

Kapitel 7

Lösungsmiteleinflüsse auf das Spektrum von 1-Phenylpyrrol

1-Phenylpyrrol zeigt in der Gasphase keine duale Fluoreszenz [47]. Dieses Ergebnis wurde auch mit den *ab initio* Rechnungen in Kap. 4.2.4, die das Molekül im Vakuum untersuchen, gefunden. Eine mögliche Ursache für die stärkere energetische Absenkung eines Zustands relativ zu den anderen Zuständen, die eine Erklärung für den experimentellen Befund der dualen Fluoreszenz im polaren Lösungsmittel liefert [45], ist die unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den verschiedenen elektronischen Zuständen mit variierenden Elektronenverteilungen des gelösten Moleküls. Das Ergebnis der *ab initio* Rechnung unter Einbeziehung eines Reaktionsfeldes durch ein Kontinuummodell mit Hohlraum unterstützt diese Annahme (Kap. 4.2.5). In der Molekulardynamiksimulation wird dieser Kontinuumsansatz durch eine Modellierung des Lösungsmittels mit einzelnen Acetonitrilmolekülen ersetzt, wobei unterschiedliche elektronische Zustände des 1-Phenylpyrrol durch die mit der Populationsanalyse gefundenen Partialladungen realisiert werden. Acetonitril bietet gegenüber Wasser den Vorteil eines hohen Dipolmoments bei aprotischen Eigenschaften, was wiederum hilft, alternative Mechanismen schon beim Entwurf des Modells auszuschließen und so zu einem eindeutigen Ergebnis zu kommen. Die Untersuchungen von Sudholt et. al. an DMABN zeigen bei unpolarem Cyclohexan keine Verschiebung der Bande gegenüber dem Vakuum [109], und auch in den Experimenten ist keine Verschiebung gegenüber der Gasphase zu sehen [45][47], so dass hier auf die Untersuchung mit einem unpolaren Lösungsmittel verzichtet wurde.

7.1 Fluoreszenzenergien

Die Ausrichtung dieser Arbeit auf die Erklärung eines spektroskopischen Experiments motiviert eine Trennung der Gesamtenergie E_{tot}^n des Systems aus Lösungsmittel und gelöstem Molekül in einzelne Komponenten. Dabei läßt sich über die Erklärung des stationären Spektrums hinaus die Zeitabhängigkeit der Bandenverschiebung simulieren. Entsprechend eines elektronischen Zustands n von 1-Phenylpyrrol im Molekül-Lösungsmittelsystem kann man in die *ab initio* Energie E_{PhPy}^n , die Energie aus der Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Solvens $E_{PhPy-Sol}^n$, die Solvens-Solvens-Wechselwirkungsenergie $E_{Sol-Sol}$ und die innere Energie der Solvensmoleküle E_{Sol} unterscheiden:

$$E_{tot}^n = E_{PhPy}^n + E_{PhPy-Sol}^n + \underbrace{E_{Sol-Sol} + E_{Sol}}_{n\text{-unabhängig}}. \quad (7.1)$$

Als potentielle Energie des isolierten Moleküls wird das in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellte CASPT2-Ergebnis genutzt, während die Wechselwirkungsenergie mit Molekulardynamiksimulationen von Phenylpyrrol in einer Lösungsmittelumgebung berechnet wird.

Die innere Energie der einzelnen Solvensmoleküle ist konstant, ebenso wie $E_{Sol-Sol}$ keine Veränderungen zeigt, wenn man zu einem gegebenen Zeitpunkt die Partialladungen von 1-Phenylpyrrol ändert. Für die zu untersuchende Größe, die Solvens bedingte Verschiebung von Banden, sind diese beiden Energien nicht relevant. Die Fluoreszenzenergie ergibt sich für den lokal angeregten (LE) Zustand aus

$$\Delta E^{LE} = E_{tot}^{LE} - E_{tot}^{GS} = E_{PhPy}^{LE} + E_{PhPy-Sol}^{LE} - (E_{PhPy}^{GS} + E_{PhPy-Sol}^{GS}) \quad (7.2)$$

beziehungsweise für den Ladungstransfer-(CT)-Zustand

$$\Delta E^{CT} = E_{tot}^{CT} - E_{tot}^{GS} = E_{PhPy}^{CT} + E_{PhPy-Sol}^{CT} - (E_{PhPy}^{GS} + E_{PhPy-Sol}^{GS}). \quad (7.3)$$

Die Terme $E_{Sol-Sol}$ und E_{Sol} entfallen durch Subtraktion. Führt man diese Berechnung zu verschiedenen Zeitpunkten durch, so kann damit ein zeitabhängiges Spektrum simuliert werden. Die Differenzen der *ab initio* Energien wurden schon berechnet (vgl. Tab. 4.5) und weisen in diesem Modell keine zeitliche Änderung für festgehaltene Torsionswinkel auf. Mit der Molekulardynamiksimulation muss nur noch $E_{PhPy-Sol}^n - E_{PhPy-Sol}^{GS}$ berechnet werden, um ein zeitabhängiges Spektrum zu berechnen. In gleichmäßigen Intervallen wird dazu die Wechselwirkungsenergie $E_{PhPy-Sol}^{GS}$ des Ensembles nach Umschalten auf die Partialladung des Grundzustands

berechnet, ohne die Trajektorie dadurch zu verändern. Je weiter sich das System in der Zeit entwickelt hat, desto stärker findet die Anpassung an die neue Ladungsverteilung statt. Damit entfernt sich das System von dem vorher eingestellten Gleichgewicht des Grundzustands. Dies hat zur Konsequenz, dass beim Zurückschalten in den Grundzustand zunehmend eine Anhebung der Energie gegenüber dem Startwert des Grundzustands zu erwarten ist, da diese neue Umgebung nicht mehr optimal angepasst ist. Führt man den Zyklus von Anregung und Fluoreszenz häufig genug durch, kann man eine deutliche Erwärmung der Umgebung erwarten, ohne dass dabei direkt Energie aus der optischen Anregung übertragen wird.

7.2 Vorbereitung der Dynamik

7.2.1 Erzeugung der Solvathülle

Zur Erzeugung einer Startkonfiguration wird die Solvathülle um 1-Phenylpyrrol mit verschiedenen Verfahren aufgebaut.

Eine Anfangsbedingung wird durch den Aufbau von mehreren Schalen Lösungsmittelmoleküle um das Molekül realisiert. Die Moleküle werden nicht völlig zufällig angeordnet, sondern für jedes wird durch zwei Winkel und den Abstand zum Schwerpunkt eine Position auf einer Kugeloberfläche ermittelt, und es wird überprüft, ob ein Mindestabstand des Schwerpunkts gegenüber allen anderen bereits ermittelten Molekülschwerpunkten gegeben ist. Sonst wird diese Position verworfen, und eine Neue wird erzeugt. Die Ausrichtung des Moleküls ist zufällig gewählt. Wird mit diesem Verfahren auf der aktuellen Schale nach einer wählbaren Anzahl von Versuchen keine zufriedenstellende neue Position mehr gefunden, erweitert sich der Radius, und eine neue Schale wird gefüllt. Durch dieses Verteilungsverfahren wird vermieden, dass sich Atome zu nahe kommen, und der stark repulsive Teil des Potentials zu sehr hohen Beschleunigungen führt, die für eine physikalisch sinnvolle Behandlung eine drastische Verkürzung des Zeitschritts erforderten. Die Position des Schwerpunktes ergibt sich aus

$$\mathbf{R} = R_0 \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \cos \phi \\ -\cos \theta \end{pmatrix}, \quad \begin{matrix} 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{matrix} \quad (7.4)$$

wobei R_0 der Betrag des Abstandsvektors der Schwerpunkte von 1-Phenylpyrrol und Acetonitril ist.

Um eine gleichmäßige Verteilung auf einer Kugeloberfläche zu erzeugen und eine Häufung an den Polen zu vermeiden, ist es erforderlich, zur Bestimmung von θ folgende Wichtung der zufällig bestimmten Zahl ξ einführen:

$$\theta = \arccos(1 - 2\xi), \quad (7.5)$$

wobei ξ eine Zufallszahl aus dem Bereich zwischen 0 und 1 ist.

Mit dieser Konfiguration kann man jetzt die Kräfte bestimmen, und damit die Bewegungsgleichungen lösen.

Eine andere Anfangsbedingung erhält man, wenn man in einer Box mit periodischen Randbedingungen Acetonitril bei einer vorgegebenen Temperatur equilibriert, und dann ein Gastmolekül in die Mitte der Box einfügt. Die Acetonitrilmoleküle, mit denen eine Überlappung berechnet wird, werden entfernt. Anschließend wird noch einmal equilibriert. Dieses Verfahren entspricht der Umgebung in einer Meßküvette, in der eine makroskopische Menge in einem spektroskopischen Experiment vermessen wird, während das erste Verfahren einem Mikrotropfen in einem Molekularstrahlexperiment entspricht. In einem solchen Experiment finden Honma et al. bei Kombination aus Binanthryl und Aceton als Lösungsmittel schon bei einer sehr kleinen Anzahl von Lösungsmittelmolekülen eine deutliche Rotverschiebung der Bande [110]. Die Methode des vorequilibrierten Lösungsmittels bietet sich vor allem dann an, wenn man viele verschiedene Moleküle im gleichen Lösungsmittel untersuchen will. In dieser Arbeit wurde die Torsionschwingung in einer Box mit periodischen Randbedingungen untersucht, während für ein starr gelassenes 1-Phenylpyrrol zur Untersuchung der Relaxation der Lösungsmittelmoleküle mehrere Schalen verwendet wurden.

7.2.2 Zeitschritt

Bei der numerischen Integration der Bewegungsgleichungen spielt die Wahl des Zeitschritts für die Stabilität des Verfahrens eine wichtige Rolle. Für alle Verfahren, bei denen keine Kühlung eingesetzt wird, müssen Energie, Impuls und Drehimpuls erhalten bleiben. Das System läßt sich hier mit einem Zeitschritt von zwei Femtosekunden stabil propagieren. Ein Verzicht auf die explizite Behandlung der Wasserstoffatome von 1-Phenylpyrrol zu Gunsten einer united-atom-Beschreibung wie im Acetonitril würde eine weitere Verlängerung des Zeitschritts ermöglichen.

7.2.3 Kühlung

Um eine Konfiguration mit minimaler potentieller Energie zu finden, wird in dieser Arbeit durch Skalierung der Geschwindigkeiten des Ensembles aus 1-Phenylpyrrol und umgebenden Acetonitrilmolekülen langsam eingefroren. Im Gegensatz zum simulated annealing [111] gibt es keine Schritte, bei denen die Temperatur wieder erhöht wird. Eine direkte Minimierung der potentiellen Energie ist bei der großen Teilchenzahl aufwendiger als das langsame Verringern der kinetischen Energie. Wie die Kristallzucht im Reagenzglas ideal aufgebaute Kristalle bei behutsamem Abkühlen liefert, so kommt man auch hier nur durch die richtige Wahl des Abkühlfaktors zum tiefsten möglichen Minimum. Bei zu drastischem Kühlen friert man sonst ein beliebiges Minimum der Potentialhyperfläche ein. Da viele Trajektorienrechnungen gemacht werden sollen, ist es wichtig, auch nicht zu langsam zu kühlen. Der Velocity-Verlet-Algorithmus eignet sich zur Kühlung besser als der Verlet-Algorithmus, da die Geschwindigkeiten direkt beeinflusst werden können.

7.3 Die Torsionsschwingung

Für die Beurteilung von Simulationen der Reaktion der Lösungsmittelmoleküle mit starren 1-Phenylpyrrol ist eine Betrachtung der Torsionsbewegung im Vakuum und in einer Lösungsumgebung notwendig.

7.3.1 Die Schwingungsperiode

Bestimmung aus der Bohr-Frequenz

In der harmonischen Näherung läßt sich die Schwingungsperiode T für den jeweiligen elektronischen Zustand aus dem Reziprokwert der in Kapitel 5.3 ausgerechneten Differenz der Energien der Schwingungsquanten ν (Bohr-Frequenz) nach $E(\nu = 1) - E(\nu = 0)$ bzw. bei entarteten Eigenenergien $E(\nu = 2) - E(\nu = 0)$ und

$$E = h\nu, \quad T = \frac{1}{\nu} \quad \implies \quad T = \frac{h}{E}$$

mit dem passenden Umrechnungsfaktor (z.B. $2.417988 \cdot 10^8$ von eV nach MHz) berechnen. Für den Grundzustand 1^1A erhält man mit $\Delta E(\nu_{1^1A}) = 8.89 \text{ meV}$ ei-

ne Schwingungsperiode $T_{1^1A} = 465$ fs, für den lokal angeregten Zustand 1^1B $\Delta E(\nu_{1^1B}) = 12.10 meV$, $T_{1^1B} = 342$ fs, für den Zustand der mit dem stärksten Übergangsdipolmoment 2^1A $\Delta E(\nu_{2^1A}) = 13.66 meV$, $T_{2^1A} = 303$ fs und für den Ladungstransferzustand 2^1B für die Geometrie des Grundzustands $\Delta E(\nu_{2^1B}) = 7.30 meV$ $T_{2^1B} = 567$ fs sowie $\Delta E(\nu_{2^1B_{opt}}) = 6.43 meV$, $T_{2^1B_{opt}} = 643$ fs für dessen optimierte Geometrie. In der Gasphase ergibt sich damit eine Schwingungsperiode auf der Zeitskala von 500 Femtosekunden mit etwa dem Faktor zwei zwischen der kürzesten (303 fs) und der längsten (643 fs).

In den folgenden Abschnitten wird untersucht, ob und wie stark die Schwingungsperiode der Torsionschwingung durch den Einfluß des Lösungsmittels und durch die Beschreibung mit einem Kraftfeld verändert wird, und ob das Festhalten des Torsionswinkels eine vertretbare Näherung ist.

Viskositätseinfluß auf die simulierte Schwingungsperiode

Acetonitril besitzt eine dynamische Viskosität von $\mu = 0.39 m Pa s$ und liegt damit im Vergleich zu Wasser mit $\mu = 1 mPa s$ viel niedriger und ist damit weniger zähflüssig, was mit der nichtvorhandenen Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erklären ist. Der Siedepunkt von Acetonitril liegt mit $81.8^\circ C$ im Vergleich zu Propan als dem Alkanvertreter mit der ähnlichsten Masse mit einem Siedepunkt von $-42.1^\circ C$ sehr hoch, was mit dem Einfluß des polaren Charakters zu erklären ist.

Zur Bestimmung des Viskositätseinflusses auf die Schwingungsperiode wurde eine flexibles Modell von 1-Phenylpyrrol mit dem Programmpaket GROMACS [112] simuliert. Die einzelnen Bindungen werden mit Zwangsbedingungen weiterhin starr gehalten, aber die Biegeschwingungen werden zugelassen, indem für die Kraftkonstanten der Winkelpotentiale und der Potentiale der uneigentlichen Diederwinkel Standardkraftfeldparameter [113] verwendet werden. Als Minima dieser Potentiale werden Werte der *ab initio* Geometrieoptimierung eingesetzt, um diese Geometrie beizubehalten. Für die Beschreibung der Torsionsfunktion werden die in dieser Arbeit bestimmten Parameter statt der Standardparameter verwendet.

Der Viskositätseinfluß ergibt sich aus Veränderung der Torsionsschwingungsperiode in der Gasphase im Vergleich zu der in Lösung. Die Berechnung der Torsionsschwingungsperiode für ein einzelnes Molekül im Vakuum dient einerseits zur Veranschaulichung, wie weit die oben berechnete Bohr-Frequenz und die Simulation übereinstimmen, andererseits der Verdeutlichung des Lösungsmiteleinflusses auf die Schwingungsamplitude und -periode. In Abbildung 7.1 ist einerseits das Ergebnis einer MD-Simulation bei 0 K und ohne Kopplung an ein Wärmebad für ein einzel-

nes 1-Phenylpyrrol im Vakuum, andererseits umgeben von 237 Acetonitrilmolekülen nach Umschalten von Partialladungen und Potentialfunktionen vom elektronischen Grundzustand in den Ladungstransferzustand dargestellt. Die Torsionsschwingung im Vakuum beginnt dem Start aus dem Grundzustand entsprechend bei einem Die-derwinkel von 41° und verläuft über das Minimum bei 90° bis zum Umkehrpunkt und wieder zurück. Die Schwingungsdauer beträgt ohne Umgebungseffekte $T = 683$ fs und weicht damit 5 Prozent von dem Wert aus der harmonischen Näherung ab, während in der exemplarisch gezeigten Konfiguration mit Lösungsmittel die senkrechte Anordnung der Ringe auf der untersuchten Zeitskala bis 5 ps nie erreicht wird. Die Wechselwirkung der equilibrierten Acetonitrilmolekülen untereinander ist stark genug, um das Molekül in seiner Torsionsbewegung soweit einzuschränken. Dieses Ergebnis spricht gegen die Verwendung eines reinen elektrostatischen Kontinuumsmodells zur Beschreibung der Dynamik mit Umgebung, da so der Effekt der Reibung nicht berücksichtigt würde. Ein solches Modell ist nur an dem Gleichgewichtspunkten eine Alternative bzw. Vergleichsmöglichkeit. Die geringe Änderung des des Torsionswinkels bei Anwesenheit der Lösungsmittelmoleküle läßt eine starre Modellierung von 1-Phenylpyrrol bei tiefen Temperaturen zu. Die Untersuchung bei 300 K muß noch klären, ob dieses Ergebnis auch bei höheren Temperaturen und der damit verbundenen größeren Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle seine Gültigkeit behält.

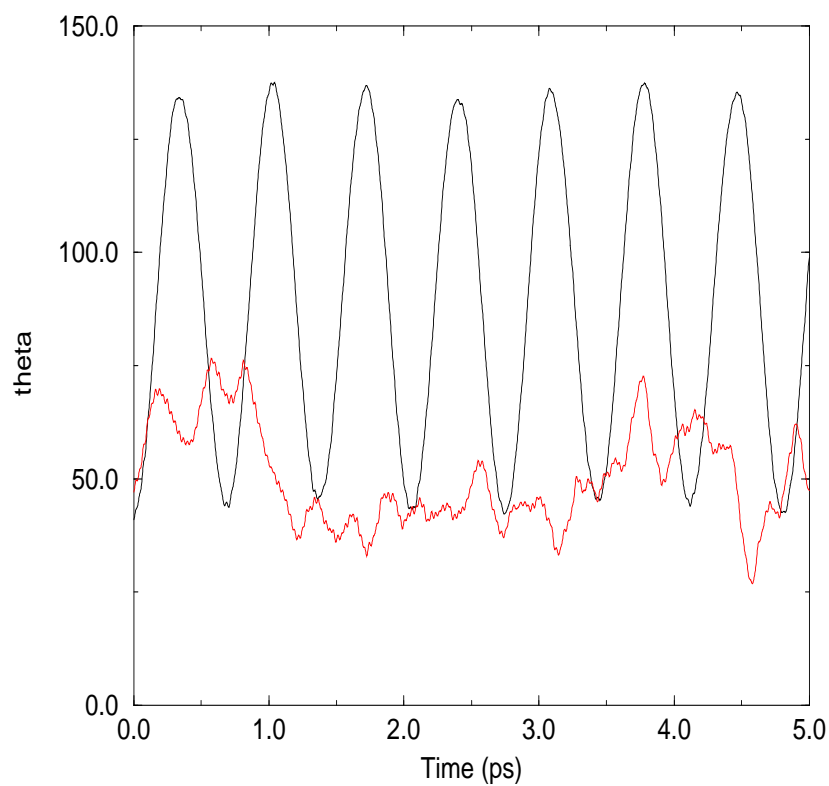


Abbildung 7.1: Torsionsschwingungen von 1-Phenylpyrrol bei 0K im Vakuum (durchgehend) und in Acetonitril(gepunktet) nach Umschalten der Potentiale und Partialladungen vom Grundzustand auf den Ladungstransferzustand

Bei 300 K, soweit die Angabe einer Temperatur für ein einzelnes Molekül sinnvoll ist, ist an den Umkehrpunkten der Verlauf der Diederwinkelkurve nicht mehr so glatt wie bei 0 K im Vakuum, da sich das Molekül auch in anderen Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden nicht mehr in deren Potentialminima befindet. Hier erreicht das 1-Phenylpyrrol nach Anregung in den Ladungstransferzustand in 3.4 ps das Potentialminimum der Torsionskoordinate für den Ladungstransferzustand (90°), bleibt aber nicht dort. Am Anfang dieser Trajektorie ist eine Bewegung entlang des Potentialanstiegs der Torsionskoordinate zu beobachten. An diesem Beispiel läßt sich zeigen, dass die Torsionsbewegung des 1-Phenylpyrrol bei 300 K innerhalb weniger Pikosekunden wie auch bei 0 K stärker von der Bewegung der umgebenden Acetonitrile als von dem intramolekularen Potential bestimmt wird. Die durch die erhöhte Temperatur bedingte größere Beweglichkeit der Acetonitrilmoleküle ermöglicht zwar prinzipiell das Erreichen der senkrechten Konfiguration, nicht jedoch auch nur annähernd die Schwingungsperiode des Moleküls im Vakuum. Daher wird die Torsion im folgenden auf 90° eingefroren. Dies ermöglicht die Untersuchung der Reaktionen des Lösungsmittels auf einer kurzen Zeitskala ohne die Überlagerung möglicher Mechanismen. Der Torsionswinkel von 90° wurde gewählt, da hier mit 4.64 eV der minimale Potentialabstand zwischen Grund- und Ladungstransferzustand gegeben ist (Tab. 4.5). Zu untersuchen bleibt, ob die Relaxation des Lösungsmittels die Energiedifferenz zum beobachteten Emissionssignal im Bereich von 3.75 eV liefert.

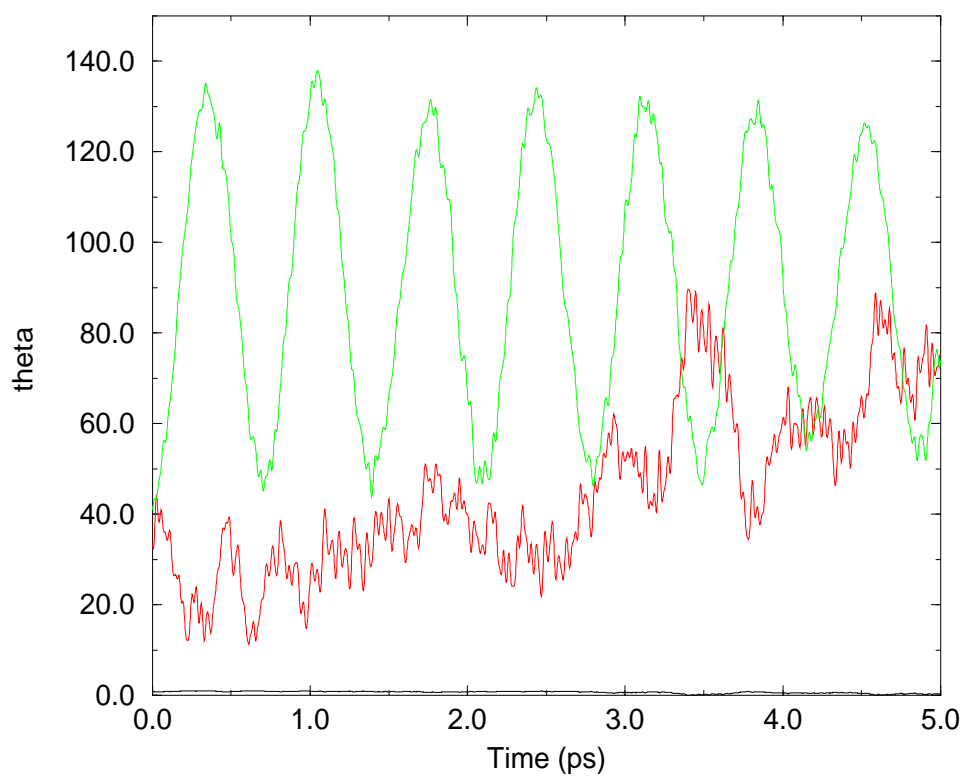


Abbildung 7.2: Torsionsschwingungen von 1-Phenylpyrrol bei 300K im Vakuum (durchgehend) und in Acetonitril(gepunktet) nach Umschalten der Potentiale und Partialladungen vom Grundzustand auf den Ladungstransferzustand

7.4 Die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle

Zur Abgrenzung und Quantifizierung der verschiedenen Teileffekte der Reaktion des Systems nach einer instantanen elektronischen Anregung ist in den folgenden Abschnitten die zeitliche Entwicklung der Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle bei festgehaltenem Zentralmolekül mit dem dafür erstellten Programm für den lokal angeregten Zustand bei 25° und den Ladungstransferzustand bei 90° untersucht worden. Dabei gilt es herauszufinden, auf welchen Zeitskalen die einzelnen Teilschritte ablaufen, wie sich die Reorientierung für die verschiedenen Zustände unterscheidet, und eine mögliche Korrelation mit dem Experiment zu finden.

Organisation der Simulation

In der Computersimulation ist es möglich, vorrauszusetzen, dass ein 1-Phenylpyrrol-Molekül den Ladungstransferzustand erreicht hat und in dessen Minimum gelangt, auch ohne dass der Mechanismus dafür aufgeklärt ist. Um ausschließlich den Beitrag des Lösungsmittels als Reaktion auf die Ladungsänderung zu untersuchen, werden 500 Ensembles von 200 Acetonitrilen jeweils um ein zentrales, starres 1-Phenylpyrrol mit senkrechter Konformation und um eines bei der flach verdrillten Konformation des lokal angeregten Zustands im elektronischen Grundzustand, repräsentiert durch dessen Partialladungen, gebildet, wie unter 7.2.1 beschrieben. Der Begriff *Large Amplitude Motion* für die Torsion deutet schon an, dass die Raumauffüllung von 1-Phenylpyrrol bei unterschiedlichen Geometrien keinen Austausch der Startkonfigurationen zulässt, da es dabei zu Überlappungen mit Lösungsmittelmolekülen kommen würde. Durch Skalierung der Geschwindigkeiten alle 100 Schritte bei einem Zeitschritt von 1 fs wurden diese Ensemble langsam über einen Zeitraum von 50 ps eingefroren.

Simulation der Anregung

Nach 50 ps wurde die elektronische Anregung durch das Wechseln der Partialladungen von 1-Phenylpyrrol simuliert, für eine Gruppe Trajektorien auf die des Ladungstransferzustands, für eine andere Gruppe auf die des lokal angeregten Zustands. Die

Geschwindigkeiten aller Atome werden auf Null zurück gesetzt, was einer Starttemperatur von Null K der Umgebung entspricht. Ohne weitere Anpassungen der Temperatur wurde eine Nichtgleichgewichtsdynamik des Systems für eine Pikosekunde beobachtet.

7.4.1 Zeitabhängige Fluoreszenzspektren

Zusätzlich zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen 1-Phenylpyrrol und der Umgebung mit den dem angeregten Zustand entsprechenden Partiaalladungen wurde bei der jeweiligen Konfiguration auch für die Partiaalladungen des Grundzustands die Wechselwirkungsenergie berechnet. Dieser Wert hat keinen Einfluß auf die Dynamik und wird nur zur Differenzbildung mit der Wechselwirkungsenergien nach Gleichung 7.2 bzw. 7.3 benötigt. Diese Energiedifferenz, addiert zur Differenz des elektronischen Übergangs zwischen Ladungstransfer- und Grundzustand bzw. lokal angeregtem Zustand und Grundzustand (Tab 4.5), entspricht dem zu diesem Zeitpunkt zu beobachtenden Fluoreszenzquant im Falle einer Emission.

In Abbildung 7.3 ist der zeitliche Verlauf für alle berechneten Trajektorien mit dem Ladungstransferzustand dargestellt, in Abbildung 7.4 die des lokal angeregten Zustands. Die Konturlinien zeigen die einem Histogramm zugeordneten Häufigkeiten der simulierten Fluoreszenzenergien zu einem gegebenen Zeitschritt und entsprechen damit dem Fluoreszenzspektrum zu diesem Zeitpunkt. In Abbildung 7.5 sind Schnitte bei 0, 100 und 1000 fs gezeigt, die die Kontur beider Banden zusammen zeigen.

Die initiale Relaxation der Lösungsmittelmoleküle nach Anregung in den Ladungstransferzustand findet in 100 fs statt (Abb. 7.3). Der Verlauf der Kurve zeigt eine weitere, langsamer verlaufende Energieminderung nach dem leichten Energieanstieg bei 200 fs, in dem das Ausschwingen des Systems über das neue Minimum hinaus zum Ausdruck kommt. Auf der Pikosekundenzeitskala strebt das System zu einen neuen Minimum, dessen endgültige Lage dann von Umgebungsparametern wie z.B. erneuter Kühlung abhängt.

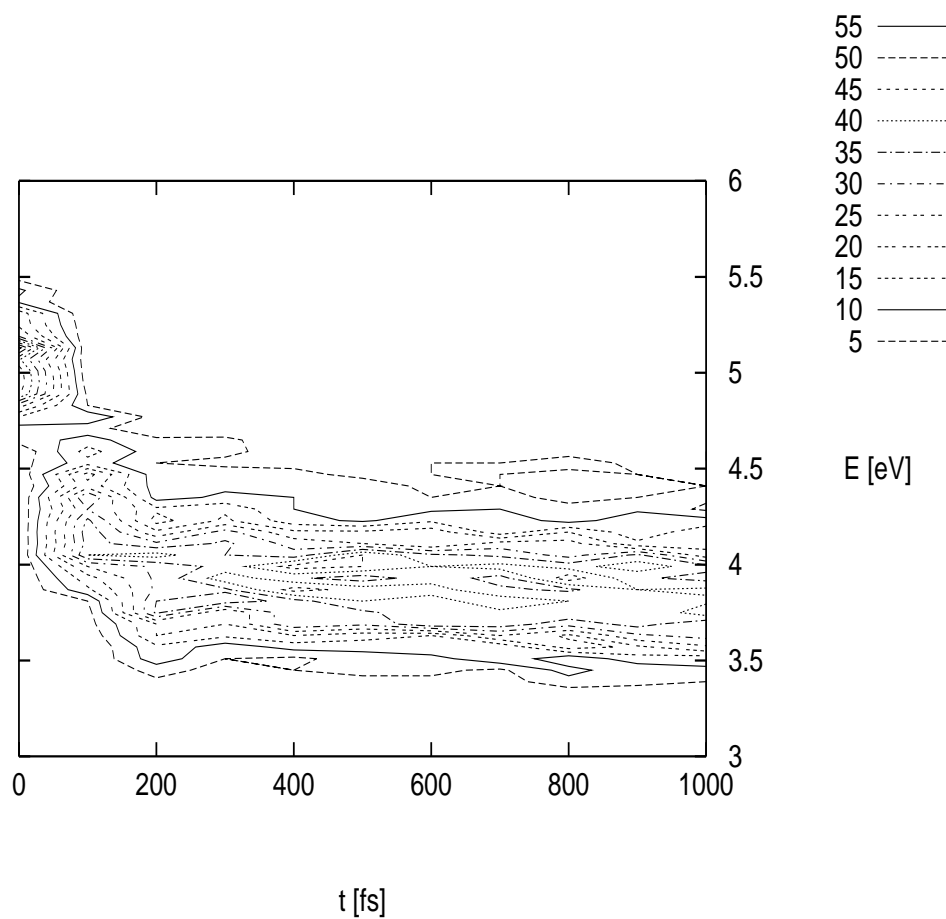


Abbildung 7.3: Konturlinien der einem Histogramm zugeordneten Häufigkeitsverteilung der Fluoreszenzenergien des Ladungstransferzustands (90°) nach instantaner Anregung (vgl. Abb. 2 in [114]).

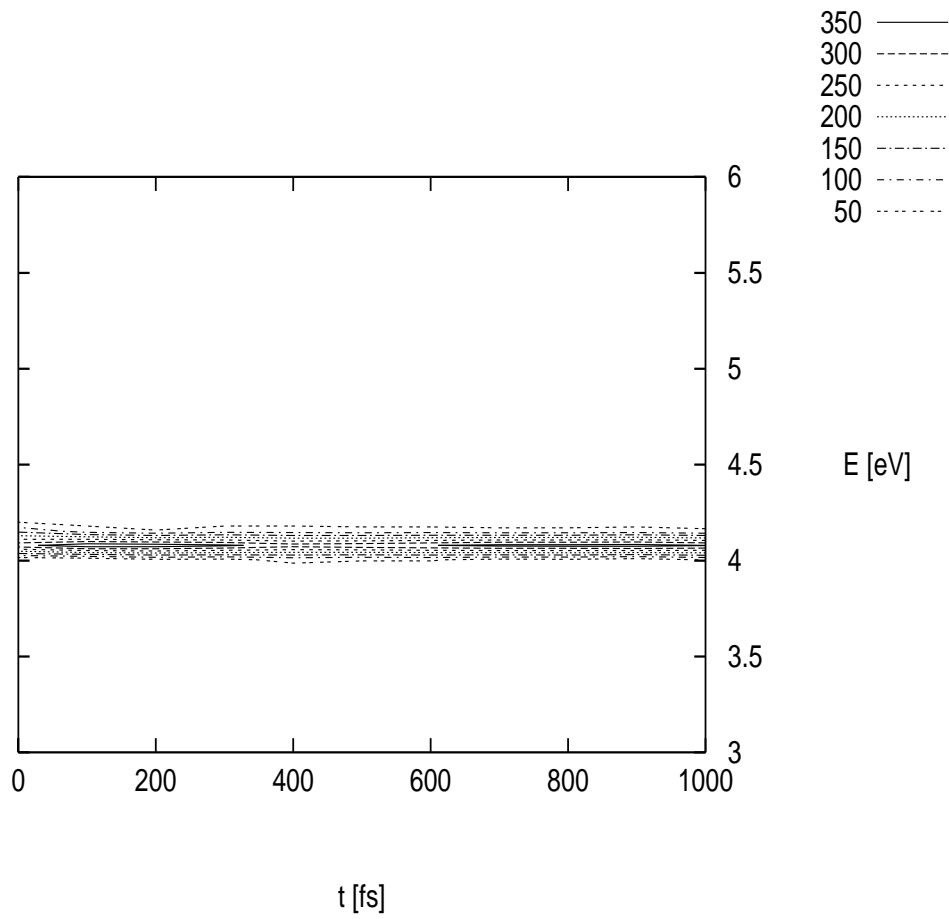


Abbildung 7.4: Konturlinien der einem Histogramm zugeordneten Häufigkeitsverteilung der Fluoreszenzenergien des lokal angeregten Zustands (25°) nach instantaner Anregung

Die Ladungsverteilung des lokal angeregten Zustands ist der des elektronischen Grundzustands so ähnlich, dass im Rahmen dieses Modells keine Veränderung der Wechselwirkungsenergie beobachtbar wird (vgl. Abb. 7.4). Es erfolgt auch keine starke Verbreiterung der Bande. Im Rahmen der Untersuchung bei sehr tiefer Temperatur gibt es damit keinen Lösungsmittelbeitrag zur Lage der simulierten Fluoreszenzbande, so dass man den Wert für die Gasphase (4.07 eV) erhält. Diese Bande entspricht der immer vorhandenen normalen Fluoreszenz dieses Moleküls in Vakuum, unpolarem und polarem Lösungsmittel.

Nur Moleküle im Ladungstransferzustand erfahren eine energetische Absenkung der Umgebung durch die veränderten elektrostatischen Wechselwirkungen der verschobenen und teilweise vergrößerten Partiaalladungen.

In Abbildung 7.5 ist die Verteilung der Fluoreszenzenergien für den lokal angeregten Zustand und den Ladungstransferzustand zu Beginn, nach 100 fs und nach einer Pikosekunde gezeigt. Das zweite Maximum des Signals eines Fluoreszenzexperimentes würde nach dieser Rechnung für die rotverschobene Bande aus dem Übergang Ladungstransferzustand-Grundzustand bei 3.75 eV liegen und sich damit in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Reaktionsfeldrechnung mit 3.72 eV (Tab. 4.11) befinden. Die dynamische Rotverschiebung der Ladungstransferbande erfolgt auf der Zeitskala weniger hundert Femtosekunden, vgl. Abb. 7.3 und 7.5. Da keine Verschiebung der Bande des lokal angeregten Zustands erfolgt, findet man mit den zwei separierten Banden das Auftreten von dualer Fluoreszenz bei diesem Molekül, vgl. 7.5 ($t=1000$ fs). Als zeitbestimmender Schritt für das Auftreten der zweiten Bande kommen die Reaktion des Lösungsmittels, die Populierung des Ladungstransferzustands und die durch niedrige Oszillatorenstärke bedingte höhere Fluoreszenzlebensdauer in Frage. Die theoretischen Untersuchungen von Maroncelli [115, 116, 117] und die Experimente von Ruthmann *et al.* [114] an einem planaren Molekül in Acetonitril berichten über eine Reaktion des Lösungsmittels bei Ladungsverschiebungen innerhalb dieses solvatisierten Moleküls durch elektronische Anregung auf der gleichen Zeitskala. Die hier vorgestellte Untersuchung der durch die Viskosität gehemmten Torsion weist auf eine Verzögerung bis zum Auftreten des zweiten Fluoreszenzsignals hin, da sich das Molekül erst von der vorverdrillten Geometrie des Grundzustands (41°) zum Minimum des Ladungstransferzustands (90°) bewegen muß.

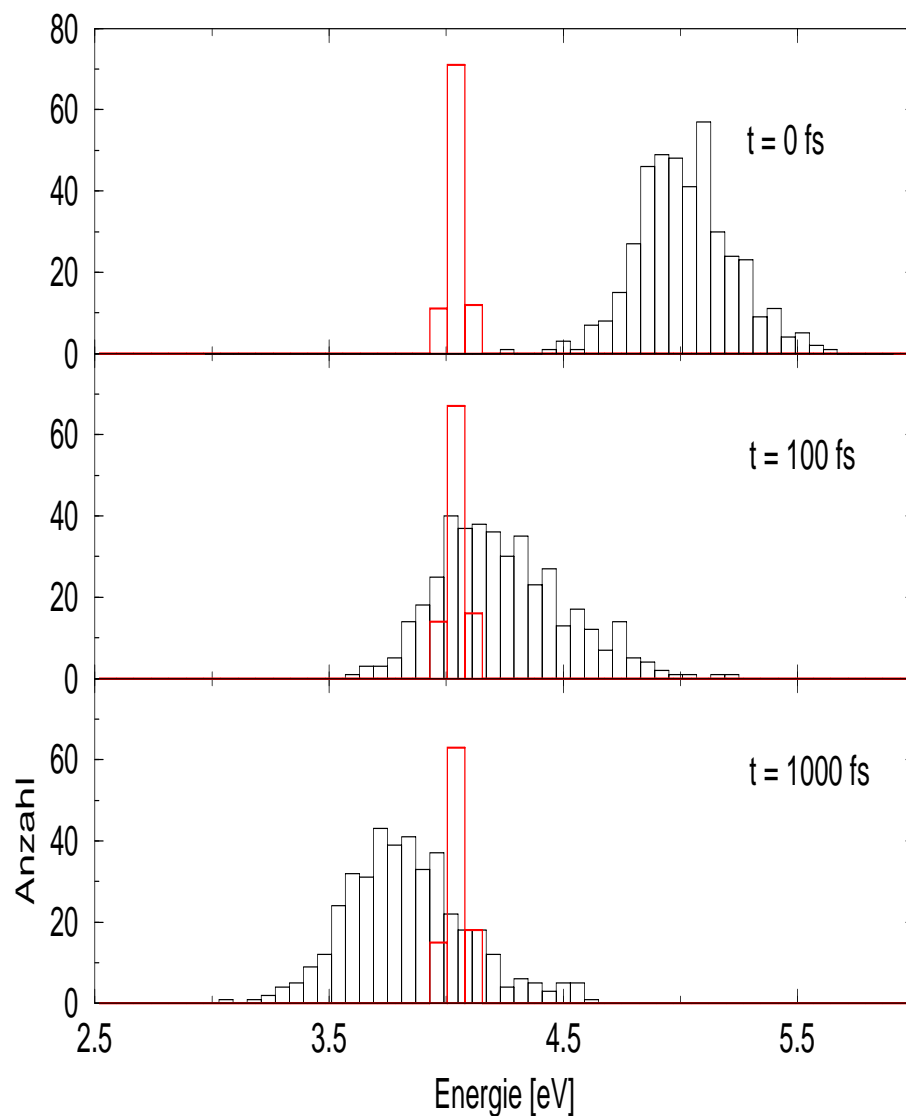


Abbildung 7.5: Histogramm der Häufigkeitsverteilung der simulierten Fluoreszenzenergien nach Anregung in den lokal angeregten Zustand (rot) und den Ladungstransferzustand bei 0 fs, 100 fs und 1000 fs (Emissionsspektrum). Die Werte für den lokal angeregten Zustand sind um den Faktor 5 reduziert, um eine bessere Darstellung der Details der Bande des Ladungstransferzustands zu ermöglichen.

7.4.2 Mikroskopische Analyse

Welche Veränderung in der Anordnung des Ensembles bewirkt nun die Absenkung der Fluoreszenzenergie? Eine Standardanalyse einer Molekulardynamiksimulation ist die gemittelte radiale Verteilungsfunktion [118]. Die dem Ladungstransfer folgenden Abweichungen dieser Verteilungsfunktion können hier kein schlüssiges Bild ergeben, da die Lösungsmittelmoleküle als lange Stäbe und nichts als Kugeln dargestellt werden. 1-Phenylpyrrol weicht auch stark von einer Kugelform ab. Die Abstände der Massenschwerpunkte von 1-Phenylpyrrol und den Acetonitril-Molekülen können bei gleichen Beträgen sowohl ein Acetonitril-Molekül der ersten Solvatationsschale in der Molekülachse von 1-Phenylpyrrol als auch ein Acetonitril-Molekül der zweiten Schale umfassen.

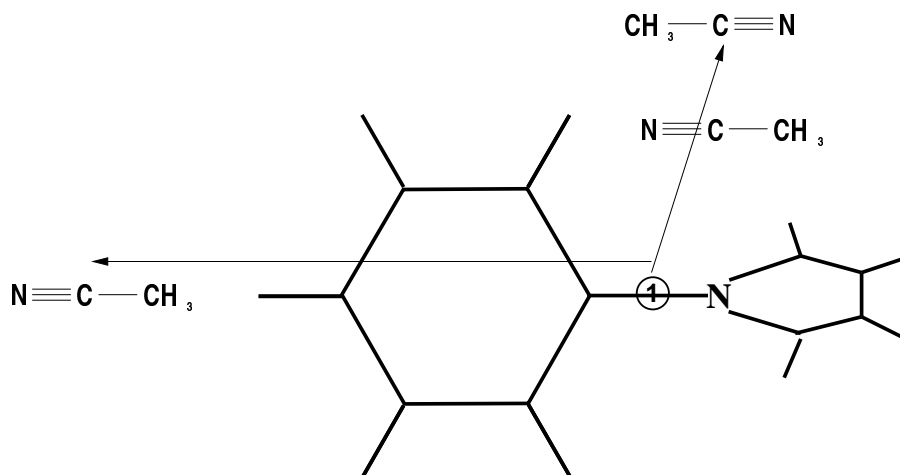


Abbildung 7.6: Skizze der möglichen Schwerpunktsabstände

Reorientierung

Die Diffusion in Form von translatorischer Bewegung der Acetonitril-Moleküle ist auf der hier betrachteten Zeitskala auch vernachlässigbar klein. Eine Schwingungsanregung der Moleküle ist durch die Modellierung mit Zwangsbedingungen nicht möglich, so dass als Relaxationsbewegung nur noch die Rotation bleibt. Um hier zu einer quantitativen Aussage zu kommen, wurde die Veränderung des Winkels α zwischen der Achse eines Acetonitrilmoleküls und dem Vektor vom Zentrum des nähergelegenen Rings zum Schwerpunkt des Acetonitrilmoleküls für die Moleküle ermittelt, bei denen dieser Vektor eine Länge von 700 pm nicht überschreitet (Abb. 7.7). Dies entspricht der ersten Solvatationsschale, soweit das Bild von Schalen hier anwendbar ist.

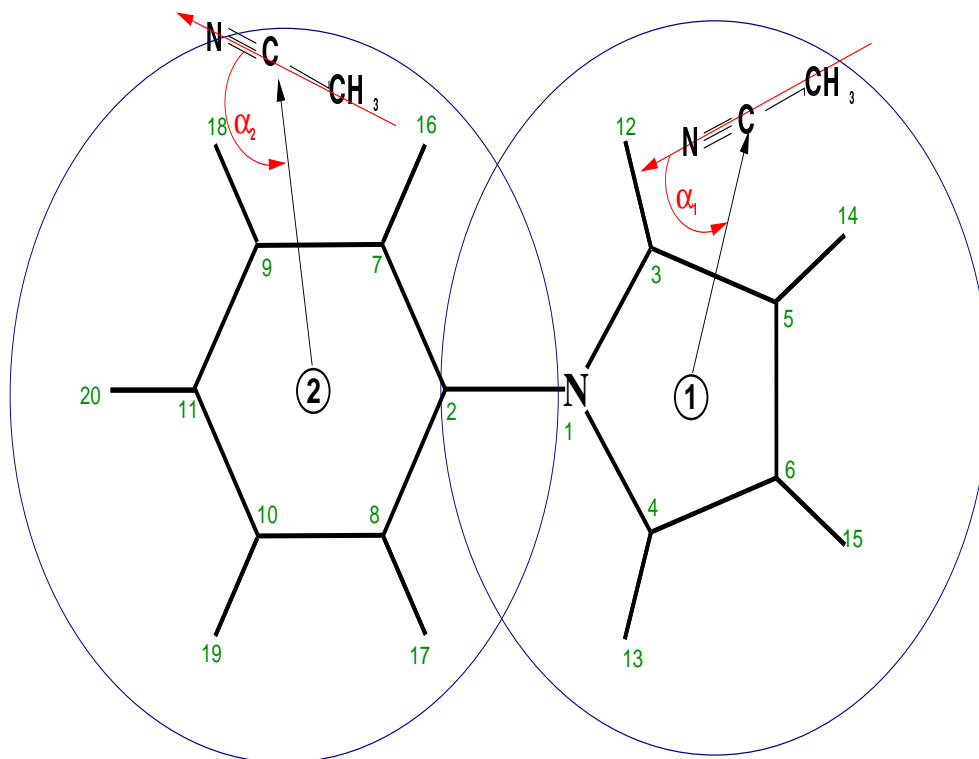


Abbildung 7.7: Orientierungswinkel der Lösungsmittelmolekülachsen relativ zu den Ringzentren

Die Änderung der Winkel für Acetonitrile in einem Radius 700 pm ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Nach einer starken Veränderung innerhalb der ersten 200 bis 300 fs schwingen die Acetonitrile wieder um eine Gleichgewichtsorientierung. Damit korreliert die Winkelveränderung mit der Energieabsenkung und erklärt diese im mikroskopischen Bild. Trotz der Geringfügigkeit der Umorientierung bei diesen extremen Bedingungen (0 K) wird eine Verschiebung der simulierten Fluoreszenzbande, bedingt durch die Änderung der Energiedifferenzen zwischen den Wechselwirkungsenergien des Ladungstransferzustands und des Grundzustands mit der Umgebung, beobachtet, die mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. In Simulationen bei höheren Temperaturen ist zu erwarten, dass der Effekt dieser Umorientierung durch die größere thermische Eigenbewegung überlagert wird.

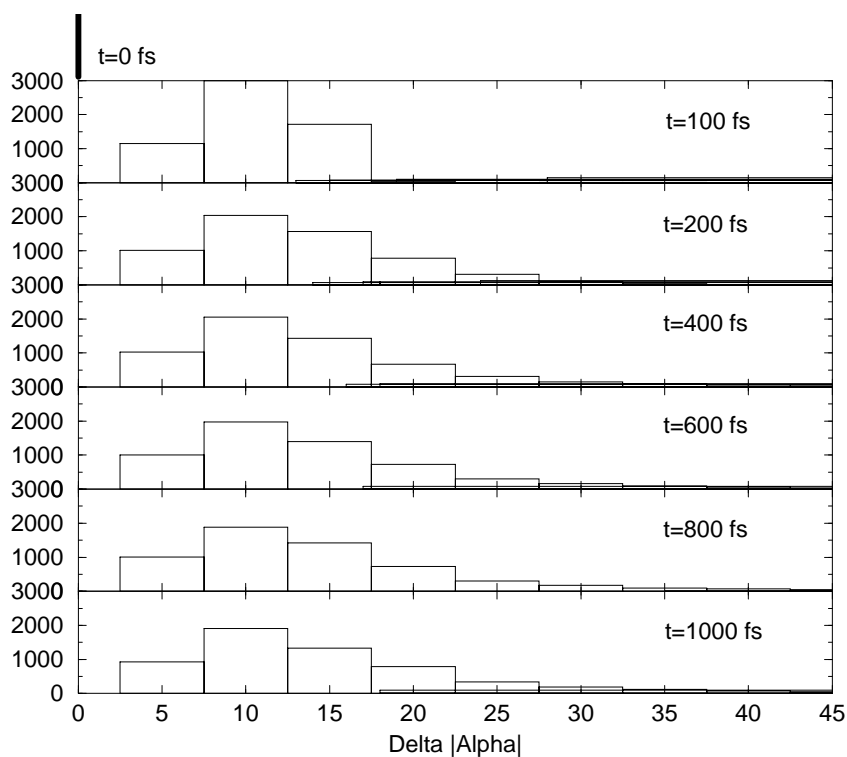


Abbildung 7.8: Veränderung der Orientierungswinkel der Lösungsmittelachsen relativ zu den Ringzentren nach Umschalten der Partialladungen vom Grundzustand in den Ladungstransferzustand bei 0K (vgl. Abb. 7.3)

7.4.3 Diskussion

Damit zusätzlich zur normalen Fluoreszenzbande des lokal angeregten Zustands, die in der Gasphase, in unpolarer Lösung und in Acetonitril immer bei 4.07 eV zu beobachten ist, eine zweite, rotverschobene Bande auftritt, und man duale Fluoreszenz beobachten kann, ist ein polares Lösungsmittel bei 1-Phenylpyrrol erforderlich. Die schnelle Anpassung des Lösungsmittels nach Anregung in den Ladungstransferzustand ist für das Auftreten von dualer Fluoreszenz bei dem hier untersuchten Molekül von entscheidender Bedeutung. Dadurch wird bei dem Teil der angeregten Moleküle, die in den Ladungstransferzustand kommen, dieser zum niedrigsten angeregten Zustand. Für Moleküle, die die eine Anregung in den lokal angeregten Zustand erfahren bleibt dieser der Niedrigste. Nur aus dem jeweils niedrigsten Zustand erfolgt die Fluoreszenz.

Im Gegensatz zu der fast zu Beginn der Anregung zu erwartenden Fluoreszenz aus dem lokal angeregten Zustand ist ein deutliches weiteres rotverschobenes Signal erst nach einiger Zeit zu erwarten, da das Molekül erst einige Zeit braucht, um gegen die Reibung mit den umgebenden Acetonitrilmolekülen die senkrechte Konformation zu erreichen.

Der Anteil der Moleküle, die bereits die senkrechte Konformation zum Zeitpunkt der Anregung besitzen, ist in einer normalen Lösung im Gleichgewicht klein. Um die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle auch bei dem hier untersuchten System beobachten zu können, kann man modellmäßig eine Anreicherung von Molekülen in der senkrechten Konformation unter Ausnutzung der Viskosität, die eher zur Beibehaltung einer Konformation führt, durchführen. Die einmal erreichte Geometrie bleibt durch die innere Reibung mit dem Lösungsmittel auch nach der Fluoreszenz noch einige Zeit erhalten. Im Gegensatz zum Molekularstrahl bietet das Arbeiten in Lösung die Möglichkeit, durch kontinuierliche Wiederholung des Prozesses aus Anregung und Fluoreszenz einen grösseren Anteil in der gewünschten Konformation zu erhalten. Dabei sollte durch die kontinuierliche Anregung der Rotation des Acetonitrils eine beobachtbare lokale Erwärmung des Systems stattfinden, die nur auf der durch die Reorientierung angestoßenen Bewegung beruht.

Um die mit der Energieabsenkung des Systems aus 1-Phenylpyrrol im Ladungstransferzustand und Acetonitril verbundene dynamische Rotverschiebung der zweiten Fluoreszenzbande durch Reorientierung zu beobachten, empfiehlt es sich, die Technik der stimulierten Emission nach der wie oben beschriebenen Anreicherungsphase von Molekülen in der senkrechten Konformation einzusetzen. Nach Anregung mit einem kurzen Puls im Femtosekundenbereich muss die stimulierte Emission ebenfalls

durch einen Puls erfolgen, da der zu beobachtende Mechanismus der Umorientierung bei einer Fluoreszenzlebenszeit über 200 fs sonst schon abgelaufen ist.