

Unter dem Ab-initio-Mikroskop: molekulare Beiträge in der Femto-sekunden-Stokes-Verschiebung eines Reichardt-Farbstoffs**

Christoph Allolio, Mohsen Sajadi, Nikolaus P. Ernsting und Daniel Sebastiani*

Trotz jahrzehntelanger Forschung sind die Eigenschaften des flüssigen Wassers immer noch nicht vollständig verstanden. In den letzten Jahren wurde entdeckt, dass Wasser in räumlichem Confinement sich in seinen Eigenschaften stark von Wasser im Bulk unterscheidet.^[1] Auch zum Verständnis der Funktionsweise, des Agglomerationsverhaltens und der Faltung von Proteinen sowie der Stabilität von DNA scheint es nötig, die Gegenwart von molekularem Wasser explizit zu berücksichtigen.^[2]

Mit aktuellen IR-basierten spektroskopischen Techniken ist es möglich, schnelle photochemische Reaktionen in Echtzeit zu beobachten.^[3] Diese Techniken sind jedoch durch die starke Absorption des Wassers und spektroskopische Überlappungen stark eingeschränkt. Um diese Einschränkungen zu überwinden, werden z. B. mit Isotopen markierte Carbonylgruppen eingesetzt.^[4] IR-Spektroskopie überwacht das Wasserstoffbrückennetzwerk indirekt, durch die Kopplung zu dessen Schwingungsmoden; Fluktuationen des Wasserstoffbrückennetzwerkes können mithilfe der THz-Spektroskopie direkt gemessen werden.^[5] Innerhalb von Biomolekülen oder Confinements kann der Absorptionshintergrund des Wassers vollständig umgangen werden, indem man stattdessen die Fluoreszenz eines geeigneten Chromophors überwacht. Zu diesem Zweck werden Farbstoffe verwendet, deren Fluoreszenz stark von der Polarität des Solvens abhängt.^[6] In dieser Hinsicht ist das Sondenmolekül *N*-Methyl-6-oxychinolinium-Betain (MQ) besonders interessant: Aufgrund seiner geringen Größe und hohen Wasserlöslichkeit eignet es sich für den Einbau in DNA oder Proteine. Seine Struktur ähnelt der des Reichardtschen Polaritätsindikators.^[7] Das lokale THz-Spektrum kann bis hin zum Bereich des fernen IR-Spektrums intramolekularer Banden fast quantitativ aus der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz entnommen werden. Die Beziehung zwischen der Stokes-Verschiebung des MQ und dem THz-Spektrum der Umgebung wird durch einfache dipolare Kontinuums-

theorie hergestellt.^[8] Die Stokes-Verschiebung des MQ liefert eine indirekte Messung der Wasserdynamik. Man sollte daher nicht vergessen, dass der Chromophor diese Dynamik zu einem gewissen Grad beeinflussen kann. Die zeitabhängige dielektrische Antwort kann über Moleküldynamiksimulationen auf die Struktur und Dynamik um das Sondenmolekül zurückgeführt werden.

Veröffentlichte Arbeiten, in denen zeitabhängige Solvation und Moleküldynamik (MD) kombiniert wurden, verwendeten entweder einen QM/MM-Ansatz, in dem nur der Chromophor und einige Wassermoleküle in der quantenmechanischen Beschreibung berücksichtigt wurden,^[9] oder ein Modellpotential, das durch quantenchemische Rechnungen am Chromophor abgeleitet wurde.^[10] Für unseren Ansatz verwenden wir Dichtefunktionaltheorie (DFT) für Solvens und gelösten Chromophor, wodurch eine genaue Beschreibung von Solvenseffekten und Wasserstoffbrückendynamik gewährleistet wird, auch für Chromophore im angeregten Zustand.^[11] Anstatt der linearen dielektrischen Antwort des Solvens oder der zeitabhängigen Solvatationsenergie berechnen wir die zeitabhängige Fluoreszenzemissionswellenlänge direkt aus der Nichtgleichgewichts-MD. Dies ermöglicht uns die Ab-initio-Simulation des vollständigen TDSS-Experiments – ohne spezielle Parametrisierung oder Annahmen über die Antwort des Lösungsmittels, einschließlich der vollständigen elektronischen Polarisierung und aller intramolekularen Freiheitsgrade. Wir führen unsere Moleküldynamiksimulationen im T_1 -Tripletzustand durch, der eine effiziente Beschreibung der Dynamik im angeregten Zustand liefert. Wir haben in einer vorherigen Arbeit verifiziert, dass der T_1 -Zustand ebenso wie die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) Dipolmoment und angeregten S_1 -Zustand von MQ gut beschreiben.^[12] Die Stokes-Verschiebungen wurden mit TD-DFT berechnet, da sich hier die Anregungsenergien etwas genauer reproduzieren ließen. Weitere technische Details zu den Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Formal ist MQ ein Zwitterion mit entsprechend großem Dipolmoment (Abbildung 1). In Übereinstimmung mit vorherigen statischen Rechnungen zeigen die hier durchgeführten MD-Simulationen starke Wasserstoffbrücken, die durch elektronische Anregung des Moleküls geschwächt werden.^[12] Die Paarverteilungsfunktionen zeigen, dass die Koordinationszahl (3) von dieser Schwächung nicht beeinflusst wird (siehe Hintergrundinformationen). Geometrisch können wir in der MD-Trajektorie beobachten, dass MQ sich innerhalb einer Kavität im Lösungsmittel befindet, die vom hydrophoben, planaren π -System erzeugt wird.

Das Dipolmoment von MQ im angeregten Zustand ist stark reduziert (Abbildung 1). Vorherige Ergebnisse zeigen

[*] C. Allolio, Prof. Dr. D. Sebastiani
Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle/Saale (Deutschland)
E-Mail: daniel.sebastiani@chemie.uni-halle.de

Dr. M. Sajadi, Prof. Dr. N. P. Ernsting
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter dem Aktenzeichen SE 1008/8 finanziell unterstützt. Rechnerinfrastruktur wurde vom norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) unter Projektnr. HLRN/bec00073 zur Verfügung gestellt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204532> zu finden.

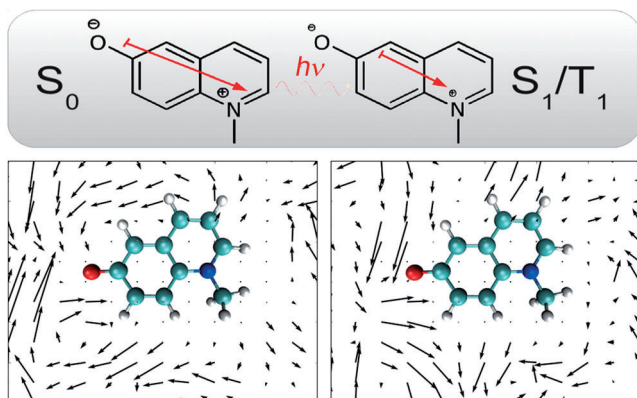


Abbildung 1. Schematische Illustration der Änderung des Dipolmoments bei elektronischer Anregung von MQ (oben, nicht maßstabsgetreu) und gemittelte Orientierung der Wassermoleküle um das solvatisierte MQ in Grund- (links) und angeregtem Zustand (rechts). Die Länge der Pfeile entspricht einer Vorzugsrichtung, die durch Ensemble-mittlung über die MD-Trajektorie erhalten wurde (weitere Details siehe Hintergrundinformationen).

eine Änderung von 10.2 D zu 6.8 D in der Gasphase.^[12] In wässriger Lösung finden wir eine Verkleinerung von 22 D zu 14 D (berechnet aus den Wannier-Zentren, gemittelt über zehn Konformationen in den entsprechenden relaxierten Trajektorien). Da das große Grundzustandsdipolmoment eine starke Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle um den Farbstoffdipol erzeugt, führt die elektronische Anregung zu einer Verringerung dieser Ausrichtung. Die Verringerung der Orientierung durch schwächere Dipolare Wechselwirkung ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Grundzustand (links) ist die Verteilung der Wassermoleküle entlang der Feldlinien des MQ-Dipols ausgerichtet, mit einer niedrigeren Amplitude an der Position des Stickstoffs. Um die Orientierung des Lösungsmittels zu quantifizieren, führen wir einen Ordnungsparameter λ ein, inspiriert von der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie:

$$\lambda = \left\langle \frac{\varepsilon \cdot \mathbf{p}_{\text{H}_2\text{O}}}{\|\varepsilon\| \cdot \|\mathbf{p}_{\text{H}_2\text{O}}\|} \right\rangle; \quad \varepsilon = -\nabla \left(\frac{1}{\|\mathbf{r}_\text{N} - \mathbf{r}\|} - \frac{1}{\|\mathbf{r}_\text{O} - \mathbf{r}\|} \right). \quad (1)$$

Der Einfachheit halber benutzen wir hier die geometrische Ausrichtung der Wassermoleküle anstatt der tatsächlichen physikalischen Dipole für $\mathbf{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ und das elektrische Feld von Punktladungen an Sauerstoff- und Stickstoffatom von MQ. Unsere MD-Simulationen ergeben $\lambda = 0.12$ im Grundzustand und $\lambda = 0.08$ nach Anregung des Moleküls. Die durchschnittliche vertikale Anregungsenergie liegt bei 2.97 eV – nahe dem experimentellen Wert von 3.04 eV.^[13] Im angeregten Zustand liegt die Fluoreszenzenergie bei 2.29 eV, was etwa 0.2 eV höher als der experimentell beobachtete Wert liegt. Wir führen den Unterschied darauf zurück, dass sich der Chromophor in unserem Tripletmodell auf einer etwas anderen Potentialhyperfläche bewegt als im wirklichen S_1 -Zustand.

In unserer Simulation wechseln wir vom Grundzustand in den angeregten Zustand und folgen dann der Solvensrelaxation mithilfe der vertikalen Fluoreszenzemissionsenergie

$\nu^m(t)$. Um die Ergodizität zu erhöhen, verwenden wir zehn unabhängige Trajektorien, die von verschiedenen Punkten der relaxierten Grundzustandstrajektorie aus gestartet wurden. Um die Unsicherheiten einzuschätzen, die durch dieses immer noch beschränkte Sampling entstehen, haben wir $\nu^m(t)$ nochmals mit der Hälfte der Trajektorien berechnet (graue Linien in Abbildung 2, vielfache zufällige Auswahl

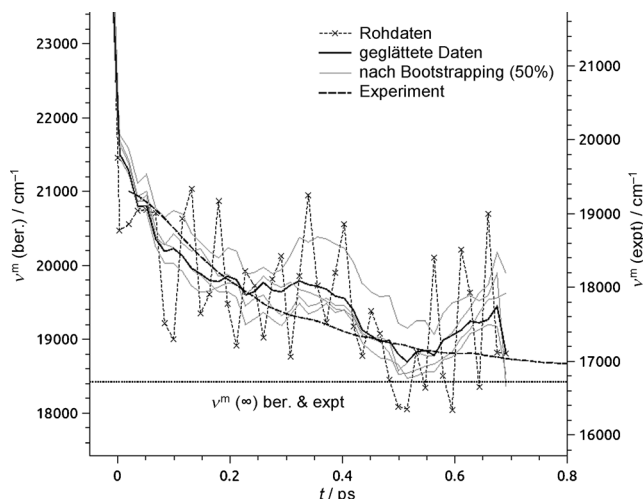


Abbildung 2. Dynamik der Stokes-Verschiebung, erhalten durch die Mittelung von zehn Trajektorien und geglättet durch einen gleitenden Mittelwert im 10-Punkte-Fenster (schwarz, linke Achse), Stokes-Verschiebung nach Entfernen von fünf zufälligen Trajektorien (grau, linke Achse), experimentelle Daten (schwarz, gestrichelt), die Daten sind in beiden Fällen auf $\nu(t=\infty)$ referenziert (gestrichelte Grundlinie).^[14]

einer Untermenge von Trajektorien). Man sieht, dass eine gewisse Streubreite vorhanden ist, die Linienform aber wesentlichen unverändert bleibt. Die vollständig gemittelte zeitabhängige Stokes-Verschiebung in unserer Ab-initio-MD ist in Abbildung 2 abgebildet (durchgezogene schwarze Linie). Nach Korrektur aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichts-Fluoreszenzwellenlänge erhalten wir eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die berechnete Stokes-Verschiebung enthält Oszillationen mit einer Wellenlänge von ca. 350 fs. Diese sind im Experiment nicht sichtbar. Wir glauben, dass es sich um einen Effekt der begrenzten Ausdehnung der periodischen Zelle handelt (finite size effekt).

Ein komplementärer Ansatz zur Charakterisierung der Solvationsdynamik ist die Relaxation aus dem Gleichgewicht im angeregten Zustand des Chromophors zum Gleichgewicht im Grundzustand. Die Form und Relaxationszeit der umgekehrten zeitabhängigen Stokes-Verschiebung, („anti-Stokes“-Verschiebung) ist beinahe identisch zur Fluoreszenz-Stokes-Verschiebung (siehe Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend finden wir eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Experiments durch unsere MD-Simulation. Darüberhinausgehend zerlegen wird die Stokes-Verschiebung weiter in einzelne Beiträge. Für den intramolekularen Teil berechnen wir die Stokes-Verschiebung indem wir Geometrien des isolierten MQ aus der (voll solvatisierten) MD-

Trajektorie ausschneiden. Wir beobachten, dass die Emissionsenergie des isolierten MQ nicht mit der Zeit abnimmt. Stattdessen oszilliert sie mit einer Frequenz von ca. 600 cm^{-1} , andere Moden sind weniger gut auszumachen. Die experimentellen intramolekularen Schwingungsmoden aus den Maxima der stimulierten Emission^[8] sind ebenfalls in dieser Region präsent: Wichtige Banden treten bei 460 cm^{-1} , 520 cm^{-1} und 600 cm^{-1} auf (siehe Hintergrundinformationen).

Neben den intramolekularen Anteilen des Chromophors, stellt sich die Frage, welche Wassermoleküle signifikante Beiträge zur Stokes-Verschiebung liefern. Die Differenz der Solvationsenergie $\Delta E_{\text{Solv}}(t)$ für einen Cluster mit umgebenden Wassermolekülen ist lediglich die Differenz zwischen den $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregungsenergien des isolierten MQ und des Clusters, sodass intramolekulare Oszillationen herausprojiziert werden.

Wir berechnen $\Delta E_{\text{Solv}}(t)$ der aus den Trajektorien extrahierten Solvenscluster, wobei wir die solvatisierenden Wassermoleküle in drei Gruppen teilen (Abbildung 3): a) Was-

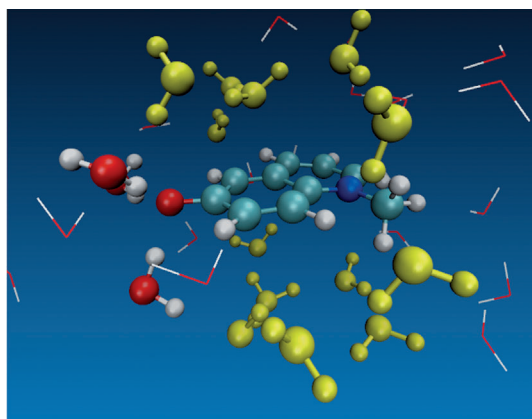


Abbildung 3. Die erste Solvationshülle von MQ und ihre Komponenten: Wassermoleküle in einem Torus um N-O (gelbe Kugeln, Fall (a) in Abbildung 4), H_2O -Moleküle, die mit dem MQ-Sauerstoffatom wasserstoffverbunden sind (Kugeln, Fall (b)), und die vollständige erste Solvationshülle (Striche, Fall (c)).

sermoleküle, die sich in einem Torus von 10 Å Durchmesser um die N-O-Achse von MQ befinden (Details siehe Hintergrundinformationen); b) Wassermoleküle, die mit MQ wasserstoffverbunden sind; c) die vollständige erste Solvationshülle des Wassers. Diese Aufteilung der ersten Solvationshülle wird durch experimentelle Ergebnisse begründet, die zeigen, dass die Stokes-Verschiebung hauptsächlich auf die dipolare Relaxation von Wassermolekülen zurückzuführen ist^[8] Wir wählen daher die Wassermoleküle in der ersten Solvationshülle, die am meisten vom Dipolfeld des MQ beeinflusst werden.

Wir beobachten, dass unter den untersuchten Clustern nur das Wasser in (a) ein signifikantes Gesamtrelaxationsverhalten zeigt. Der Beitrag der Wassermoleküle zur Stokes-Verschiebung beträgt ca. 0.3 eV , was einen wichtigen Teil der beobachteten dynamischen Stokes-Verschiebung darstellt. Für den Cluster (b) finden wir einen großen Beitrag für das

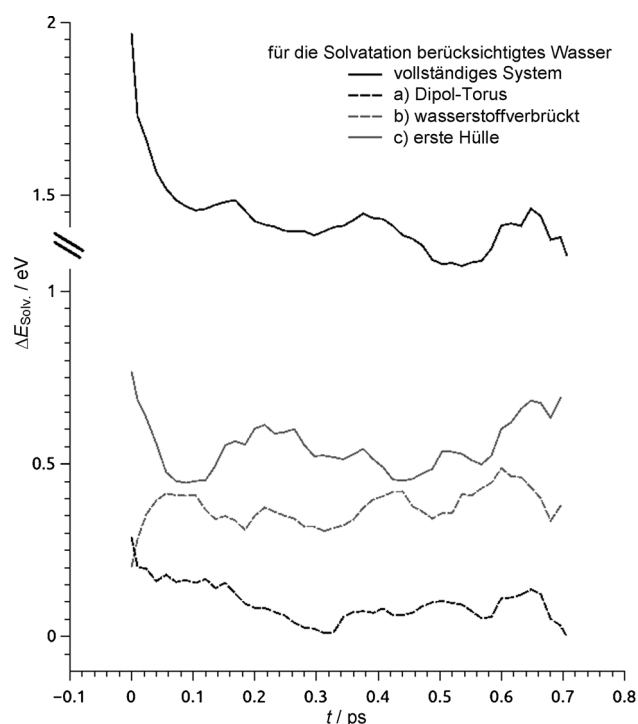


Abbildung 4. Berechnete Zeitentwicklung der Solvatisierungsenergie $\Delta E_{\text{Solv}}(t)$ für die drei Cluster um MQ für die Subsysteme, die aus der vollständig solvatisierten MQ-Trajektorie extrahiert wurden. Zur Definition der Subsysteme siehe Abbildung 3 und Text.

statische ΔE_{Solv} (Abbildung 4 grau gestrichelt); dieser molekulare Solvatochromismus ist konsistent mit unseren vorherigen Ergebnissen.^[12] Statt einer Relaxation finden wir eine Erhöhung von ΔE_{Solv} innerhalb der ersten 0.1 ps . Für Cluster (c) ist keine Gesamtrelaxation innerhalb der ersten 0.7 ps sichtbar – trotz einer starken Antwort innerhalb der ersten 0.1 ps .

Insgesamt betreffen die dielektrischen Effekte auf die MQ-Solvatisierung mehr als nur die erste Solvationshülle; die vollständige Relaxation von $\Delta E_{\text{Solv}}(t)$ ist wesentlich größer als der Beitrag nur der ersten Solvationshülle. Die Ergebnisse für $\Delta E_{\text{Solv}}(t)$ erlauben es uns, die Reichweite der Abschirmung auf etwa 8 Å innerhalb des Solvens zu schätzen. Wenn wir die Entwicklung der Wasserstoffbrücken zum MQ-Sauerstoff untersuchen, finden wir eine schnelle Verlängerung dieser Brücken, die sich innerhalb der ersten 0.2 ps nach Anregung des Moleküls abspielt (siehe Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen). Diese lokale Dynamik könnte im Prinzip die schnelle Relaxation der Stokes-Verschiebung erklären. Eine hinreichende Kausalität hierfür kann jedoch durch die Cluster-Zerlegung *nicht* bestätigt werden (grau gestrichelt in Abbildung 4). Nur die vollständige Betrachtung des Lösungsmittels bis ca. 1 nm um die Probe herum kann die experimentelle Relaxation zuverlässig reproduzieren.

Unsere Schlussfolgerungen lassen sich daher wie folgt zusammenfassen: Unsere Ab-initio-MD-Simulationen in Kombination mit TD-DFT-Rechnungen sind in der Lage, den experimentell beobachteten Verlauf der zeitabhängigen Fluoreszenz-Stokes-Verschiebung im Femtosekundenbereich auf molekularer Ebene zu erklären. Durch Zerlegen der MD-

Trajektorien konnten wir zeigen, dass eine wichtige Komponente der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung von einer Gruppe Wassermoleküle ausgeht, die stark mit dem molekularen Dipol von MQ wechselwirkt (diese Moleküle befinden sich innerhalb eines Torus um den aromatischen Kern von MQ). Unsere MD-Simulationen stellen eine Ab-initio-Basis für die molekulare Interpretation der dielektrischen Relaxation des flüssigen Wassers dar: Die elektronische Anregung von MQ erzeugt auf der Zeitskala von Femto- bis zu wenigen Pikosekunden einen Verlust der dipolaren Orientierung. Der Effekt erstreckt sich bis etwa 1 nm durch die Lösung und lässt sich mit einem geeigneten Ordnungsparameter λ beschreiben. Für die Relaxation des Grundzustands aus dem Gleichgewicht im angeregten Zustand sagen wir ein sehr ähnliches Verhalten der Relaxationsdynamik voraus. Unsere Methode, die zeitabhängige Stokes-Verschiebung zu berechnen, hängt nicht von nachjustierbaren Parametern ab und kann daher ohne weitere Änderungen auf komplexere Systeme übertragen werden. Einerseits liegt die Analyse von flüssigen Mischphasen und wasserstoffbrückenbildenden Fluiden in geometrischen Confinements nahe, bei denen sich die lokale Ordnung in der Femtosekunden-Relaxation nachweisen lässt; andererseits ist auch der Einbau der molekulare Sonde in Biomoleküle geplant, wo sie Informationen über schnelle Dynamik von eingebetteten Wassermolekülen liefern kann.

Eingegangen am 11. Juni 2012,
veränderte Fassung am 30. September 2012
Online veröffentlicht am 2. Januar 2013

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen ·
Dielektrische Eigenschaften · Emissionsspektroskopie · Laser ·
Moleküldynamik

- [1] a) M. Fayer, N. E. Levinger, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, 3, 89; b) J. C. Rasaiah, S. Garde, G. Hummer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 59, 713.
- [2] a) Y. Levy, J. N. Onuchic, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, 35, 389; b) D. Lucent, V. Vishal, V. S. Pande, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 10430; c) K. M. Ravikumar, W. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11766; d) P. Ball, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2677; e) S. K. Pal, A. H. Zewail, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2099; f) Y. H. P. Auffinger, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2007**, 17, 325; g) P. Ball, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 74.
- [3] a) K. Ataka, T. Kottke, J. Heberle, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5416; b) K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2009**, 326, 1690.
- [4] M. Horch, L. Lauterbach, M. Saggi, P. Hildebrandt, F. Lenzian, R. Bittl, O. Lenz, I. Zebger, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8026.
- [5] a) U. Heugen, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Heyden, X. Yu, D. M. Leitner, M. Havenith, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 12301; b) M. Heyden, J. Sun, S. Funkner, G. Mathias, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 12068; c) N. E. Levinger, *Science* **2002**, 298, 1722.
- [6] a) M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17311; b) G. Haran, W.-D. Sun, K. Wynne, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 365; c) A. Dallmann, M. Pfaffe, C. Mügge, R. Mahrwald, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 15619.
- [7] a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 1.
- [8] a) J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche, N. P. Ernsting, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5635; b) M. Sajadi, Y. Ajaj, I. Ioffe, H. Weingärtner, N. P. Ernsting, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 454; c) J. L. Pérez-Lustres, F. Rodríguez-Prieto, M. Mosquera, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5408.
- [9] a) V. Barone, J. Bloino, S. Monti, A. Pedone, G. Prampolini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2160; b) M. Wohlgemuth, V. Bonacić-Koutecký, R. Mitrić, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 054105; c) J. Grilj, E. N. Laricheva, M. Olivucci, E. Vauthey, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4496.
- [10] a) J. W. Park, H. W. Kim, C. ik Song, Y. M. Rhee, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 014107; b) R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli, *Nature* **1994**, 369, 471.
- [11] a) M. Böckmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 745; b) I. Tavernelli, M.-P. Gaigeot, R. Vuilleumier, C. Stia, M.-A. Herv du Penhoat, M.-F. Politis, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2099; c) P. R. L. Markwick, N. L. Doltsinis, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 175102; d) L. Bernasconi, M. Sprik, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12417; e) M. Iannuzzi, T. Chassaing, T. Wallman, J. Hutter, *Chimia* **2003**, 59, 499.
- [12] C. Allolio, D. Sebastiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16395.
- [13] E. Bardez, A. Chatelain, B. Larrey, B. Valeur, *J. Chem. Phys.* **1994**, 98, 2357.
- [14] M. Sajadi, M. Weinberger, H.-A. Wagenknecht, N. P. Ernsting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 17768.