

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die theoretischen Untersuchung dieser Arbeit wurden durchgeführt, um die Interpretation des Auftretens von dualer Fluoreszenz mit dem TICT-Modell als Mechanismus der photoinduzierten Ladungstrennung zu überprüfen.

1-Phenylpyrrol wurde als Modellsystem ausgewählt, um alternative Mechanismen wie WICT und RICT auszuschließen und CASSCF-Rechnungen durchführen zu können. Mit Hilfe von *ab initio* Verfahren wurde der Verlauf der relevanten Singulettzustände entlang der im Modell vorgegebenen Reaktionskoordinate der Torsion analysiert. Bei Verwendung störungstheoretischer Korrekturen zur CASSCF-Methode erreicht man dabei gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Für das Absorptionsspektrum ergibt sich gegenüber der Literatur eine [47] neue Interpretation mit dem 2^1A Zustand, und mit zwei weiteren Zuständen, einem lokal angeregten (LE) Zustand (1^1B) und einem Ladungstransfer-(CT)-Zustand (2^1B). Damit läßt sich auch das Auftreten von dualer Fluoreszenz im polaren Lösungsmittel und das Fehlen im Vakuum erklären. Aus dem lokal angeregten Zustand resultiert die normale Fluoreszenz, während aus dem Ladungstransferzustand die anomale, rotverschobene Fluoreszenz erfolgt. In der Gasphase sieht man keine Fluoreszenz aus diesem Zustand, da erst die Stabilisierung durch ein polares Lösungsmittel eine Absenkung unter die Energie des lokal angeregten Zustands bewirkt.

Diese Stabilisierungsenergie erhält man in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment sowohl mit einem makroskopischen Ansatz unter Einbeziehung eines Reaktionsfeldes in die *ab initio* Rechnung als auch durch die mikroskopische Betrachtung mit einer Molekulardynamiksimulation. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel sind in Abbildung 8.1 mit den experimentellen Vorgaben zusammen dargestellt.

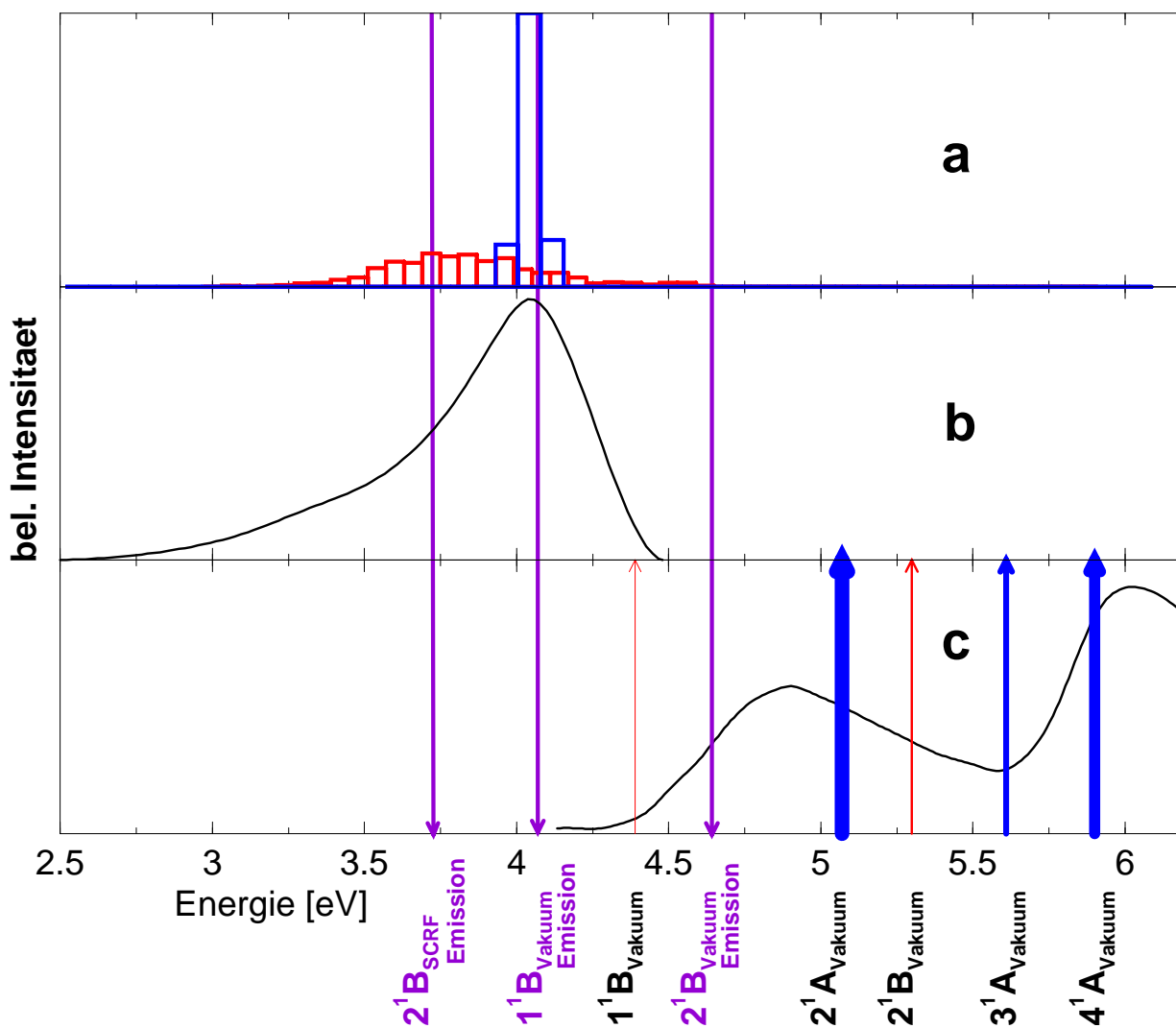


Abbildung 8.1: Gegenüberstellung der Spektren mit den berechneten Ergebnissen. In a ist der Einfluß des Lösungsmittels auf den lokal angeregten Zustand und den Ladungstransferzustand abgebildet (vgl. Kap. 7.4), b zeigt das Fluoreszenzspektrum in Acetonitril [45] und c das Absorptionsspektrum in der Gasphase [47]. Als Pfeile sind die Energien aus den *ab initio* Rechnungen dargestellt (vgl. Kap. 4.2). Man beachte die signifikante Absenkung der berechneten 2^1B Fluoreszenz von der Gasphase zum Lösungsmittel Acetonitril, welche zu dualer Fluoreszenz in Lösung führt.

Auch der Vergleich der Schwingungseigenfunktionen, berechnet mit den experimentell bestimmten und aus quantenchemischen Rechnungen stammenden Torsionspotentialen, untermauert die Interpretation der Spektren.

Die Geometrien, Torsionspotentiale und Partialladungen gehen als Parameter in die mikroskopische Simulation einer Lösungsumgebung mit den Methoden der Molekulardynamik ein, wo die Ergebnisse der selbstkonsistenten Reaktionsfeldrechnung bestätigt werden. Zusätzlich erhält man einen mikroskopischen Blick in die Reaktion der Lösungsmittelmoleküle, die auf einer schnelleren Zeitskala als die der Torsionsschwingung erfolgt.

Von zentraler Bedeutung ist das Auffinden der optimierten Geometrie des CT-Zustands. Dieses wurde durch die Symmetrie des gewählten System erleichtert. Für eine Untersuchung der Gesamtdynamik des Systems wäre allerdings eine Berücksichtigung einer Koordinate, die diese Geometrieänderung gegenüber dem Grundzustand zusätzlich zur Torsion berücksichtigt, erforderlich. Die Gipfel und Täler der Potentiallandschaft sind genau charakterisiert, aber einige Pässe in dieser Landschaft sind noch zu bestimmen.

Der experimentelle Nachweis eines CT-Zustands im Überschalldüsenstrahl bleibt aufgrund des niedrigen Übergangmoments zwischen Grundzustand und CT-Zustand weiter eine Herausforderung. Hier kann der Vergleich zu den methylierten Homologen, wie er in Anhang B an Hand der Orbitaldiagramme angedeutet ist, eine Hilfe sein, da deren in Lösung aufgenommene Spektren einen grösseren Erfolg bei der Suche auch für die Gasphase versprechen. Eine exakte Berechnung der Spektren dieser Verbindungen ist jedoch mit dem Problem der C_1 -Symmetrie behaftet, die eine Optimierung des CT-Zustands erheblich erschwert.

Ausgehend von diesem Ergebnis läßt sich eine Simulation des zeitlichen Ablaufs entwerfen. Demnach wird ein Trajektorienbündel aus der Projektion des Grundzustandswellenpakets auf die der Häufigkeit entsprechende Anzahl an Geometrien von 1-Phenylpyrrol mit verschiedenen Torsionswinkeln als Anfangszustände erzeugt. Vor dem Start der eigentlichen Simulation wird jeweils die Lösungsumgebung mit den Partialladungen des Grundzustands und einer vorgegebenen Temperatur equilibriert. Zum Start der eigentlichen Simulation werden die Partialladungen auf die des Zustands mit dem größten Dipolmoment (2^1A) und dessen Torsionspotentialfunktion umgeschaltet. Die Kräfte werden berechnet und die Bewegungen entsprechend ausgeführt. Das Wellenpaket kann nach diesem Schritt wieder aus allen Einzeltrajektorien zusammengesetzt werden. Für jede einzelne Trajektorie wird im Bereich einer Potentialkreuzung mit dem lokal angeregten oder mit dem Ladungstransferzustand zufällig mit einer Gewichtung entschieden, ob ein Übergang auf die andere Potentialfläche statt findet. Für alle Trajektorien, die einen der beiden B -Zustände

erreichen, ist bei jedem Schritt auch die Energie für das Ensemble mit den Partialladungen des Grundzustands zu berechnen. Die Differenz dieser Energien aller Trajektorien in einem Histogramm zusammengefaßt und mit der Oszillatorenstärke gewichtet ergibt das Spektrum zu diesem Zeitpunkt. Eine praktische Durchführung empfiehlt sich aber für ein methylsubstituiertes Derivat des 1-Phenylpyrrol (vgl. Anhang B), da bei der gegebenen Lage der Potentialkurven und der Oszillatorenstärke des Ladungstransferzustands sehr viele solcher Trajektorien nötig erscheinen, um das Fluoreszenzspektrum zu simulieren. Damit ließe sich zu der in dieser Arbeit untersuchten Energetik des Prozesses und der Relaxation des Lösungsmittels die Dynamik des Gesamtprozesses untersuchen.