

**Modellierung der dualen Fluoreszenz
von 1-Phenylpyrrol infolge von
Torsion und Elektronentransfer
in polarer Lösung**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

vorgelegt von
Boris Proppe
aus Berlin

2000

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Manz

2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. B. Schmidt
Disputation: 19.2.2001

Ein Teil dieser Arbeit ist bereits veröffentlicht in:

B. Proppe, M. Merchán and L. Serrano-Andrés,
**Theoretical Study of the Twisted
Intramolecular Charge Transfer in 1-Phenylpyrrole,**
J. Phys. Chem. A, (2000) **104**, 1608–1616

Abstract

The results of quantum chemical, quantum mechanical and classical molecular dynamics simulations of 1-phenylpyrrole are presented and compared to experimental data from the literature.

In the first part *ab initio* results for the geometry of 1-phenylpyrrole are obtained. Vertical, emission, and non-vertical excitation energies have been computed using multiconfigurational second-order perturbation theory by means of the CASPT2 method. In the S_0 and S_1 states the most stable conformations were determined to be twisted structures with dihedral angles between the planes of the rings of 41.4° and 25.5° , respectively. The lowest-excited state, S_1 (1^1B) is identified as the “locally excited” (LE) state; the charge transfer state (CT) S_3 (2^1B) has a higher energy. Based on these *ab initio* points, parameters for analytic potential functions are fitted in the second part. Vibrational eigenfunctions are computed for these torsional potentials. The Franck-Condon Spectra calculated for the S_0 (1^1A) \rightarrow S_1 (1^1B) transition compare well with the experimental fluorescence excitation spectrum with a fluorescence maximum of 4.07 eV in the gasphase. An additional fluorescence feature is found at 3.72 eV in acetonitrile from a “twisted intramolecular charge transfer” (TICT) state in a perpendicular conformation.

In the third part the molecular potentials and partial charges derived from the *ab initio* calculation are used as parameters in a classical molecular dynamics simulation. The effect of a solvent (acetonitrile) on the torsion and on the stabilization of the charge transfer state is investigated. As a consequence of the large dipole of the CT state in comparison with LE state, the energy of the higher excited CT state in the gas phase drops below the energy of the LE state in the solvent, giving rise to near-degenerate dual fluorescence for both CT and LE states in good agreement with the experimental fluorescence spectrum. Different time scales are found for the relaxation with respect to the torsion and the reorientation of the solvent molecules after charge transfer.

From the overall study it is concluded that the 1-phenylpyrrole system can be considered as an example where the TICT occurs in the solvent but not in the gas phase.

Übersicht

Die Ergebnisse quantenchemischer und quantenmechanischer Rechnungen und klassischer Molekulardynamiksimulationen für 1-Phenylpyrrol werden vorgestellt und mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Geometrien mit *ab initio* Methoden bestimmt, insbesondere mit CASSCF und Störungstheorie zweiter Ordnung eines Multikonfigurationsverfahren, implementiert als die CASPT2-Methode. Die stabilsten Konformationen für die Zustände S_0 und S_1 werden als verdrillte Strukturen mit einem Diederwinkel von 41.4° beziehungsweise 25.5° gefunden. Die Anregungsenergien für die vertikale Absorption, die Emission und den 0-0-Übergang werden bestimmt. Der tiefstliegende angeregte Zustand S_1 (1^1B) ist ein lokal angeregter (LE) Zustand, ein Ladungstransferzustand S_3 (2^1B) liegt bei höherer Energie.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden an die *ab initio* Punkte die Parameter einer analytischen Funktion für die Torsionspotentiale angepaßt. Schwingungseigenfunktionen werden für diese Torsionspotentiale berechnet. Der Vergleich des Franck-Condon-Spektrums für den Übergang S_0 (1^1A) \rightarrow S_1 (1^1B) mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum in der Gasphase ergibt eine gute Übereinstimmung mit einem Fluoreszenzmaximum von 4.07 eV. Eine zweite Fluoreszenzbande befindet sich bei 3.72 eV in Acetonitril, die einem "twisted intramolecular charge transfer" (TICT) Zustand mit senkrechter Konformation zugeordnet wird.

Im dritten Teil dieser Arbeit gehen die untersuchten Torsionspotentiale zusammen mit Partialladungen aus den *ab initio* Rechnungen als Parameter in klassische Molekulardynamiksimulationen ein. Der Effekt des Lösungsmittels Acetonitril auf die Torsionsbewegung und die Stabilisierung des Ladungstransferzustands wird untersucht. Auf Grund des hohen Dipols des CT-Zustands im Vergleich zum LE-Zustand sinkt die Energie des CT-Zustands in Lösung unter die des LE-Zustands. Folglich ergibt sich in Lösung eine duale Fluoreszenz aus den CT- und LE-Zuständen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Fluoreszenzspektrum in Lösung. Für die Relaxation nach Ladungstransfer werden verschiedene Zeitskalen für die Torsion und die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle vorhergesagt.

Als Gesamtergebnis der Untersuchungen kann gefolgert werden, dass 1-Phenylpyrrol ein Beispiel ist, bei dem TICT in einem polaren Lösungsmittel, jedoch nicht in der Gasphase auftritt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Duale Fluoreszenz	3
1.1.1	Der experimentelle Befund	3
1.1.2	TICT und konkurrierende Ansätze	3
2	Modell	7
3	<i>ab initio</i> Methoden	11
3.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	11
3.2	Die Hartree-Fock-Näherung	14
3.2.1	Grundlagen	14
3.2.2	Das SCF-Verfahren	16
3.2.3	Die SCF-Prozedur	17
3.3	Berücksichtigung der Elektronenkorrelation	18
3.3.1	Die Grenze des Hartree-Fock-Verfahrens	18
3.3.2	Das Konfigurationswechselwirkungsverfahren	19
3.3.3	Das Multikonfigurationsverfahren	20
3.3.4	Störungstheorie nach Møller-Plesset	21

3.3.5	Störungstheorie für das Multikonfigurationsverfahren	22
3.4	Oszillatorenstärke	22
3.5	Reaktionsfeld	23
3.6	Basissätze	25
4	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Rechnungen	27
4.1	Die Gleichgewichtsgeometrie	27
4.1.1	Schwingungsfrequenzen	31
4.1.2	Barriernhöhen	34
4.1.3	Molekülorbitale	35
4.2	Eigenschaften der angeregten Zustände	38
4.2.1	Rydberg-Zustände	38
4.2.2	Die vertikalen Anregungsenergien	38
4.2.3	Vergleich zum experimentellen Absorptionsspektrum	45
4.2.4	Die Emissionsspektren	47
4.2.5	Lösungsmittelleffekte	51
4.2.6	Diskussion	56
5	Schwingungseigenfunktionen	57
5.1	Schrödingergleichung der Kernbewegung	57
5.1.1	Die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode	61
5.2	Torsionspotentiale	64
5.2.1	Die experimentell ermittelten Potentiale	64
5.2.2	Von <i>ab initio</i> Punkten zu Potentialfunktionen	65
5.3	Eigenfunktionen	66

5.3.1	Der elektronische Grundzustand	67
5.4	Franck-Condon-Übergänge	77
5.4.1	Absorptionsspektren	77
5.4.2	Fluoreszenz nach Einzelniveau-Anregung	81
5.4.3	Zusammenfassung	86
6	Molekulardynamik	87
6.1	Bewegungsgleichungen nach Lagrange	88
6.2	Integration der Bewegungsgleichungen	88
6.3	Potentiale	90
6.3.1	Intramolekulare Potentiale	90
6.3.2	Intermolekulare Paarpotentiale	91
6.4	Kräfte	96
6.5	Molekulare Dynamik mit Zwangsbedingungen	100
6.6	Der RATTLE-Algorithmus	101
7	Lösungsmiteleinflüsse	107
7.1	Fluoreszenzenergien	108
7.2	Vorbereitung	109
7.2.1	Erzeugung der Solvathülle	109
7.2.2	Zeitschritt	110
7.2.3	Kühlung	111
7.3	Die Torsionsschwingung	111
7.3.1	Die Schwingungsperiode	111
7.4	Die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle	117

7.4.1	Zeitabhängige Fluoreszenzspektren	118
7.4.2	Mikroskopische Analyse	124
7.4.3	Diskussion	127
8	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Allgemeine Formulierung	133
A.1	Anwendung auf Acetonitril	137
B	Methylderivate	141
	Literatur	142

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Manz für die Überlassung des interessanten Themas, seine zahlreichen Anregungen und die Diskussionsbereitschaft. Für die wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit gilt mein großer Dank Priv. Doz. Dr. B. Schmidt für das Gebiet der Quantenmechanik und klassischen Mechanik und Prof. Dr. M. Merchán für das Gebiet der quantenchemischen Rechnungen.

Dr. H. Busse danke ich für die Ausbildung in Unix und den Aufbau und die Wartung des Rechner-Clusters und Dr. M. Opper für dessen Ausbau.

Einige Rechnungen sind nur auf den Rechnern der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität möglich gewesen, wofür ich mich bei Dr. D. Riedel für die flexible Bereitstellung von Ressourcen ebenso bedanken möchte, wie für das kollegiale Arbeitsklima bei meiner Tätigkeit für die ZEDAT.

H. Naundorf möchte ich für die anregenden Diskussionen über Molekulardynamik und das Korrekturlesen danken.

Die zeitweise Abkehr vom Mensaessen verdanke ich L. Pesce.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen nicht einzeln genannten Kollegen der AG Manz bedanken.

Ein Teil der Finanzierung wurde vom Sonderforschungsbereich 337 „Energie- und Ladungstransfer in molekularen Aggregaten“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft getragen.