Quantenchemische Studie eines chinoiden Bithiophens im Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen

Bachelorarbeit

von

Fabian Dinkelbach

Düsseldorf, August 2014

Durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Rainer Weinkauf

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf meinem Weg zum Abschluss dieser Bachelorarbeit begleitet haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian für die Betreuung meiner Bachelorarbeit bedanken. Durch ihre herausragende Expertise konnte sie mich immer wieder bei meinen Fragen unterstützen. Vielen Dank für Ihre Geduld und Mühen.

Ebenfalls möchte ich Herr Prof. Dr. Rainer Weinkauf für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Nikolai Elfers bedanken. Er stand mir jederzeit mit Rat zur Seite.

Ein großer Dank gilt weiterhin auch meiner Familie und meinen Freunden, welche mich bis hierhin begleitet und unterstützt haben. Besonders danke ich meinen Eltern. Sie ermöglichen mir mein Studium und sind immer für mich da.

Fabian Dinkelbach

Eidesstattliche Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Bachelorarbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Düsseldorf, Datum

_____

Unterschrift (Fabian Dinkelbach)

Kurzzusammenfassung:

In dieser Arbeit werden die theoretischen Voraussetzungen zur Singulettspaltung eines chinoiden Bithiophens (Abbildung 0.0.1) untersucht.

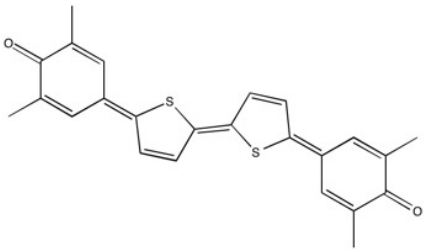

Abbildung 0.0.1.: Untersuchtes Bithiophen

Im Nachfolgenden wurde die Geometrie des Bithiophens für das cis- sowie trans-Konformer mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und dem Dichtefunktional B3-LYP optimiert. Außerdem wurden vertikale Absorptionsspektren dieser Verbindung berechnet. Hierzu wurden die Density Functional Theory-based Multi-Reference Configuration Interaction (DFT/MRCI)- , zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)- sowie Multi-Referenz Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung(MRMP2)-Methode verwandt. Die Ergebnisse der drei Methoden wurden verglichen und diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass das trans-Konformer die Voraussetzungen für die Singulettspaltung erfüllt. Es weist einen Singulettzustand mit hohem Doppelanregungscharakter sowie einen Triplettzustand, dessen doppelte Anregungsenergie kleiner als die des Singulettzustandes ist, auf. Ebenfalls wurden Geometrien von Dimeren dieser Verbindung mit der Dichtefunktionaltheorie inklusive Dispersionskorrekturen unter Nutzung des Dichtefunktionals B3-LYP optimiert.

Short Review:

In this work the theoretical requirements of singlet fission were examined for a quinodial bithiophene (figure 0.0.1). The bithiophene geometries of cis- and trans-conformers were optimized with the density functional theory and the B3-LYP density functional. In addition vertical absorption spectra were calculated. Therefor the density functional theory-based multi-reference configuration interaction (DFT/MRCI)-, time dependent density functional theory (TDDFT)- as well as the multi-reference møller-plesset perturbation theory second order (MRMP2) method were used. The results of the three methods were discussed. It could be shown, that the requirements of singlet fission are fulfilled by the trans-conformer. It shows a singlet state with high double excitation character as well as a triplet state, which excitation energy is less than

half the energy of the singlet state. Also the geometries of bithiophene dimers were optimized using density functional theory with dispersion corrections and the density functional B3-LYP.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis V

Tabellenverzeichnis VI

1. Einleitung **1**

1.1. Chinoide Bithiophene 1

1.2. Organische Solarzellen 2

1.3. Shockley-Queisser-Grenze 3

1.4. Singulettspaltung 5

2. Methoden **7**

2.1. Dichtefunktionaltheorie (DFT) 7

2.1.1. Local Density Approximation (LDA) 8

2.1.2. Generalized Gradient Approximation (GGA) 9

2.1.3. GGA-Funktionale 9

2.1.4. Adiabatic Connection Methods (ACM) 10

2.1.5. Hybrid-Funktionale 10

2.2. Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektruren (DFT-D) 11

2.2.1. DFT-D3 12

2.3. Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT) 12

2.4. Unrestricted Density Funktional Theory (UDFT) 13

2.5. Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) 13

2.6. Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) 14

2.6.1. DFT/MRCI 15

2.6.2. Multi-Reference Møller-Plesset Theory 15

2.7. Software 16

2.8. Rechendetails 16

2.8.1. Geometrieoptimierungen 16

2.8.2. Anregungen 16

3. Auswertung **18**

3.1. Geometrieoptimierung 18

3.1.1. Monomerkonformere 18

3.1.2. Dimere 21
3.2. Schwingungsfrequenzanalyse 22
3.3. Monomer - DFT/MRC-Rechnung 22
3.4. Monomer - TDDFT-Rechnung 24
3.5. Monomer - UDFT-Rechnung 25
3.6. Benchmark ausgewählter Dichtefunktionale mittels MRMP2-Methode 26

4. Diskussion **30**
4.1. Monomerkonformerenvergleich 30
4.2. Dimervergleich 30
4.3. Vergleich: DFT(MRCI) - TDDFT 30
4.4. Vergleich: DFT/MRCI - MRMP2 31
4.5. Singulettspaltung 34

5. Zusammenfassung und Ausblick **35**

Literaturverzeichnis **i**

A. Abbildungen **iii**

B. Tabellen **vi**

Abbildungsverzeichnis

0.0.1. Untersuchtes Bithiophen I

1.1.1. Chinoides Bithiophen 1
1.2.1. Prozess der Stromerzeugung in organischen Solarzellen 2
1.3.1. Abhängigkeit der Effektivität einer Solarzelle von der HOMO-LUMO Lücke . . . 4
1.4.1. Mechanismus der Singulettspaltung 5

3.1.1. Geometrieparameter der optimierten trans-QBT Struktur 19
3.1.2. Geometrieparameter der optimierten cis-QBT Struktur 20
3.1.3. Strukturen der Dimer Geometrieoptimierung 21
3.3.1. Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit DFT/MRCI 23
3.3.2. Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit DFT/MRCI 24
3.4.1. Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit TDDFT 25
3.4.2. Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit TDDFT 25
3.6.1. Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit MRMP2 (BH-LYP) 28
3.6.2. Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit MRMP2 (BH-LYP) 28

4.4.1. Abhängigkeit der HOMO-LUMO Lücke vom Hartree-Fock-Anteil des Dichtefunktionals 32

5.0.1. Vorgeschlagener Prozess der Singulettspaltung in QBT 35

A.1. KS-Orbitale von cis-QBT iii
A.2. KS-Orbitale von trans-QBT iv
A.3. HF-Orbitale von trans-QBT v

Tabellenverzeichnis

3.1.1. Grundzustandsenergien der Geometrieoptimierungen 18

3.1.2. Grundzustandsenergien der optimierten Dimer Strukturen 22

3.5.1. UDFT Rechnung der niedrigsten Triplettzustände 25

4.4.1. HOMO-LUMO Lücke der genutzten Funktionale 32

4.4.2. Vergleich der wichtigen Zustände 33

B.1. DFT/MRCI Zustände von cis-QBT vi

B.2. DFT/MRCI Zustände von trans-QBT vi

B.3. TDDFT Zustände von cis-QBT vii

B.4. TDDFT Zustände von trans-QBT vii

B.5. MRMP2 Zustände von cis-QBT mit BH-LYP Orbitalen viii

B.6. MRMP2 Zustände von trans-QBT mit BH-LYP Orbitalen viii

B.7. MRMP2 Zustände von trans-QBT mit Hartree-Fock Orbitalen ix

B.8. Singulettzustände von cis-QBT der DFT/MRCI-Rechnung x

B.9. Triplettzustände von cis-QBT der DFT/MRCI-Rechnung xi

B.10. Singulettzustände von trans-QBT der DFT(MRCI) Rechnung xii

B.11. Triplettzustände von trans-QBT der DFT/MRCI-Rechnung xiii

B.12. Singulettzustände von cis-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP xiv

B.13. Triplettzustände von cis-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP xiv

B.14. Singulettzustände von trans-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP xv

B.15. Triplettzustände von trans-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP xv

B.16. Singulettzustände von cis-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen . . xvi

B.17. Triplettzustände von cis-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen . . . xvii

B.18. Singulettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen xviii

B.19. Triplettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen . xix

B.20. Singulettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit HF Orbitalen . . . xx

B.21. Triplettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit HF Orbitalen xxi

B.22. Vergleich der DFT/MRCI - TDDFT - MRMP2 Singulett-Rechnungen xxii

B.23. Vergleich der DFT/MRCI - TDDFT - MRMP2 Triplett-Rechnungen xxiii

B.24. Koordinaten des all-cis Dimers xxiv

B.25. Koordinaten des all-cis Dimers - Fortsetzung xxv
B.26. Koordinaten des all-cis-rev Dimers xxvi
B.27. Koordinaten des all-cis-rev Dimers - Fortsetzung xxvii
B.28. Koordinaten des all-trans Dimers xxviii
B.29. Koordinaten des all-trans Dimers - Fortsetzung xxix

Abkürzungsverzeichnis

ACM ... Adiabatic Connection Methods

B-LYP ... Becke 1988 - Lee-Yang-Parr

B-P ... Becke 1988 - Perdew 1986

B-VWN ... Becke 1988 - Vosko-Wilk-Nusair

BH-LYP ... Becke Half and Half Lee-Yang-Parr

B3-LYP ... Becke 1988 3-Parameter Lee-Yang-Parr

B88 ... Becke 1988

B97-D ... Becke 1997 - Dispersionskorrigiert

CSF ... Configuration State Function

DFT ... Dichtefunktionaltheorie

DFT-D ... Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrekturen

DFT/MRCI ... Density Functional Theory-based Multi-Referenc Configuration Interaction

GGA ... Generalized Gradient Approximation

HF ... Hartree-Fock

HOMO ... Highest Occupied Molecular Orbital

IVO ... Improved Virtual Orbitals

KS ... Kohn-Sham

LDA ... Local Density Approximation

LUMO ... Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LYP ... Lee-Yang-Parr

mGGA ... *meta*-Generalized Gradient Approximation

MP ... Møller-Plesset-Störungstheorie

MRCI ... Multi-Reference Configuration Interaction

MRMP ... Multi-Referenz Møller-Plesset-Störungstheorie

PBE ... Perdew-Burke-Ernzerhof

PBE0 ... Perdew-Burke-Ernzerhof Hybridfunktional

P86 ... Perdew 1986

QBT ... quinodial bithiophene

TDDFT ... Time Dependent Density Functional Theory

TPSSH ... Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria Hybrid

UDFT ... Unrestricted Density Functional Theory

VWN ... Vosko-Wilk-Nusair

1. Einleitung

1.1. Chinoide Bithiophene

Als Alternative zu anorganischen Halbleitern werden organische Moleküle als Halbleiter genutzt. Ein Beispiel für solche Moleküle sind chinoide Oligothiophene. Die Bezeichnung chinoid leitet sich von der Struktur des Chinons ab. Bei einer chinoiden Verbindung liegt ein konjugiertes π-Elektronensystem vor, dessen Anordnung der des Chinons entspricht.
Sie stellen interessante Kandidaten für die Singulettspaltung dar und könnten dadurch die Effizienz organischer Solarzellen erhöhen. Die Singulettspaltung beschreibt den Zerfall eines angeregten Singulettzustands in zwei Triplettzustände, wodurch ein auftreffendes Photon anstatt einem Elektron-Loch-Paar zwei Elektron-Loch-Paare erzeugt.

Abbildung 1.1.1.: 5,5'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yliden)-5,5'-dihydro-2,2'-bithiophen

Das in Abbildung 1.1.1 dargestellte chinoide Bithiophen ist eines dieser chinoiden Oligothiophene und wird im Folgenden als QBT (quinodial bithiophene) bezeichnet. Über QBT ist bisher bekannt, dass dieses im elektronischen Grundzustand eine planare Struktur aufweist und innerhalb dieser ein hoher Grad an elektronischer Delokalisation vorliegt. Es hat eine kleine HOMO (highest occupied molecular orbital) -LUMO (lowest unocupied molecular orbital)-Lücke von 1,82 eV [1] und eine intensive Absorptionsbande bei 680 nm [1]. QBT hat einen biradikalischen Charakter und besitzt einen energetisch niedrigen Triplettzustand, weshalb es für den Prozess der Singulettspaltung interessant ist. [1]

Der Charakter der elektronischen Zustände von QBT soll untersucht werden. Hierfür wird die Grundzustandsgeometrie des QBT sowie die eines Dimers als einfache Näherung für einen kristallinen Festkörper optimiert. Für das Monomer werden vertikale Absorptionsspektren ermittelt und mit experimentellen Daten verglichen.

1.2. Organische Solarzellen

Organische Solarzellen kamen in den 1980er Jahren auf den Markt [2]. Diese sind günstiger in der Herstellung als ihre anorganischen Vertreter, da sie zum Beispiel in einfachen Druckverfahren hergestellt werden können [3, S. 7]. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen weisen diese jedoch eine geringe Lebensdauer auf [4]. Der Unterschied zwischen beiden Solarzellentypen besteht in der Zusammensetzung der Halbleiter. In anorganischen Solarzellen ist dies ein dotierter Halbleiter. Hierfür wird mit Aluminium bzw. Bor sowie mit Phosphor dotiertes Silizium verwandt, während in organischen Solarzellen Polymere oder organische Moleküle genutzt werden [2].
In Abbildung 1.2.1 sind die ablaufenden Prozesse zur Stromerzeugung in einer organischen Solarzelle schematisch dargestellt.

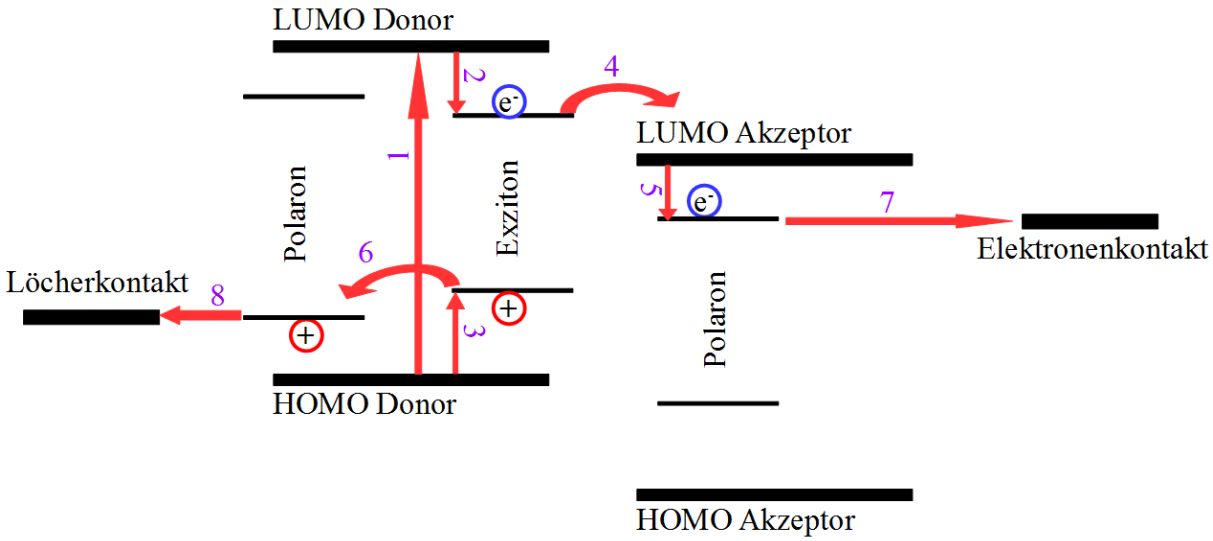

Abbildung 1.2.1.: Prozess der Stromerzeugung in organischen Solarzellen [3, S.8]

Der Halbleiter besteht aus zwei Schichten, einer Akzeptorschicht, welche Elektronen aufnehmen kann, und einer Donorschicht, welche Elektronen abgeben kann [3]. Die Akzeptorschicht wird auch als p-Schicht und die Donorschicht als n-Schicht bezeichnet [2]. Trifft nun Sonnenlicht (Photonen) auf die Donorschicht (1), wird ein Exziton, ein stark gebundenes Elektronen-Loch-Paar, erzeugt (2,3). Dieses diffundiert an die Grenzschicht zwischen Akzeptor- und Donorschicht, an der es sich in ein Loch (positive Ladung) und ein Elektron (negative Ladung) aufteilt. Die Diffusionslänge von Exzitionen, also die Reichweite, die dieses Exziton in der Donorschicht zurücklegen kann, beträgt 10-15 nm [5, S.15]. Das Elektron wechselt hierbei zum Akzeptor (4). Durch diese Trennung des Exzitions entsteht ein Elektron-Polaron, sowie ein

Loch-Polaron (5,6). Ein Polaron wird als Quasiteilchen definiert, welches die Polarisationswolke von bewegten Ladungen darstellt. Die Trennung wird aufgrund des tiefer liegenden LUMOs des Akzeptors ermöglicht. Durch einen Drift, welcher zwischen beiden Schichten besteht, bewegen sich die Ladungen zu den jeweiligen Elektroden (7,8). Der Transport erfolgt hierbei über ein Hüpfen der Ladungsträger von Molekül zu Molekül. Wird ein Verbraucher mit den Elektroden verbunden, entsteht ein Stromfluss durch den Verbraucher. Über dieses Prinzip lässt sich elektrische Energie gewinnen. [3]

Um die Exzitonen innerhalb ihrer Diffusionslänge in Ladungsträger aufzuspalten, wird eine möglichst große Grenzschicht benötigt. Hierzu wird ein vernetztes Gemisch aus Donorschicht und Akzeptorschicht genutzt (bulk heterojunction), wodurch mehr Donormoleküle und Akzeptormoleküle in näherer Umgebung liegen. [5, S.11-15]

Die Akzeptor bzw. Donormoleküle sind hierbei weiterhin miteinander verbunden, um den Transport der Ladungsträger zu gewährleisten.

Für die p-Schicht wurden bisher gute organische Halbleiter gefunden, deren Leitfähigkeiten mit denen von amorphen Silizium (p-Schicht in anorganischen Solarzellen) vergleichbar sind. Die Suche nach einer vergleichbaren n-Schicht setzt sich jedoch fort [2].

1.3. Shockley-Queisser-Grenze

Die Shockley-Queisser-Grenze beschreibt den Wirkungsgrad von Solarzellen. Das Licht regt Elektronen in der Solarzelle vom Valenzband ins Leitungsband an und ermöglicht hierdurch den Stromfluss. In der organischen Solarzelle geschieht dies vom HOMO ins LUMO.

Laut W. Shockley und J. Queisser ist die Effektivität einer Solarzelle abhängig vom Verhältnis der Sonnentemperatur zur Solarzellentemperatur, der HOMO-LUMO Lücke, der Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon mit einer Energie größer als die der HOMO-LUMO Lücke ein Exziton erzeugt, sowie dem Eintrittswinkel der Sonnenstrahlen [6].

Für die Effektivität der Solarzelle werden fünf Prozesse betrachtet [6]:

- Die Exziton-Erzeugung durch die Sonnenstrahlen
- Die Rekombination von Elektron und Loch unter Lichtemission
- Strahlungslose Prozesse zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren
- Strahlungslose Prozesse zur Rekombination von Elektron und Loch

- Die Leitungsgeschwindigkeit für Elektronen und Löcher innerhalb des Halbleiters

Die Solarzelle muss also in der Lage sein, die entstehenden Exzitonen innerhalb ihrer Lebenszeit, welche von der HOMO-LUMO Lücke abhängt, zur Grenzfläche zu transportieren, ohne dass vorher eine Rekombination eintritt. Andernfalls ist kein Stromfluss möglich. Die Abhängigkeit der Effektivität von der HOMO-LUMO Lücke ist in Abbildung 1.3.1 dargestellt.

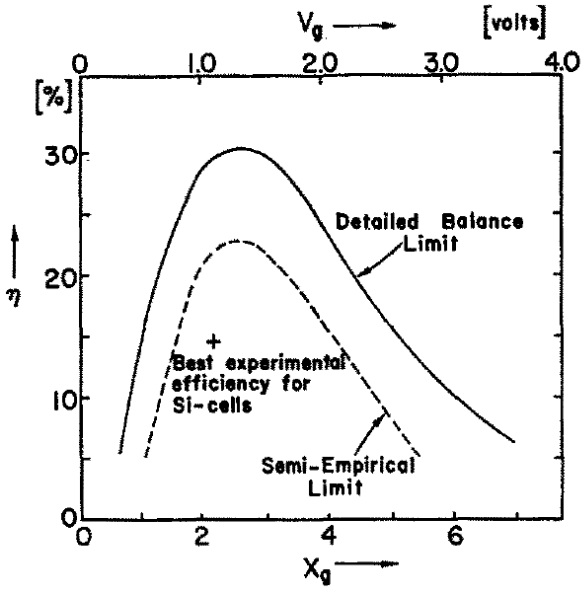

Abbildung 1.3.1.: Abhängigkeit der Effektivität einer Solarzelle von der HOMO-LUMO Lücke [6]: η ist die Effektivität, V_g die HOMO-LUMO Lücke und x_g die ultimative Effektivität. Die Effektivität für eine ideale Solarzelle ist in Kurve f dargestellt. Die Kurve gilt für eine Solarzellentemperatur von 300 K und einer Sonnentemperatur von 6000 K. Ebenfalls wird die bis 1961 beste experimentell ermittelte Effektivität von Silizium-Zellen dargestellt.

Weist der Halbleiter eine kleine HOMO-LUMO Lücke auf, so genügen Photonen mit geringer Energie, um Exzitonen zu erzeugen. Bei einer großen HOMO-LUMO Lücke sind Photonen mit größerer Energie vonnöten. Im Falle der kleinen Lücke sind mehr Photonen in der Lage Exzitonen zu erzeugen und es entstehen mehr Exzitonen als bei einer großen Lücke, was zu einer höheren Effektivität führt. Wiederum ist die Lebensdauer dieser Exzitonen bei kleiner HOMO-LUMO Lücke durch eine schnellere Rekombination geringer, was zur Senkung der Effektivität führt. Zwischen diesen beiden Grenzfällen muss eine Balance gefunden werden. Nach Shockley und Queisser liegt die maximale Effektivität bei 30% [6].

1.4. Singulettspaltung

Beim Auftreffen eines Photons auf die Donorschicht entsteht ein Exziton. Die Singulettspaltung beschreibt die Verdopplung dieses Exzitons, sodass beim Auftreffen von einem Photon zwei Exzitonen entstehen. Durch den Prozess der Singulettspaltung könnte die Effizienz von organischen Solarzellen aufgrund von einer größeren Anzahl an Exzitonen gesteigert werden. Die Shockley-Queisser-Grenze lässt sich so von 1/3 auf 1/2 der Effektivität anheben [7, S.6893].

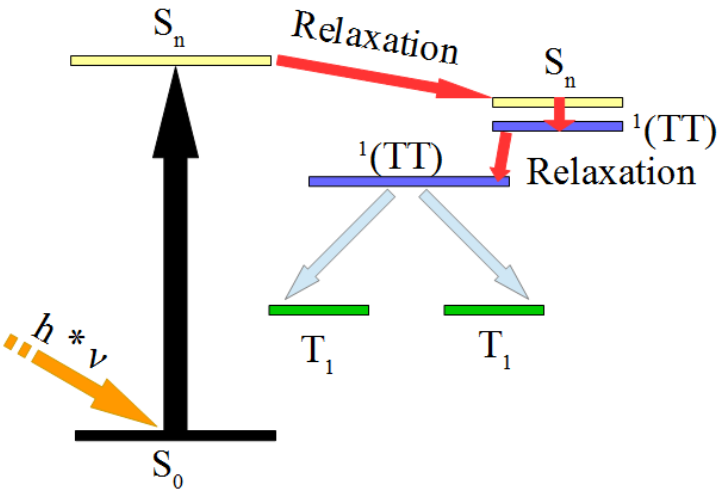

Abbildung 1.4.1.: Mechanismus der Singulettspaltung [8].

$$S_0 + S_n \rightleftharpoons {}^1(TT) \rightleftharpoons T + T \tag{1.4.1}$$

[7, S.6896]

Abbildung 1.4.1 und Gleichung 1.4.1 zeigen den vorgeschlagenen Mechanismus der Singulettspaltung. Durch das Photon wird das Molekül in einen höheren Singulettzustand S_n angeregt. Während dieser angeregte Singulettzustand relaxiert, kann er mit einem dunklen Singulettzustand mit hohem Doppelanregungscharakter koppeln, welcher als Triplettpaar, bestehend aus zwei gekoppelten Triplettzuständen ${}^1(TT)$ betrachtet werden kann. Dieses gekoppelte Triplettpaar relaxiert erneut, wodurch es in zwei entkoppelte Triplettzustände T_1 zerfallen kann.
Der Prozess der Singulettspaltung wurde bisher in Molekül-Kristallen, wie z.B. Pentacen [9] und in amorphen Festkörpern, wie z.B. Hexylpolythiophen [10] festgestellt.
Der Prozess ist aus Symmetriegründen spin-erlaubt. Die Drehimpulskopplung zweier Tripletts ergibt einen Singulettzustand, einen Triplettzustand, sowie einen Quintettzustand. Der Singulettzustand dieser Kopplung kann mit dem dunklen Singulettzustand wechselwirken, was

spin-erlaubt ist [7, S.6892]. Des Weiteren liegt die Zeitdauer des Prozesses im Pikosekundenbereich ($10^{-12}s$) [7, S.6892].

Als Voraussetzung ist bekannt, dass die Anregungsenergie des niedrigsten angeregten Singulettzustands mindestens doppelt so groß sein sollte wie die Energie des niedrigsten Triplettzustandes. Zudem muss ein dunkler Singulettzustand mit Doppelanregungscharakter zur Kopplung zur Verfügung stehen [7, S.6893].

2. Methoden

2.1. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie beschreibt das System nach Hohenberg und Kohn vollständig über seine Einelektronendichte.

Durch die Beschreibung über die Elektronendichte reduziert sich das zu lösende Problem von 3N Koordinaten (Wellenfunktion) auf 3 Koordinaten (Elektronendichte) [11, S. 264-265].

Wird die Elektronendichte über den gesamten Raum integriert, wird die Gesamtelektronenanzahl N erhalten [11, S. 265]:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{2.1.1}$$

Das Dichtefunktional verknüpft die Energie mit der Elektronendichte [11, S. 266] und kann analog zum Hartree-Fock-Formalismus in verschiedene Energiebeiträge zerlegt werden [11, S. 268]:

$$E[\rho] = E[\rho]_T + E[\rho]_V + E[\rho]_J + E[\rho]_X + E[\rho]_C \tag{2.1.2}$$

Hierbei sind E_T die kinetische Energie, E_V die Elektron-Kern Coulombenergie, E_J die Elektron-Elektron Coulombenergie, E_X die Austauschenergie und E_C die Korrelationsenergie [11, S. 268]. Nur für die Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Coulombenergie konnten klassische Ausdrücke gefunden werden [11, S. 269]:

$$E_V[\rho] = -\sum_{a=1}^{K} Z_a e \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{R}_a - \vec{r}} \tag{2.1.3}$$

$$E_J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \tag{2.1.4}$$

Da weder Elektronendichte noch Dichtefunktional bekannt sind, müssen Näherungen gefunden werden. Hierfür wurden zwei Modelle entwickelt, das Thomas-Fermi-Dirac Modell und das Hohenberg-Kohn Modell.

Nach Thomas, Fermi und Dirac wird die Elektronendichte als homogenes, nicht wechselwirkendes Elektronengas beschrieben. Diese Annahme liefert nur für einige Polymere und Feststoffe gute Ergebnisse und versagt für Atome und Moleküle, weshalb sie praktisch keine Anwendung findet [12].

Nach Hohenberg und Kohn wird die Elektronendichte als inhomogenes Elektronengas angenommen, woraus die Hohenberg-Kohn-Theoreme resultieren [11, S. 268] [12]:

- Die Grundzustandsenergie ist vollständig durch die Grundzustandselektronendichte bestimmt.

- Für die Minimierung des Dichtefunktionals existiert ein Variationsprinzip.

Mithilfe des Kohn-Sham-Formalismus lassen sich zur Lösung führende Hartree-Fock-ähnliche Gleichungen entwickeln. Dieser Formalismus nimmt das Dichtefunktional als exakt lösbaren Teil und Korrekturterme an. Alle nicht exakt lösbaren Terme werden im Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst [11, S. 270]. Durch die Wahl eines Referenzsystems, welches als nicht wechselwirkendes Elektronengas mit gleicher Elektronendichte wie ein wechselwirkendes Elektronengas betrachtet wird, lässt sich die Elektronendichte beschreiben [11, S. 270]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N} e|\psi_k(\vec{r})|^2 \tag{2.1.5}$$

Die Hartree-Fock-ähnliche Gleichung hat die Form [11, S. 271]:

$$h_{KS}\psi_k(\vec{r}_i) = \left\{\frac{-\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}_i)\right\}\psi_k(\vec{r}_i) = \epsilon_k\psi_k(\vec{r}_i) \tag{2.1.6}$$

Die Lösung erfolgt iterativ. Die Dichtefunktionale unterscheiden sich in der Beschreibung des Austausch-Korrelations-Funktionals.

2.1.1. Local Density Approximation (LDA)

Die Local Density Approximation beschreibt das Austausch-Korrelations-Funktional als uniformes Elektronengas, wodurch bei jedem Radius r die gleiche Elektronendichte $\rho(r)$ vorliegt. Die LDA stellt hierdurch keine korrekte Beschreibung dar, da die Elektronendichte nicht immer überall gleich ist [13, S. 258-262].

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{4}\left[\frac{3}{4\pi}\right]^{1/3}\sum_{\sigma}\int \rho_\sigma^{4/3} d^3r \tag{2.1.7}$$

[14]

2.1.2. Generalized Gradient Approximation (GGA)

Die Generalized Gradient Approximation erweitert den LDA-Ansatz um einen Gradienten, um ein nicht uniformes Elektronengas zu beschreiben. Bei den meisten GGA-Funktionalen wird der LDA-Ansatz um den Gradienten korrigiert:

$$\epsilon_{X/C}^{GGA}[\rho(r)] = \epsilon_{X/C}^{LSD}[\rho(r)] + \Delta\epsilon_{X/C}\left[\frac{|\Delta\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}\right] \tag{2.1.8}$$

LSD meint hierbei Local Spin Density, welche aus der LDA hervorgeht.
Eine weitere Korrektur der LDA wird durch die *meta*-GGA (*m*GGA) erreicht, welche nicht nur den Gradienten, sondern ebenfalls den Laplacian nutzt. [13, S. 263-264]
Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten GGA Austausch-Korrelations-Funktionale aufgeführt.

2.1.3. GGA-Funktionale

B97-D Dichtefunktional

Das B97-D Dichtefunktional ist eine von S. Grimme dispersionskorrigierte Version des B97 GGA-Dichtefunktionals, welches von A. Becke 1997 entwickelt wurde. Für die Dispersionskorrekturen wurde die DFT-D Methode genutzt [15].

B-LYP Dichtefunktional

Das B-LYP Dichtefunktional ist eine Kombination aus dem Becke 88 Austauschfunktional und dem Lee-Yang-Parr (LYP) Korrelationsfunktional.

$$E_{XC} = E_X(S + B88) + E_C(LYP) \tag{2.1.9}$$

[16]

B-P Dichtefunktional

Das B-P Dichtefunktional wird aus dem Becke 88 Austauschfunktional sowie einer Kombination der Vosko-Wilk-Nusair(VWN)[V] und Perdew(1986) Korrelationsfunktionale gebildet.

$$E_{XC} = E_X(S + B88) + E_C(VWN[V] + P86) \tag{2.1.10}$$

[16]

B-VWN Dichtefunktional

Das B-VWN Dichtefunktional besteht aus dem Becke 88 Austauschfunktional sowie dem Vosko-Wilk-Nusair(VWN)[V] Korrelationsfunktional.

$$E_{XC} = E_X(S + B88) + E_C(VWN[V]) \tag{2.1.11}$$

[16]

PBE Dichtefunktional

Das PBE Dichtefunktional stammt von Perdew, Burke und Ernzerhof und hat folgende Form:

$$E_{XC} = E_X(S + PBE_X) + E_C(PW + PBE_C) \tag{2.1.12}$$

[16]

2.1.4. Adiabatic Connection Methods (ACM)

Adiabatic Connection Methods sind als Hybrid-Funktionale bekannt und beschreiben das Austausch-Korrelations-Funktional über die Kombination von LDA bzw. GGA Austausch-Korrelations-Funktionalen mit einem Hartree-Fock Austauschterm.

$$E_{XC} = (1 - a)E_{XC}^{DFT} + aE_X^{HF} \tag{2.1.13}$$

Hierbei wird nicht immer nur ein Parameter für die Kombination genutzt. Im B3-LYP Funktional werden zum Beispiel drei Parameter verwandt. [13, S. 264-268]
Im Nachfolgenden sind die in dieser Arbeit genutzten Hybrid-Dichtefunktionale beschrieben.

2.1.5. Hybrid-Funktionale

B3-LYP Dichtefunktional

Das B3-LYP Dichtefunktional nutzt drei Parameter, um den Anteil der Funktionale am Austausch-Korrelations-Funktional festzulegen.

$$E_{XC} = E_X(0.08*S+0.72*\Delta E_X^{B88}+0.2*HF)+E_C(0.19*VWN[V]+0.81*LYP) \tag{2.1.14}$$

[17]

BH-LYP Dichtefunktional

Das BH-LYP Dichtefunktional vereint das Becke Half and Half Austauschfunktional und das LYP Korrelationsfunktional.

$$E_{XC} = E_X(0.5 * (S + B88) + 0.5 * HF) + E_C(LYP) \tag{2.1.15}$$

[16]

PBE0 Dichtefunktional

Das PBE0 Dichtefunktional ist eine Hybridvariante des PBE Dichtefunktionals.

$$E_{XC} = E_X(0.75 * (S + PBE_X) + 0.25 * HF) + E_C(PW + PBE_C) \tag{2.1.16}$$

[16]

TPSSH Dichtefunktional

Das TPSSH Dichtefunktional ist eine Hybridvariante des TPSS Dichtefunktionals von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria [13].

$$E_{XC} = E_X(0.9 * (S + TPSS_X) + 0.1 * HF) + E_C(PW + TPSS_C) \tag{2.1.17}$$

[16]

2.2. Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektruren (DFT-D)

Die Standard-DFT-Methode kann Dispersionswechselwirkungen nicht bzw. nur ansatzweise über die bestehenden Dichtefunktionale beschreiben. Über die DFT-D Methode kann die DFT-Methode um Dispersionswechselwirkungen korrigiert werden. Hierbei werden Effekte mit einbezogen, welche aus Van-der-Waals Wechselwirkungen resultieren. Die DFT-D-Methode nutzt hierfür atompaarweise Summen über Dispersionskoeffizienten und ist als semiklassische Korrektur einzuordnen. Die ermittelte Dispersionsenergie E_{Disp}^{DFT-D} ist ein Zusatz zur DFT Energie E_{KS}.

$$E_{Gesamt} = E_{KS} + E_{Disp}^{DFT-D} \tag{2.2.18}$$

$$E_{Disp}^{DFT-D} = -\sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,...} s_n \frac{C_n^A B}{R_{AB}^n} f_{damp(R_{AB})} \tag{2.2.19}$$

Hierbei wird zur Berechnung der Dispersionskorrektur atompaarweise der Dispersionsanteil $\frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n}$ für den jeweiligen Atomabstand AB summiert. s_n dient als Skalierungsfaktor, um die Korrektur an das genutzte Dichtefunktional anzupassen. Die Dämpfungsfunktion $f_{damp}(AB)$ wird genutzt, um die Reichweite der Dispersionswechselwirkung zu modellieren und die Singularität des $\frac{1}{R^n}$-Terms in Kernnähe zu dämpfen bzw. abzumildern. Die Dämpfungsfunktion hat standardmäßig die Form:

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\gamma})} \tag{2.2.20}$$

oder:

$$f_{damp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(R_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB}-1)}} \tag{2.2.21}$$

Hierbei bestimmt γ die Steilheit der Funktion für kurze Abstände und $s_{r,n}$ dient als Skalierungsfaktor. Die Cuttoff-Radien R_0^{AB} werden für jedes Atompaar empirisch bestimmt und festgelegt. Dies gilt ebenfalls für die Dispersionskoeffizienten C_n^{AB}. In dieser Arbeit wurde Gleichung 2.2.20 als Dämpfungsfunktion verwandt [18].

2.2.1. DFT-D3

Die DFT-D3 ist die aktuellste Version der DFT-D. Sie weist weniger Empirie, ein größeres Anwendungsfeld sowie eine höhere Genauigkeit als die DFT-D2 auf. Hierfür wurden neue Cuttoff-Radien eingeführt und die Berechnung der Dispersionskoeffizienten so abgeändert, dass diese spezifisch für jedes Atompaar berechnet werden. Die mittlere Abweichung von experimentellen Werten beträgt etwa 5 $\%$. [19]

2.3. Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT)

Die Time Dependent Density Functional Theory ist die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf zeitabhängige Probleme wie Photoabsorption oder Streuprozesse in Atomen oder Molekülen. Ausgangspunkt der TDDFT-Methode ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\frac{\delta\psi}{\delta t} = \hat{H}(t)\psi(t) \tag{2.3.22}$$

Der Hamiltonoperator wird als $\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}(t) + \hat{W}$ angenommen. Hierbei stellt $\hat{T}$ die kinetische Energie, $\hat{V}(t)$ ein lokales, zeitabhängiges spin-unabhängiges Potential und $\hat{W}$ eine spin-unabhängige Partikel-Partikel-Wechselwirkung dar.

Nach dem Runge-Gross-Theorem, welches die zeitliche Erweiterung des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems darstellt, ist die zeitabhängige Elektronendichte eindeutig durch das zeitabhängige Potential bestimmt. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung liefert einen stationären Punkt, jedoch im allgemeinen kein Minimum, weshalb kein Variationsprinzip für die TDDFT existiert. Die TDDFT eignet sich zur Berechnung von angeregten Zuständen. [20]
Ein großer Nachteil der TDDFT ist die falsche Beschreibung des langreichweitigen Verhaltens. Die gängigen Austausch-Korrelations-Funktionale beschreiben das asymptotische $\frac{1}{r}$-Verhalten schlecht, was zum Beispiel für langreichweitige Charge-Transfer Zustände zu Problemen führt. Der hierdurch gemachte Fehler kann durch den Einsatz von Funktionalen, welche um das asymptotische Verhalten korrigiert sind, verringert werden. [21]

2.4. Unrestricted Density Funktional Theory (UDFT)

Die Unrestricted Density Functional Theory wird genutzt, um offenschalige Systeme zu berechnen, indem die Spinpaarung aufgehoben wird. Hierdurch ist z.B. die Berechnung und Optimierung von Triplettzuständen möglich. Zur Aufhebung der Spinpaarung wird die Gesamtelektronendichte in Spin-Elektronendichten für α - bzw. β -Elektronen aufgeteilt. Hieraus resultieren unterschliedliche Kohn-Sham-Gleichungen für α - und β -Elektronen, die es zu lösen gilt. [22]
Ein Problem von der UDFT ist, dass hierbei eine Spin-Kontaminierung in Tripletts auftritt, sodass die UDFT-Zustandsfunktionen keine Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators mehr sind. [23] [11, S. 246]

2.5. Møller-Plesset-Störungstheorie (MP)

Die Møller-Plesset-Störungstheorie ist die Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie unter Nutzung eines Hartree-Fock Hamiltonians als ungestörten Operator H_0. Hierbei stellt die Møller-Plesset-Störungstheorie erster Ordnung eine reine Hartree-Fock-Rechnung dar. Sie ist größenkonsistent und weist kein Variationsprinzip auf. Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie nimmt das System als ungestörten Teil H_0 und gestörten Teil H_1 an. Im Fall der Møller-Plesset-Störungstheorie ist die Störung die Korrelationsenergie.

$$H = H_0 + \lambda H_1 \tag{2.5.23}$$

Aus diesem Ansatz folgt eine Entwicklung als Potenzreihe:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots \tag{2.5.24}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \tag{2.5.25}$$

Eine Störungstheorie zweiter Ordnung wie die Møller-Plesset-Störungstehorie zweiter Ordnung wird bis einschließlich zum zweiten Störterm entwickelt. Die Glieder mit gleicher Potenz in λ können zusammengefasst werden:

$$H^{(m)}\psi_n = E_n^{(m)}\psi_n \tag{2.5.26}$$

Das gestörte System wird ausgehend vom ungestörten System entwickelt:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{2.5.27}$$

Die resultierenden Gleichungen werden so umgestellt, dass diese durch den ungestörten Hamiltonian beschrieben sind, wodurch eine iterative Lösung möglich ist. [11, S.105-109] [24, S.320-326]

2.6. Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)

Die Multi-Reference Configuration Interaction nimmt als Multi-Referenz Methode mehr als eine Slaterdeterminante zur Darstellung der Wellenfunktion an. Hierbei wird die Wellenfunktion als Linearkombination von Configuration State Functions (CSFs), von denen jede eine Linearkombination von Slaterdeterminanten ist, dargestellt [13, S. 203].

$$\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots \tag{2.6.28}$$

Durch dieses Vorgehen wird eine genauere Beschreibung als mit nur einer Wellenfunktion erreicht. Die Koeffizienten c beschreiben hierbei den Anteil der jeweiligen CSF auf die Gesamtwellenfunktion [13, S. 203].

Die genauste Berechnung mit dieser Methode ist das Full CI, welches eine Berechnung für alle Elektronen und alle Orbitale über den kompletten aktiven Raum darstellt. Sie berücksichtigt jede CSF und mit einem unendlichen Basissatz wäre das Ergebnis als exakte Lösung der Schrödingergleichung anzugeben. Die Anzahl der zu berechnenden CSFs ist jedoch immens, wodurch der Rechenaufwand nur für kleine Moleküle praktikabel ist [13, S. 211].

2.6.1. DFT/MRCI

Die vollständige Beschreibung von Systemen durch die MRCI-Methode gestaltet sich als problematisch, da der Rechenaufwand stark mit steigender Teilchenanzahl ansteigt. Um dies zu umgehen, wird eine Kombination aus DFT und MRCI genutzt, da die DFT sehr gute Ergebnisse für die dynamische Korrelation liefert und vergleichsweise zu einer reinen MRCI-Rechnung weniger Rechenaufwand bedarf. [25]
Die statische Korrelation wird von der DFT weniger gut beschrieben, weshalb hierfür die MRCI-Methode ihren Nutzen findet. Die DFT/MRCI-Methode ist ausschließlich für BH-LYP parametrisiert [25].

2.6.2. Multi-Reference Møller-Plesset Theory

Die Kombination der Møller-Plesset-Störungstheorie mit der MRCI-Methode zur Beschreibung von dynamischer und statischer Elektronenkorrelation liefert die Multi-Reference Møller-Plesset Theory (MRMP2). Sie dient zur Verbesserung der MP2-Methode, welche bei Anregungen in bzw. aus inaktiven Orbitalen oft zusammenbricht. Durch die Nutzung des MRCI-Ansatzes wird dieses Problem behoben. Der Vorteil gegenüber der DFT/MRCI ist, dass die Nutzung von *ab initio* Methoden, wie die MP2, eine systematische Verbesserung ermöglicht.
Für das ungestörte System wird eine CI Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ angenommen, welche aus CSFs $\Psi_l^{(0)}$ besteht [26].

$$\Psi^{(0)} = \sum_l \Psi_l^{(0)} \tag{2.6.29}$$

Der erste Störterm $\Psi^{(1)}$ wird durch einen Satz CSFs $\Psi_a^{(1)}$ beschrieben. Die CSFs werden durch Einzel- bzw. Doppelanregungen erzeugt [26].

$$\Psi^{(1)} = \sum_a C_a \Psi_a^{(1)} \tag{2.6.30}$$

Die Entwicklungskoeffzienten C_a, welche die Störung erster Ordnung bestimmen, werden über die Lösung von Gleichung 2.6.31 erhalten [26].

$$\sum_a C_a \langle \Psi_b^{(1)} | H_0 - E_0 | \Psi_a^{(1)} \rangle = -\langle \Psi_b^{(1)} | H | \Psi^{(0)} \rangle \tag{2.6.31}$$

Die Energie der Störung in zweiter Ordnung wird über Gleichung 2.6.32 ermittelt [26].

$$E(MR-MP2) = -\sum_a C_a \langle \Psi_b^{(1)} | H | \Psi^{(0)} \rangle \tag{2.6.32}$$

Verglichen mit einer vergleichbaren CI-Rechnung ist eine MRMP2 Rechnung bis zu zwei Größenordnungen schneller [26].

2.7. Software

- Molden [28]
- Jmol 13.3.7 [29]
- Turbomole Version 6.5 [16]
- MRCI [30]
- MRMP2 [31]

2.8. Rechendetails

Alle Berechnungen wurden mit TZVP-Basis [27] durchgeführt.

2.8.1. Geometrieoptimierungen

Für die Geometrieoptimierungen wurde die Dichtefunktionaltheorie mit dem B3-LYP Dichtefunktional genutzt. Im Fall des Dimers wurden hierbei Dispersionskorrekturen unter Nutzung der DFT-D3-Methode mit einbezogen.

2.8.2. Anregungen

Die angeregten Zustände wurden für das Monomer anhand von DFT/MRCI-Rechnungen ermittelt. Da für eine MRMP2-Rechnung keine IVOs (Improved Virtual Orbitals) verfügbar waren, wurde ein Benchmark von GGA- bzw. Hybrid-Funktionalen durchgeführt, um die geeignetsten Kohn-Sham-Orbitale für die Rechnung zu ermitteln. Standardmäßig werden bei der MRMP2-Methode Hartree-Fock-Orbitale verwandt. Jedoch eignen sich Kohn-Sham-Orbitale besser als Hartree-Fock-Orbitale zur Beschreibung von virtuellen Orbitalen, da bei Hartree-Fock für ein Elektron in einem besetzten Orbital ein gemitteltes Feld aus $n-1$ Elektronen gilt. Für ein Elektron in einem virtuellen Orbital gilt wiederum ein gemitteltes Feld aus n Elektronen.

Hieraus resultiert eine schlechte Beschreibung der virtuellen Orbitale. IVOs und Kohn-Sham-Orbitale weisen diese Problematik nicht auf [32]. Für den Benchmark wurden die in Turbomole 6.5 verfügbaren Funktionale genutzt. Zur Kontrolle der DFT/MRCI-Rechnung wurden TDDFT-Rechnungen mit dem B3-LYP Dichtefunktional durchgeführt. Der niedrigste Triplettzustand wurde aufgrund des Scheiterns der TDDFT bei der Berechnung der B_2 bzw. B_u Zustände erneut mit der UDFT ermittelt. Mit der DFT/MRCI, TDDFT und MRMP2 wurden die vier niedrigsten angeregten Singulett- und Triplettzustände in jeder irreduziblen Darstellung berechnet. Der Referenzraum wurde hierbei aus 12 Elektronen in 12 Orbitalen mit Einfach- und Doppelanregungen gebildet. Die wichtigsten Konfigurationen dieser jeweils ersten Rechnung wurden anschließend als Referenzkonfigurationen einer zweiten Rechnung verwandt. Der Schwellwert für die Auswahl der Konfigurationen lag bei 0.003.

3. Auswertung

3.1. Geometrieoptimierung

Die Geometrien denkbarer Monomerkonformere sowie die denkbarer Dimerkonformere wurden optimiert.

3.1.1. Monomerkonformere

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsstrukturen der Konformere werden beide Konformere des QBTs aus c_1-Symmetrie sowie c_{2v}-Symmetrie für cis-QBT bzw. c_{2h}-Symmetrie für trans-QBT optimiert. Die Grundzustandsenergien dieser Optimierungen sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1.1.: Grundzustandsenergien der Geometrieoptimierungen

Konformer	Symmetrie	Energie [H]
cis-QBT	c_{2v}	-1873.00389857
cis-QBT	c_1	-1873.00389806
trans-QBT	c_{2h}	-1873.00385492
trans-QBT	c_1	-1873.00384894

Energetisch am günstigsten ist hierbei cis-QBT. Der Energieunterschied ist jedoch so gering, dass beide Konformere weiter betrachtet werden. Die Optimierungen mit höherer Symmetrie liefern generell tiefere Energien. Im Rahmen der vorgegebenen Genauigkeit (10^{-6} Hartree) können die Energien der Rechnungen in c_1- und c_{2h}-Symmetrie für cis-QBT als identisch angesehen werden, während bei trans-QBT ein nicht signifikanter Energieunterschied besteht. Die geometrischen Eigenschaften der beiden Konformere sind in Abbildung 3.1.1 und 3.1.2 dargestellt. Für alle Optimierungen ergibt sich eine planare Struktur des QBTs.

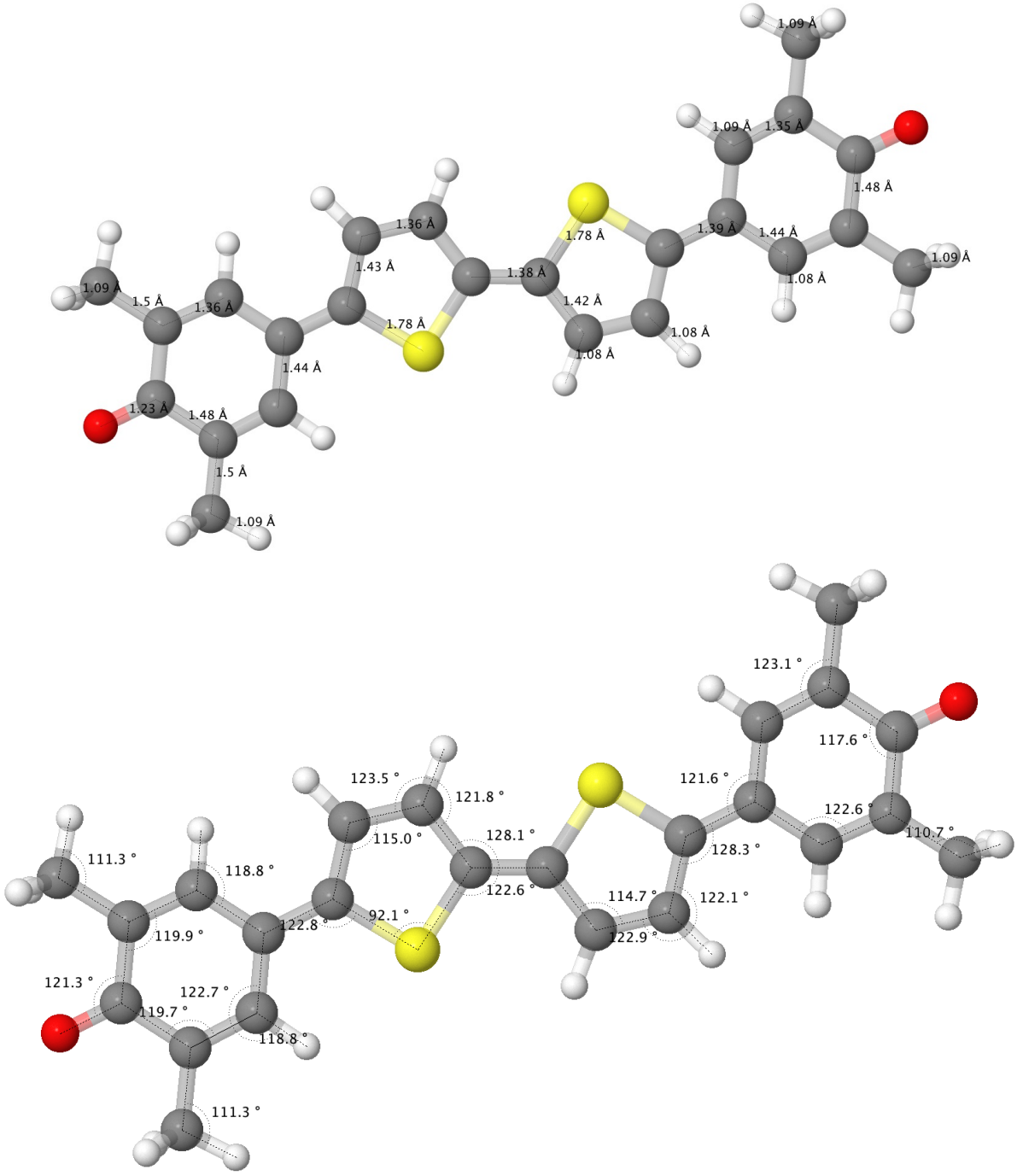

Abbildung 3.1.1.: Geometrieparameter der optimierten trans-QBT Struktur

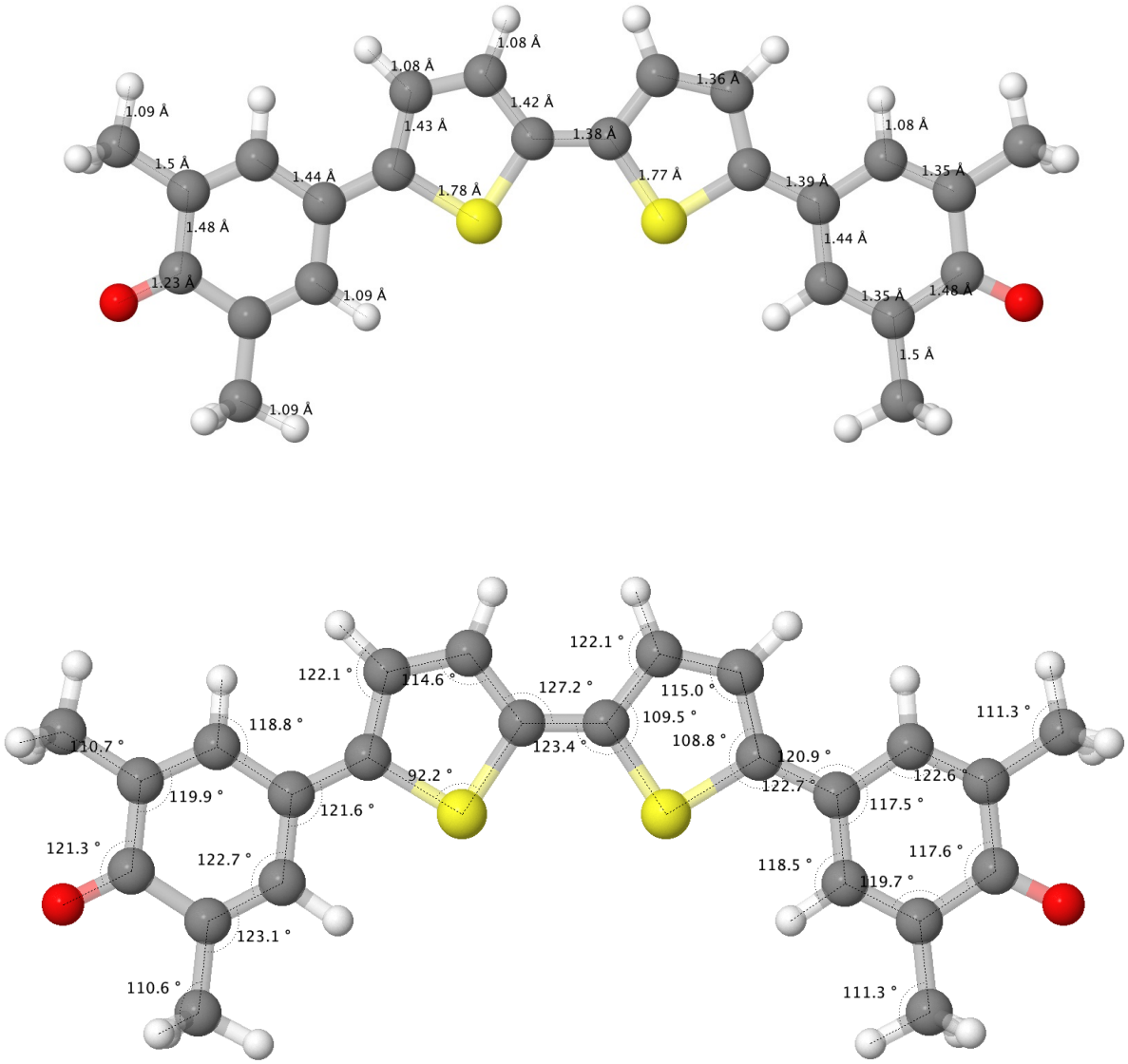

Abbildung 3.1.2.: Geometrieparameter der optimierten cis-QBT Struktur

3.1.2. Dimere

Aus jeweils zwei cis-QBT bzw. zwei trans-QBT-Molekülen wurden drei Dimere gebildet und deren Geometrien optimiert. Hierbei wurden folgende Geometrien gefunden.

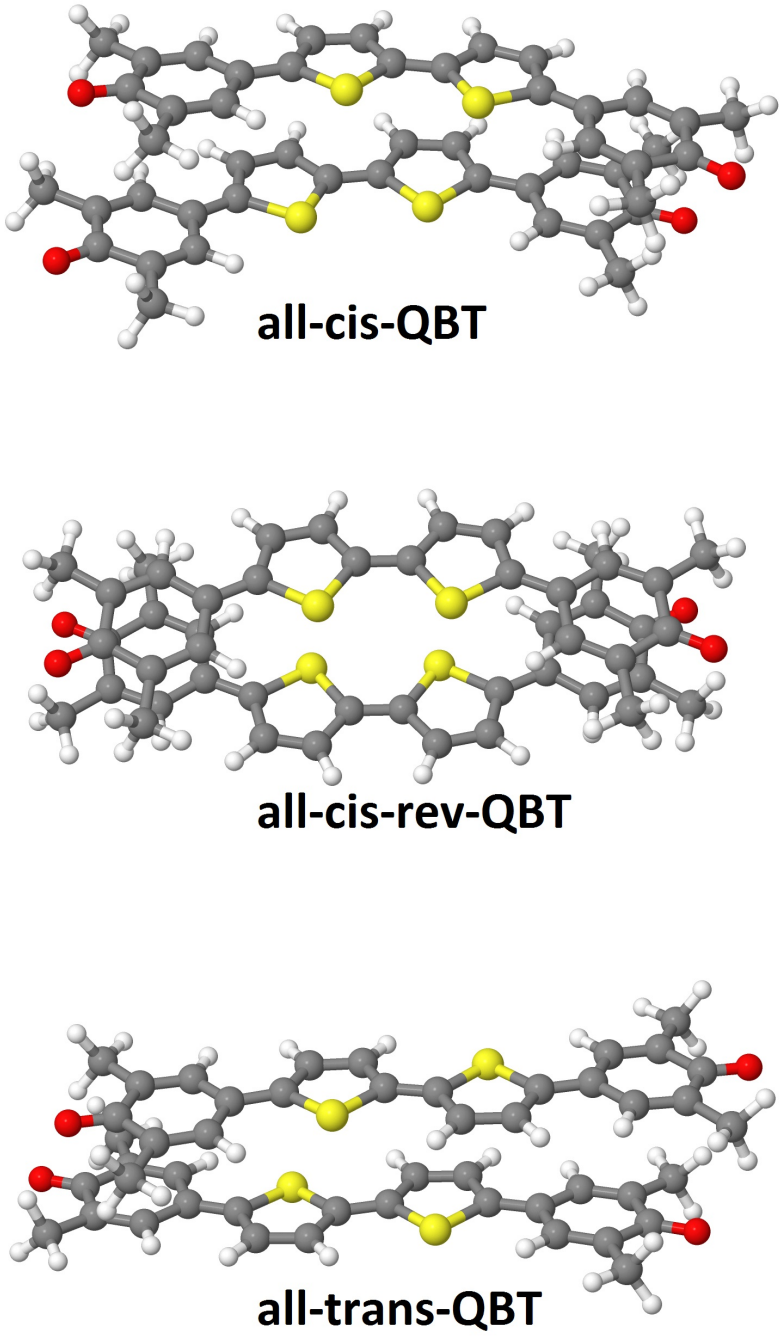

Abbildung 3.1.3.: Strukturen der Dimer Geometrieoptimierung

Das all-cis-QBT stellt die Kombination von zwei in die gleiche Richtung weisenden cis-QBT Einheiten dar. Beim all-cis-rev-QBT weisen beide cis-QBT Einheiten in entgegengesetzte Richtungen. Die Kombination von zwei trans-QBT Einheiten führt zu all-trans-QBT. Die Koordinaten dieser Strukturen befinden sich in Tabelle B.24 bis B.29. Der Abstand der Monomere zueinander liegt bei 3.5 Å. Für ähnliche Trithiophene wurde ein Van-der-Waals Abstand von 3.4 Å ermittelt [2, S. 5679]. Die Grundzustandsenergien dieser Optimierungen sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt.

Tabelle 3.1.2.: Grundzustandsenergien der optimierten Dimer Strukturen

Dimer	Symmetrie	Energie [H]	Art des stationären Punkts
all-cis-QBT	c_1	-3746.143751	Minimum
all-cis-rev-QBT	c_1	-3746.145285	Sattelpunkt
all-trans-QBT	c_1	-3746.147376	Minimum

Energetisch am günstigsten ist all-trans-QBT. Es liefert ein Minimum. All-cis-rev-QBT liefert einen Sattelpunkt, jedoch eine geringere Energie als all-cis-QBT. All-cis-QBT liefert wiederum ein Minimum, welches von den drei Dimeren energetisch am höchsten liegt. All-cis-rev-QBT wird im Folgenden aufgrund des Sattelpunktes nicht weiter betrachtet.

3.2. Schwingungsfrequenzanalyse

Alle aufgeführten Strukturen mit Ausnahme von all-cis-rev-QBT wurden mittels Durchführung einer Schwingungsfrequenzanalyse als Gleichgewichtsstrukturen bestätigt.

3.3. Monomer - DFT/MRC-Rechnung

Für beide Konformere wurden mittels DFT/MRCI die untersten vier angeregten Singulett- und Triplettzustände in jeder irreduziblen Darstellung berechnet. Deren energetische Lage ist für cis-QBTs in Tabelle B.1 und für trans-QBTs in Tabelle B.2 aufgeführt. Die Abbildungen 3.3.1 und 3.3.2 stellen diese Zusammenhänge grafisch dar. Die Zusammensetzungen der Zustände sind in Tabelle B.8 bis B.11 dargestellt. Bei den berechneten Zuständen treten Konfigurationen mit vier offenen Schalen auf. Diese Doppelanregungen sind, wie im Arbeitskreis bekannt ist, fehlerhaft beschrieben, da die DFT/MRCI für diese Anregungen falsch parametrisiert ist. Besonders starken Einfluss haben diese Konfigurationen auf die Zustände A_2 / A_g und B_2/B_g. Diese Zustände haben eine zu geringe Anregungsenergie. Der niedrigste angeregte Singu-

lettzustand $2A_1/2A_g$ ist ein dunkler Zustand im Fall von trans-QBT. Im Fall des cis-QBTs weist dieser eine geringe Oszillatorstärke auf. Beide weisen einen partiellen Doppelanregungscharakter von etwa 30% auf. Auf den niedrigsten Singulettzustand folgen zwei Charge-Transfer Zustände. Hierbei wird von den n-Orbitalen $HOMO - 4$ bzw. $HOMO - 5$ ins $LUMO$ angeregt, was eine Ladungsverteilung von den C=O -Gruppen in delokalisierte π -Orbitale zur Folge hat. Der optisch hellste Zustand ist S_4. Die Anregungsenergie dieses Zustandes liegt bei 646 nm (1.92 eV) für trans-QBT und bei 630 nm (1.97 eV) für cis-QBT (exp. 680 nm, 1.82 eV für trans-QBT [1]). Die T_1 Zustände beider Konformere entsprechen in ihren Anregungen den S_4 Zuständen. Die Energie dieser Zustände erfüllt die Voraussetzung für die Singulettspaltung. Der S_1 Zustand hat eine mehr als doppelt so große Anregungsenergie wie der T_1 Zustand.

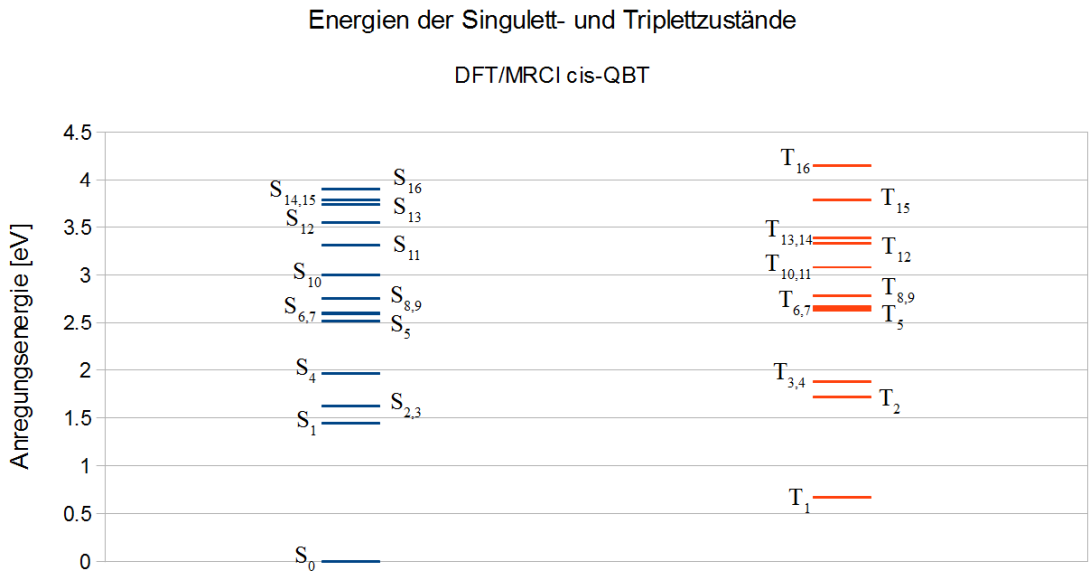

Abbildung 3.3.1.: Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit DFT/MRCI

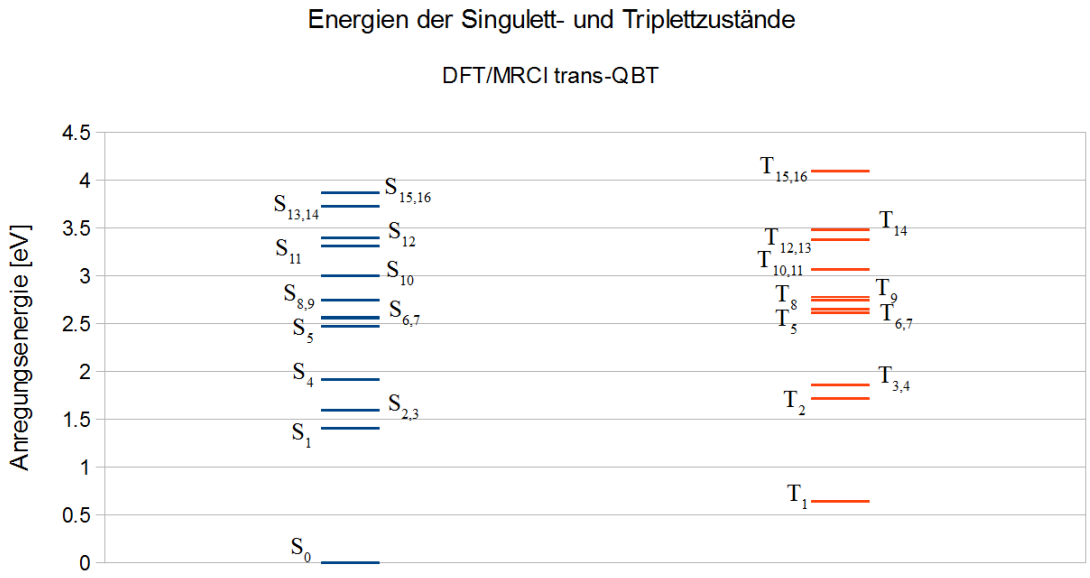

Abbildung 3.3.2.: Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit DFT/MRCI

3.4. Monomer - TDDFT-Rechnung

Die TDDFT-Berechnung wird ebenfalls für die untersten vier angeregten Singulett- und Triplettzustände in jeder irreduziblen Darstellung durchgeführt. Die Abbildungen 3.4.1 und 3.4.2 stellen die Ergebnisse aus Tabelle B.3 und B.4 dar. Die Zusammensetzungen der Zustände der TDDFT-Rechnungen sind in Tabelle B.12 bis B.15 aufgeführt. Die Berechnung der Triplettzustände ist für die Symmetrien B_2 (cis-QBT) und B_u (trans-QBT) aufgrund instabiler Referenzzustände nicht möglich. Der niedrigste angeregte Singulettzustand ist $1B_2$ bzw. $1B_u$. Auch bei der TDDFT folgen auf den niedrigsten Singulettzustand zwei Charge-Transfer Zustände mit ähnlicher Ladungsverteilung wie bei der DFT/MRCI. Der optisch hellste Zustand ist S_1. Die Anregungsenergie liegt für trans-QBT bei 644 nm (1.93 eV) und für cis-QBT bei 666 nm (1.86 eV) (exp. 680 nm, 1.82 eV für trans-QBT [1]).

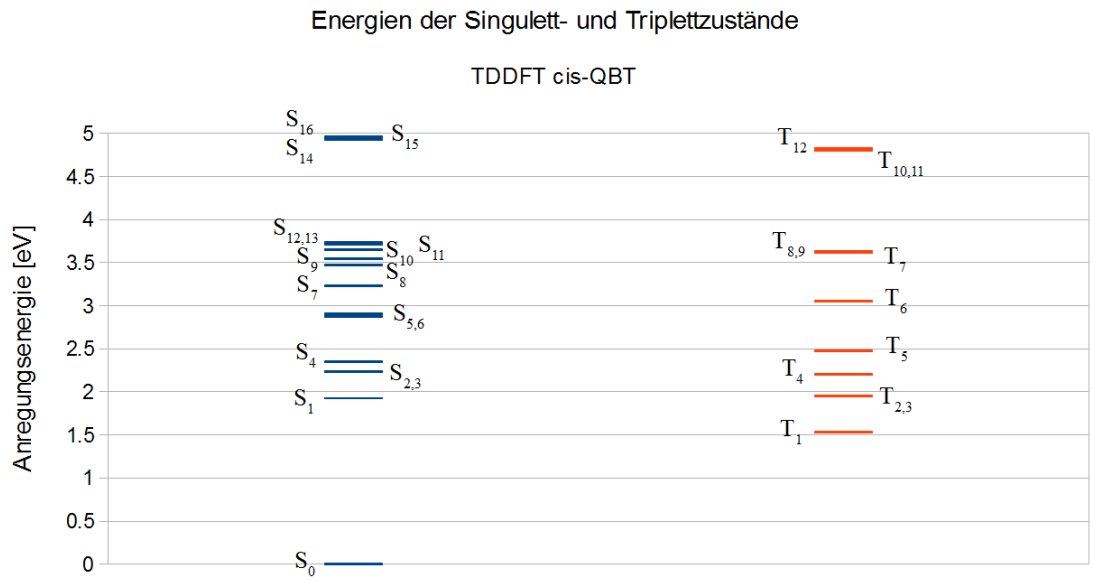

Abbildung 3.4.1.: Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit TDDFT

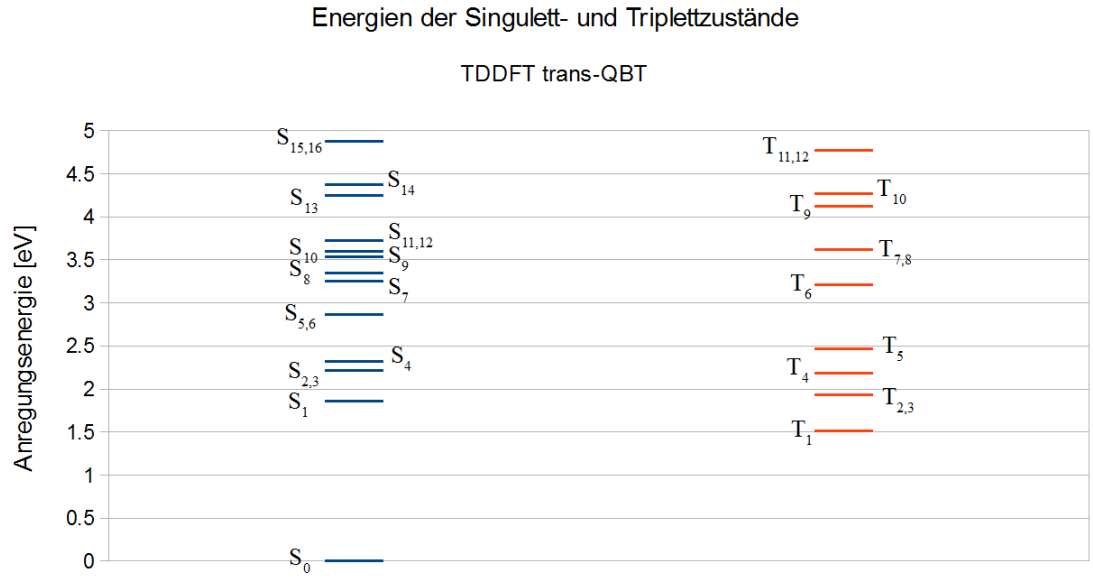

Abbildung 3.4.2.: Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit TDDFT

3.5. Monomer - UDFT-Rechnung

In Tabelle 3.5.1 sind die Energien der niedrigsten Triplettzustände von cis- sowie trans-QBT aufgeführt.

Tabelle 3.5.1.: UDFT Rechnung der niedrigsten Triplettzustände

Konformer	Symmetrie	E_{Gesamt}	ΔeV
cis-OBT	B_2	-1872.984829	0.52
trans-QBT	B_u	-1872.986410	0.47

3.6. Benchmark ausgewählter Dichtefunktionale mittels MRMP2-Methode

Um die geeignetsten Kohn-Sham-Orbitale für eine MRMP2-Rechnung zu ermitteln, wurde für trans-QBT ein Benchmark von GGA- und Hybrid-Dichtefunktionalen mit MRMP2-Methode durchgeführt. Die genutzten Dichtefunktionale sind B97-D, B-LYP, B-P, B-VWN, PBE, B3-LYP, BH-LYP, PBE0 und TPSSH. Der Benchmark wird für Singulett- sowie Triplettzustände durchgeführt. Hierfür wurden die Kohn-Sham-Orbitale des jeweiligen Funktionals über eine Einzelpunktrechnung ermittelt. Mit diesen wurde die MRMP2-Rechnung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle B.22 und B.23 aufgeführt. Ebenfalls wurde eine MRMP2-Rechnung mit Hartree-Fock-Orbitalen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnung befinden sich in Tabelle B.7, B.20 und B.21.
Die Standard-MRMP2-Rechnung mit Hartree-Fock-Orbitalen weicht, verglichen mit DFT/MRCI und TDDFT für einige Anregungen wie zum Beispiel für die A_g -Zustände und $1B_u$, wenig ab. Sie beschreibt den ersten Singulettzustand $1B_u$ als hellsten Zustand. Dieser hat eine Anregungsenergie von 1.80 eV (exp. 680 nm, 1.82 eV für trans-QBT [1]). Dieser Wert liegt sehr nahe am experimentellen Wert. Oberhalb dieses Zustandes liegt ein dunkler Singulettzustand $2A_g$ mit Doppelanregungscharakter. Der niedrigste Triplettzustand $1B_u$ hat eine Anregungsenergie von 1.14 eV. Die energetische Voraussetzung der Singulettspaltung ist für diese Rechnung nicht erfüllt. Auffällig ist, dass die A_u- und B_g-Zustände hohe Anregungsenergien haben und Anregungen in hoch liegende LUMOs aufweisen. Hier scheint es, als wären nicht die tiefsten Zustände dieser Symmetrien berechnet worden. Dies kann aufgrund des Root-Homing-Verfahrens, welches ein Teil des Davidson-Formalismus ist, passieren. Dieses Problem wird im Vergleich von DFT/MRCI und MRMP2 mit BH-LYP-Orbitalen diskutiert.

Die MRMP2-Rechnungen mit den Orbitalen der jeweiligen Dichtefunktionale werden mit den Ergebnissen der DFT/MRCI- und TDDFT-Rechnung, sowie den experimentellen Werten verglichen. Die untersten zehn Zustände im Singulett-Benchmark werden in der Basis der B97-D, B-P, B3-LYP, PBE0 und TPSSH-Orbitale nicht ausreichend beschrieben. Hierbei weist die Rechnung Zustände auf, deren CSFs in größerer Zahl nicht im Referenzraum liegen. Dieses Problem ist als Intruder-State-Problem bekannt. Dabei handelt es sich um ein Konvergenzproblem, welches auftritt, da die Störung des Systems nicht mehr innerhalb der Konvergenzreichweite der Methode liegt. Die Störung ist keine kleine Störung mehr, da in ψ_0 wichtige Konfigurationen fehlen. Dies führt zu unerwartet niedrigen Energien. Ab dem Zustand, welcher ein

Intruder-State-Problem aufweist, liefert die jeweilige Rechnung keine guten Ergebnisse mehr, da alle weiteren Zustände um den fehlerhaften Energiewert verschoben sind. BH-LYP- sowie B-LYP-Orbitale beschreiben hierbei alle Singulettzustände bis zum zehnten Zustand gut. Die untersten acht Zustände im Triplett-Benchmark werden wiederum in der Basis der B97-D, B-LYP, PBE, B-P, B3-LYP, PBE0 und TPSSH-Orbitale nicht ausreichend beschrieben. MRMP2 in der Basis der BH-LYP-Orbitale beschreibt alle Triplettzustände bis zum achten Triplettzustand gut.

Für die Erzeugung der Orbitale ist das PBE- sowie das B-VWN Funktional unbrauchbar, da PBE bei der Singulett-Berechnung im zweiten Durchlauf aufgrund von zu vielen Referenzen scheitert und B-VWN dasselbe Problem bei der Triplett-Berechnung aufweist.

Den Tabellen B.22 und B.23 kann entnommen werden, dass die Anregungsenergien der MRMP2-Rechnung in der Basis der BH-LYP-Orbitale am besten mit denen der DFT/MRCI-Rechnung übereinstimmen. An den Anregungsenergien der Funktionale fällt auf, dass diese Energiesprünge aufweisen. Zum Beispiel tritt dies bei BH-LYP-Orbitalen zwischen S_8 und S_9 auf. Diese Energiesprünge könnten auf die Symmetriebeschränkungen zurückgeführt werden. Hierbei wurden in jeder irreduziblen Darstellung vier Singulett- bzw. Triplettzustände berechnet, was bedeutet, dass weitere Zustände einer oder mehrerer Symmetrien innerhalb dieses Energiesprungs liegen können. Diese werden aufgrund der Einschränkung nicht berechnet. BH-LYP ist das geeignetste Funktional zur Erzeugung von Orbitalen für eine MRMP2 Rechnung. Die energetische Lage der Singulett- und Triplettzustände ist in Abbildung 3.6.1 und 3.6.2 dargestellt. Die zugrunde liegenden Werte sind in Tabelle B.5 und B.6 und die Wellenfunktionsanteile und Oszillatorstärken der Rechnung sind in Tabelle B.16 und B.17 für cis-QBT bzw. Tabelle B.18 und B.19 für trans-QBT aufgeführt. Der niedrigste angeregte Singulettustand S_1 ist $1A_g$ für trans-QBT bzw. $1A_1$ für cis-QBT. Im Fall von trans-QBT ist dieser dunkel, während im Fall von cis-QBT eine geringe Oszillatorstärke vorliegt. Für beide Konformere hat dieser Zustand einen Doppelanregungscharakter von etwa 26%. Auf diesen Zustand folgt der hellste Singulettzustand $1B_u$ bzw. $1B_2$, dessen Anregungsenergie für trans-QBT bei 654 nm (1.90 eV) und für cis-QBT bei 692 nm (1.79 eV) liegt (exp. 680 nm, 1.82 eV für trans-QBT [1]). Der S_1 Zustand weist für trans-QBT eine mehr als doppelt so große Anregungsenergie als der T_1 Triplettzustand auf und erfüllt somit die energetische Voraussetzung der Singulettspaltung. Für cis-QBT liegt die doppelte Triplett-Anregungsenergie um 0.5 eV oberhalb der S_1

Anregungsenergie. Hier ist die Voraussetzung nicht mehr erfüllt.

Verglichen mit der Standard MRMP2-Rechnung mit Hartree-Fock-Orbitalen liefert die MRMP2 mit BH-LYP-Orbitalen eine bessere Übereinstimmung mit der DFT/MRCI und TDDFT, wobei dem experimentellen Wert für $1B_u$ weniger entsprochen wird. Die sehr kleine Abweichung liegt für die MRMP2-Rechnung mit BH-LYP-Orbitalen bei 0.08 eV. Ebenfalls unterscheiden sich die energetischen Reihenfolgen der Zustände.

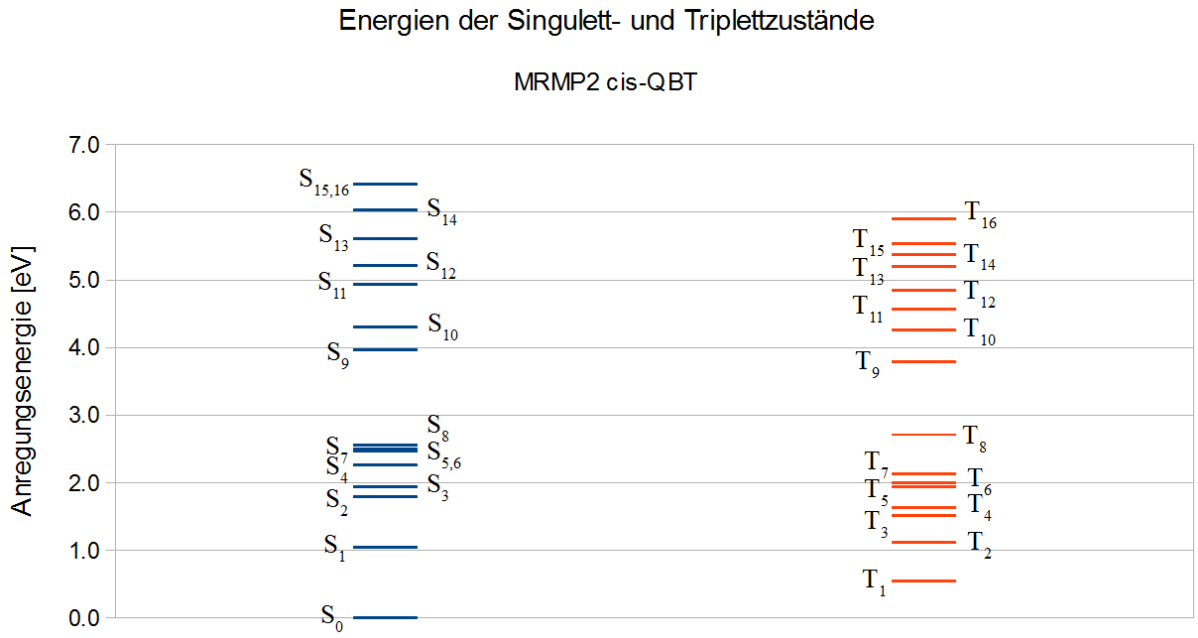

Abbildung 3.6.1.: Zustände und Anregungsenergien von cis-QBT mit MRMP2 (BH-LYP)

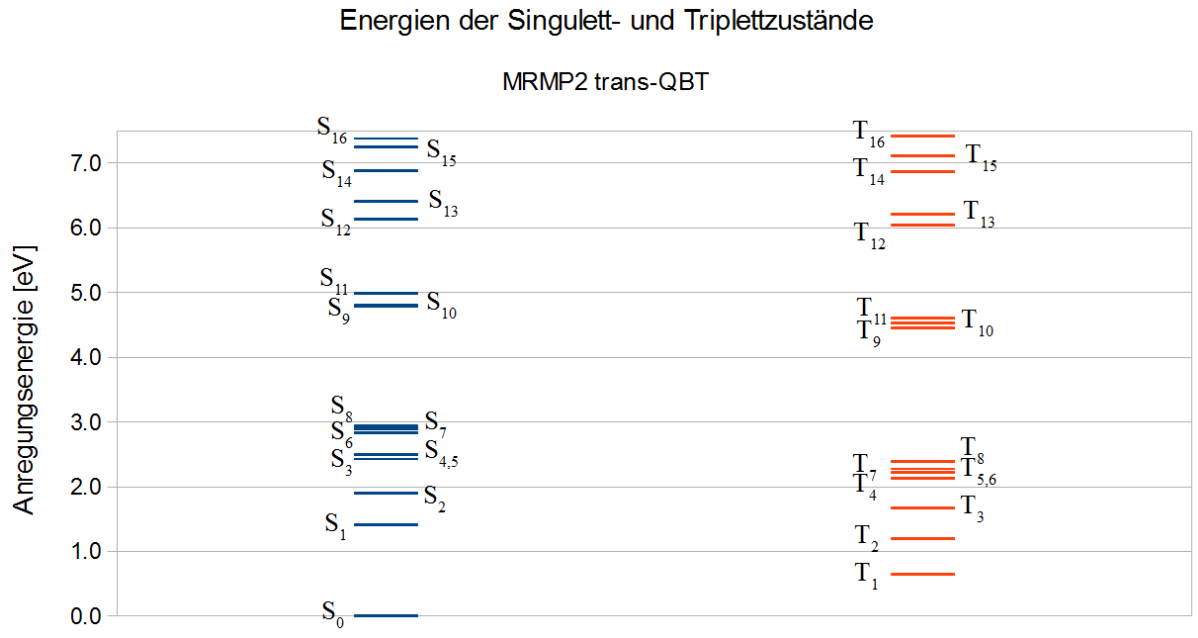

Abbildung 3.6.2.: Zustände und Anregungsenergien von trans-QBT mit MRMP2 (BH-LYP)

Die Berechnung eines vertikalen Absorptionsspektrums eines Dimers war innerhalb der Zeitspanne dieser Arbeit nicht möglich.

4. Diskussion

4.1. Monomerkonformerenvergleich

Die Grundzustandsenergien beider Konformere sind nahezu gleich. Die geringe Abweichung ist nicht signifikant, da diese unterhalb der Genauigkeit der Methode liegt. Die Berechnungen wurden im Vakuum durchgeführt. Daher kann die Grundzustandsenergie des QBTs in anderen Medien variieren. Laut [2] weisen cis-Oligothiophene eine geringere thermodynamische Stabilität als deren trans-Variante auf. Zudem ist die Konformationsänderung zwischen beiden Konformeren durch eine hohe Energiebarriere gehindert.

4.2. Dimervergleich

Das all-trans-Dimer liefert das energetisch tiefste Minimum. Das all-cis-rev-Dimer (rev für reversed) führt zu einem Sattelpunkt, also einem Übergangszustand, und wird nicht weiter betrachtet. All-cis-QBT führt zu einem Minimum, welches als Feststoffnäherung aufgrund einer weniger dichteren Packung ungeeignet scheint.
Die Geometrie des all-trans-Dimers ist bis auf die Phenylringe nahezu planar (etwa 1° Abweichung), jedoch ist jeweils ein gegenüberliegender Phenylring jedes Monomers um etwa 4.5° verkippt. Im all-cis Dimer sind die Ringe um etwa 1° zueinander verdreht, wodurch es planar ist.

4.3. Vergleich: DFT(MRCI) - TDDFT

Anhand der Tabellen B.1, B.2, B.3 und B.4 ist zu sehen, dass die DFT/MRCI und TDDFT Rechnungen sich stark unterscheiden. Die berechneten Singulett- und Triplettenergien weichen stark voneinander ab. Ebenfalls ist die energetische Reihenfolge der Zustände unterschiedlich. So wird der $1B_2$/ $1B_u$ Singulettzustand bei der DFT/MRCI als S_4 berechnet und bei der TDDFT als S_1. Hierbei wird der Doppelanregungscharakter des $1B_2/1B_u$ Zustandes durch die TDDFT nicht berücksichtigt, da diese nur Einzelanregungen berechnen kann [32]. Bei linearen Polyenen, zu welchen QBT strukturelle Ähnlichkeiten aufweist, tritt dieses Problem für die TDDFT ebenfalls auf [32].
Des Weiteren lassen sich die B_2/B_u Triplettzustände mit der TDDFT nicht berechnen, da hierfür kein stabiler Referenzzustand gefunden werden kann. Durch die TDDFT wird der niedrigste Triplettzustand als $1A_1/1A_g$ bestimmt. Die UDFT-Berechnung des niedrigsten Triplettzustan-

des zeigt, dass dieser B_2/B_u Symmetrie besitzt und unterhalb des $1A_1/1A_g$ Zustandes liegt. Die TDDFT Berechnung liefert ebenfalls deutlich größere Anregungsenergien als die DFT/MRCI. Dies kann auf dem Doppelanregungscharakter einiger Zustände beruhen, wodurch Teile der Anregungsenergie nicht berücksichtigt werden. Die Singulettzustände S_2 und S_3 sind Charge Transfer -Zustände, da bei der Anregung aus den n-Orbitalen $HOMO-2$ bzw. $HOMO-3$ ins $LUMO$ eine Ladungsverteilung ins π-Elektronensystem erfolgt. Laut [21] werden durch die TDDFT Charge-Transfer Zustände mit zu niedrigen Energien beschrieben.

Die UDFT Berechnung zeigt, dass die DFT/MRCI-Methode eine bessere Beschreibung als die TDDFT-Methode liefert.

4.4. Vergleich: DFT/MRCI - MRMP2

Vergleicht man DFT/MRCI- und die MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Kohn-Sham-Orbitalen fällt auf, dass die ersten beiden, sowie jeweils der letzte Singulett- bzw. Triplettzustand in ihrer Symmetrie übereinstimmen. Alle anderen Zustände sind ebenfalls in der Reihenfolge unterschiedlich. Des Weiteren steigen die Anregungsenergien der MRMP2 rapide mit der Höhe der Zustände an, sodass im Zustand S_{16} bzw. T_{16} die Anregungsenergie fast das Doppelte der DFT/MRCI beträgt.
Eine mögliche falsche Beschreibung durch die MRMP2-Methode könnte aufgrund des Root-Homing-Verfahrens, welches ein Teil des Davidson-Formalismus ist, bestehen. Hierbei wird das Root-Homing-Verfahren genutzt, um die jeweiligen Zustände zu finden. Die Berechnung erfolgt iterativ, wodurch es geschehen kann, dass Zustände übersprungen und erst höhere Zustände gefunden werden. Hierbei treten Zusammensetzungen der MRMP2-Zustände auf, welche sich durch Anregung in hochliegende LUMOs auszeichnen. Diese deuten auf einen zu kleinen Referenzraum hin. Ebenfalls kann die Beschreibung der DFT/MRCI schlecht sein, da die Zustände durch die fehlerhafte Parametrisierung für Konfigurationen mit vier offenen Schalen zu niedrigeren Anregungsenergien verschoben sind.

In Tabelle 4.4.1 ist die HOMO-LUMO Lücke der Rechnungen des elektronischen Grundzustands mit den jeweiligen Funktionalen aufgeführt.

Tabelle 4.4.1.: HOMO-LUMO Lücke der genutzten Funktionale

Funktional:	Funktionalart:	HOMO-LUMO Lücke
PBE	GGA	0.76
B-LYP	GGA	0.77
B-P	GGA	0.77
B-VWN	GGA	0.78
B97-D	GGA	0.79
TPSSH	Hybrid	1.15
B3-LYP	Hybrid	1.48
PBE0	Hybrid	1.67
BH-LYP	Hybrid	2.81
HF	-	5.63

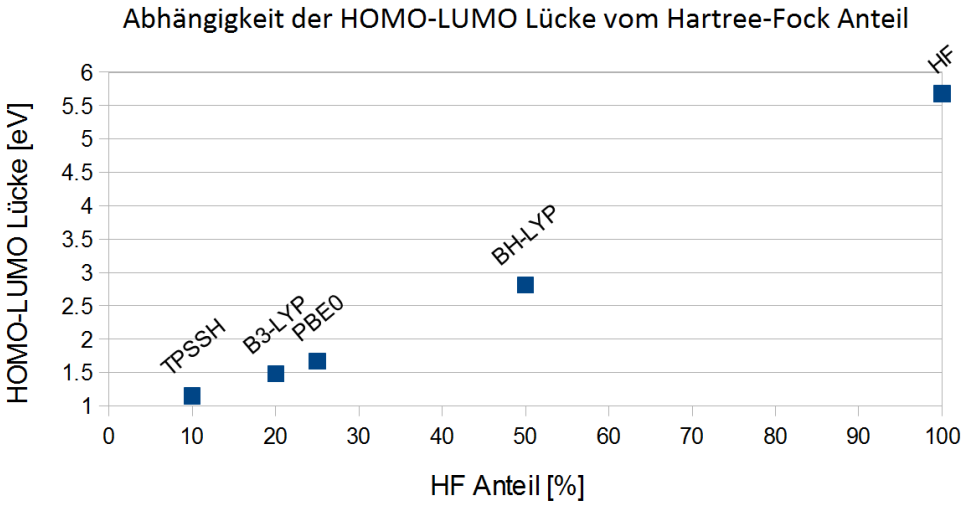

Abbildung 4.4.1.: Abhängigkeit der HOMO-LUMO Lücke vom Hartree-Fock-Anteil des Dichtefunktionals

Der HOMO-LUMO Abstand nimmt mit steigendem Hartree-Fock-Anteil des Austausch-Korrelations-Funktionals zu. In Abbildung 4.4.1 ist die HOMO-LUMO Lücke in Abhängigkeit vom Hartree-Fock-Anteil des Dichtefunktionals dargestellt.

In Tabelle 4.4.2 sind die wichtigsten Zustände der Rechnung aufgeführt.

Tabelle 4.4.2.: Vergleich der wichtigen Zustände zwischen den Methoden

Konformer	Methode	Zustand	Symmetrie	Anregungsenergie [eV]	Oszillatorstärke $f(L)$
cis	DFT(MRCI)	S_4	$1B_2$	1.97	1.99208
		S_1	$2A_1$	1.45	0.00321
		T_1	$1B_2$	0.68	
	TDDFT	S_1	$1B_2$	1.93	1.93806
	UDFT	T_1	$1B_2$	0.52	
	MRMP2(BH-LYP)	S_2	$1B_2$	1.79	1.84366
		S_1	$2A_1$	1.05	0.00072
		T_1	$1B_2$	0.55	0.00081
trans	DFT(MRCI)	S_4	$1B_u$	1.92	1.96394
		S_1	$2A_g$	1.41	0.00000
		T_1	$1B_u$	0.65	
	TDDFT	S_1	$1B_u$	1.86	1.94884
	UDFT	T_1	$1B_u$	0.47	
	MRMP2(BH-LYP)	S_2	$1B_u$	1.90	1.97474
		S_1	$2B_g$	1.41	0.00000
		T_1	$1B_u$	0.65	0.00373

Auch wenn die Methoden verschiedene Zustände bzw. Reihenfolgen der Zustände liefern, beschreiben alle den $1B_u$ Zustand als den mit der stärksten Oszillatorstärke. Oszillatorenstärken und Anregungsenergien sind für diesen Zustand bei allen ähnlich. Des Weiteren liegen die Ergebnisse nahe am Literaturwert (680nm, 1.82 eV für trans-QBT [1]).

Ebenfalls wird der dunkle bzw. beim cis-QBT fast dunkle Singulettzustand gleich beschrieben. Bei cis-QBT fällt auf, das bei der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen für den $2A_1$ Zustand eine deutlich geringere Anregungsenergie als bei der DFT/MRCI-Rechnung vorliegt. Die Anregungsenergie des ersten angeregten Triplettzustands wird ebenfalls ähnlich beschrieben. Für den ersten angeregten Triplettzustand liefern DFT/MRCI- sowie MRMP2-Rechnung eine $HOMO$ -$LUMO$ -Anregung. Die UDFT Rechnung, welche hierbei die TDDFT Rechnung ersetzt, liefert eine geringere Anregungsenergie als die anderen Methoden, was besonders bei trans-QBT auffällt. Für die Singulettspaltung werden im weiteren Verlauf nur noch die MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen und die DFT/MRCI-Rechnung mit BH-LYP Dichtefunktional betrachtet.

4.5. Singulettspaltung

Anhand der Werte aus Tabelle 4.4.2 werden für das Monomer die theoretischen Voraussetzungen zur Singulettspaltung diskutiert.
Im cis-QBT besitzt der Singulettzustand $1B_2$ in der DFT/MRCI-Rechnung eine mehr als doppelt so große Anregungsenergie wie der niedrigste Triplettzustand $1B_2$. Bei der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen ist dies nicht der Fall. Der S_1 Zustand mit Symmetrie A_1 weist Doppelanregungscharakter (29.96% für DFT/MRCI sowie 26.2 % für MRMP2(BH-LYP)) auf und ist nahezu dunkel. Dieser Zustand liegt unterhalb des hellsten Singulettzustandes. Vom hellsten Singulettzustand kann in den S_1 Zustand relaxiert werden. Für cis-QBT ist nur innerhalb der DFT/MRCI-Ergebnisse die energetische Voraussetzung der Singulettspaltung erfüllt. Die doppelte Triplett-Anregungsenergie der MRMP2(BH-LYP)-Rechnung liegt um 0.5 eV höher als die des dunklen Singulettzustandes.

Im trans-QBT hat der Singulettzustand $1B_u$ in DFT/MRCI und MRMP2(BH-LYP) eine mehr als doppelt so große Anregungsenergie wie der Trippletzustand $1B_u$. Der $2A_g$ Zustand ist bei trans-QBT im Gegensatz zu cis-QBT vollkommen dunkel. Auch hier liegt der S_1 mit Symmetrie A_g unterhalb des hellsten Zustandes und weist Doppelanregungscharakter auf (29.77% für DFT/MRCI sowie 26.9 % für MRMP2(BHLYP)). Auch hier kann vom hellsten Zustand aus in den S_1 relaxiert werden. Für trans-QBT erfüllen die DFT/MRCI-Rechnung und die MRMP2(BH-LYP)-Rechnung die energetischen Voraussetzungen der Singulettspaltung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass trans-OBT die Voraussetzungen für eine Singulettspaltung gut erfüllt, wobei die Betrachtung eines Dimers als Näherung für einen Festkörper noch aussteht. Für cis-QBT liefern die Berechnungen keine einheitliche Aussage, da die Voraussetzungen nach der DFT/MRCI-Rechnung erfüllt sind. Jedoch sind diese nach der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen nicht erfüllt. Des Weiteren hat diese Arbeit Schwächen der TDDFT-Methode aufgezeigt, durch welche sich die Triplettzustände der $1B_2$ bzw. $1B_u$ Symmetrie nicht berechnen ließen. Hier eignet sich die DFT/MRCI deutlich besser. Wiederum leidet die DFT/MRCI an einem Parametrisierungsfehler für Doppelanregungen mit vier offenen Schalen, wodurch Zustände zu geringe Anregungsenergien aufweisen. Für eine zukünftige Dimer MRMP2-Rechnung in der Basis von Kohn-Sham-Orbitalen eignen sich die Orbitale, welche mit BH-LYP erzeugt wurden, am besten. Die Singulettspaltung von QBT könnte mit dem Mechanismus in Abbildung 5.0.1 beschrieben werden.

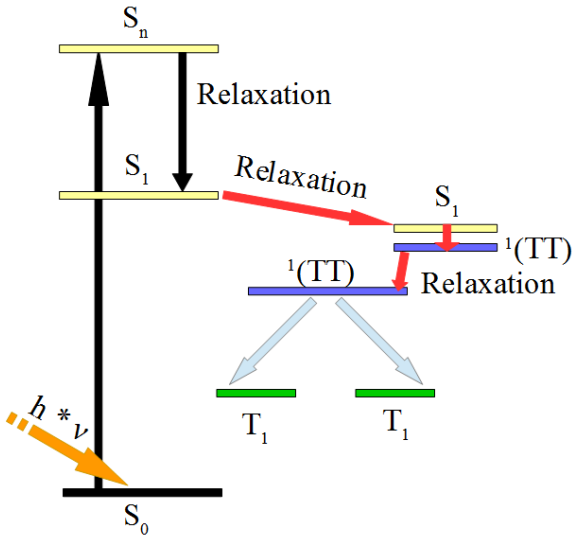

Abbildung 5.0.1.: Vorgeschlagener Prozess der Singulettspaltung in QBT

Hierbei wird zuerst in einen hellen Zustand angeregt, welcher relaxiert, bis dieser im S_1 Zustand angekommen ist. Von hier kann der Prozess der Singulettspaltung erfolgen.

Inwiefern die Effizienz von organischen Solarzellen in Zukunft gesteigert werden kann und diese den anorganischen Solarzellen Konkurrenz machen, wird sich zeigen.

Literaturverzeichnis

[1] G. Lanzani et al., *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 114508.

[2] J. Casado, R. P. Ortiz, and J. T. Lopez Navarrete, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5672-5686.

[3] Glatthaar, Markus: Zur Funktionsweise organischer Solarzellen auf der Basis interpenetrierender Donator/Akzeptor-Netzwerke, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2007.

[4] J. A. Hauch et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2008**, *92*, 727-731.

[5] Wrackmeyer, Marion S. : Akzeptorsubstituierte Oligothiophene und Fluorene für die Anwendung in organischen Solarzellen, Technische Universität Dresden, 2010.

[6] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. App. Phys.*, **1961**, *32*, 510-519.

[7] M. B. Smith and J. Michl, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6891-6936.

[8] P. M. Zimmerman, F. Bell, D. Casanova and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19944-19952.

[9] Congreve et al., *Science*, **2013**, *340*, 334-337.

[10] T. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 233-244.

[11] Reinhold, Joachim, **2012**, Quantentheorie der Moleküle, Eine Einführung , 4. überarbeitete Auflage, Springer Spektrum: Leipzig.

[12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864-B871.

[13] Cramer, Christopher J., Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, 2nd Edition, WILEY.

[14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38* ,3098-3100.

[15] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1787-1799.

[16] TURBOMOLE V 6.5 2013, a development of Universty of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.

[17] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623-11627.

[18] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.

[19] S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci*, **2011**, *1*, 211-228.

[20] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997-1000.

[21] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Soc.*, **2004**, *126*, 4007-4016.

[22] K. Boguslawski, C. R. Jacob and M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*, 044111.

[23] P. Jost and C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 16426-16427.

[24] A. Szabo and N. Ostlund, **1996**, Modern Quantum Chemistry: Instruction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications Inc.

[25] S. Grimme and M.Waletzke, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 5645-5655.

[26] S. Grimme and M. Waletzke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2075-2081.

[27] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.

[28] G. Schaftenaar and J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, *14*, 123-134.

[29] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/

[30] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, S. Grimme and M. Waletzke, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 044708.

[31] S. Grimme and M. Waletzke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2075.

[32] C. M. Marian and N. Gilka, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1501-1515.

A. Abbildungen

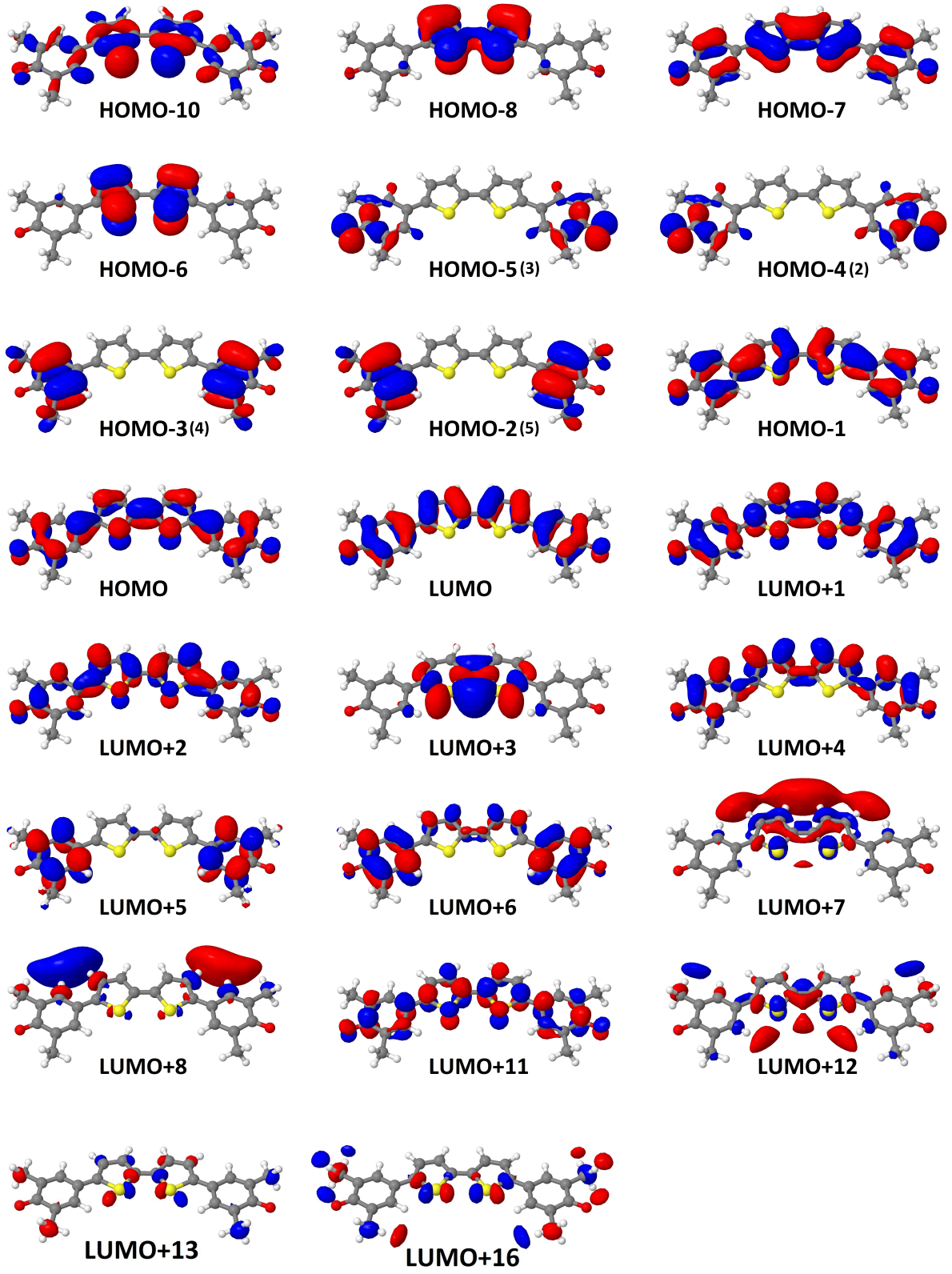

Abbildung A.1.: Orbitale von cis-QBT mit BH-LYP Funktional, Zahlen in Klammern gelten, falls angegeben, für B3-LYP

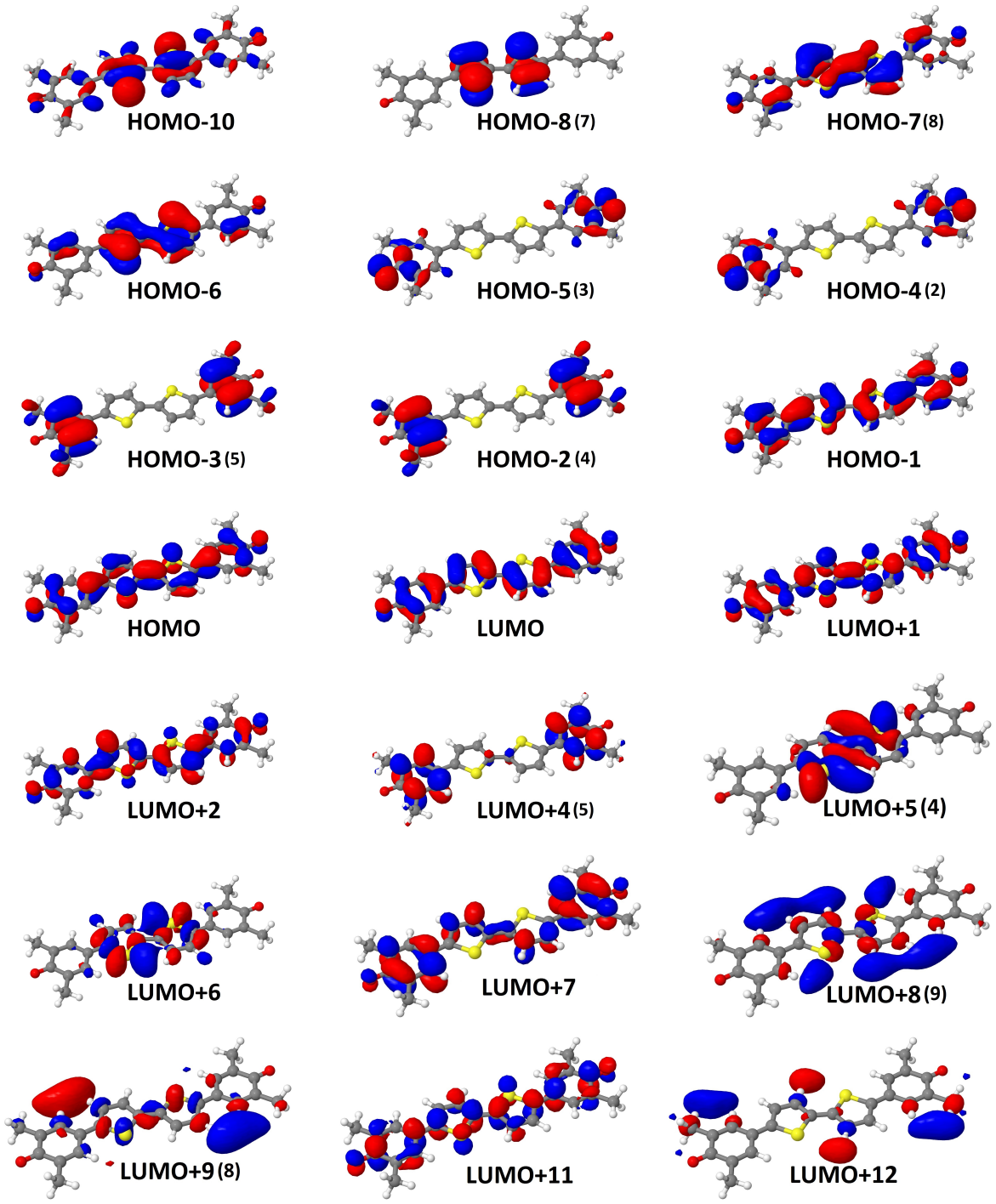

Abbildung A.2.: Orbitale von trans-QBT mit BH-LYP Funktional Zahlen in Klammern gelten, falls angegeben, für B3-LYP

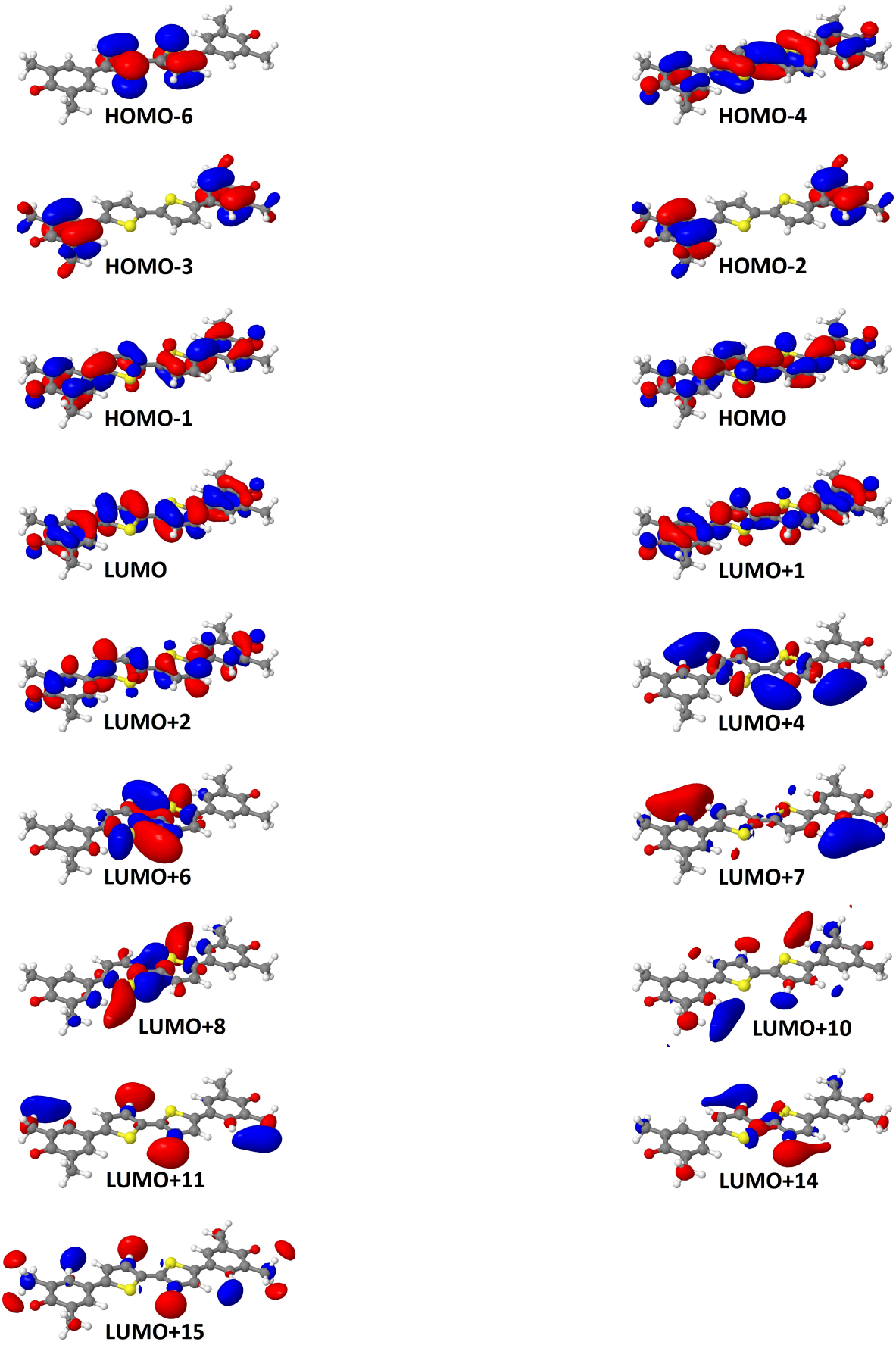

Abbildung A.3.: HF-Orbitale von trans-QBT

B. Tabellen

Tabelle B.1.: Singulett- und Triplettzustände der DFT/MRCI-Rechnung für cis-QBT mit BH-LYP

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0	$1A_1$	-1873.126852	0.00				
S_1	$2A_1$	-1873.073656	1.45	T_1	$1B_2$	-1873.101991	0.68
S_2	$1A_2$	-1873.067059	1.63	T_2	$1A_1$	-1873.063701	1.72
S_3	$1B_1$	-1873.067054	1.63	T_3	$1B_1$	-1873.057806	1.88
S_4	$1B_2$	-1873.054544	1.97	T_4	$1A_2$	-1873.057801	1.88
S_5	$2B_2$	-1873.034074	2.52	T_5	$2B_2$	-1873.029905	2.64
S_6	$3A_1$	-1873.031330	2.60	T_6	$2A_1$	-1873.028977	2.66
S_7	$3B_2$	-1873.031005	2.61	T_7	$3B_2$	-1873.028678	2.67
S_8	$2A_2$	-1873.025420	2.76	T_8	$4B_2$	-1873.024366	2.79
S_9	$2B_1$	-1873.025415	2.76	T_9	$3A_1$	-1873.024297	2.79
S_{10}	$4A_1$	-1873.016343	3.01	T_{10}	$2A_2$	-1873.013563	3.08
S_{11}	$5A_1$	-1873.005182	3.31	T_{11}	$2B_1$	-1873.013560	3.08
S_{12}	$4B_2$	-1872.996420	3.55	T_{12}	$4A_1$	-1873.004233	3.34
S_{13}	$3B_1$	-1872.989536	3.74	T_{13}	$3B_1$	-1873.002286	3.39
S_{14}	$4B_1$	-1872.987869	3.78	T_{14}	$3A_2$	-1873.002277	3.39
S_{15}	$3A_2$	-1872.987867	3.78	T_{15}	$4B_1$	-1872.987826	3.78
S_{16}	$4A_2$	-1872.983418	3.90	T_{16}	$4A_2$	-1872.974236	4.15

Tabelle B.2.: Singulett- und Triplettzustände der DFT/MRCI-Rechnung für trans-QBT mit BH-LYP

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0	$1A_g$	-1873.127696	0.00				
S_1	$2A_g$	-1873.075824	1.41	T_1	$1B_u$	-1873.103965	0.65
S_2	$1A_u$	-1873.068907	1.60	T_2	$1A_g$	-1873.064658	1.72
S_3	$1B_g$	-1873.068906	1.60	T_3	$1B_g$	-1873.059162	1.86
S_4	$1B_u$	-1873.057192	1.92	T_4	$1A_u$	-1873.059159	1.87
S_5	$2B_u$	-1873.036632	2.48	T_5	$2B_u$	-1873.031687	2.61
S_6	$3A_g$	-1873.033520	2.56	T_6	$3B_u$	-1873.030128	2.66
S_7	$3B_u$	-1873.033163	2.57	T_7	$2A_g$	-1873.030126	2.66
S_8	$2A_u$	-1873.026554	2.75	T_8	$4B_u$	-1873.026640	2.75
S_9	$2B_g$	-1873.026553	2.75	T_9	$3A_g$	-1873.025486	2.78
S_{10}	$4A_g$	-1873.017334	3.00	T_{10}	$2A_u$	-1873.014804	3.07
S_{11}	$5A_g$	-1873.005959	3.31	T_{11}	$2B_g$	-1873.014796	3.07
S_{12}	$4B_u$	-1873.002879	3.40	T_{12}	$3B_g$	-1873.003526	3.38
S_{13}	$3B_g$	-1872.990526	3.73	T_{13}	$3A_u$	-1873.003517	3.38
S_{14}	$3A_u$	-1872.990522	3.73	T_{14}	$4A_g$	-1872.999654	3.48
S_{15}	$4B_g$	-1872.985589	3.87	T_{15}	$4B_g$	-1872.977082	4.10
S_{16}	$4A_u$	-1872.985585	3.87	T_{16}	$4A_u$	-1872.977073	4.10

Tabelle B.3.: Singulett- und Triplettzustände der TDDFT-Rechnung für cis-QBT mit B3-LYP

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0		-1873.003899	0.00	$UDFT$	$1B_2$	-1872.984829	0.52
S_1	$1B_2$	-1872.933129	1.93	T_1	$1A_1$	-1872.947593	1.53
S_2	$1B_1$	-1872.921751	2.24	T_2	$1B_1$	-1872.932038	1.96
S_3	$1A_2$	-1872.921692	2.24	T_3	$1A_2$	-1872.931988	1.96
S_4	$1A_1$	-1872.917592	2.35	T_4	$2A_1$	-1872.840821	2.20
S_5	$2A_1$	-1872.898133	2.88	T_5	$3A_1$	-1872.830720	2.48
S_6	$2B_2$	-1872.897167	2.90	T_6	$4A_1$	-1872.809696	3.05
S_7	$3A_1$	-1872.885186	3.23	T_7	$2B_1$	-1872.800281	3.61
S_8	$4A_1$	-1872.876290	3.47	T_8	$2A_2$	-1872.870612	3.63
S_9	$3B_2$	-1872.873729	3.54	T_9	$3B_1$	-1872.788378	3.63
S_{10}	$4B_2$	-1872.869576	3.66	T_{10}	$3A_2$	-1872.827453	4.80
S_{11}	$2B_1$	-1872.867311	3.72	T_{11}	$4B_1$	-1872.745137	4.80
S_{12}	$2A_2$	-1872.866912	3.73	T_{12}	$4A_2$	-1872.826514	4.83
S_{13}	$3B_1$	-1872.866840	3.73				
S_{14}	$4B_1$	-1872.822786	4.93				
S_{15}	$3A_2$	-1872.822219	4.94				
S_{16}	$4A_2$	-1872.821541	4.96				

Tabelle B.4.: Singulett- und Triplettzustände der TDDFT-Rechnung für trans-QBT mit B3-LYP

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0		-1873.003855	0.00	$UDFT$	$1B_u$	-1872.986410	0.47
S_1	$1B_u$	-1872.935420	1.86	T_1	$1A_g$	-1872.948134	1.52
S_2	$1B_g$	-1872.922577	2.21	T_2	$1B_g$	-1872.932695	1.94
S_3	$1A_u$	-1872.922551	2.21	T_3	$1A_u$	-1872.932674	1.94
S_4	$1A_g$	-1872.918559	2.32	T_4	$2A_g$	-1872.842447	2.18
S_5	$2A_g$	-1872.898745	2.86	T_5	$3A_g$	-1872.831917	2.47
S_6	$2B_u$	-1872.898383	2.87	T_6	$4A_g$	-1872.804443	3.21
S_7	$3A_g$	-1872.884448	3.25	T_7	$2A_u$	-1872.802588	3.61
S_8	$3B_u$	-1872.880725	3.35	T_8	$2B_g$	-1872.871008	3.61
S_9	$4B_u$	-1872.873962	3.53	T_9	$3B_g$	-1872.852399	4.12
S_{10}	$4A_g$	-1872.871574	3.60	T_{10}	$3A_u$	-1872.765711	4.27
S_{11}	$2A_u$	-1872.867100	3.72	T_{11}	$4B_g$	-1872.828513	4.77
S_{12}	$2B_g$	-1872.867078	3.72	T_{12}	$4A_u$	-1872.743170	4.77
S_{13}	$3B_g$	-1872.847702	4.25				
S_{14}	$3A_u$	-1872.843255	4.37				
S_{15}	$4B_g$	-1872.824712	4.87				
S_{16}	$4A_u$	-1872.824660	4.88				

Tabelle B.5.: Singulett- und Triplettzustände der MRMP2-Rechnung für cis-QBT mit BH-LYP ORbitalen

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0	$1A_1$	-1869.711851	0.00				
S_1	$2A_1$	-1869.673191	1.05	T_1	$1B_2$	-1869.691780	0.55
S_2	$1B_2$	-1869.645996	1.79	T_2	$1A_1$	-1869.670696	1.12
S_3	$2B_2$	-1869.640289	1.95	T_3	$2B_2$	-1869.656200	1.51
S_4	$3A_1$	-1869.628516	2.27	T_4	$3B_2$	-1869.651643	1.64
S_5	$4A_1$	-1869.621216	2.47	T_5	$2A_1$	-1869.640357	1.95
S_6	$5A_1$	-1869.620969	2.47	T_6	$4B_2$	-1869.638257	2.00
S_7	$3B_2$	-1869.620001	2.50	T_7	$3A_1$	-1869.633620	2.13
S_8	$4B_2$	-1869.617838	2.56	T_8	$4A_1$	-1869.612219	2.71
S_9	$1B_1$	-1869.566188	3.96	T_9	$1B_1$	-1869.572762	3.78
S_{10}	$1A_2$	-1869.553771	4.30	T_{10}	$1A_2$	-1869.555121	4.26
S_{11}	$2A_2$	-1869.530390	4.94	T_{11}	$2A_2$	-1869.544003	4.57
S_{12}	$2B_1$	-1869.520262	5.21	T_{12}	$3A_2$	-1869.533639	4.85
S_{13}	$3B_1$	-1869.505449	5.62	T_{13}	$2B_1$	-1869.520597	5.20
S_{14}	$3A_2$	-1869.489948	6.04	T_{14}	$3B_1$	-1869.514519	5.37
S_{15}	$4B_1$	-1869.475991	6.42	T_{15}	$4B_1$	-1869.508545	5.53
S_{16}	$4A_2$	-1869.475909	6.42	T_{16}	$4A_2$	-1869.494647	5.91

Tabelle B.6.: Singulett- und Triplettzustände der MRMP2-Rechnung für trans-QBT mit BH-LYP Orbitalen

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0	$1A_g$	-1869.721477	0.00				
S_1	$2A_g$	-1869.669504	1.41	T_1	$1B_u$	-1869.697524	0.65
S_2	$1B_u$	-1869.651833	1.90	T_2	$1A_g$	-1869.677278	1.20
S_3	$2B_u$	-1869.632247	2.43	T_3	$2B_u$	-1869.660302	1.66
S_4	$3A_g$	-1869.629992	2.49	T_4	$3B_u$	-1869.643030	2.13
S_5	$4A_g$	-1869.629466	2.50	T_5	$2A_g$	-1869.639820	2.22
S_6	$5A_g$	-1869.617270	2.84	T_6	$4B_u$	-1869.639711	2.22
S_7	$3B_u$	-1869.614884	2.90	T_7	$3A_g$	-1869.637866	2.28
S_8	$4B_u$	-1869.613599	2.94	T_8	$4A_g$	-1869.633541	2.39
S_9	$1A_u$	-1869.545629	4.79	T_9	$1B_g$	-1869.558047	4.45
S_{10}	$1B_g$	-1869.544940	4.80	T_{10}	$2B_g$	-1869.555029	4.53
S_{11}	$2B_g$	-1869.538212	4.99	T_{11}	$1A_u$	-1869.552161	4.61
S_{12}	$3B_g$	-1869.496184	6.13	T_{12}	$3B_g$	-1869.499332	6.04
S_{13}	$2A_u$	-1869.486074	6.41	T_{13}	$2A_u$	-1869.493475	6.20
S_{14}	$4B_g$	-1869.468494	6.88	T_{14}	$4B_g$	-1869.468840	6.87
S_{15}	$3A_u$	-1869.455250	7.24	T_{15}	$3A_u$	-1869.460091	7.11
S_{16}	$4A_u$	-1869.450269	7.38	T_{16}	$4A_u$	-1869.448685	7.42

Tabelle B.7.: Singulett- und Triplettzustände der MRMP2-Rechnung für trans-QBT mit Hartree-Fock Orbitalen

Zustand	Symmetrie	$E_{Singulett}$ [H]	Δ eV	Zustand	Symmetrie	$E_{Triplett}$ [H]	Δ eV
S_0	$1A_g$	-1869.515699	0.00				
S_1	$1B_u$	-1869.449628	1.80	T_1	$1B_u$	-1869.473772	1.14
S_2	$2A_g$	-1869.440538	2.05	T_2	$1A_g$	-1869.458848	1.55
S_3	$3A_g$	-1869.414235	2.76	T_3	$2B_u$	-1869.439284	2.08
S_4	$2B_u$	-1869.402528	3.08	T_4	$3B_u$	-1869.424289	2.49
S_5	$4A_g$	-1869.396776	3.24	T_5	$4B_u$	-1869.405552	3.00
S_6	$3B_u$	-1869.377420	3.76	T_6	$2A_g$	-1869.405169	3.01
S_7	$5A_g$	-1869.377078	3.77	T_7	$3A_g$	-1869.403751	3.05
S_8	$4B_u$	-1869.372634	3.89	T_8	$4A_g$	-1869.397040	3.23
S_9	$1B_g$	-1869.309870	5.60	T_9	$1B_g$	-1869.316784	5.41
S_{10}	$1A_u$	-1869.302798	5.79	T_{10}	$2B_g$	-1869.304944	5.73
S_{11}	$2A_u$	-1869.290755	6.12	T_{11}	$1A_u$	-1869.300373	5.86
S_{12}	$2B_g$	-1869.273682	6.59	T_{12}	$2A_u$	-1869.291535	6.10
S_{13}	$3B_g$	-1869.269668	6.69	T_{13}	$3B_g$	-1869.272994	6.60
S_{14}	$3A_u$	-1869.251682	7.18	T_{14}	$4B_g$	-1869.271781	6.64
S_{15}	$4B_g$	-1869.232003	7.72	T_{15}	$3A_u$	-1869.255612	7.08
S_{16}	$4A_u$	-1869.229872	7.78	T_{16}	$4A_u$	-1869.236677	7.59

Tabelle B.8.: Singulettzustände von cis-QBT der DFT/MRCI-Rechnung

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0	$1A_1$	GZ	75.33	GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$2A_1$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	29.96 14.90 14.43	1.45	857	0.00321
$S_0 \rightarrow S_2$	$1A_2$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	37.23 19.96 10.03	1.63	762	0.00000
$S_0 \rightarrow S_3$	$1B_1$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	37.21 19.97 10.01	1.63	762	0.00000
$S_0 \rightarrow S_4$	$1B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	78.84	1.97	630	1.99208
$S_0 \rightarrow S_5$	$2B_2$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	20.33 18.69 16.06 14.54	2.52	491	0.04236
$S_0 \rightarrow S_6$	$3A_1$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-3}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	40.61 22.95	2.60	477	0.00134
$S_0 \rightarrow S_7$	$3B_2$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-2}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	40.68 23.40	2.61	475	0.00918
$S_0 \rightarrow S_8$	$2A_2$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	26.01 11.93 11.57	2.76	449	0.00000
$S_0 \rightarrow S_9$	$2B_1$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	25.99 11.95 11.56	2.76	449	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$4A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	47.60	3.01	412	0.14395
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$5A_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	31.04 14.07	3.31	374	0.00538
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$4B_2$	$\pi_{HOMO-8} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	18.87 16.35 15.31	3.55	349	0.06188
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	70.57	3.74	332	0.00002
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$4B_1$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	16.77 15.67 10.07	3.78	328	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$3A_2$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	17.09 15.63	3.78	328	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_2$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$	24.54 11.56	3.90	318	0.00000

Tabelle B.9.: Triplettzustände von cis-QBT der DFT/MRCI-Rechnung

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	78.30	0.68	1833	
$S_0 \rightarrow T_2$	$1A_1$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	43.15 38.91	1.72	721	0.00849
$S_0 \rightarrow T_3$	$1B_1$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	48.64 11.23	1.88	660	0.00000
$S_0 \rightarrow T_4$	$1A_2$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	48.65 11.23	1.88	660	0.00000
$S_0 \rightarrow T_5$	$2B_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	25.17 23.33 23.28	2.64	470	0.00141
$S_0 \rightarrow T_6$	$2A_1$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	54.82	2.66	466	0.00403
$S_0 \rightarrow T_7$	$3B_2$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	55.69	2.67	464	0.00048
$S_0 \rightarrow T_8$	$4B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	28.67 24.72 15.09	2.79	445	0.00360
$S_0 \rightarrow T_9$	$3A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	40.23 34.39	2.79	444	0.00080
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$2A_2$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	29.21 18.54	3.08	402	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$2B_1$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	29.26 18.46	3.08	402	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$4A_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	60.81	3.34	372	0.00205
$S_0 \rightarrow T_{13}$	$3B_1$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	46.49 17.10	3.39	366	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{14}$	$3A_2$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	46.46 17.14	3.39	366	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{15}$	$4B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	75.59	3.78	328	0.00001
$S_0 \rightarrow T_{16}$	$4A_2$	${n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1}} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	20.37 12.03 10.09 10.05	4.15	299	0.00000

Tabelle B.10.: Singulettzustände von trans-QBT der DFT/MRCI-Rechnung

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0	$1A_g$	GZ	74.13	GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$2A_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ GZ	29.77 14.60 14.03 10.20	1.41	878	0.00000
$S_0 \rightarrow S_2$	$1A_u$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	36.51 20.26 10.21	1.60	775	0.00000
$S_0 \rightarrow S_3$	$1B_g$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	36.52 20.26 10.21	1.60	775	0.00000
$S_0 \rightarrow S_4$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	77.08	1.92	646	1.96394
$S_0 \rightarrow S_5$	$2B_u$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$	20.91 17.35 16.46	2.48	500	0.07128
$S_0 \rightarrow S_6$	$3A_g$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-2}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	39.68 23.27	2.56	484	0.00000
$S_0 \rightarrow S_7$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-3}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	39.35 23.73	2.57	482	0.03965
$S_0 \rightarrow S_8$	$2A_u$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	25.63 12.27 11.19	2.75	450	0.00000
$S_0 \rightarrow S_9$	$2B_g$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	25.62 12.28 11.18	2.75	451	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$4A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	49.06	3.00	413	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$5A_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO-7}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	17.89 15.26	3.31	374	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$4B_u$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	44.34 11.85	3.40	365	0.22243
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_g$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	17.36 13.80	3.73	332	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$3A_u$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	17.37 13.80	3.73	332	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$4B_g$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	28.07	3.87	321	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_u$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	28.07	3.87	321	0.00000

Tabelle B.11.: Triplettzustände von trans-QBT der DFT/MRCI-Rechnung

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	78.11	0.65	1920	
$S_0 \rightarrow T_2$	$1A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	43.83 38.07	1.72	723	0.01379
$S_0 \rightarrow T_3$	$1B_g$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	48.19 11.64	1.86	665	0.00000
$S_0 \rightarrow T_4$	$1A_u$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	48.18 11.64	1.87	665	0.00000
$S_0 \rightarrow T_5$	$2B_u$	$\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	25.14 22.88 19.80	2.61	475	0.00354
$S_0 \rightarrow T_6$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	54.54	2.66	467	0.00347
$S_0 \rightarrow T_7$	$2A_g$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	54.53	2.66	467	0.00000
$S_0 \rightarrow T_8$	$4B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	29.32 19.74 19.35	2.75	451	0.00192
$S_0 \rightarrow T_9$	$3A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	41.23 34.00	2.78	446	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$2A_u$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	29.14 18.16	3.07	404	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$2B_g$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	29.15 18.17	3.07	404	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$3B_g$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	46.81 16.62	3.38	367	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{13}$	$3A_u$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	46.28 16.62	3.38	367	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{14}$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-8} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	54.30	3.48	356	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{15}$	$4B_g$	$n_{HOMO-4}\pi_{HOMO-1} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	20.68 13.65 10.05	4.10	303	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{16}$	$4A_u$	$n_{HOMO-5}\pi_{HOMO-1} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	20.66 13.62 10.06	4.10	302	0.00000

Tabelle B.12.: Singulettzustände von cis-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0		GZ		GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$1B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	99.0	1.93	644	1.93806
$S_0 \rightarrow S_2$	$1B_1$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	93.4	2.24	555	0.00000
$S_0 \rightarrow S_3$	$1A_2$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	93.4	2.24	554	0.00000
$S_0 \rightarrow S_4$	$1A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	54.0 45.3	2.35	528	0.00072
$S_0 \rightarrow S_5$	$2A_1$	$\pi_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	92.1	2.88	431	0.000053
$S_0 \rightarrow S_6$	$2B_2$	$\pi_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	97.9	2.90	427	0.00493
$S_0 \rightarrow S_7$	$3A_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	34.2 30.8 26.8	3.23	384	0.13574
$S_0 \rightarrow S_8$	$4A_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	64.5 17.6 14.3	3.47	357	0.09402
$S_0 \rightarrow S_9$	$3B_2$	$\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	75.6 18.6	3.54	350	0.01732
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$4B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-8} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	49.6 31.7 14.2	3.66	339	0.02787
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$2B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	93.8	3.72	334	0.00001
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$2A_2$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	88.2	3.73	333	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_1$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	83.6	3.73	332	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$4B_1$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\sigma_{HOMO-10} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	58.5 22.5	4.93	252	0.00001
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$3A_2$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+4}$	71.5 10.8	4.94	251	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	87.8	4.96	250	0.00000

Tabelle B.13.: Triplettzustände von cis-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1A_1$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	60.1 36.3	1.53	809	0.60958
$S_0 \rightarrow T_2$	$1B_1$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	86.5	1.96	634	0.00000
$S_0 \rightarrow T_3$	$1A_2$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	86.5	1.96	634	0.00000
$S_0 \rightarrow T_4$	$2A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	61.7 36.5	2.20	563	0.00731
$S_0 \rightarrow T_5$	$3A_1$	$\pi_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	86.8	2.48	501	0.03750
$S_0 \rightarrow T_6$	$4A_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	91.2	3.05	407	0.00001
$S_0 \rightarrow T_7$	$2B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	86.6	3.61	343	0.00007
$S_0 \rightarrow T_8$	$2A_2$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	78.5 12.5	3.63	342	0.00000
$S_0 \rightarrow T_9$	$3B_1$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	69.6 11.1 11.0	3.63	342	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$3A_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	81.5	4.80	258	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$4B_1$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\sigma_{HOMO-10} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+4}$	44.6 27.2 10.6	4.80	258	0.00010
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$4A_2$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+4}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	57.8 13.4 10.7	4.83	257	0.00000

Tabelle B.14.: Singulettzustände von trans-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0		GZ		GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	98.4	1.86	666	1.94884
$S_0 \rightarrow S_2$	$1B_g$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	93.7	2.21	561	0.00000
$S_0 \rightarrow S_3$	$1A_u$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	93.6	2.21	560	0.00000
$S_0 \rightarrow S_4$	$1A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	51.8 47.5	2.32	534	0.00000
$S_0 \rightarrow S_5$	$2A_g$	$\pi_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	92.6	2.86	433	0.00000
$S_0 \rightarrow S_6$	$2B_u$	$\pi_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	97.9	2.87	432	0.04088
$S_0 \rightarrow S_7$	$3A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	41.2 38.5 11.3	3.25	382	0.00000
$S_0 \rightarrow S_8$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	94.8	3.35	370	0.11442
$S_0 \rightarrow S_9$	$4B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-8} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	71.7 24.5	3.53	351	0.07910
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	87.5	3.60	344	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$2A_u$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	87.5	3.72	333	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$2B_g$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$	87.5	3.72	333	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$	98.3	4.25	292	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	98.0	4.37	284	0.00001
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$4B_g$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$	77.6	4.87	254	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_u$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$	78.4	4.88	254	0.00000

Tabelle B.15.: Triplettzustände von trans-QBT der TDDFT-Rechnung mit B3-LYP

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	61.6 35.0	1.52	818	0.00000
$S_0 \rightarrow T_2$	$1B_g$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	86.8	1.94	640	0.00000
$S_0 \rightarrow T_3$	$1A_u$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	86.8	1.94	640	0.00000
$S_0 \rightarrow T_4$	$2A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	63.2 35.1	2.18	569	0.00000
$S_0 \rightarrow T_5$	$3A_g$	$\pi_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	87.2	2.47	503	0.00000
$S_0 \rightarrow T_6$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-7} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	89.9	3.21	386	0.00000
$S_0 \rightarrow T_7$	$2A_u$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	77.5 12.3	3.61	343	0.00002
$S_0 \rightarrow T_8$	$2B_g$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	77.4 12.3	3.61	343	0.00000
$S_0 \rightarrow T_9$	$3B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$	95.8	4.12	301	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	95.4	4.27	291	0.00006
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$4B_g$	$n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\sigma_{HOMO-10} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	61.8 12.0 10.2	4.77	260	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$4A_u$	$n_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	62.5 12.0	4.77	260	0.00016

Tabelle B.16.: Singulettzustände von cis-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0	$1A_1$	GZ	55.0	GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$2A_1$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	26.2 16.3 13.9	1.05	1179	0.00072
$S_0 \rightarrow S_2$	$1B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	53.7	1.79	692	1.84366
$S_0 \rightarrow S_3$	$2B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	16.9 16.4 13.6 12.0	1.95	637	0.02695
$S_0 \rightarrow S_4$	$3A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	29.2	2.27	547	0.17366
$S_0 \rightarrow S_5$	$4A_1$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-3}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	38.9 11.9	2.47	503	0.00075
$S_0 \rightarrow S_6$	$5A_1$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}{}^2$ $\pi_{HOMO-1}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	10.7 10.4	2.47	501	0.00043
$S_0 \rightarrow S_7$	$3B_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	29.2	2.50	496	0.02444
$S_0 \rightarrow S_8$	$4B_2$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-2}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	40.9 13.2	2.56	485	0.00011
$S_0 \rightarrow S_9$	$1B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	52.2	3.96	313	0.00001
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$1A_2$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+3}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	33.8 21.3	4.30	288	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$2A_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+13}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	23.2 12.3	4.94	251	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$2B_1$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	18.7 10.4	5.21	238	0.00002
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+5}$	54.5	5.62	221	0.00020
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$3A_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+5}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+5}$	29.8 25.1	6.04	205	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$4B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+16}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+12}$	25.0 10.4 10.2	6.42	193	0.00096
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+7}$	47.8	6.42	193	0.00000

Tabelle B.17.: Triplettzustände von cis-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	57.3	0.55	2270	0.00081
$S_0 \rightarrow T_2$	$1A_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	32.3 30.0	1.12	1107	
$S_0 \rightarrow T_3$	$2B_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{\pi^*_{LUMO+1}}^2$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	18.7 15.5 14.1 10.6	1.51	819	0.00003
$S_0 \rightarrow T_4$	$3B_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	30.0	1.64	757	0.00005
$S_0 \rightarrow T_5$	$2A_1$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	42.4	1.95	637	0.00203
$S_0 \rightarrow T_6$	$4B_2$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	42.9	2.00	619	0.00026
$S_0 \rightarrow T_7$	$3A_1$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	30.3 28.5	2.13	582	0.00024
$S_0 \rightarrow T_8$	$4A_1$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+4}$	20.4 15.9	2.71	457	0.00000
$S_0 \rightarrow T_9$	$1B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	53.1	3.78	328	0.00001
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$1A_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+3}$	28.7 26.7	4.26	291	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$2A_2$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+13}$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+3}$	20.0 16.0 11.0	4.57	271	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$3A_2$	$n_{HOMO-5} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+13}$	24.3 22.1	4.85	256	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{13}$	$2B_1$	$\pi_{HOMO-6} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$ $n_{HOMO-4} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+3}$	40.9 14.5	5.20	238	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{14}$	$3B_1$	$\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+3}$	53.4	5.37	231	0.00001
$S_0 \rightarrow T_{15}$	$4B_1$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+5}$	56.5	5.53	224	0.00026
$S_0 \rightarrow T_{16}$	$4A_2$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+5}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+5}$	31.8 23.5	5.91	210	0.00000

Tabelle B.18.: Singulettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0	$1A_g$	GZ	54.0	GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$2A_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	26.9 15.4	1.41	877	0.00000
$S_0 \rightarrow S_2$	$1B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	52.8	1.90	654	1.97474
$S_0 \rightarrow S_3$	$2B_u$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$	16.6 16.5 11.9	2.43	511	0.09838
$S_0 \rightarrow S_4$	$3A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	33.0	2.49	498	0.00000
$S_0 \rightarrow S_5$	$4A_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}{}^2$ $\pi_{HOMO-1}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	11.2 10.7	2.50	495	0.00000
$S_0 \rightarrow S_6$	$5A_g$	$n_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-2}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO}$	37.3 13.3	2.84	437	0.00000
$S_0 \rightarrow S_7$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	28.8	2.90	428	0.03026
$S_0 \rightarrow S_8$	$4B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-3}\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	39.6 13.9	2.94	422	0.01151
$S_0 \rightarrow S_9$	$1A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+7}$	49.2	4.79	259	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$1B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+6}$	51.2	4.80	258	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$2B_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO++7}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+7}$	28.3 21.9	4.99	249	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$3B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+12}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	36.8 33.1	6.13	202	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$2A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+5}$	53.2	6.41	194	0.00036
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$4B_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+5}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+5}$	29.7 25.6	6.88	180	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+9}$	47.4	7.24	171	0.00033
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+11}$	43.0	7.38	168	0.00007

Tabelle B.19.: Triplettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit BH-LYP Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	57.2	0.65	1902	0.00373
$S_0 \rightarrow T_2$	$1A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	31.6 30.2	1.20	1031	
$S_0 \rightarrow T_3$	$2B_u$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1}\pi_{HOMO} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	25.4 17.4 15.9	1.66	745	0.00032
$S_0 \rightarrow T_4$	$3B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $n_{HOMO-5} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	26.2 15.6	2.13	581	0.00048
$S_0 \rightarrow T_5$	$2A_g$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	42.4	2.22	558	0.00000
$S_0 \rightarrow T_6$	$4B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	42.5	2.22	557	0.00494
$S_0 \rightarrow T_7$	$3A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	30.1 27.8	2.28	545	0.00000
$S_0 \rightarrow T_8$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+2}$	13.2 13.0	2.39	518	0.00000
$S_0 \rightarrow T_9$	$1B_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+7}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+7}$	26.0 23.4	4.45	279	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$2B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	54.5	4.53	274	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$1A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+7}$	54.1	4.61	269	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$3B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	49.2	6.04	205	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{13}$	$2A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+5}$	55.3	6.20	200	0.00045
$S_0 \rightarrow T_{14}$	$4B_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+5}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+5}$	28.7 25.6	6.87	180	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{15}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+9}$	52.4	7.11	174	0.00021
$S_0 \rightarrow T_{16}$	$4A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+11}$	49.9	7.42	167	0.00024

Tabelle B.20.: Singulettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit HF-Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
S_0	$1A_g$	GZ	59.3	GZ	GZ	GZ
$S_0 \rightarrow S_1$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	60.2	1.80	690	1.83487
$S_0 \rightarrow S_2$	$2A_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	28.7 13.5 12.0	2.05	606	0.00000
$S_0 \rightarrow S_3$	$3A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	37.7 14.2	2.76	449	0.00000
$S_0 \rightarrow S_4$	$2B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO}\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$ $\pi_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	17.9 16.7 13.9 12.1	3.08	403	0.03865
$S_0 \rightarrow S_5$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}_2$ $\pi_{HOMO-1}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	13.4 10.6	3.24	383	0.00000
$S_0 \rightarrow S_6$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	33.5	3.76	330	0.05996
$S_0 \rightarrow S_7$	$5A_g$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO}\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	39.8 10.9	3.77	329	0.00000
$S_0 \rightarrow S_8$	$4B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO}\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}{}^2$	43.5 11.3	3.89	318	0.01614
$S_0 \rightarrow S_9$	$1B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	48.7	5.60	221	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{10}$	$1A_u$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+6}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	23.9 23.5	5.79	214	0.00005
$S_0 \rightarrow S_{11}$	$2A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	30.5 23.9	6.12	203	0.00003
$S_0 \rightarrow S_{12}$	$2B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+7}$	35.7	6.59	188	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{13}$	$3B_g$	$\pi_{HOMO}{}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$	18.7 11.3	6.69	185	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{14}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	31.4 24.4	7.18	173	0.00099
$S_0 \rightarrow S_{15}$	$4B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+10}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+14}$	32.8 10.4	7.72	161	0.00000
$S_0 \rightarrow S_{16}$	$4A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+11}$	41.2	7.78	159	0.00102

Tabelle B.21.: Triplettzustände von trans-QBT der MRMP2-Rechnung mit HF-Orbitalen

Anregung	Symmetrie	Konfiguration	Anteil [%]	ΔeV	nm	Oszillatorstärke $f(L)$
$S_0 \rightarrow T_1$	$1B_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	59.7	1.14	1087	0.00235
$S_0 \rightarrow T_2$	$1A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	33.8 32.7	1.55	801	
$S_0 \rightarrow T_3$	$2B_u$	${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO}\pi_{HOMO-1} \rightarrow {\pi^*_{LUMO}}^2$	23.1 19.4	2.08	596	0.00026
$S_0 \rightarrow T_4$	$3B_u$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-4} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	26.5 22.0 14.6	2.49	498	0.00001
$S_0 \rightarrow T_5$	$4B_u$	$\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	42.9 11.7	3.00	414	0.00704
$S_0 \rightarrow T_6$	$2A_g$	$\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ $\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$	41.6 11.5	3.01	412	0.00000
$S_0 \rightarrow T_7$	$3A_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO+1}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	30.5 27.9	3.05	407	0.00000
$S_0 \rightarrow T_8$	$4A_g$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^*_{LUMO+2}$ $\pi_{HOMO-6} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$	15.9 11.9	3.23	384	0.00000
$S_0 \rightarrow T_9$	$1B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$	49.1	5.41	229	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{10}$	$2B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+10}$	94.6	5.73	216	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{11}$	$1A_u$	$\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+6}$ ${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+6}$	25.7 24.2	5.86	212	0.00012
$S_0 \rightarrow T_{12}$	$2A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	30.3 24.2	6.10	203	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{13}$	$3B_g$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+7}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+10}$	39.8 10.3	6.60	188	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{14}$	$4B_g$	${\pi_{HOMO}}^2 \rightarrow \pi^*_{LUMO}\sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO-1} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$	19.0 15.1	6.64	187	0.00000
$S_0 \rightarrow T_{15}$	$3A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+4}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+8}$	31.3 24.4	7.08	175	0.00055
$S_0 \rightarrow T_{16}$	$4A_u$	$\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+11}$ $\pi_{HOMO} \rightarrow \sigma^*_{LUMO+15}$	46.8 11.8	7.59	163	0.00061

Tabelle B.22.: Vergleich der DFT/MRCI - TDDFT - MRMP2 Singulett-Rechnungen

Symmetrie	DFT/MRCI	TDDFT	MRMP2 HF	B97-D	B-LYP	B-P	B-VWN	PBE	B3-LYP	BH-LYP	PBE0	TPSSH
$1A_u$	1.60	2.21	5.79	3.92	3.11	3.66	4.27	-	4.27	4.79	4.15	3.51
$2A_u$	2.75	3.72	6.12	4.34	3.64	3.92	4.32	-	4.72	6.41	4.97	4.84
$3A_u$	3.73	4.37	7.18	4.74	4.21	4.36	4.42	-	5.33	7.24	6.42	5.85
$4A_u$	3.87	4.88	7.78	5.70	4.56	6.72	5.62	-	7.27	7.38	6.67	6.42
$1A_g$	1.41	2.32	2.05	0.15	0.19	0.08	0.22	-	0.62	1.41	0.65	0.42
$2A_g$	2.56	2.86	2.76	1.17	1.09	1.07	1.13	-	1.70	2.49	1.82	1.26
$3A_g$	3.00	3.25	3.24	1.66	1.24	1.22	1.16	-	1.96	2.50	2.00	1.60
$4A_g$	3.31	3.60	3.77	1.94	1.58	1.62	1.61	-	2.10	2.84	2.04	1.91
$1B_u$	1.92	1.86	1.80	1.53	0.99	0.88	0.98	-	1.68	1.90	1.67	1.38
$2B_u$	2.48	2.87	3.08	1.22	1.16	1.09	1.19	-	1.88	2.43	1.79	1.76
$3B_u$	2.57	3.35	3.76	1.69	1.37	1.54	1.59	-	1.89	2.90	2.09	1.79
$4B_u$	3.40	3.53	3.89	1.91	1.70	1.62	1.77	-	2.03	2.94	2.14	2.10
$1B_g$	1.60	2.21	5.60	3.49	3.68	3.14	3.61	-	4.22	4.80	4.70	4.27
$2B_g$	2.75	3.72	6.59	4.25	4.16	3.58	4.45	-	4.43	4.99	5.55	5.26
$3B_g$	3.73	4.25	6.69	4.33	4.42	4.06	4.48	-	4.68	6.13	6.11	5.86
$4B_g$	3.87	4.87	7.72	5.25	5.30	4.08	5.38	-	5.32	6.88	6.24	6.08

Tabelle B.23.: Vergleich der DFT/MRCI - TDDFT - MRMP2 Triplett-Rechnungen

Symmetrie	DFT/MRCI	TDDFT	MRMP2 HF	B97-D	B-LYP	B-P	B-VWN	PBE	B3-LYP	BH-LYP	PBE0	TPSSH
$1A_u$	1.86	1.94	5.86	3.88	3.83	3.81	-	4.32	4.17	4.61	4.98	3.47
$2A_u$	3.07	3.61	6.10	4.50	4.33	3.95	-	4.88	4.50	6.20	6.04	4.66
$3A_u$	3.38	4.27	7.08	4.53	4.77	4.34	-	5.13	5.22	7.11	6.30	6.38
$4A_u$	4.10	4.77	7.59	4.88	5.54	4.89	-	5.79	5.71	7.42	6.41	6.67
$1A_g$	1.72	1.52	1.55	0.94	0.82	0.95	-	1.14	0.89	1.20	0.83	0.68
$2A_g$	2.66	2.18	3.01	1.14	1.09	1.18	-	1.38	1.44	2.22	1.52	1.15
$3A_g$	2.78	2.47	3.05	1.27	1.16	1.28	-	1.47	1.48	2.28	1.58	1.32
$4A_g$	3.48	3.21	3.23	1.39	1.35	1.41	-	1.60	1.64	2.39	1.62	1.36
$1B_u$	0.65	-	1.14	0.23	0.21	0.29	-	0.48	0.20	0.65	0.14	0.04
$2B_u$	2.61	-	2.08	0.74	0.72	0.82	-	1.01	1.01	1.66	1.04	0.77
$3B_u$	2.65	-	2.49	1.10	1.07	1.17	-	1.36	1.49	2.13	1.53	1.12
$4B_u$	2.75	-	3.00	2.01	1.98	2.02	-	2.21	2.11	2.22	1.91	1.82
$1B_g$	1.86	1.94	5.41	3.82	4.07	3.91	-	4.12	4.38	4.45	4.33	3.99
$2B_g$	3.07	3.61	5.73	4.54	4.93	4.76	-	4.77	4.53	4.53	5.16	5.61
$3B_g$	3.38	4.12	6.60	5.13	5.24	4.85	-	4.83	5.01	6.04	5.44	5.71
$4B_g$	4.10	4.77	6.64	5.45	5.56	5.46	-	5.32	5.33	6.87	6.02	5.83

Tabelle B.24.: Koordinaten des all-cis Dimers

9.16534663242248	3.05598224203154	-7.48106704855262	c
7.89223551004682	3.29691462479724	-5.08911556908705	c
9.42719823031695	3.40743783836313	-2.84750020334003	c
11.97954654008082	3.29034876648040	-2.91851492399226	c
13.28920685334968	3.03956546984687	-5.37566705045018	c
11.71324896283688	2.91104218880949	-7.67709099743622	c
5.27260476570802	3.33259331540930	-4.95227850066983	c
3.61636396832565	3.48475905815496	-2.02801890859960	s
0.65480191640074	3.28739383206206	-3.55842718278847	c
1.02083312283077	3.16170740761887	-6.22216775037689	c
3.48581512003636	3.18840366629732	-6.96401757161340	c
-1.61833611268956	3.23840477071991	-2.28210156348843	c
-4.06924513300351	3.00651568274114	-3.35905532913672	c
-5.98981092442109	2.94670739542252	-1.64363727325849	c
-5.22012083299709	3.13123902346455	0.93486617721664	c
-1.87030539242932	3.39834634831064	1.04964578092207	s
-6.73600442766862	3.13851187104506	3.08185167398059	c
-5.69828948879345	3.37607870275460	5.58156454291794	c
-7.15758728610159	3.47533229891534	7.68381403696508	c
-9.93162739686449	3.31507590879278	7.45379561179401	c
-10.99356549123648	2.97331191604787	4.90019486838689	c
-9.43875194922630	2.90456235838458	2.86782425126111	c
-6.11071081038554	3.77427305174530	10.29295458577415	c
-11.31422357730096	3.45853660696884	9.32437206556678	o
-13.80723756844155	2.73948956621167	4.71168595837171	c
13.60359380014647	3.37508778895001	-0.60723234541950	c
15.60976734825424	2.93174884767574	-5.48483651541377	o
13.05868573449050	2.51964444747284	-10.12909862993859	c
-4.93518477179441	-3.19875489146033	8.60243502396564	c
-6.73733639029967	-3.24011386343718	6.56689310505769	c
-9.37461636136700	-3.05999030127287	7.21079750217522	c
-10.19074890345179	-2.83930982396942	9.62701077243561	c
-8.34002474671080	-2.81500411013124	11.71766090291011	c
-5.63014204414456	-2.99869454158553	11.05430720276789	c
-5.96461694625461	-3.36319037350594	4.06264062450323	c
-7.48184747207415	-3.36435074526293	1.83527908478967	c
-6.15927851811691	-3.38955476207307	-0.37364224722369	c
-3.48466097807903	-3.41687574122072	-0.07385018488279	c
-2.72071513241769	-3.45218722384330	3.17568777459928	s
-1.69126384920893	-3.38478719033420	-1.96676987537421	c
-2.13709474211656	-3.27748628718375	-4.61447563443300	c
-0.00361226951158	-3.20871522261251	-6.05576604690468	c
2.30966590754373	-3.26068825070112	-4.66956266160753	c
1.60254176688024	-3.41532653171226	-1.38577942564119	s
4.76350984111853	-3.22516125537643	-5.60867251983571	c
6.93463772421343	-3.31666750718362	-3.97762573511491	c
9.33462951371113	-3.37906345576858	-4.86856260997605	c
9.79386736081321	-3.32771069760256	-7.61907241357276	c
7.57215663968061	-3.14269202030269	-9.29142025846090	c
5.21767301060927	-3.10095928692622	-8.28896862350978	c
-12.90894454552663	-2.51482096708843	10.32123811547571	c
-9.01530795300617	-2.63505664200348	13.93588153403726	o
-3.78242864383565	-2.92285551688260	13.19142053374873	c
11.61105320596318	-3.52657924774219	-3.19833081104522	c

Tabelle B.25.: Koordinaten des all-cis Dimers - Fortsetzung

11.95314647126328	-3.43036835060890	-8.48951237331110	o
8.07781548670482	-3.02529300826786	-12.07383376942395	c
-4.35764609738357	2.88333232680750	-5.37719883245998	h
-7.95099773119486	2.78322382196774	-2.17876013633891	h
4.06630912342145	3.07512066015749	-8.91576716526964	h
-0.54696610466018	3.04076489368492	-7.52432280843333	h
-4.02489274730751	-3.24480286100983	-5.39350683819590	h
-0.04297667066928	-3.12734569584663	-8.09349910956801	h
-7.04133963793291	-3.37377895703469	-2.21511598451532	h
-9.51896853119578	-3.31003805629341	1.91689878591206	h
-10.75967305631826	-3.05611339439389	5.70533269125596	h
-2.93929083940981	-3.32350003541831	8.14947293815377	h
6.63401961840170	-3.35447270771734	-1.94963776406378	h
3.61608704401283	-2.98882542997824	-9.55837572509833	h
-3.66183447931357	3.49840537625640	5.78895548765578	h
-10.26785355731787	2.68037183327260	1.00983346087946	h
8.49682439967197	3.58262315582745	-1.02862163950228	h
8.04476909704477	2.94088484008550	-9.18865095525154	h
-14.42029179157178	2.50278684200505	2.75716216539511	h
-14.47849148949984	1.13833007006882	5.83069128004854	h
-14.72634672456873	4.40833907137994	5.50813358079711	h
-4.05299814667148	3.66138459032150	10.29945940263010	h
-6.68765497885167	5.59027966854262	11.09303416817709	h
-6.87487221936290	2.33152420238745	11.55362024661820	h
11.78873825038645	2.77782875118120	-11.73286338841065	h
14.65765309029756	3.81056367172612	-10.30177640074221	h
13.81961101465605	0.59853099804404	-10.19142532605851	h
6.32843703883023	-2.90506418494840	-13.15874229890641	h
9.26976280555986	-1.40035584625009	-12.52693598897001	h
9.13660632867338	-4.68864467739200	-12.68693877299412	h
11.09712159278340	-3.38589129685264	-1.20747678308715	h
12.61624776995045	-5.30448883008851	-3.51092600007859	h
12.95204660598604	-2.02979184101535	-3.66144642974367	h
-1.84311420616211	-3.11840248025381	12.52119832828675	h
-3.96080010483487	-1.14791457523276	14.23368732965772	h
-4.18678789822226	-4.42286075238302	14.55117634588984	h
-14.14554896577435	-2.88237399809551	8.71237429840436	h
-13.42039623867136	-3.76323434285356	11.88143002015438	h
-13.22406268750455	-0.57584022310338	10.96542444516792	h
12.47506892903515	3.60336973171678	1.10209732993616	h
14.72397044961284	1.64636593833877	-0.45108473109698	h
14.96422697180244	4.92295256295708	-0.73505840197664	h

Tabelle B.26.: Koordinaten des all-cis-rev Dimers

6.61175613606139	2.96669926687159	-8.93239716409407	c
6.15019441089263	2.93702223196265	-6.25209157301170	c
8.29812836982653	2.70212492329832	-4.60668633632299	c
10.68654816958979	2.46979079540445	-5.49159040685459	c
11.15706379411033	2.48181669093197	-8.24376272088329	c
8.96071861052813	2.78289604159995	-9.93307114659902	c
3.70494239601389	3.08378438908885	-5.30923218206311	c
3.02010653429389	3.29866642525415	-2.02190552414965	s
-0.27403571847790	3.24315112851054	-2.58494913649673	c
-0.73533937688057	3.09394754174277	-5.22931938974632	c
1.38947024836445	3.01385617629432	-6.68265735917855	c
-2.06667441724320	3.33628072282915	-0.69148015639049	c
-4.73759114919674	3.32106344305672	-1.00467129114801	c
-6.07369856698428	3.44145250915691	1.19345058233274	c
-4.57167694811158	3.54190594370009	3.42720750593438	c
-1.31966007429027	3.53335416369801	2.56038537390463	s
-5.38577048641290	3.56098381340372	5.92237177458213	c
-3.64516654731307	3.29148879659351	7.99022101416029	c
-4.41501143986955	3.18972905964524	10.42721683364577	c
-7.13012012882455	3.41675918873685	11.03932847890528	c
-8.90908662848308	3.77953184100668	8.92480630536842	c
-8.02923988110640	3.80904502298946	6.52199954484598	c
-2.64742365339300	2.79130074330694	12.59787043199811	c
-7.87179031054751	3.29196268861059	13.24425296314163	o
-11.64669819473720	4.07117006303594	9.57631591469111	c
12.93689023111655	2.12857701884820	-3.81394602643982	c
13.31361736019294	2.22359011824456	-9.08768191477674	o
9.46258832146007	2.81358454903283	-12.71637126035328	c
-6.60888182898980	-2.96003242322766	8.93472505978235	c
-6.14796272387872	-2.93604936877117	6.25376941426494	c
-8.29802024393823	-2.71878754079985	4.60828504676622	c
-10.68724927609806	-2.49259756139599	5.49371247994097	c
-11.15687493921830	-2.49929852340258	8.24610583666520	c
-8.95853418678826	-2.78351730710698	9.93578155589933	c
-3.70198138325689	-3.07438937490583	5.31140453606185	c
-1.38565075101578	-2.99325507431975	6.68327250506689	c
0.73866693079288	-3.07147863202932	5.22858902206821	c
0.27646847381594	-3.23086639839698	2.58497563489801	c
-3.01810025828594	-3.29577483969066	2.02387282302820	s
2.06761190893912	-3.32627244031242	0.69016247484599	c
4.73869343713123	-3.31153050998124	1.00220484759455	c
6.07338359835789	-3.43596743974456	-1.19635655152667	c
4.57032563724354	-3.53916210303852	-3.42893570640622	c
1.31905231365297	-3.52949664092326	-2.56076248195386	s
5.38463564521993	-3.55886212910616	-5.92403787622728	c
3.64506286867403	-3.27529842569998	-7.99045476352393	c
4.41416467045325	-3.17540775420352	-10.42739664498650	c
7.12747990654999	-3.41823140359821	-11.04109483456304	c
8.90547749235617	-3.79038809848768	-8.92724095067769	c
8.02631385335958	-3.81915759565807	-6.52438505078265	c
-12.93962687977002	-2.16626756045761	3.81575195317059	c
-13.31470570115615	-2.25077442180937	9.08996017051433	o
-9.45932776370304	-2.80915834049253	12.71935088643280	c
2.64801457967073	-2.76313530549655	-12.59658827485506	c
7.86869055632269	-3.29783163662286	-13.24634569395449	o

Tabelle B.27.: Koordinaten des all-cis-rev Dimers - Fortsetzung

11.64163184560156	-4.09184768729759	-9.58028250084742	c
-5.61254664508940	3.19905375323304	-2.84617987290261	h
-8.11232549396988	3.40120261050945	1.26299221062390	h
1.34429247161588	2.85568977413640	-8.71590051021911	h
-2.62614258725745	3.02509840795740	-5.99839753045365	h
5.61443355358583	-3.18707905908236	2.84314449219683	h
8.11171138719530	-3.39607846569220	-1.26721752872723	h
2.62967343978664	-2.99463380155791	5.99665339241506	h
-1.33976995594222	-2.82841043093471	8.71627504576107	h
-7.98125945134453	-2.67578550630123	2.58233811627675	h
-5.01851997238040	-3.15955848829039	10.20673623435580	h
1.65083441996151	-3.05698953248657	-7.56833151703499	h
9.36285484323951	-4.08201090692584	-4.99784818525733	h
-1.64899560444758	3.08606295322092	7.56958950699677	h
-9.36686629578026	4.06257820466317	4.99447252570908	h
7.98004599942657	2.65270536568526	-2.58134800368284	h
5.02319479330594	3.17793845682309	-10.20425085720808	h
-12.77629875268411	4.46916241462224	7.89826969708813	h
-12.38064198921217	2.35506325594310	10.45710872317954	h
-11.90407098498907	5.59517011735156	10.94492270757945	h
-0.68888169012971	2.66578148024119	11.96588980910998	h
-2.81869584574829	4.32531600500538	13.96915663184112	h
-3.14326634750614	1.06532656761944	13.62195701988053	h
7.76566286429402	3.30889841546953	-13.77659240587577	h
10.96787867817815	4.15087708711620	-13.16619626360201	h
10.09585688763158	0.95526112549095	-13.35643944142292	h
12.77268645209653	-4.48137478737075	-7.90153132964154	h
11.89446348493690	-5.62474791074331	-10.93959595248573	h
12.37660349222889	-2.38255439793702	-10.47277671028408	h
0.69181647361422	-2.61634775679851	-11.96244172615683	h
3.16053505673950	-1.04495094990590	-13.62498135613227	h
2.80126253705480	-4.30168868707482	-13.96475766594276	h
-7.76093851274577	-3.29925750409509	13.78004068843810	h
-10.09501872987576	-0.95032082393539	13.35635195138649	h
-10.96226546711881	-4.14824713812000	13.17238331852468	h
-12.41374906246558	-2.22811292111762	1.82297475140307	h
-14.34509608982928	-3.63118392557362	4.19071006234048	h
-13.87980676603460	-0.36881251771059	4.21375026992377	h
12.40824748766427	2.16917532472828	-1.82149124992865	h
13.88064272113472	0.33749509239545	-4.23011863973523	h
14.34066035823967	3.59959033956465	-4.17097646003618	h

Tabelle B.28.: Koordinaten des all-trans Dimers

1.14869972903898	-2.37171191646330	-0.11536256121126	c
2.28565408537075	-0.03499422513750	0.03490926867163	c
1.10811461135323	2.37361022567443	0.19705460742808	c
2.73961925678900	4.36165331608341	0.33156942243242	c
5.35168846247472	3.69520283679325	0.29448394355254	c
5.61893778341925	0.34980725514145	0.05485768986077	s
-0.92614350065698	2.57395723680229	0.22525402319382	h
2.12291394429548	6.29913261097303	0.48872709676216	h
2.33644755506295	-4.78097753699230	-0.21283949201841	c
-2.18122760287259	-2.76424296855769	-0.18619221642194	s
-1.90045450906423	-6.11400351362518	-0.29227954756584	c
0.71272337654478	-6.77549358971392	-0.30686741682082	c
1.33375507547222	-8.71698506806793	-0.35615523106296	h
4.37038445439661	-4.97678140698287	-0.18240580400546	h
2.41566790421421	-0.30431871161860	6.61476662302452	c
4.39991716699746	1.37775618948843	6.71380773736338	c
-0.21526144717833	0.23526043664127	6.67205177254987	c
-0.91495432724079	2.15149602076134	6.80258477719068	h
-3.77694434071281	-1.71681969774953	6.52482234266822	h
-1.74079141615878	-1.83427705485778	6.53054036651085	c
-0.44745941986475	-4.19234461949554	6.33988234415766	c
2.86842566965629	-3.62141270868434	6.37595003101959	s
7.03078020677754	0.84028702600036	6.59094867039499	c
8.55456679491797	2.91232559491355	6.68078310916923	c
7.25947152991729	5.26764832672433	6.88175535654469	c
3.94847323798865	4.68985139207701	6.99065624322527	s
7.72722687831873	-1.07220668369392	6.40984864367155	h
10.58817712482113	2.80509357659835	6.57453814874079	h
7.43577112411999	5.29098961259251	0.40626110414733	c
-3.97703017089946	-7.71832307255072	-0.30285393877765	c
-1.48466968115827	-6.59913621435494	6.15773711744890	c
8.28569963630800	7.68216732881049	6.93733729968575	c
6.71037440226165	9.89228458765128	7.07872308655193	c
7.66158649587822	12.26522966265520	7.05833900084172	c
10.42357065271751	12.65243087099923	6.87902709788716	c
12.04264637326135	10.38516417042052	6.72817315264403	c
10.97417761125514	8.05917405557205	6.77125135383301	c
4.67829062017389	9.64249423084907	7.20015014085547	h
12.19414717742463	6.42253730675521	6.64194043496659	h
0.07006724591634	-8.80000372915995	5.80859408650020	c
-0.89571116903866	-11.16665533704692	5.68338255185460	c
-3.64549593376385	-11.56249358937110	5.95287452152870	c
-5.24688908033200	-9.30405315166176	6.25830881958179	c
-4.17394079097100	-6.98070109109227	6.32581229040586	c
2.09671209749326	-8.54624590004689	5.62206339236757	h
-5.38929214754191	-5.35113468802279	6.55910215825492	h
9.97072235230894	4.31859929603708	0.50761373894739	c
12.03093520050702	5.83650926575293	0.54590625091651	c
11.71769605711449	8.60759166866942	0.44127776481252	c
9.11942160031830	9.60884007002425	0.39672654843261	c
7.13183322937786	7.99514603982874	0.40661489159058	c
10.23827840440205	2.28644689461517	0.56834022199048	h
5.24067676691908	8.77612675220544	0.36704892774517	h
-6.51759557042759	-6.75811204094133	-0.20915353303710	c

Tabelle B.29.: Koordinaten des all-trans Dimers - Fortsetzung

-8.56576638891909	-8.28738992831301	-0.14865500301683	c
-8.22988085219271	-11.06171070177873	-0.17905329183881	c
-5.62231772504212	-12.04961555352389	-0.25611049879584	c
-3.65034746438744	-10.41859972671370	-0.32580925785030	c
-6.79900144722978	-4.72675127623871	-0.17633071771863	h
-1.75361198907685	-11.18360354944703	-0.36866982564281	h
11.32615195595470	14.79739969531653	6.83379883649492	o
-4.55809540826500	-13.70629066017346	5.91788804803011	o
13.56894385170200	10.02232037073707	0.39875171322869	o
-10.06971435265385	-12.48590569663883	-0.11580182041258	o
-5.30373793881727	-14.85424746259152	-0.14931598101363	c
-11.22004598134116	-7.32606421369618	-0.01486824390190	c
14.68032804427335	4.85942166348958	0.69647516291556	c
8.83462585529736	12.42144425812721	0.30513487265764	c
6.05183770492750	14.58577041042908	7.17960201266635	c
14.82078435473869	10.80393038707363	6.43185975155348	c
0.68827250111783	-13.47254113940011	5.27042507040412	c
-8.03077342831827	-9.73608269708152	6.51304563274041	c
6.86044544129446	12.98473241737179	0.48822513241621	h
9.93891589415418	13.32651879177421	1.79257424071168	h
9.57645029073804	13.15821354967351	-1.47771866434720	h
14.72881839002787	2.79875304088041	0.75061642868743	h
15.78920540835461	5.51883565538103	-0.91559079979705	h
15.62928255000764	5.60604516782336	2.37368207115371	h
-3.35857750663507	-15.40428210255704	-0.55666906296721	h
-5.78847640645909	-15.53096623067309	1.74290670103112	h
-6.57768777743152	-15.78812386145425	-1.47546068503789	h
-9.06057006403642	-7.95478073667854	6.63565156559316	h
-8.76049989252472	-10.82621110844351	4.92130628932469	h
-8.43043213108021	-10.86099099174803	8.19950172821584	h
2.68767109312229	-13.00012078779780	5.09729731629663	h
0.44141260154532	-14.80946666487770	6.82421954769823	h
0.07571498500329	-14.47205756710723	3.56816979168311	h
15.87361731411535	9.04713123848058	6.66774686132815	h
15.21044839945114	11.54418310126404	4.54176483680493	h
15.49833165853985	12.20405016160040	7.78635157007340	h
4.04979095801330	14.11151079089486	7.30755221208367	h
6.57737119888511	15.74710807606049	8.80407246456239	h
6.36593840647407	15.76693644913093	5.51465074782595	h
-11.28108580463211	-5.26534833930591	-0.02531897732572	h
-12.33222071330166	-8.04540150790784	-1.59886610882952	h
-12.14931148281011	-8.02337901299083	1.69349761996660	h