$  verglichen mit  $\nu = 2$  reproduziert wird. Die Zuordnung der Intensitätsmaxima zu den einzelnen Schwingungsniveaus des Grundzustands zeigt eine Verschiebung zwischen dem Experiment und dem simulierten Spektrum um vier Niveaus für  $\nu = 2$  und  $\nu = 3$ . Die Spektren für  $\nu = 4$  bis  $\nu = 7$  zeigen jeweils die erwarteten Muster von zwei und drei Minima in der Einhüllenden. Die Übereinstimmung mit der Lage der relativen Intensitäten nimmt aber mit steigenden Schwingungsniveaus im  $1^1B$  Zustand zunehmend ab.

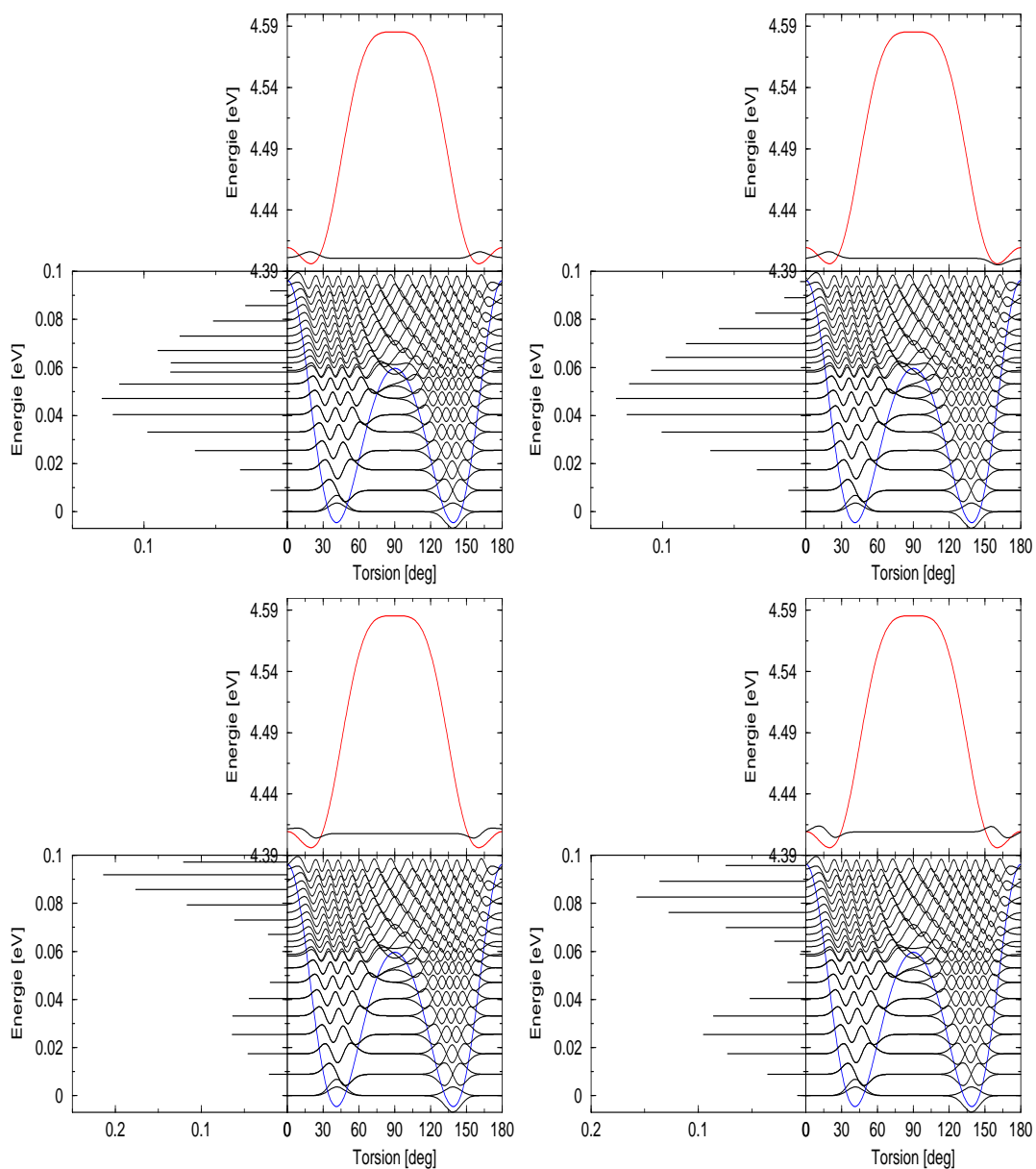


Abbildung 5.10: Die Franck-Condon-Spektren für den Übergang  $1^1B \rightarrow 1^1A$  für die Schwingungswellenfunktionen  $\nu = 0$  bis  $\nu = 3$  des experimentellen angeregten Zustands (von links nach rechts und von oben nach unten) abgebildet auf die Schwingungswellenfunktionen des *ab initio* Grundzustands

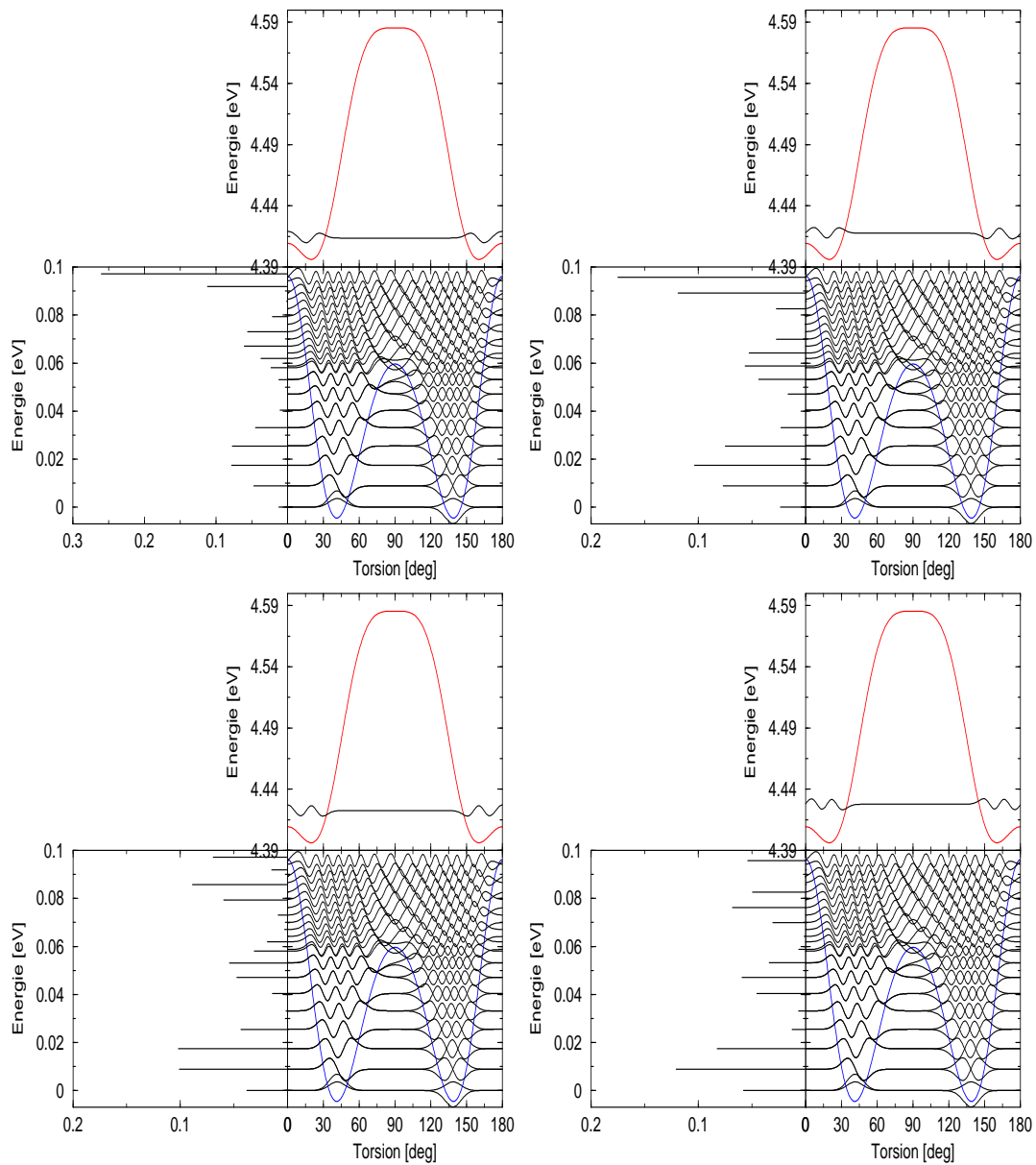


Abbildung 5.11: Wie 5.10, aber mit den Schwingungswellenfunktionen  $\nu = 4$  bis  $\nu = 7$  (von links nach rechts und von oben nach unten)

### 5.4.3 Zusammenfassung

Das Grundzustandspotential aus den *ab initio* Rechnungen kann auch für die Interpretation des Fluoreszenzanregungsspektrums herangezogen werden, da zusammen mit dem experimentellen  $1^1B$  Zustand eine Reproduktion des Absorptionsspektrums möglich ist. Der  $1^1B$  wird qualitativ, aber nicht ganz quantitativ reproduziert. Für das Verständnis des Ladungstransferzustands und eines möglichen Mechanismus ist die Berücksichtigung der Geometrie Anpassung der Ringe durch Dehnung und Stauchung (vgl. Abb. 4.10) unabhängig von der Torsionskoordinate erforderlich.