HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Bachelorarbeit im

Bachelorstudiengang „Chemie“

Thema der Arbeit

„Metallfreie Triplettemitter für organische Leuchtdioden: Quantenchemische Studie eines Tetrathiophen-Phenazin-Systems“

Eingereicht von

Maria Glöß, geb. Borkert

geboren am: 21.06.1987

in: Bernburg

Mat.-Nr.: 1 995 910

6. Fachsemester

Email: Maria.Borkert@hhu.de

Abgabetag: 12. September 2014

Durchgeführt am:

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Erstgutachter: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rainer Weinkauf

Ich versichere, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig verfasst und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die in den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Mönchengladach, den 12.09.2014

Maria Glöß

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit geholfen haben.

Dabei bedanke ich mich besonders bei Frau Prof. Dr. Marian für die Erstellung des Themas dieser Bachelorarbeit und die anschließende Betreuung und hilfreichen Vorschläge.

Des weiteren gilt mein Dank Frau Dr. Rai-Constapel und Herrn Dr. Kleinschmidt für die Geduld und stundenlange Unterstützung beim Beantworten all meiner Fragen.

Bei Herrn Prof. Weinkauf möchte ich mich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit bedanken.

Auch bei meiner Familie möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis....II
Tabellenverzeichnis....IV
Abkürzungsverzeichnis....VI
Symbolverzeichnis....VII
1. Einleitung....1
2. Methoden und Theorie....4
2.1 Dichtefunktional Theorie (DFT)....4
2.1.1 Unrestricted DFT....5
2.1.2 Time-dependent DFT....5
2.2 Multi-reference configuration interaction (MRCI)....5
2.2.1 DFT/MRCI....6
2.2 Basissätze....7
2.3 Geometrieoptimierungen....7
2.4 Software....8
3. Auswertung und Diskussion....9
3.1 Absorption....9
3.1.1 Geometrieoptimierung....9
3.1.2 Molekülorbitale....11
3.1.3 DFT/MRCI....14
3.2 Triplettemission....19
3.2.1 Geometrieoptimierung T1....20
3.2.2 Geometrieoptimierung T2....23
3.2.3 DFT/MRCI....24
3.2.3.1 T1....24
3.2.3.2 T2....27
3.2.3.3 Adiabatische Minima: T1 und T2....29
4. Zusammenfassung und Ausblick....30
5. Literaturverzeichnis....32
Anhang Tabellen....i
Anhang Abbildungen....ixx

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: 2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)dithieno[2,3-a:3',2'-c]phenazin.....2
Abbildung 2: b) OLED Elektroluminiszenzspektrum d) Zeitaufgelöste Elektroluminiszenz der Triplettbande (rot) und Singulettbande (blau).....3
Abbildung 3: schwarz UV-VIS Absorptionsspektrum, rot Anregungsspektrum, blau Emmisionsspektrum, in Chlorbenzol aufgenommen.....3
Abbildung 4: Konformer A (B) , C und D (E).....9
Abbildung 5: Bereiche des Tetrathiophen-Phenazin-Systems.....11
Abbildung 6: MO-Schema am Grundzustandsminimum (BHLYP).....13
Abbildung 7: Absorptionsspektrum: blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum.....16
Abbildung 8: Zustandsdiagramm am Grundzustandsminimum.....18
Abbildung 9: Symmetriebruch bei der UDFT am HOMO und HOMO-2 (B3LYP).....21
Abbildung 10: kein Symmetriebruch bei der TDDFT HOMO und HOMO-1 (B3LYP).....22
Abbildung 11: T1 Konformer A (TDDFT).....22
Abbildung 12: T2 Geometrien: links Konformer A, rechts Konformer D.....23
Abbildung 13: MO-Schema an T1 der Geometrie (BHLYP).....25
Abbildung 14: Triplettabsorptionsspektrum am T1 Minimum.....27
Abbildung 15: MO-Schema an der T2 Geometrie (BHLYP).....28
Abbildung 16: Vergleich der Zustände unter den Geometrien.....30
Abbildung 17: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: LUMO+7 bis LUMO+2.....ixx
Abbildung 18: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: LUMO+1 bis HOMO-3.....xx
Abbildung 19: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: HOMO-4 bis HOMO-9.....xxi
Abbildung 20: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: HOMO-10 bis HOMO-14.....xxii
Abbildung 21: Absorptionsspektrum Konformer B, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum.....xxiii

Abbildung 22: Absorptionsspektrum Konformer C, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum.....xxiii
Abbildung 23: Absorptionsspektrum Konformer D, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum.....xxiv
Abbildung 24: Absorptionsspektrum Konformer E, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum.....xxiv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: wichtige Torsionswinkel [°] im Grundzustand.....10
Tabelle 2: Energievergleich der Konformere im Grundzustand nach Geometrie-optimierung.....10
Tabelle 3: Beschreibung der virtuellen MOs.....12
Tabelle 4: Beschreibung der besetzten MOs.....12
Tabelle 5: Singulettanregungen am Grundzustandsminimum des Konformer A14
Tabelle 6: Ausgewählte Triplettzustände am Grundzustandsminimum.....17
Tabelle 7: Energiedifferenzen Sigulett-/Triplettzustände.....18
Tabelle 8: Bindungslängen [nm] der unsymmetrischten Bindungen im T1 im Vergleich zum Grundzustand.....21
Tabelle 9: Torsionswinkel [°] der unsymmetrischen Triplettgeometrien.....21
Tabelle 10: wichtige Torsionswinkel [°] und Energie Konformer A (TDDFT)……22
Tabelle 11: wichtige Torsionswinkel [°] der T2 Geometrien.....24
Tabelle 12: Energievergleich T2 Geometrien.....24
Tabelle 13: Triplettzustände am T1 Minimum.....26
Tabelle 14: Triplettzustände am T2 Minimum.....29
Tabelle 15: Bindungslängen am Grundzustandsminimum [nm].....i
Tabelle 16: Energetische Lage [eV] der MOs in den Grundzustandsgeometrien.ii
Tabelle 17: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer A.....iii
Tabelle 18: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer B.....iv
Tabelle 19: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer C.....v
Tabelle 20: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer D.....vi
Tabelle 21: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer E……vii
Tabelle 22: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer A….viii
Tabelle 23: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer B.....ix
Tabelle 24: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer C…….x
Tabelle 25: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer D……xi
Tabelle 26: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer E.....xii
Tabelle 27: Bindungslängen der Triplettgeometrien T1 [nm].....xiii
Tabelle 28: Bindungslängen der Triplettgeometrien T2 [nm].....xiv
Tabelle 29: Orbitalenergien der Triplettgeometrien [eV].....xv

Tabelle 30: DFT/MRCI an T1 Geometrie Konformer A.....xvi
Tabelle 31: Triplettzustände der T2 Geometrie Konformer A.....xvii
Tabelle 32: Triplettzustände der T2 Geometrie Konformer D.....xviii

Abkürzungsverzeichnis

AO.....	Atomorbital
B3LYP.....	Becke drei Parameterfunktional mit Lee, Yang, Paar Austausch-integral
BHLYP.....	Becke Half & Half Funktional mit Lee, Yang, Paar Austausch-integral
CI.....	Konfigurationswechselwirkung
CISD.....	Konfiguationswechselwirkung mit Einfach- und Doppelanregung
CT.....	Charge-Transfer
DFT.....	Dichtefunktional Theorie
HOMO.....	Höchstes besetztes Molekülorbital
IC.....	internal conversion
ISC.....	intersystem crossing
LUMO.....	Niedriegstes unbesetztes Molekülorbital
MO.....	Molekülorbital
MRCI.....	Multi-Referenz Konfigurationswechselwirkung
(O)LED.....	organische Leuchtdiode
PES.....	Potentialhyperfläche
rms error...	mittlere quadratische Abweichung
TADF.....	Thermally activated delayed flourescence
TDDFT.....	zeitabhängige Dichtefunktional Theorie
TZVP(P)..	Triple Zeta Valence Only Basissatz mit Polarisationsfunktionen
UDFT.....	unbeschränkte Dichtefunktional Theorie
UV-VIS....	Spektroskopie im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich des Lichts

Symbolverzeichnis

π.....	π Orbitale
n.....	nicht bindende Orbitale
π*/n*..	virtuelle Orbitale
H.....	HOMO
L.....	LUMO
PH.....	Phenazineinheit
BT.....	Bithiopheneinheit
Ü.....	Überlappungsbereich
μ.....	Dipolmoment
f(L).....	Oszillatorenstärke
Tn.....	n-ter angeregter Triplettzustand
Sn.....	n-ter angeregter Singulettzustand, für n=0 Grundzustand
$C_{2(v)}$.....	Punktgruppe
A/B.....	irreduzible Darstellung der Punktgruppe C_2
C_1.....	Kohlenstoffatom mit Atomnummer
H_1.....	Wasserstoffatom mit Atomnummer
N_1.....	Stickstoffatom mit Atomnummer
S_1.....	Schwefelatom mit Atomnummer
E_h.....	Energieeinheit Hartree

1. Einleitung

Der wesentliche Prozess in einer organischen Leuchtdiode (OLED – engl. organic light emitting diode) ist, dass an der Anode entstandene Elektronenlöcher und an der Katode injizierte Elektronen zusammen finden und sich Exzitonen (Elektronen-Lochpaare) bilden. Dadurch entstehen statistisch zu 25 % Singulettzustände und zu 75 % Triplettzustände. Die Exzitonen koppeln mit Farbstoffmolekülen, die dann in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden.

Im angeregten Molekül treten verschiedene strahlungslose und Strahlungsübergänge auf. Ein strahlungsloser Übergang zwischen Zuständen mit gleicher Spinmultiplizität (Singulett - Singulett oder Triplett – Triplett) wird Internal Conversion (IC) genannt. Diese Übergänge sind normalerweise sehr schnell in höher angeregten Zuständen. Deswegen können Strahlungsübergänge wie Fluoreszenz (Übergang aus dem angeregten Singulett in den Grundzustand) und Phosphoreszenz (Übergang aus dem angeregten Triplett in den Grundzustand) meist nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand erfolgen (Kashas Gesetz).

Ein weiterer strahlungsloser Übergang kann zwischen Zuständen verschiedener Multiplizitäten (Singulett – Triplett) auftreten. Dieser Übergang wird Intersystem Crossing (ISC) genannt und läuft in vielen Molekülen langsamer als IC ab, da dieser Übergang spinverboten ist. [1], [2]

In OLEDs, die mit fluoreszenten Farbstoffen dotiert sind, werden bei Raumtemperatur drei Viertel der Energie in Wärme umgewandelt, da aus den entstandenen Triplettzuständen keine Phosphoreszenz stattfindet. Einen guten Ansatz, den Verlust der Effizienz durch strahlungslose Übergänge zu umgehen, bieten metallorganische Emitter. Hierbei wird die Effizienz um den Faktor vier gegenüber rein organischen Molekülen (die nur Fluoreszenz nutzen) erhöht. [3] Diese Verbindungen sind Triplettemitter, bei denen durch das Schweratom das ISC vom ersten angeregten Singulettzustand (S1) zum ersten angeregten Triplettzustand (T1) durch Spin-Bahn-Kopplung verbessert wird, so dass zu 100 % angeregte Triplettzustände entstehen, die nun in der Lage sind über Phosphoreszenz in den Grundzustand zu relaxieren. [4]

Ein anderer Weg ist, die rückläufige ISC vom tiefst liegenden Triplettzustand in den ersten angeregten Singulettzustand zu nutzen. Die dazu nötige Energie wird in Form von Wärme zugeführt. Hiermit kann nahezu 100 % Fluoreszenz erzeugt werden. Diese Methode wird TADF (engl. Thermally activated delayed fluorescence) genannt. [5] Die OLEDs, die auf diesen beiden Ansätzen basieren, emittieren Licht einer Wellenlänge und können dadurch unter anderem für Flachbildschirme genutzt werden.

Ein weiterer Ansatz ist es, neben der Fluoreszenz aus dem angeregten Singulettzustand die entstandenen angeregten Triplettzustände für Phosphoreszenz zu nutzen. Dafür muss die rückläufige ISC aus den Triplettzuständen in die Singulettzustände verhindert werden. Dies ist bereits für Kohlenstoffnanoröhren und im Graphen gut untersucht. [6] Das Entscheidende bei diesem Prozess ist es, die Spin-Bahn-Kopplung abzustimmen. Dies soll auch für leichte Moleküle möglich sein. [4] Da hierbei sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz auftritt, besteht das emittierte Licht aus mehreren Wellenlängen. Die Anwendung als OLED für diese Stoffe beschränkt sich deshalb auf den Beleuchtungsmarkt.

Ein Fluorophor, welches nach diesem Ansatz Licht emittiert, kann das 2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)dithieno[2,3-a:3',2'-c]phenazin, im folgenden Tetrathiophen-Phenazin-System, sein (s. Abb. 1). Nach Vorstellung der Autoren soll die Triplettemission aus höherliegenden Triplettzuständen erfolgen, da die IC in den tiefstliegenden Triplett unterdrückt wird. [4]

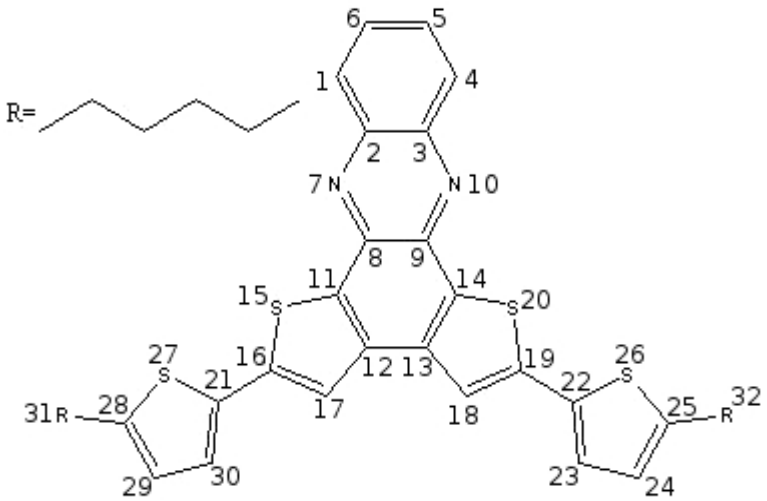

Abbildung 1: 2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)dithieno[2,3-a:3',2'-c]phenazin

Die Forschungsgruppe um Sigurd Höger an der Uni Bonn hat unter anderen dieses Molekül synthetisiert und experimentell untersucht. Dabei zeigte das Emissionsspektrum zwei Banden. Eine Bande bei 560 nm wird der Fluoreszenz aus dem angeregten Singulett zugeschrieben und die zweite Bande bei 690 nm der Phosphoreszenz aus dem angeregten Triplett. (s. Abb. 2)

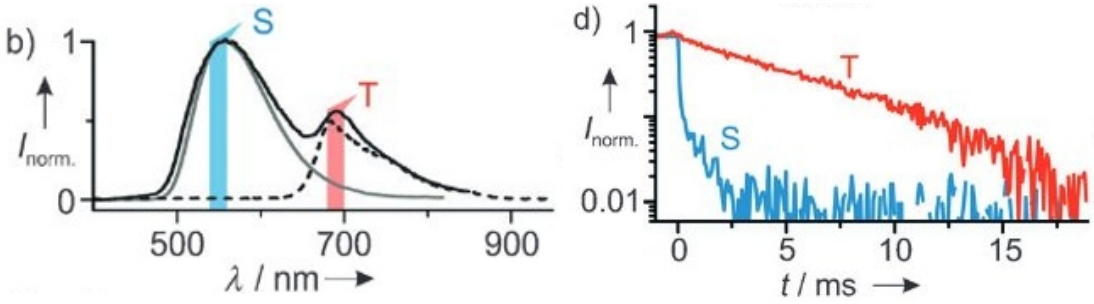

Abbildung 2: b) OLED Elektroluminiszenzspektrum d) Zeitaufgelöste Elektroluminiszenz der Triplettbande (rot) und Singulettbande (blau) [4]

Bei einer anschließenden zeitaufgelösten Elektroluminizenzuntersuchung zeigte sich für die Emission bei 690 nm eine längere Lebensdauer als für die Emission bei 560 nm (Halbwertszeiten von 5,5 ms gegenüber einigen µs). [4] Dies könnte dafür sprechen, dass es sich bei ersterer um eine Emission aus dem angeregten Triplettzustand in den Grundzustand handelt. Für das Tetrathiophen-Phenazin-System wurde zudem ein Absorptionsspektrum in Chlorbenzol aufgenommen. (s. Abb. 3)

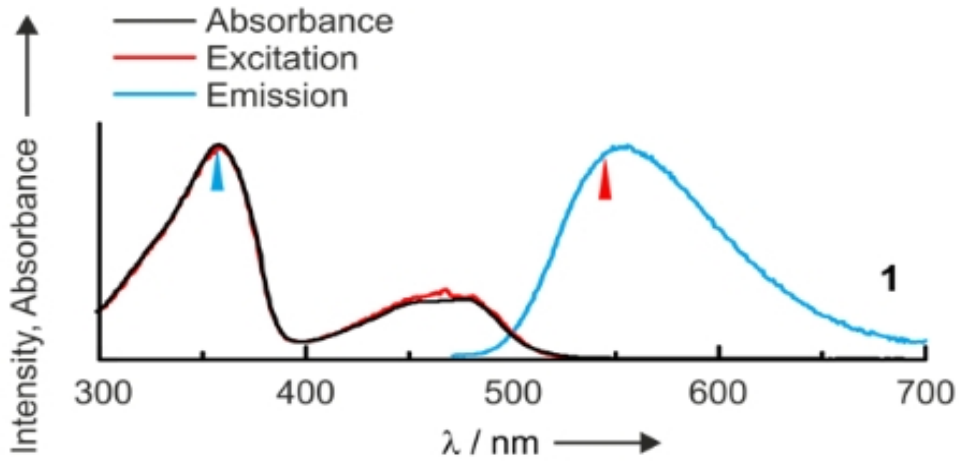

Abbildung 3: schwarz UV-VIS Absorptionsspektrum, rot Anregungsspektrum, blau Emmisionsspektrum, in Chlorbenzol aufgenommen [4]

Um eine Beschreibung der elektronischen Struktur des Moleküls zu erhalten und um für das Experiment in Frage kommende Triplettzustände zu finden, werden in der folgenden Arbeit quantenchemische Berechnungen des Systems durchgeführt. Dabei werden die Hexylreste durch Methylgruppen ersetzt.

2. Methoden und Theorie

2.1 Dichtefunktional Theorie (DFT)

Bei der DFT wird zur Beschreibung der Grundzustandsenergie die Einelektronendichte verwendet. Der Vorteil hiervon ist, dass die Einelektronendichte lediglich von drei Koordinaten (s. Gl. (1)) und nicht wie die Wellenfunktion von 3N Koordinaten abhängt.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \ldots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N \quad (1)$$

mit $\rho(\vec{r})$ = Einelektronendichte

Ψ = Wellenfunktion

N = Elektronenanzahl

Nach Hohenberg und Kohn ist die Energie das Funktional der Elektronendichte. Das Dichtefunktional wird ähnlich der Energie in der Schrödingergleichung aufgeteilt:

$$E_{DFT}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (2)$$

mit $T_S[\rho]$ = kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems

$E_{Ne}[\rho]$ = Coulombwechselwirkung der Kerne mit den Elektronen

$J[\rho]$ = Coulombabstoßung der Elektronen

$K[\rho]$ = Austauschwechselwirkung

$T_S[\rho]$, $E_{Ne}[\rho]$ und $J[\rho]$ können durch klassische Ausdrücke dargestellt werden, für $K[\rho]$ ist dies nicht möglich. Da das exakte Funktional $E_{DFT}[\rho(\vec{r})]$ nicht bekannt ist, wird das Funktional nach Kohn und Sham in näherungsweise bestimmbare Terme und Korrekturterme aufgeteilt. Die Korrekturterme zur kinetischen Energie (meist vernachläßigbar), die Austauschwechselwirkung und die Differenz zwischen gemittelter und wahrer Coulombwechselwirkung $E_C[\rho]$ werden durch das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst. (s. Gl. (3))

$$E_{XC}[\rho]=K[\rho]+E_C[\rho] \quad (3)$$

Die DFT nach Kohn/Sham wird in einem nicht wechselwirkenden System durch eine einzelne Slaterdeterminante beschrieben. [7] Die Elektronendichte wird wie folgt genähert:

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i}^{n}|\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

Die Φ_i (Kohn-Sham Orbitale) werden durch Hartree Fock ähnliche Gleichungen ermittelt. [8]

Bei der DFT handelt es sich nicht immer um eine ab initio Methode, da hierbei empirische Parameter genutzt werden. Das in dieser Arbeit für Geometrieoptimierungen verwendete Austausch-Korrelations-Funktional ist das empirisch justierte Hybridfunktional B3LYP. Für die DFT/MRCI Rechnungen wird das Hybridfunktional BHLYP eingesetzt.

2.1.1 Unrestricted DFT

Bei der UDFT werden α und β Spin getrennt beschrieben. [7] α und β Elektronen spüren so nicht dasselbe effektive Potential. Die Dissoziation eines Moleküls wird im Vergleich zu geschlossen schaligen Methoden tendenziell richtig wiedergegeben. Auch die UDFT ist eine Methode, die eine einzelne Slaterdeterminante verwendet. Für die UDFT Berechnungen in dieser Arbeit wurde das B3LYP Hybridfunktional verwendet.

2.1.2 Time-dependent DFT

Diese Methode dient der Berechnung von angeregten Zuständen. Hierbei können Multikonfigurationszustände berechnet werden, die aber auf Einfachanregungen beschränkt. Die Methode basiert darauf, dass in einem System die Wechselwirkung mit Licht (und somit die angeregten Zustände) durch eine zeitabhängige Störung beschrieben wird. [7]

2.2 Multi-reference configuration interaction (MRCI)

Diese ab initio Methode basiert auf der Konfigurationswechselwirkung (CI). Bei dieser werden Linearkombinationen von Konfigurationen zur Beschreibung verwendet. Die Wellenfunktion kann wie folgt als Linearkombination von

Determinanten dargestellt werden.

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_a^{occ} \sum_r^{virt} c_a^r \Psi_a^r + \sum_a^{occ} \sum_b^{occ} \sum_r^{virt} \sum_s^{virt} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \ldots \quad (5)$$

mit Ψ_0 = Hartree Fock Determinante (Referenzdeterminante)

Ψ_a^r = eine Einfachanregung, bei der das besetzte Orbital a durch das unbesetzte Orbital r ersetzt wird

Ψ_{ab}^{rs} = Eine Doppelanregung bei der die besetzten Orbitale a und b durch die unbesetzten Orbitale r und s ersetzt werden

Im Full CI, bei dem alle möglichen Konfigurationen aller Elektronen in der gegebenen Orbitalbasis genutzt werden, kann die exakte Lösung in dieser Basis berechnet werden. Aufgrund des Rechenaufwands und der Größe der Orbitalbasis ist dies aber nur für kleine Moleküle möglich. [9]

Deswegen werden meist nicht größenkonsistente eingeschränkte CI Entwicklungen verwendet. Hier zu gibt es verschiedene Möglichkeiten. Ein Beispiel ist das CISD (SD – engl. Singles Doubles). Hier werden alle Einfach- und Doppelanregungen bezüglich einer Referenzdeterminante zur Beschreibung verwendet. Da die Beschreibung der Zustände mit einer Referenzdeterminanten oft nicht ausreichend ist, werden mehrere Referenzdeterminanten (MR - engl. multireference) genommen.

2.2.1 DFT/MRCI

DFT/MRCI ist eine Kombination der DFT nach Kohn und Sham und der MRCI Methode. Es dient der Berechnung der Anregungsenergien von Singulett- und Triplettzuständen. Durch die Kombination wird die dynamische Elektronenkorrelation mittels DFT sehr schnell erfasst und zusätzlich zu der in der MRCI berechneten statischen Elektronenkorrelation berücksichtigt. Um eine Doppelzählung der Elektronenkorrelation zu vermeiden wird eine energieabhängige Skalierung der Außerdiagonalenterme genutzt. Dadurch erschließt sich die Möglichkeit, mit relativ geringem Rechenaufwand große Moleküle in ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. Die mittlere quadratische Abweichung (rms error – engl. Root mean square) der relativen Energien beträgt weniger als 0,2 eV. [10]

In dieser Arbeit werden für die DFT/MRCI Rechnung die MOs mit dem BHLYP Funktional optimiert. Um den Referenzraum zu finden, wird zunächst eine Rechnung durchgeführt, bei der die zehn obersten Elektronen in den zehn Grenzorbitalen unter Einfach- und Doppelanregungen verteilt werden. Dazu wird der Selektionsschwellwert auf 0,8 E_h gesetzt. Anschließend werden die wichtigsten Konfigurationen ($c^2 > 0{,}003$) als Referenz ausgewählt. Hierbei wird der Selektionsschwellwert auf 1,0 E_h erhöht.

Es werden der elektronische Grundzustand sowie 20 angeregte Zustände im Singulett und 20 angeregte Zustände im Triplett berechnet. Dabei werden für Moleküle, die in C_2-Symmetrie gerechnet werden, zehn angeregte Zustände pro irreduzibler Darstellung berechnet. Die C_2 Punktgruppe besitzt die zwei irreduziblen Darstellungen *A* und *B*.

2.2 Basissätze

Zur Beschreibung der Molekülorbitale dienen Linearkombination aus Basisfunktionen. Für das Tetrathiophen-Phenazin-System werden TZVP(P) Basissätze aus der Turbomolebasissatzbibliothek gewählt.

Dies sind Triple Zeta (TZ) Basissätze, in denen die Rumpfelektronen durch eine kontrahierte Gaußfunktion und die Valenzschale durch drei kontrahierte Gaußfunktionen (V – engl. Valence only) beschrieben werden. Außerdem werden Polarisationsfunktionen (Funktionen mit höherem Drehimpuls) benutzt.

Für H, C und N wird der TZVP Basissatz und für S der TZVPP Basissatz gewählt. [11]

2.3 Geometrieoptimierungen

Geometrieoptimierungen werden durchgeführt, um Gleichgewichtsstrukturen zu finden. Dabei überführen Schrittvektoren die Startgeometrie in die Gleichgewichtsgeometrie. Die Potentialhyperfläche (PES – engl. Potential energy surface) beschreibt, wie sich die Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von der Struktur verändert. An einem Minimum hat die Hessematrix, die zweite Ableitung des Potentials nach den Kernkoordinaten, nur positive Eigenwerte.

Eine Methode, stationäre Punkte auf der PES zu ermitteln, ist die Quasi-Newton-Methode. Diese basiert auf der quadratischen Näherung der PES.

In jedem Iterationsschritt wird die Hessematrix über den Gradienten aktualisiert. Diese sehr effiziente Methode zählt zu den Gradientenmethoden.
Da der Aufwand bei quantenchemischen Rechnungen mit zunehmender Atomzahl steigt, wird bei allen Berechnungen der Hexylrest durch einen Methylrest ersetzt. Die Atomanzahl wird so um dreißig Atome verringert. Es ist nicht zu erwarten, dass der Hexylrest entscheidend zu den Ergebnissen beiträgt, da die Elekronendichte in den Grenzorbitalen auf dem Tetrathiophen-Phenazin-System lokalisiert ist. Im Experiment wurde der Hexylrest für eine bessere Löslichkeit gewählt. [4]
Für die Geometrieoptimierung wird das Dichtefuntional B3LYP gewählt. Nach der DFT-Rechnung wird eine Schwingungsfrequenzanalyse mit Aoforce gestartet. Bei Sattelpunktgeometrien wird mittels Screwer Tool die Geometrie entlang der Reaktionskoordinate der imaginären Schwingung verzerrt und somit eine neue Startgeometrie für die Geometrieoptimierung erzeugt.

2.4 Software

- Spartan '08 – Erstellung aller Moleküle
- Turbomole 6.5 – Durchführung der Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen
- DFT/MRCI Programm von Grimme und Waletzke – Berechnung der Anregungsspektren
- Jmol – Darstellung der Moleküle und MOs
- Gnuplot – Erstellung der Spektren
- Origin 9 – Digitalisierung des experimentellen Absorptionsspektrum

3. Auswertung und Diskussion

3.1 Absorption

3.1.1 Geometrieoptimierung

Das Tetrathiophen-Phenazin-System besitzt eine Einfachbindung zwischen den C_{16}-C_{21} bzw. C_{19}-C_{22} der Thiophenringe (vgl. Abb. 1). Hier besteht die Möglichkeit der Rotation um die Bindungsachse [12], dadurch ergeben sich drei mögliche Konformationen für das Tetrathiophen-Phenazin-System. Entweder stehen die Schwefelatome S_{15} S_{27} und S_{20} S_{26} beide cis oder beide trans zueinander. In der dritten Konformation stehen die Schwefelatome S_{15} S_{27} cis und S_{20} S_{26} trans zueinander.

Ein erster Ansatz für die Optimierung mit einer planaren all-trans Struktur in C_{2v} Symmetrie führte zu einem Sattelpunkt. Eine folgende Optimierung dieser Struktur in C_2 Symmetrie ergab, dass die äußeren Thiophene aus der Ebene gedreht sind. Durch die Möglichkeit der Drehung ergaben sich, neben den zwei Konformeren, bei dem entweder die Schwefelatome alle cis zueinander (Konformer A) oder alle trans zueinander (Konformer D) stehen, zwei weitere Möglichkeiten (Konformer B und E) bei denen C_s Symmetrie denkbar ist. Auch in dem Konformer C (C_1) sind die Thiophenringe aus der Ebene gedreht.

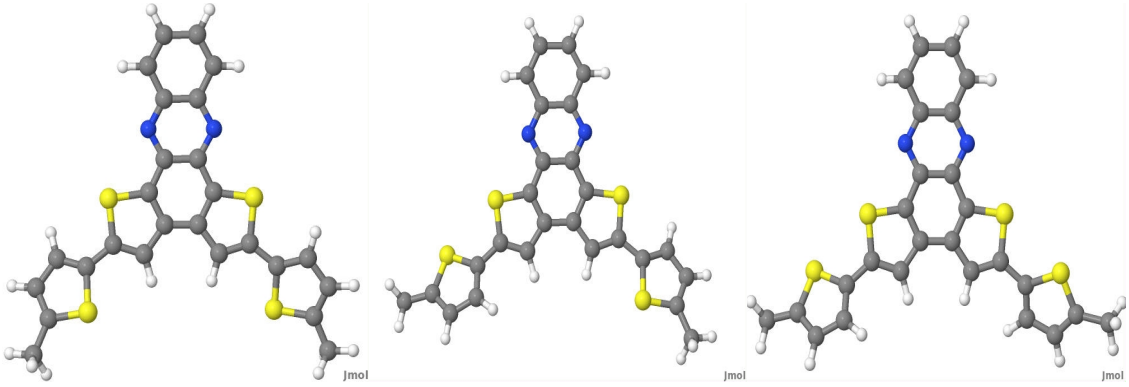

Abbildung 4: von links nach rechts: Konformer A (B) , C und D (E)

Die Konformere A, C und D sind in Abbildung 4 dargestellt, B und E sind nicht dargestellt, da diese den Konformeren A bzw. D ähneln.

In den C_2 symmetrischen Konformeren A und D ist einer der äußeren Thiophenringe in die Papierebene hinein gedreht, der andere heraus.

Bei den C_s symmetrischen Konformeren B und E sind beide äußeren Thiophenringe in die Papierebene hinein gedreht (vgl. Tab. 1). Im symmetrielosen Konformer C ist der linke Thiophenring in die Papierebene hinein gedreht und der rechte aus der Papierebene heraus gedreht. (s. Abb. 4)

Bei der Optimierung ergab sich für die Phenazineinheit, dass die Stickstoffatome minimal aus der Papierebene gedreht sind. Die Torsionswinkel N_7-C_8-C_{11}-S_{15} und N_{10}-C_9-C_{14}-S_{20} geben dies wieder. Für die Phenazineinheit ergibt sich somit eine C_2 Symmetrie. Bei Berechnungen der Moleküle in C_s Symmetrie wurde immer ein Sattelpunkt erreicht. Somit können nur Moleküle, bei denen die Thiophenringe der C_2 Symmetrie entsprechend (wie in den Konformeren A und D) aus der Ebene gedreht sind, in dieser Symmetrie berechnet werden. Wenn die Drehung der Thiophene C_s Symmetrie aufweisen (wie in den Konformeren B und E), kann das Molekül nur in C_1 berechnet werden.

Die Konformere unterscheiden sich nicht in den Bindungslängen (vgl. Tab. 15), nur die Torsionswinkel ändern sich (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1: wichtige Torsionswinkel [°] im Grundzustand

Konformer	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
S_{15}-C_{16}-C_{21}-S_{27}	-159,9	-158,7	28,8	28,9	-29,1
S_{20}-C_{19}-C_{22}-S_{26}	-159,9	158,8	157,8	28,9	28,9
C_3-N_7-N_{10}-C_8	-179,6	179,5	179,6	179,5	179,5
N_7-C_8-C_{11}-S_{15}	0,5	-0,8	-0,7	-1,2	-0,9
N_{10}-C_9-C_{14}-S_{20}	0,5	-0,6	-0,4	-1,2	-1,1

Tabelle 2: Energievergleich der Konformere im Grundzustand nach Geometrie-optimierung

Konformer (Symmetrie)	**E abs [au]**	**E rel [eV]**	**E rel [kJ/mol]**
A (C_2)	-2702,21485	0	0
B (C_1)	-2702,21480	1,19E-3	0,11
C (C_1)	-2702,21380	2,84E-2	2,72
D (C_2)	-2702,21271	5,81E-2	5,58
E (C_1)	-2702,21269	5,87E-2	5,63

Beim Vergleich der Konformere wird deutlich, dass die Energieunterschiede sehr gering ausfallen (vgl. Tab. 2). Das Konformer A ist das stabilste Konformer im Grundzustand und wird im Folgenden behandelt. Die anderen Konformere sind im Anhang zusammengefasst.

3.1.2 Molekülorbitale

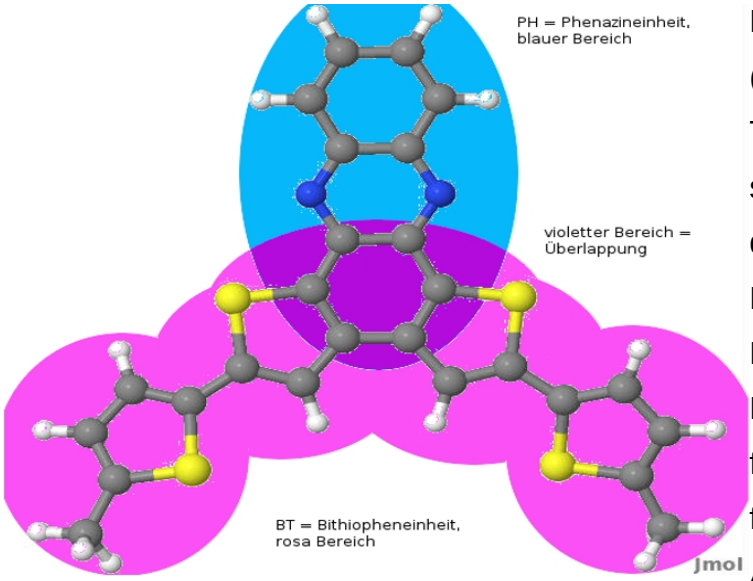

Abbildung 5: Bereiche des Tetrathiophen-Phenazin-Systems

Die Molekülorbitale (BHLYP) werden, wie in Tabelle 3 und 4, charakterisiert. Dies dient zur konsequenten Benennung der MOs über alle Geometrien. Dabei steht PH für Phenazineinheit (blau), BT für Bithiophene (rosa), Ü für den Überlapp (lila, s. Abb. 5), H für HOMO und L für LUMO.

In Abbildung 6 werden die Grenzmolekülorbitale des Konformers A und deren energetische Lage dargestellt. Die Energielücke zwischen $^{ÜBT}\pi_H$ und $^{PHÜ}\pi^*_L$ beträgt 4,72 eV. Das $^{ÜBT}\pi_H$ und das $^{BT}\pi_{H-1}$ sind fast zufällig entartet, mit einem Energieunterschied von 0,02 eV zwischen den MOs. Es fällt auf, dass viele MOs eine starke Lokalisierung der Elektronendichte entweder auf der Bithiopheneinheit oder auf der Phenazineinheit aufweisen. Es gibt nur wenige MOs in denen die Elektronendichte über das ganze Molekül verteilt ist. Eine erweiterte Abbildung der Molekülorbitale ist im Anhang (Abb. 17,18,19,20) zu finden.

Tabelle 3: Beschreibung der virtuellen MOs

Art	**Sym-metrie**	**Beschreibung der Elektronendichte**
$^{PHÜ}\pi^*_{L+7}$	*b*	auf Phenazineinheit lokalisiert, wenig im Überlapp
$^{BT}n^*_{L+6}$	*b*	auf äußeren Thiophenringen lokalisiert
$^{BT}n^*_{L+5}$	*a*	auf äußeren Thiophenringen lokalisiert
$^{PHÜ}\pi^*_{L+4}$	*b*	auf Phenazineinheit lokalisiert, wenig im Überlapp
$^{PH}\pi^*_{L+3}$	*a*	auf Phenazineinheit, wenig auf Thiophenringen
$^{BT}\pi^*_{L+2}$	*b*	auf Thiophenringen, wenig auf Phenazineinheit
$^{BT}\pi^*_{L+1}$	*a*	auf Thiophenringen, wenig auf Phenazineinheit und im Überlapp
$^{PHÜ}\pi^*_{L}$	*b*	auf Phenazineinheit, wenig im Überlapp

Tabelle 4: Beschreibung der besetzten MOs

Art	**Sym-metrie**	**Beschreibung der Elektronendichte**
$^{ÜBT}\pi_{H}$	*a*	im Überlapp und auf den Thiophenringen
$^{BT}\pi_{H-1}$	*b*	auf Thiophenringen, wenig auf Phenazineinheit und Überlapp
$^{BT}\pi_{H-2}$	*a*	auf Thiophenringen lokalisiert
$^{PH}\pi_{H-3}$	*a*	auf Phenazineinheit, wenig auf Schwefel
$^{PH}\pi_{H-4}$	*b*	auf Phenazineinheit, wenig auf Thiophenringen
$^{BT}\pi_{H-5}$	*b*	auf äußeren Thiophenringen lokalisiert
$^{BT}\pi_{H-6}$	*a*	auf äußeren Thiophenringen lokalisiert
$^{PH}n_{H-7}$	*a*	auf Phenazineinheit lokalisiert
$^{BT}\pi_{H-8}$	*a*	auf Thiophenringen, wenig auf Phenazineinheit
$^{BT}\pi_{H-9}$	*b*	auf inneren Thiophenringen, wenig auf Phenazineinheit und im Überlapp
$^{BTÜ}\pi_{H-10}$	*b*	auf inneren Thiophenringen, wenig im Überlapp
$^{PH}n_{H-11}$	*b*	auf Phenazineinheit, wenig auf Schwefelatomen
$^{BT}n_{H-12}$	*a*	auf Thiophenringen, wenig auf Stickstoffatomen
$^{BT}n_{H-13}$	*b*	auf äußeren Thiophenringen, wenig auf Stickstoffatomen
$^{PH}n_{H-14}$	*a*	auf Phenazineinheit lokalisiert

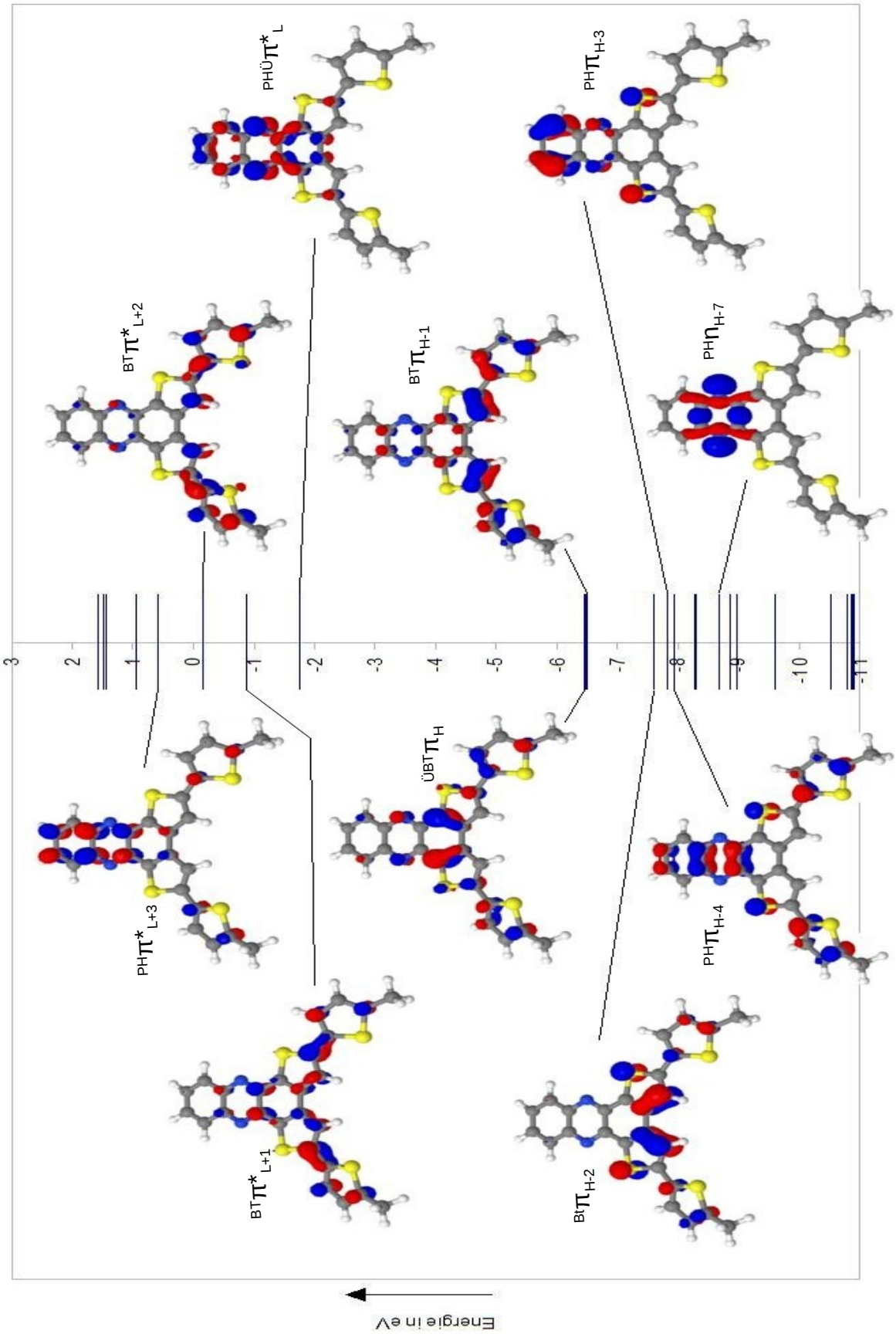

Abbildung 6: MO-Schema am Grundzustandsminimum (BHLYP)

3.1.3 DFT/MRCI

Die Ergebnisse der DFT/MRCI Rechnungen zeigen deutliche Ähnlichkeiten bei der elektronischen Struktur, den Oszillatorenstärken und den Dipolmomenten unter den Konformeren, deshalb wird stellvertretend das Konformer A diskutiert.

Tabelle 5: Singulettanregungen am Grundzustandsminimum des Konformer A

Zustand	Sym-metrie	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	*A*	0	0	2,48	0		89,1
S1	*A*	2,64	470	8,98	0,34887	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	71,1
S2	*B*	2,66	466	10,34	0,01665	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	78,5
S3	*B*	3,12	398	2,18	0,00396	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	73,9
S4	*A*	3,36	369	2,45	0,94740	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	67,7
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	6,0
S5	*B*	3,44	361	6,71	0,81721	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	43,6
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	23,4
						${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	10,7
S6	*B*	3,54	351	7,01	0,09963	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	29,6
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	24,2
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	11,7
						${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	7,0
S7	*B*	3,58	346	1,33	0,11194	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	54,8
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	11,6
S8	*A*	3,77	328,7	6,85	0,09152	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	51,4
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L+3}$	5,6
S9	*B*	3,97	311,9	1,47	0,08253	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	49,9
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	8,0
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	7,5

[1] μ – Dipolmoment [2] f(L) – Oszillatorenstärke

Tabelle 5 zeigt die vertikalen Anregungsenergien der Singulettübergänge am Grundzustandsminimum. Das resultierende Anregungsspektrum ist in Abbildung 7 als Linienspektrum (blau) und als Linienverbreiterung mit einer Gaußfunktion (Halbwertsbreite = 50 nm) dargestellt. Das digitalisierte experimentelle Spektrum (schwarz) ist darüber gelegt.

Zwischen dem S0 und S1 liegen 2,64 eV, den S1 und S2 trennen nur 0,02 eV. Es zeigen sich sehr helle Übergänge S0 → S1 , S0 → S4 und S0 → S5. Besonders auffällig sind die ${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$ und ${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$ Über-

gänge des S4 und S5 Zustands. Hierbei beträgt die Oszillatorenstärke fast 1,0. Die Übergänge zeigen Verschiebungen der Elektronendichte innerhalb der Bithiopheneinheiten. Der ${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ Übergang des S5 Zustands zeigt zusätzlich einen Charge-Transfer (CT) Charakter, der ungefähr 23,4 % zur Wellenfunktion beiträgt, und das relativ hohe Dipolmoment des S5-Zustands (s. Tab. 5) erklärt. Eine große Differenz der Dipolmomente zwischen zwei Zuständen bedeutet eine Änderung in der Elektronendichteverteilung und ist bezeichnend für CT Übergänge. Der Übergang S0 → S1 zeigt hingegen hauptsächlich einen CT Charakter. Diese CT Übergänge sind allerdings nicht rein, da reine CT Übergänge wesentlich höhere Dipolmomentänderungen aufweisen.

Die Übergänge S0 → S6, S0 → S7, S0 → S8 und S0 → S9 sind ebenfalls helle Übergänge, wenn gleich nicht so stark wie die drei oben genannten. Alle diese Übergänge, bis auf S0 → S6, zeichnen eine lokale Verschiebungen der Elektronendichte aus. Beim S0 → S7 und S0 → S8 wird Elektronendichte innerhalb der Phenazineinheit verschoben und beim S0 → S9 wird die Elektronendichte innerhalb der Bithiopheneinheit verschoben.

Der S0 → S6 wird hauptsächlich durch zwei Konfigurationen beschrieben. Die stärker gewichtete Konfiguration zeigt einen CT von der Bithiopheneinheit zur Phenazineinheit. Die zweite Konfiguration beschreibt eine lokale Verschiebung in der Bithiopheneinheit.

Der S0 → S2 ist sehr schwach und beinhaltet einen CT von der Bithiopheneinheit zur Phenazineinheit. Dieser ist aber nicht rein, da hier der Überlappungsbereich am Übergang beteiligt ist. Des Weiteren existiert ein niedriger dunkler Übergang S0 → S3. Hier bei handelt es sich um einen verbotenen n → π* Übergang, bei dem Elektronendichte innerhalb der Phenazineinheit verschoben wird.

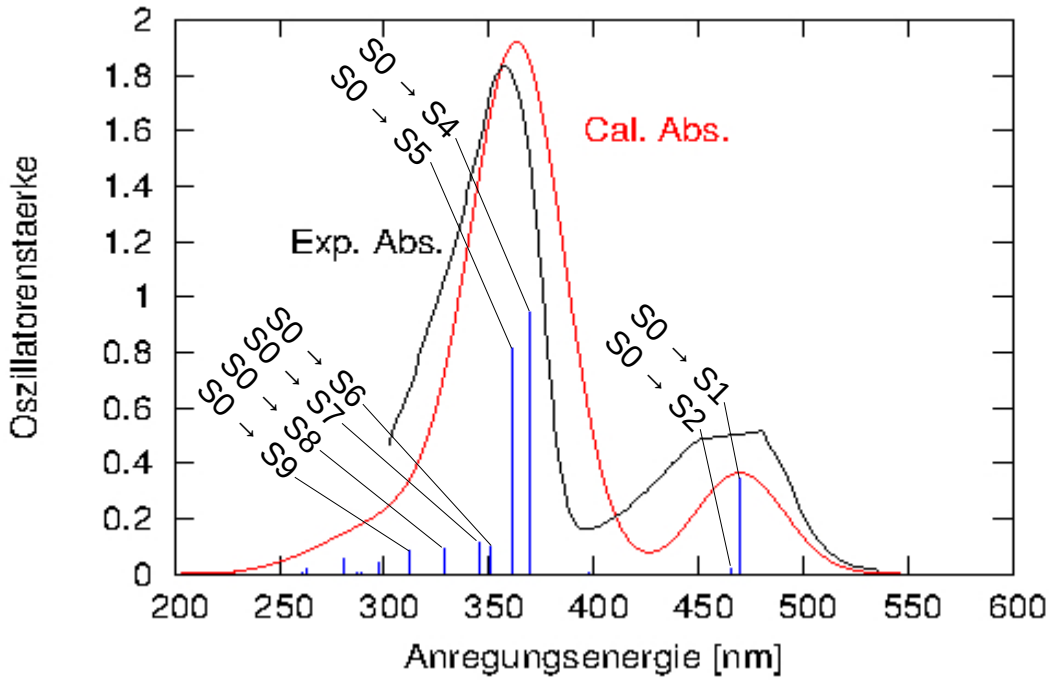

Abbildung 7: Absorptionsspektrum: blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum

Das Anregungsspektrum ähnelt dem experimentellen Anregungsspektrum sehr. Das experimentelle Spektrum wurde in Chlorbenzol aufgenommen. Chlorbenzol hat eine Dielektrizitätskonstante von ε = 5,60. [13] Damit ist es ein unpolares Lösungsmittel und die Berechnungen im Vakuum können gut damit verglichen werden, da Lösemitteleffekte kaum zu erwarten sind.

Die starke Absorption, die bei 350 nm detektiert wurde (s. Abb. 7), kann nach den Berechnungen den Übergängen S0 → S4 (369 nm) und S0 → S5 (361 nm) zugeordnet werden. Unter dieser Bande befinden sich auch die anderen hellen Übergänge vom S0 → S6 (351 nm) bis zum S0 → S9 (312 nm) Übergang.

Die zweite intensive Absorptionsbande bei 470 nm kann nach der Rechnung dem S0 → S1 (470 nm) Übergang zugewiesen werden. In diesem Bereich ist auch der S0 → S2 (466 nm) Übergang zu finden.

Bei der Betrachtung der Triplettzustände wird deutlich, dass viele Übergänge sich aus stark gemischten Konfigurationen zusammensetzen. Auffällig ist der Zustand T5, dieser wird fast ausschließlich durch eine Anregung ($^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$) beschrieben.

Tabelle 6: Ausgewählte Triplettzustände am Grundzustandsminimum

Zustand	Sym-metrie	delta E		μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
		[eV]	[nm]			
T1	*B*	1,91	648	6,32	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	66,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	8,0
T2	*A*	2,16	575	5,1	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	57,2
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	18,2
T3	*B*	2,55	486	1,77	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	34,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	19,4
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	9,7
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	8,2
T4	*A*	2,72	456	3,88	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	21,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	21,9
					${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	15,4
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	14,9
T5	*B*	2,85	435	1,95	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	73,4
					${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L+7}$	5,1

[1] μ – Dipolmoment

Das Zustandsdiagramm, das aus den Anregungsenergien (vgl. Tab. 5, 6) erstellt wurde (vgl. Abb. 8), verdeutlicht, dass T1, T2 und T3 energetisch zwischen dem S0 und dem S1 liegen. Der Energieabstand S0 - T1 beträgt 1,91 eV. Den T1 und den T2 trennen 0,25 eV. Der T3 liegt knapp unter dem S1 (0,09 eV).

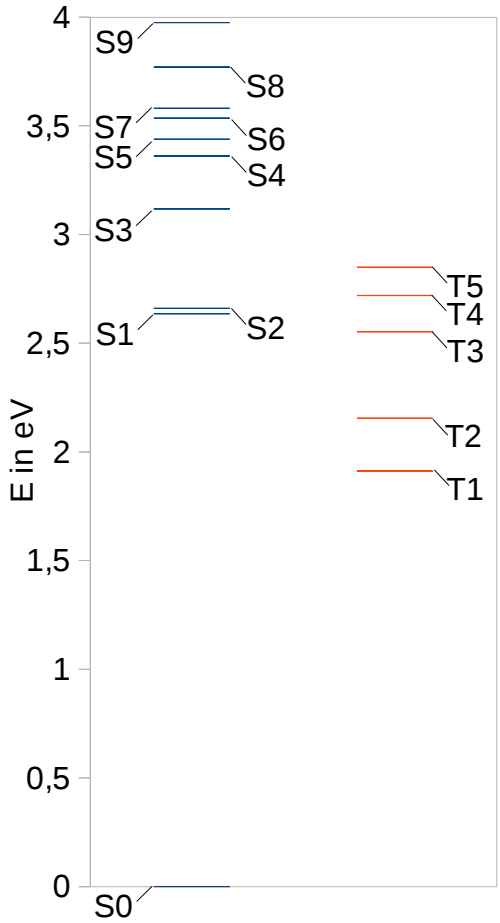

Abbildung 8: Zustandsdiagramm am Grundzustandsminimum

Tabelle 7: Energiedifferenzen Singulett-/Triplettzustände

	Δ E in eV
S1/T2	0,48
S2/T1	0,75
S3/T5	0,27
S4/T4	0,64
S5/T3	0,89

Vergleicht man die Singulettkonfigurationen mit den Triplettkonfigurationen, können zusammengehörige Zustände mit gleichem elektronischem Charakter gefunden werden (vgl. Tab. 7). Hierbei wird deutlich, dass die Triplettzustände energetisch niedriger liegen als die entsprechenden Singulettzustände, dies liegt an der Korrelation von Elektronen mit unterschiedlichen Spin. Wenn von einer einzigen Konfiguration ausgegangen wird, ist der Triplettzustand um den doppelten Betrag des Austauschintegrals der offenen Schalen energetisch niedriger als der zugehörige Singulettzustand. Daraus folgt für n → π* Übergänge eine geringe Singulett-Triplett Aufspaltung, da hier durch die unterschiedliche Symmetrie eine geringe Überlappung stattfindet und damit der Wert des Austauschintegrals klein ist. Für reine CT Übergänge ist die Aufspaltung sehr

gering, da hier keine Überlappung vorliegt und das Austauschintegral gegen null strebt. Für symmetrische $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge sollten demnach große Aufspaltungen erwartet werden, da es hier eine große Überlappung gibt und der Wert des Austauschintegrals groß ist. Nach diesen Überlegungen zeigen sich für die Zustände S5, S2, S4 und S1 ein zunehmender CT Charakter, da die Singulett-Triplett Aufspaltung kleiner wird. Der S3 ist ein $n \rightarrow \pi^*$ Übergang und hat die geringste Aufspaltung mit 0,27 eV.

3.2 Triplettemission

Für ISC ist es eine vorteilhafte Konstellation, wenn angeregte Triplettzustände unter dem S1 liegen. Es erleichtert die Population von Triplettzuständen.
Phosphoreszenz aus dem angeregten Triplettzustand findet gemäß Kashas Gesetz nur aus dem niedrigst liegenden Triplettzustand T1 statt. Die Forschungsgruppe um Sigurd Höger stellt allerdings die These auf, dass im Tetrathiophen-Phenazin-System die Möglichkeit besteht, dass Phosphoreszenz aus dem T2 stattfindet. Um diese These zu bestätigen, wäre es vom Vorteil, wenn an dem T2 Geometrieminimum, dieser auch der tiefst liegenste Triplettzustand ist. Denn dies würde auf eine Kreuzung der T1 und T2 PESs hinweisen. Da am Grundzustandsminimum der T1 ($^{ÜBT}\pi_H \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$) nur 0,25 eV unter dem T2 ($^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$) liegt, ist es ungewiss, welcher Triplettzustand tatsächlich in den gegebenen Geometrien energetisch bevorzugt wird. Deshalb werden diese beiden Zustände mittels UDFT bzw. TDDFT optimiert.
Mit UDFT können allerdings nur die niedrigsten Zustände nach (Spin-)Symmetrie optimiert werden. Für Zustände in C_2 Symmetrie sind die MOs in die irreduziblen Darstellungen *a* und *b* unterteilt. Dadurch besteht die Möglichkeit, niedrigst liegende Triplettzustände verschiedener Symmetrien zu optimieren. Ein Triplett *A* kann durch einen Übergang $a \rightarrow a$ oder $b \rightarrow b$ resultieren. Ein Triplett *B* wird durch die Übergänge $a \rightarrow b$ oder $b \rightarrow a$ erhalten. In diesem Fall entspricht der T1 der irreduziblen Darstellung *B* ($a \rightarrow b$) und der T2 der irreduziblen Darstellung *A* ($b \rightarrow b$).

Alle Zustands- und Orbitalbezeichnungen erfolgen nach der im Grundzustandsminimum festgelegten Bezeichnung, damit beim Vergleich keine Verwechselungen stattfinden.

3.2.1 Geometrieoptimierung T1

Für den $^{ÜBT}\pi_H \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ Übergang kann für einige Bindungen eine Änderung der Bindungslängen an Hand der am Übergang beteiligten Orbitale vorhergesagt werden. An einigen Bindungen, an denen eine konstruktive Interferenz der AOs zu hoher Elektronendichte führte, kann nach dem Übergang destruktive

Interferenz der AOs eine Knotenebene ergeben. Durch diese wird die Elektronendichte verringert. Die Elektronendichte gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wieder.

Je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen ist, desto stärker ist die Bindung der Kerne und desto kürzer wird der Abstand. Demnach werden die Bindungen C_{11}-C_{12} (Ü), C_{13}-C_{14} (Ü), S_{15}-C_{16} (BT), S_{20}- C_{19} (BT), C_{21}-C_{30} (BT) und C_{22}-C_{23} (BT) länger. Die Bindungen C_1-C_2 (PH), C_3-C_4 (PH), C_5-C_6 (PH), C_8-C_{11} (Ü), C_9-C_{14} (Ü), C_{12}-C_{13} (Ü), C_{16}-C_{21} (BT) und C_{19}-C_{22} (BT) werden kürzer.

Es wird eine Optimierung mittels UDFT durchgeführt, obwohl die Zustände durch mehrere Konfigurationen beschrieben werden. Dafür wird die Besetzung so gewählt, dass das HOMO mit nur noch einem Elektron besetzt ist und das LUMO mit einem Elektron besetzt wird. Von den fünf Konformeren im Grundzustand ausgehend werden nur drei verschiedene Triplettgeometrien gefunden. Bei der Betrachtung der Geometrien und der MOs fällt allerdings auf, dass diese unsymmetrisch sind. Dies zeigt sich exemplarisch am HOMO und am HOMO-2 der Triplettgeometrie des Konformers B (vgl. Abb. 9). In Tabelle 8 sind die Bindungslängen aufgeführt, die den stärksten Symmetriebruch aufweisen. Dabei wird deutlich, dass Bindungen, die im Grundzustand noch symmetrisch waren, sich entweder stark verkürzt oder verlängert haben. Zusätzlich zeigen die Torsionswinkel (s. Tab. 9), dass ein Thiophenring fast planar liegt und auf der anderen Seite aus der Ebene gedreht ist.

Tabelle 8: Bindungslängen [nm] der unsymmetrischten Bindungen im T1 im Vergleich zum Grundzustand

Konformer	B	C	E	Grund-zustand A
C8-C11	0,143	0,144	0,144	0,143
C9-C14	0,140	0,139	0,139	0,143
C11-C12	0,141	0,140	0,139	0,139
C13-C14	0,145	0,145	0,145	0,139
C12-C17	0,143	0,142	0,142	0,142
C13-C18	0,139	0,138	0,138	0,142
C16-C21	0,144	0,145	0,145	0,145
C19-C22	0,141	0,140	0,140	0,145
S15-C16	0,177	0,176	0,176	0,175
S20-C19	0,179	0,179	0,179	0,175

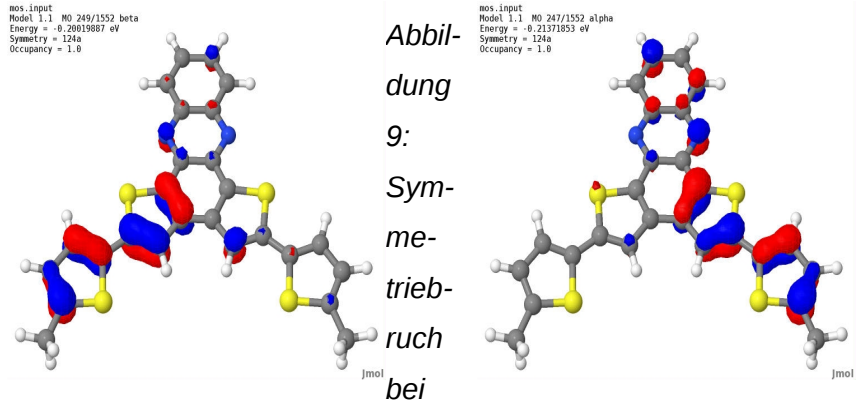

Abbildung 9: Symmetriebruch bei der UDFT am HOMO und HOMO-2 (B3LYP)

Tabelle 9: Torsionswinkel [°] der unsymmetrischen Triplettgeometrien

Konformer	B	C	E
S_{15}-C_{16}-C_{21}-S_{27}	168,7	29,0	-31,0
S_{20}-C_{19}-C_{22}-S_{26}	-175,8	178,8	0,8
C_3-N_7-N_{10}-C_8	179,6	179,5	179,5
N_7-C_8-C_{11}-S_{15}	-0,7	-0,5	-0,3

Auf Grund dessen wird für diesen Zustand eine Optimierung mit TDDFT unter Anleitung exemplarisch nur für das Konformer A (s. Abb. 11) durchgeführt. Hier zeigt sich kein Symmetriebruch in den MOs und in der Geometrie (s. Abb. 10 u. Tab. 27).

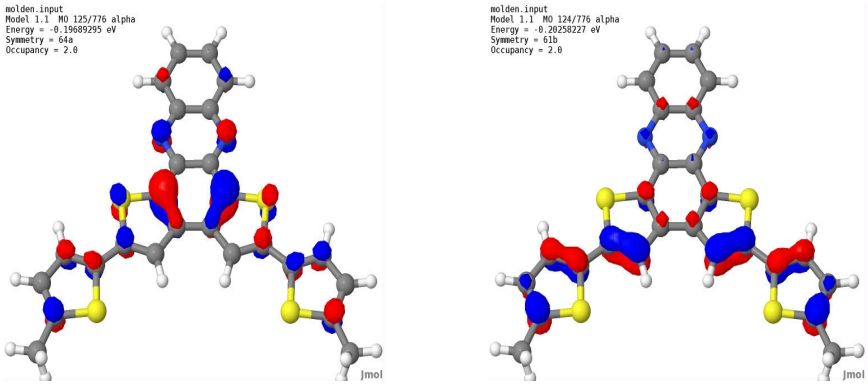

Abbildung 10: kein Symmetriebruch bei der TDDFT HOMO und HOMO-1 (B3LYP)

Bei der TDDFT wurden als dominante Beträge die Übergänge $^{ÜBT}\pi_H \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ mit 84,9 % und $^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$ mit 5,6 % Anteil zur Wellenfunktion berechnet. Dies entspricht auch dem Ergebnis des DFT/MRCI am Grundzustandsminimum. Dort gibt es nur Abweichungen in der Gewichtung (66,3 % und 8,0 % Anteil der entsprechenden Konfiguration).

In Tabelle 10 sind die absolute Energie und die Torsionswinkel dargestellt. In Tabelle 27 im Anhang sind die Bindungslängen aufgeführt.

Tabelle 10: wichtige Torsionswinkel [°] und Energie Konformer A (TDDFT)

Konformer	**A**	**Energie [au]**
S_{15}-C_{16}-C_{21}-S_{27}	179,8	-2702,20756
S_{20}-C_{19}-C_{22}-S_{26}	179,8	
C_3-N_7-N_{10}-C_8	-179,5	
N_7-C_8-C_{11}-S_{15}	0,8	
N_{10}-C_9-C_{14}-S_{20}	0,8	

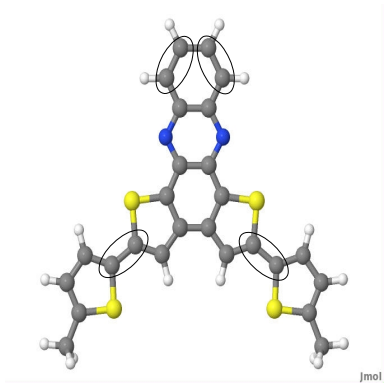

Abbildung 11: T1 Konformer A (TDDFT)

Die Änderung der Bindungslängen entsprechen der vorherigen Überlegung. Darüber hinaus ändern sich fast alle Bindungslängen minimal. Besonders stark ändern sich die Bindungen C_1-C_6 (PH) und C_4-C_5 (PH) (s. Abb. 11) diese verlängern sich um 0,003 nm. Die Bindungen zwischen den Thiophenringen, C_{16}-C_{21} (BT) und C_{19}-C_{22} (BT) (s. Abb. 11), verkürzen sich um 0,002 nm.

3.2.2 Geometrieoptimierung T2

Für den $^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ Übergang können zum T1 analoge Überlegungen zur voraussichtlichen Struktur gemacht werden. Demnach werden die Bindungen C_{11}-C_{12} (Ü), C_{13}-C_{14} (Ü), C_{16}-C_{17} (BT), C_{18}-C_{19} (BT), C_{21}-C_{30} (BT), C_{22}-C_{23} (BT), C_{24}-C_{25} (BT) und C_{28}-C_{29} (BT) länger und die selben Bindungen wie im $^{ÜBT}\pi_H \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ Übergang werden kürzer.

Die Optimierung kann allerdings aus oben genannten Gründen nur für Konformere mit C_2 Symmetrie erfolgen. Für den T2 wird das HOMO-1 und das LUMO einfach besetzt, dies entspricht dem $^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_L$ Übergang am Grundzustandsminimum. Durch die Symmetriebedingung gibt es nur zwei Konformere zu denen eine entsprechende Triplettgeometrie gefunden werden kann: Konformer A und Konformer D (s. Abb. 12).

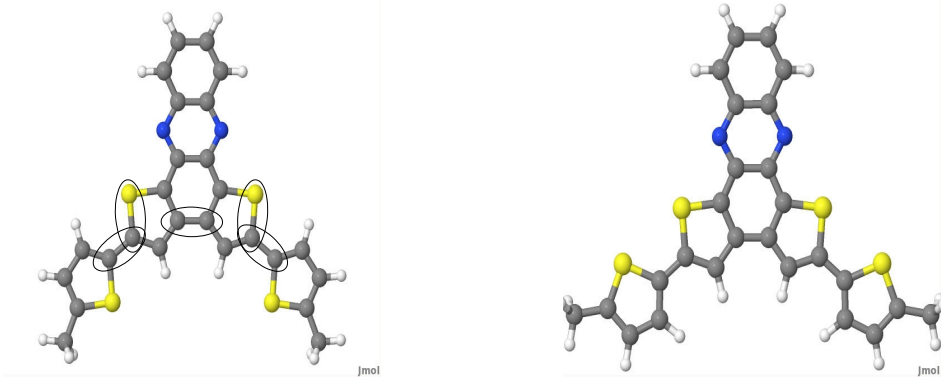

Abbildung 12: T2 Geometrien: links Konformer A, rechts Konformer D

Die Bindungslängen ändern sich entsprechend der zuvor getroffenen Vorhersage. Nur die Bindungslängen der Bindungen C_{12}-C_{13} (Ü), S_{15}-C_{16} (BT) und S_{20}-C_{19} (BT) (s. Abb. 12) ändern sich im Vergleich zum Grundzustand nicht. Die Bindungen C_{16}-C_{21} (BT) und C_{19}-C_{22} (BT) (s. Abb. 12), die Bindungen zwischen den Thiophenringen, verkürzen sich um 0,003 nm (Konformer A) bzw. 0,002 nm (Konformer B). Darüber hinaus ändern sich weitere Bindungslängen. Es finden sich außerdem sechs Bindungen, die innerhalb der Konformere A und D minimal verändert sind. Eine Auflistung der Bindungslängen der Konformere A und D in der T2 Geometrie sind im Anhang zu finden (s. Tab. 28). Die Torsionswinkel sind in Tabelle 11 aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Geometrien fast planar sind. Dies entspricht auch den Erkenntnissen, die bereits über α-Oligothiophene

vorliegen. In der Arbeit über α-Oligothiphene wurde beobachtet, dass mit erhöhter Konjugation des π-Elektronensystems in α-Oligothiophenen, die angeregten Zustände planarer im Vergleich zum Grundzustand sind. [14] Die T2 Geometrie des Konformer A ähnelt stark der des T1 Zustandes.

Tabelle 11: wichtige Torsionswinkel [°] der T2 Geometrien

Konformer	A	D
S_{15}-C_{16}-C_{21}-S_{27}	-178,8	3,3
S_{20}-C_{19}-C_{22}-S_{26}	-178,8	3,3
C_3-N_7-N_{10}-C_8	-179,5	179,6
N_7-C_8-C_{11}-S_{15}	0,8	-0,9
N_{10}-C_9-C_{14}-S_{20}	0,8	-0,9

Die Energien der beiden Konformere sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Energievergleich T2 Geometrien

Konformer	E abs [au]	E rel [eV]	E rel [kJ/mol]
A	-2702,13703	0	0
D	-2702,13489	5,80E-2	5,57

3.2.3 DFT/MRCI

Die DFT/MRCI Rechnung für die Triplettzustände wird mit den selben Einstellung wie im Grundzustand berechnet.

3.2.3.1 T1

Die MOs (BHLYP) stimmen in ihrer Form mit den im Grundzustand berechneten überein. Die Energielücke zwischen $^{ÜBT}\pi_H$ und $^{PHÜ}\pi^*_L$ beträgt 4,25 eV (s. Abb. 13). Die Reihenfolge und Form der MOs findet sich für die wichtigsten Grenzorbitale auch in der Rechnung mit B3LYP wieder.

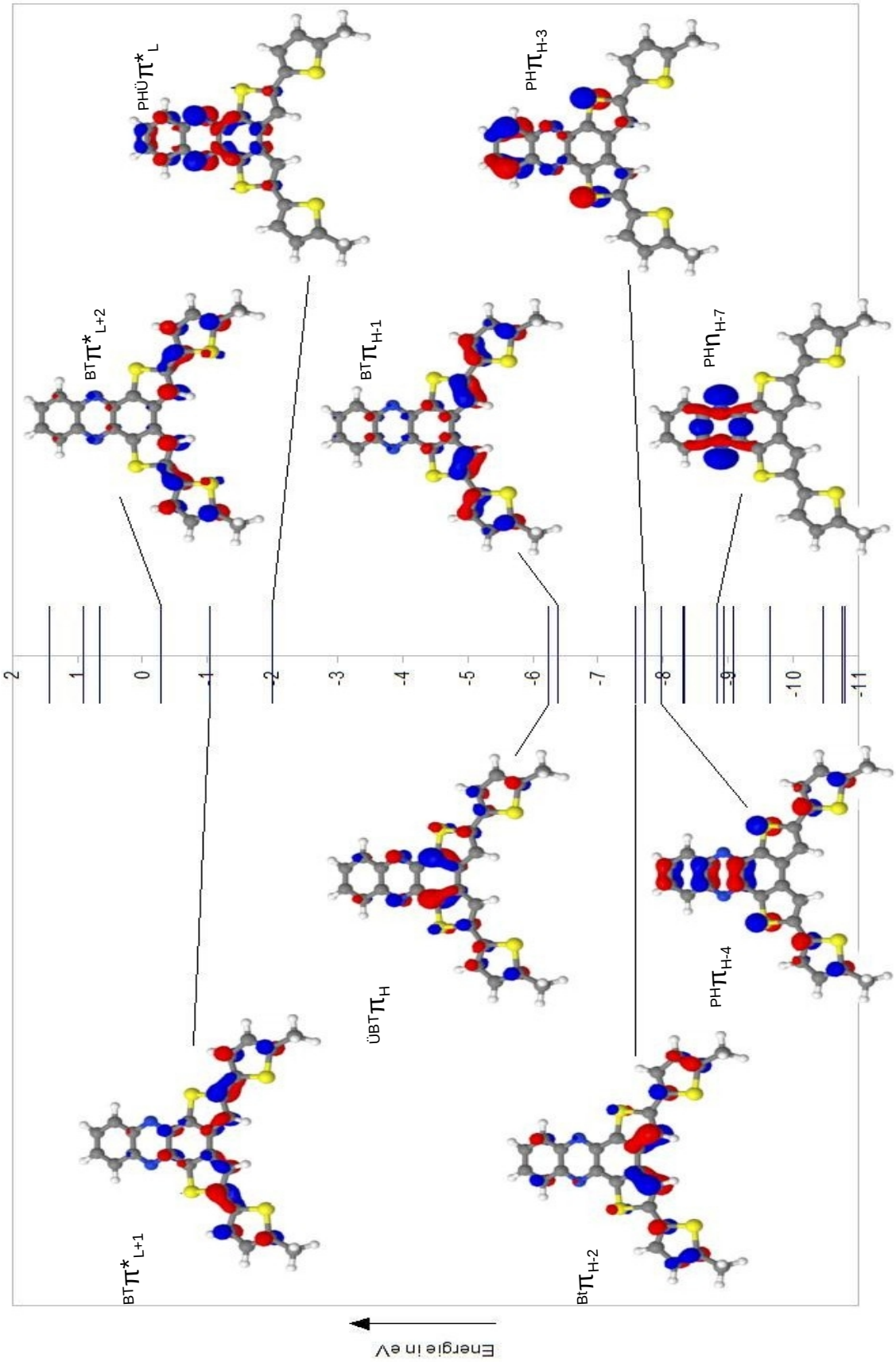

Abbildung 13: MO-Schema an T1 der Geometrie (BHLYP)

Die DFT/MRCI Rechnung ergab für die T1 Geometrie ähnliche Ergebnisse wie für die Grundzustandsgeometrie. (vgl. Tab. 13)

Tabelle 13: Triplettzustände am T1 Minimum

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L) [2]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,53	810	5,34		$^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	71,1
					$^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	5,1
T2	1,90	653	6,98	0,00617	$^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	56,9
					$^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	19,0
T3	2,33	533	1,74	0,00084	$^{BTp}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BTp}\pi^{*}_{L+1}$	37,1
					$^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	18,8
					$^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,1
					$^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,0
T4	2,54	489	4,28	0,03649	$^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	26,9
					$^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	20,0
					$^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	17,0
					$^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,6
T6	2,70	460	2,69	0,09715	$^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	55,7
					$^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	8,0
T5	2,80	443	2,03	0,00024	$^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	73,9

[1] μ-Dipolmoment [2] f(L) – Oszillatorenstärke

Der Energieunterschied zwischen S0 und T1 beträgt 810 nm. Dies ist eine gute Abschätzung für das Maximum der Emission aus dem T1 Zustand. Vergleicht man diese Bande mit dem experimentellen Emissionsspektrum (690 nm), liegt dieser Wert zu weit im roten Bereich des Lichts, um für die gemessene Emission in Frage zu kommen. Die experimentell beobachtete Phosphoreszenz kann an Hand der vorliegenden Ergebnisse nicht aus dem T1 erfolgen.

Aus den Oszillatorenstärken und den Energien der Triplettzustände kann ein Triplettabsorptionsspektrum im sichtbaren Bereich des Lichts erstellt werden (Abb. 14).

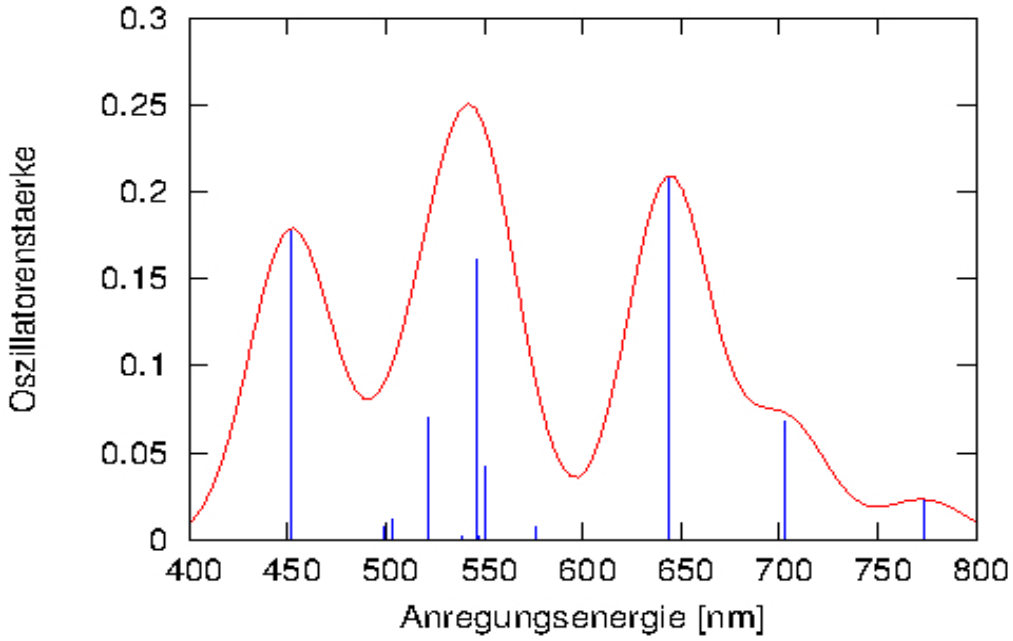

Abbildung 14: Triplettabsorptionsspektrum am T1 Minimum

3.2.3.2 T2

Die MOs werden auch hier entsprechend dem Grundzustand bezeichnet. In Abbildung 15 ist das MO-Schema des stabilsten Konformers A mit den Grenzorbitalen dargestellt. Das $^{ÜBT}\pi_H$ und das $^{BT}\pi_{H-1}$ sind weiter aufgespalten als im Grundzustand, allerdings ist die energetische Lage vertauscht. Die Energielücke zwischen $^{BT}\pi_{H-1}$ und $^{PHÜ}\pi^*_L$ beträgt 4,33 eV.

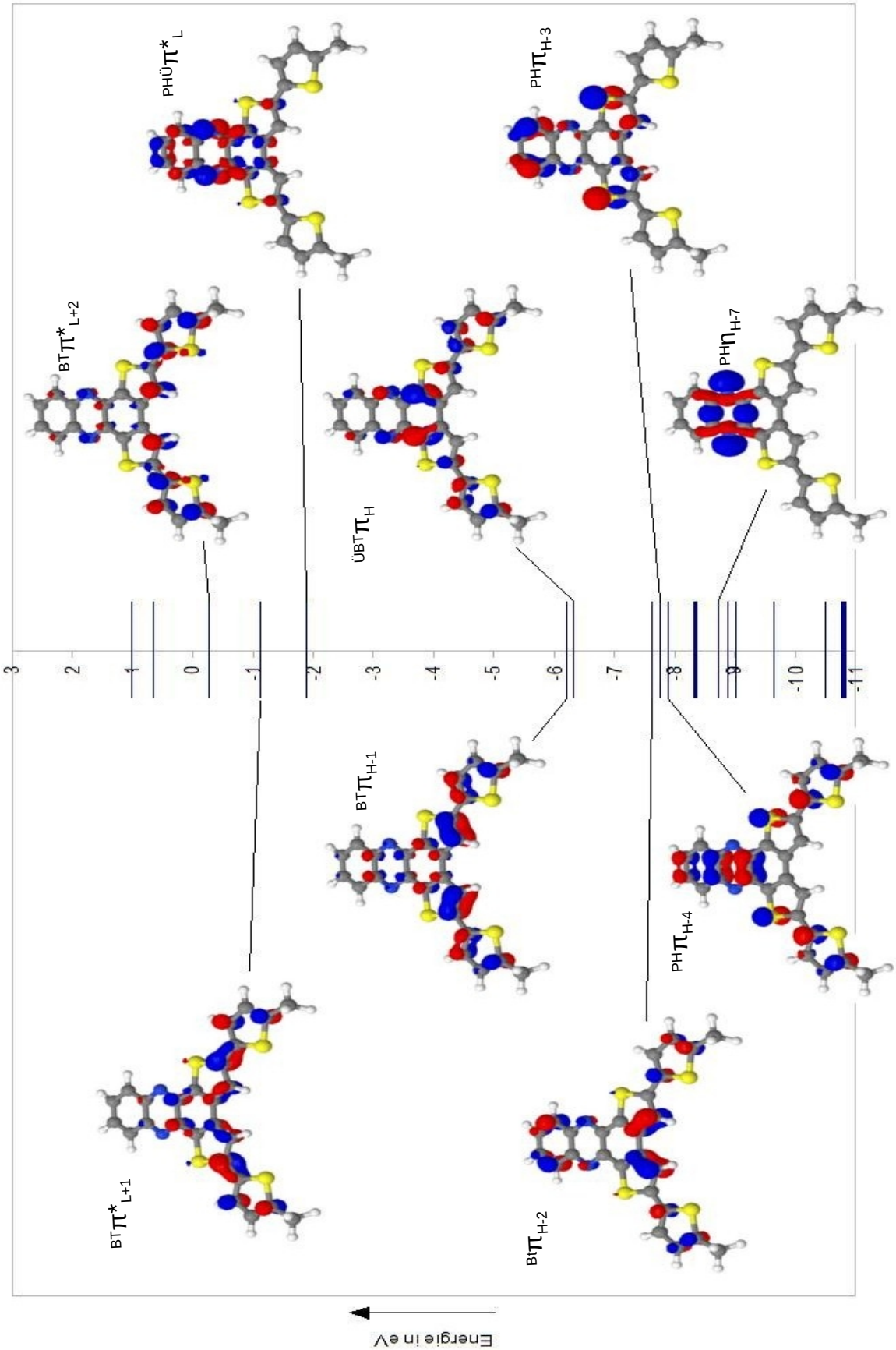

Abbildung 15: MO-Schema an der T2 Geometrie (BHLYP)

Tabelle 14: Triplettzustände am T2 Minimum

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L) [2]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,65	749	5,07		${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	63,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	12,2
T2	1,83	679	6,71	0,00187	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	58,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	19,3
T3	2,29	542	2,00	0,00048	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	39,0
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	17,0
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PH}\pi^{*}_{L}$	13,8
T4	2,49	499	4,74	0,02053	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	26,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	21,5
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	17,3
					${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,3
T6	2,84	437	2,92	0,0888	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	44,2
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,3
					${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	5,3
T5	2,85	436	2,27	0,00689	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	68,3

[1] μ-Dipolmoment [2] f(L) – Oszillatorenstärke

Auch die T2 Geometrie zeigt in der DFT/MRCI Rechnung die selben Übergänge wie am Grundzustandsminimum und an der T1 Geometrie. Zwar liegt die Emisionsbande für den T2 bei 679 nm und passt sehr gut zum experimentellen Befund (670 nm), der T1 liegt aber energetisch unter dem T2. Hier kann an Hand der Ergebnisse keine Kreuzung der PESs zwischen den beiden Zuständen festgestellt werden. Somit sprechen die Ergebnisse dafür, dass die Phosphoreszenz entsprechend Kashas Gesetz aus dem T2 nicht möglich ist.

3.2.3.3 Adiabatische Minima: T1 und T2

In Abbildung 16 sind die ersten Zustände vergleichend in ihrer energetischen Lage dargestellt. Die adiabatische Anregungsenergie des T1 beträgt 1,74 eV, die von T2 1,99 eV. Diese zeigen die gleiche Aufspaltung von 0,25 eV wie am Grundzustandsminimum. An der T1 Geometrie sind die Zustände T1 und T2 allerdings weiter (0,37 eV) und an der T2 Geometrie weniger (0,18 eV) aufgespalten. An Hand der Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass der T2 über dem T1 liegt und durch strahlungslose Prozesse in den T1 überführt

wird. Es ist auf Grund der Ergebnisse zu bezweifeln, dass Phosphoreszenz aus dem T2 stattfindet.

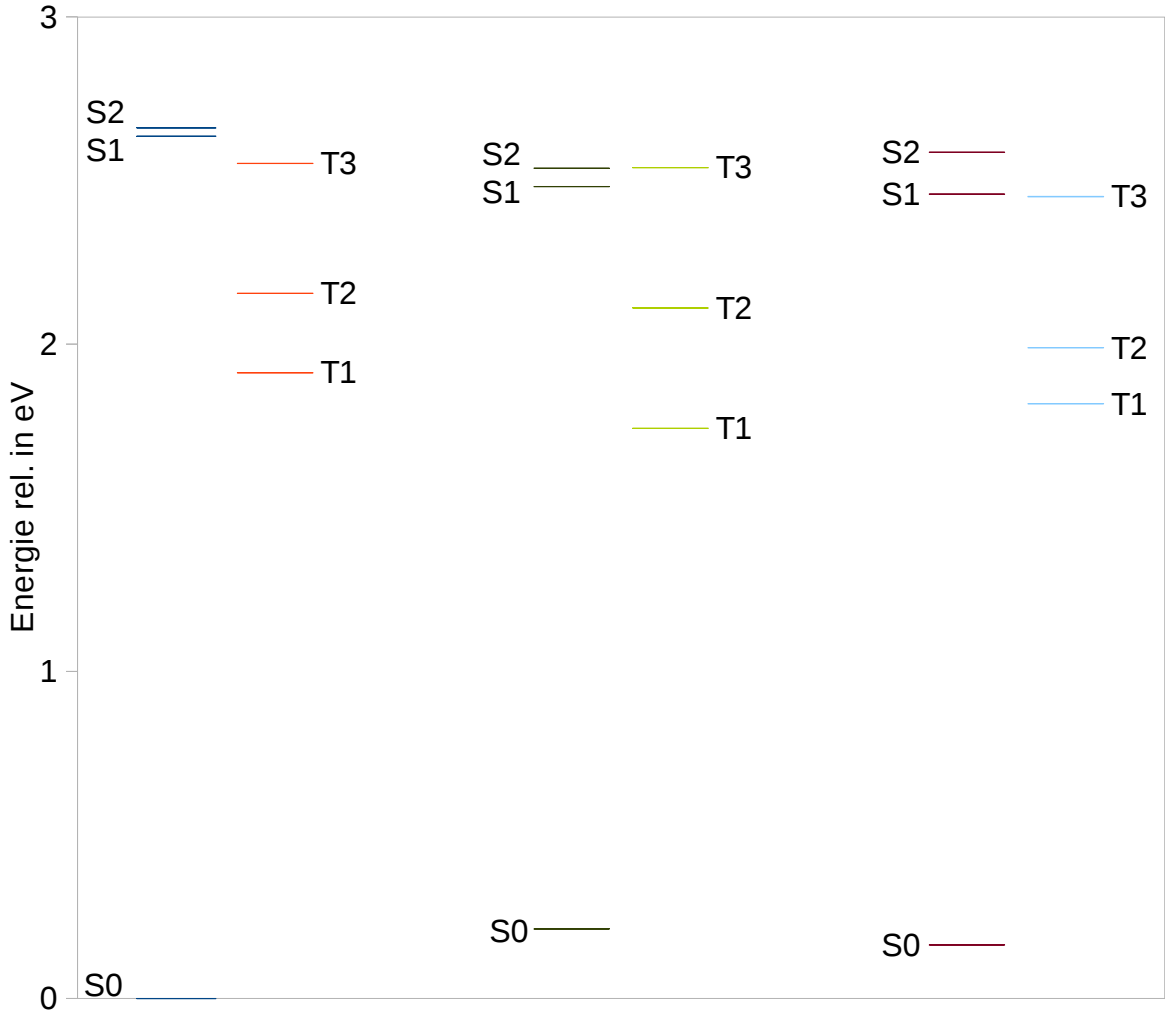

Abbildung 16: Vergleich der Zustände unter den Geometrien Bezugspunkt ist der S0 der Grundzustandsgeometrie von links nach rechts: Grundzustand, T1, T2

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Fluoreszenz des Tetrathiophen-Phenazin-Systems wurde im Experiment der Forschungsgruppe um S. Höger der 560 nm Bande im Emissionsspektrum zu geordnet. Die Lebensdauer dieser Emission betrug im Experiment einige µs. Die Ergebnisse am Grundzustandsminimum zeigen eine vertikale Anregungsenergie in den S1 bei 470 nm. Dies stimmt gut mit dem experimentellen Absorptionsspektrum überein und könnte dafür sprechen, dass die Zuordnung stimmt.

Da die Oszillatorenstärke allerdings mit 0,349 groß ist, spricht dies gegen eine lang anhaltende Fluoreszenz von einigen µs. Da die S1 Geometrie im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert wurde, kann keine Emissionsbande für die Fluoreszenz berechnet werden.

Eine weitere Emissionsbande wurde im Experiment bei 690 nm detektiert und der Phosphoreszenz aus dem T2 Zustand zugeordnet. Die Ergebnisse der Rechnung zeigen eine vorteilhafte Anordnung um die Triplettzustände zu populieren, denn an dem Grundzustandsminimum befindet sich unter dem S1 der T3, T2 und T1. Die Aufspaltung zwischen T1 und T2 beträgt nur 0,25 eV. Die Emissionsbande aus dem T1 liegt mit 810 nm zu weit im roten Bereich des Lichts. Die Phosphoreszenz aus dem T1 Zustand ist nach diesen Ergebnissen nicht die im Experiment gemessene Emission. An der T2 Geometrie liegen der T1 und der T2 energetisch näher beieinander, aber der T1 ist immer noch der tiefste Triplettzustand. Allerdings wurde am T2 Minimum eine Emissionsbande bei 679 nm berechnet, die sehr gut mit der Emissionsbande im Experiment (690 nm) übereinstimmt. Phosphoreszenz aus dem T2 wäre möglich, wenn an der T2 Geometrie der T2 niedriger als T1 liegt und die PESs sich kreuzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde solch eine Kreuzung nicht untersucht. Nach den jetzigen Ergebnissen kann Phosphoreszenz aus dem T2 entgegen Kashas Gesetz ausgeschlossen werden. Allerdings sollten auf Grund der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren, zur eindeutigen Zuordnung der beobachteten Emission weiterführende Rechnungen gemacht werden. Ein Ansatz wäre, hierbei eine Optimierung des S1- und des T3-Zustands mittels TDDFT. Auch der T2 sollte nochmals mit einer TDDFT Rechnung optimiert werden, da die in dieser Arbeit gefundenen Triplettgeometrien sich stark ähneln.

5. Literaturverzeichnis

[1] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Discuss. Faraday Soc, 1950, **9**, 14-19

[2] C. M. Marian, *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules*, WIREs Comput Mol Sci, 2012, **2**, 187-203

[3] H. Yersin, W. J. Finkenzeller, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*,Weinheim 2007, 1-97

[4] D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, S. Bange, S. Höger, J. M. Lupton, *Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha's Rule*, Angew. Chem., 2013, **125**, 13691–13694

[5] S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, C. Adachi, *High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules*, Appl. Phys. Lett., 2012, **101**, 093306

[6] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, A. Brataas, *Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps*, Phys. Rev. B, 2006, **74**, 155426

[7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemists guide to density functional Theory*, 2. Auflage, Weinheim 2001, 50-53

[8] C. M. Marian, Vorlesungsmaterial zur Vorlesung „Angewandte Quanten-chemie und Computer Chemie",2014, Kapitel 2.7

[9] C. M. Marian, Vorlesungsmaterial zur Vorlesung „Einführung in die Quanten-chemie und Computerchemie", 2013, Kapitel 15

[10] S. Grimme, M. Waletzke, *A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods*, J. Chem. Phys., 1999, **111**, 5645-5655

[11] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available from
http://www.turbomole.com

[12] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Auflage, Weinheim 2011, 87-90

[13] S. Rohani, S. Horne, K. Murthy, *Organic Process Research and Development*, 2005 , **9**, 858 – 872

[14] S. Siegert, F. Vogeler, C. M. Marian, R. Weinkauf,*Throwing light on dark states of α-oligothiophenes of chain lengths 2 to 6: radical anion photoelectron spectroscopy and excited-state theory*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 10350-10363

Anhang Tabellen

Tabelle 15: Bindungslängen am Grundzustandsminimum [nm]

Konformer	A	B	C	D	E
C_1-C_2	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_1-C_6	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_2-C_3	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144
C_3-C_4	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_4-C_5	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_5-C_6	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_8-C_9	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
C_8-C_{11}	0,143	0,143	0,143	0,143	0,143
C_9-C_{14}	0,143	0,143	0,143	0,143	0,143
C_{11}-C_{12}	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139
C_{12}-C_{13}	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144
C_{12}-C_{17}	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_{13}-C_{14}	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139
C_{13}-C_{18}	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_{16}-C_{17}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{16}-C_{21}	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
C_{18}-C_{19}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{19}-C_{22}	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
C_{21}-C_{30}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{22}-C_{23}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{23}-C_{24}	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C_{24}-C_{25}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{25}-C_{32}	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
C_{28}-C_{29}	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{28}-C_{31}	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
C_{29}-C_{30}	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
N_7-C_2	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135
N_7-C_8	0,133	0,133	0,133	0,133	0,133
N_{10}-C_3	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135
N_{10}-C_9	0,133	0,133	0,133	0,133	0,133
S_{15}-C_{11}	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174
S_{15}-C_{16}	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
S_{20}-C_{14}	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174
S_{20}-C_{19}	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
S_{26}-C_{22}	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
S_{26}-C_{25}	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174
S_{27}-C_{21}	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175
S_{27}-C_{28}	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174

Tabelle 16: Energetische Lage [eV] der MOs in den Grundzustandsgeometrien

MO	A	B	C	D	E
$^{PH}\pi^*_{L+7}$	1,58	1,58	1,58	1,64	1,63
$^{BT}n^*_{L+6}$	1,47	1,46	1,43	1,29	1,22
$^{BT}n^*_{L+5}$	1,43	1,44	1,20	1,11	1,20
$^{PH}\pi^*_{L+4}$	0,95	0,94	0,92	0,92	0,89
$^{PH}\pi^*_{L+3}$	0,58	0,58	0,58	0,58	0,59
$^{BT}\pi^*_{L+2}$	-0,16	-0,16	-0,13	-0,11	-0,11
$^{BT}\pi^*_{L+1}$	-0,89	-0,89	-0,86	-0,84	-0,84
$^{PH}\pi^*_{L}$	-1,75	-1,75	-1,74	-1,73	-1,73
$^{BT}\pi_{H}$	-6,47	-6,47	-6,49	-6,52	-6,52
$^{BT}\pi_{H-1}$	-6,49	-6,50	-6,52	-6,52	-6,52
$^{BT}\pi_{H-2}$	-7,61	-7,61	-7,59	-7,58	-7,58
$^{PH}\pi_{H-3}$	-7,84	-7,84	-7,84	-7,84	-7,84
$^{PH}\pi_{H-4}$	-7,93	-7,93	-7,92	-7,92	-7,92
$^{BT}\pi_{H-5}$	-8,27	-8,27	-8,25	-8,26	-8,26
$^{BT}\pi_{H-6}$	-8,28	-8,28	-8,29	-8,27	-8,27
$^{PH}n_{H-7}$	-8,69	-8,69	-8,69	-8,69	-8,69
$^{BT}\pi_{H-8}$	-8,87	-8,86	-8,84	-8,82	-8,82
$^{BT}\pi_{H-9}$	-8,98	-8,98	-8,98	-8,98	-8,98
$^{BT}\pi_{H-10}$	-9,61	-9,61	-9,59	-9,56	-9,57
$^{PH}n_{H-11}$	-10,53	-10,52	-10,54	-10,55	-10,55
$^{BT}n_{H-12}$	-10,79	-10,81	-10,80	-10,81	-10,79
$^{BT}n_{H-13}$	-10,85	-10,84	-10,83	-10,81	-10,82
$^{PH}n_{H-14}$	-10,89	-10,89	-10,89	-10,88	-10,88

Tabelle 17: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer A

Zustand	Sym-metrie	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	*A*	0	0	2,48	0		89,1
S1	*A*	2,64	470	8,98	0,34887	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	71,1
S2	*B*	2,66	466	10,34	0,01665	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	78,5
S3	*B*	3,12	398	2,18	0,00396	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	73,9
S4	*A*	3,36	369	2,45	0,94740	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	67,7
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	6,0
S5	*B*	3,44	361	6,71	0,81721	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	43,6
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	23,4
						${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	10,7
S6	*B*	3,54	351	7,01	0,09963	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	29,6
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	24,2
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	11,7
						${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	7,0
S7	*B*	3,58	346	1,33	0,11194	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	54,8
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	11,6
S8	*A*	3,77	329	6,85	0,09152	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	51,4
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L+3}$	5,6
S9	*B*	3,97	312	1,47	0,08253	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	49,9
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	8,0
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	7,5
S10	*A*	4,04	307	0,78	0,00012		
S11	*A*	4,12	301	1,51	0,00038		
S12	*A*	4,18	297	4,5	0,04312		
S13	*B*	4,29	289	7,48	0,00701		
S14	*A*	4,32	287	6,19	0,00188		
S15	*A*	4,40	282	9,99	0,00008		
S16	*B*	4,41	281	10,12	0,05302		
S17	*A*	4,42	280	0,39	0,00022		
S18	*A*	4,49	276	6,11	0,00127		
S19	*B*	4,71	263	7,22	0,01954		
S20	*B*	4,75	261	2,66	0,00184		

[1] μ – Dipolmoment

[2] f(L) – Oszillatorstärke

Tabelle 18: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer B

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	0	0	2,48	0		89,2
S1	2,63	471	8,97	0,35044	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	71,2
S2	2,66	466	10,33	0,01627	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	78,5
S3	3,12	397	2,19	0,00374	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	74,9
S4	3,37	368	2,48	0,94025	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	67,5
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	6,0
S5	3,44	360	7,00	0,79278	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	40,7
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	25,6
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	11,6
S6	3,54	350	6,81	0,12197	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	27,8
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	27,0
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	12,0
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	6,1
S7	3,58	346	1,38	0,11631	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	55,0
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	11,8
S8	3,77	329	6,87	0,09600	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	51,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L+3}$	5,5
S9	3,98	312	1,46	0,07993	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	50,0
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	8,1
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	7,2
S10	4,05	306	0,86	0,00081		
S11	4,12	301	1,54	0,00004		
S12	4,18	297	4,59	0,04408		
S13	4,29	289	7,66	0,00526		
S14	4,33	287	6,44	0,00622		
S15	4,41	281	11,97	0,01488		
S16	4,41	281	11,76	0,03466		
S17	4,43	280	0,67	0,00017		
S18	4,50	275	6,17	0,00165		
S19	4,59	270	1,45	0,01289		
S20	4,71	263	7,19	0,01757		

[1] μ – Dipolmoment

[2] f(L) – Oszillatorstärke

Tabelle 19: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer C

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	0	0	2,89	0		89,3
S1	2,63	471	9,28	0,34223	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	65,9
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,6
S2	2,67	464	10,64	0,02354	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	72,0
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	6,5
S3	3,13	397	2,59	0,00366	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	74,5
S4	3,40	365	3,11	0,86674	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	62,6
S5	3,45	360	8,31	0,77607	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	32,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	31,3
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	11,8
S6	3,55	350	6,83	0,20256	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	31,6
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	23,7
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	9,3
S7	3,59	345	1,16	0,11448	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	57,4
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	9,7
S8	3,78	328	7,10	0,09768	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	49,9
S9	4,00	310	1,83	0,09909	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	40,8
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	9,6
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	6,8
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,9
S10	4,09	303	1,99	0,00092		
S11	4,14	300	2,15	0,00024		
S12	4,21	295	5,47	0,06897		
S13	4,31	288	8,21	0,00701		
S14	4,33	286	13,12	0,02187		
S15	4,37	284	7,13	0,00857		
S16	4,40	281	12,40	0,02102		
S17	4,45	279	0,29	0,00019		
S18	4,53	274	6,79	0,00118		
S19	4,59	270	3,24	0,01751		
S20	4,63	268	2,66	0,00457		

[1] μ – Dipolmoment

[2] f(L) – Oszillatorstärke

Tabelle 20: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer D

Zustand	Sym-metrie	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	*A*	0	0	3,32	0		89,2
S1	*A*	2,66	467	9,51	0,34274	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	71,4
S2	*B*	2,71	457	10,76	0,01649	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	78,4
S3	*B*	3,12	397	3,02	0,00366	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	74,1
S4	*A*	3,44	361	3,52	0,78713	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	66,4
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,9
S5	*B*	3,47	358	10,29	0,63947	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	44,8
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	19,0
						${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	14,1
S6	*B*	3,58	346	6,14	0,3375	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	45,1
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	16,8
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	11,0
S7	*B*	3,61	344	0,82	0,21662	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	58,4
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	6,4
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L}$	5,9
S8	*A*	3,80	326	7,40	0,10211	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	49,3
						${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L+3}$	5,5
S9	*B*	4,05	306	2,27	0,11299	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	50,7
						${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	7,2
						${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,0
S10	*A*	4,12	301	1,91	0,00048		
S11	*A*	4,15	299	2,57	0,00003		
S12	*A*	4,23	293	6,04	0,08872		
S13	*B*	4,34	285	7,19	0,00422		
S14	*A*	4,38	283	11,20	0,02268		
S15	*A*	4,39	283	7,62	0,01025		
S16	*B*	4,40	282	12,70	0,01087		
S17	*A*	4,47	277	0,44	0,00008		
S18	*A*	4,57	271	4,71	0,00531		
S19	*B*	4,61	269	3,80	0,00462		
S20	*B*	4,76	261	8,26	0,00689		

[1] μ – Dipolmoment

[2] f(L) – Oszillatorstärke

Tabelle 21: Singulettzustände am Grundzustandsminimum Konformer E

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L)[2]	elektronische Anregung	Anteil in %
S0	0	0	3,33	0		89,2
S1	2,65	467	9,51	0,34404	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	70,3
S2	2,71	458	10,77	0,01691	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	77,1
S3	3,13	397	3,04	0,00356	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	74,3
S4	3,44	360	3,60	0,79234	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	65,1
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,6
S5	3,46	358	10,37	0,62979	${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	45,4
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	18,4
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	13,8
S6	3,58	346	6,06	0,32170	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	42,9
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	17,0
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	10,6
S7	3,60	344	0,82	0,24076	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	58,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	7,9
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,0
S8	3,80	326	7,45	0,10225	${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	49,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^*_{L+3}$	5,3
S9	4,05	306	2,30	0,11113	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+2}$	48,8
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^*_{L+1}$	7,1
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^*_{L}$	5,0
S10	4,12	301	1,90	0,00049		
S11	4,16	298	2,61	0,00015		
S12	4,23	293	6,05	0,08987		
S13	4,34	286	7,23	0,00040		
S14	4,38	283	12,39	0,03425		
S15	4,39	282	7,29	0,00544		
S16	4,39	282	12,98	0,00530		
S17	4,48	277	0,52	0,00029		
S18	4,56	272	4,75	0,00448		
S19	4,61	269	5,37	0,01114		
S20	4,61	269	4,45	0,00703		

[1] μ – Dipolmoment

[2] f(L) – Oszillatorstärke

Tabelle 22: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer A

Zustand	Sym-metrie	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	*B*	1,91	648	6,32	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	66,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	8,0
T2	*A*	2,16	575	5,10	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	57,2
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	18,2
T3	*B*	2,55	486	1,77	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	34,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	19,4
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	9,7
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	8,2
T4	*A*	2,72	456	3,88	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	21,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	21,9
					${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	15,4
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	14,9
T5	*B*	2,85	435	1,95	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	73,4
					${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L+7}$	5,1
T6	*B*	2,94	421	2,99		
T7	*A*	3,34	371	1,12		
T8	*B*	3,40	365	2,03		
T9	*B*	3,52	352	10,83		
T10	*A*	3,67	338	7,90		
T11	*A*	3,70	335	1,21		
T12	*B*	3,88	319	6,64		
T13	*A*	3,90	318	6,55		
T14	*A*	4,02	309	0,72		
T15	*B*	4,06	305	4,46		
T16	*B*	4,17	297	5,07		
T17	*A*	4,18	297	1,83		
T18	*B*	4,28	289	3,36		
T19	*A*	4,37	284	4,05		
T20	*A*	4,45	279	0,81		

[1] μ – Dipolmoment

Tabelle 23: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer B

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,91	649	5,09	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	66,4
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,8
T2	2,15	575	6,37	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	57,7
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	17,8
T3	2,56	485	1,78	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	34,4
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	19,4
				${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	9,7
				${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	8,2
T4	2,72	456	3,81	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	22,1
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	22,0
				${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	15,4
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	14,3
T5	2,85	436	1,95	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	74,3
				${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L+7}$	5,2
T6	2,94	421	3,01		
T7	3,34	371	1,17		
T8	3,39	365	2,10		
T9	3,52	352	10,80		
T10	3,66	339	7,92		
T11	3,70	336	1,26		
T12	3,88	319	6,68		
T13	3,90	318	6,60		
T14	4,01	309	0,90		
T15	4,06	305	4,42		
T16	4,17	297	5,02		
T17	4,18	297	1,95		
T18	4,28	290	3,31		
T19	4,37	284	4,04		
T20	4,45	279	0,84		

[1] μ – Dipolmoment

Tabelle 24: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer C

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,92	646	5,41	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	56,5
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,0
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	6,3
T2	2,17	571	6,89	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	50,3
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	14,3
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	8,8
T3	2,57	482	2,51	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	27,6
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	16,0
				${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,1
				${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	7,5
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,3
T4	2,74	453	4,18	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	20,6
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	17,0
				${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	14,9
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,9
T5	2,85	435	2,37	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	74,0
T6	2,96	420	3,46		
T7	3,36	369	1,93		
T8	3,40	365	3,11		
T9	3,51	353	11,22		
T10	3,68	337	7,72		
T11	3,70	335	2,54		
T12	3,86	321	7,23		
T13	3,87	320	7,17		
T14	4,02	309	1,57		
T15	4,08	304	4,89		
T16	4,16	298	5,44		
T17	4,18	296	2,54		
T18	4,28	290	3,38		
T19	4,38	283	4,69		
T20	4,49	276	3,91		

[1] μ – Dipolmoment

Tabelle 25: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer D

Zustand	Sym-metrie	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	*B*	1,95	635	7,49	${}^{BT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PH}\pi^{*}_{L}$	66,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,1
T2	*A*	2,20	564	5,70	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	60,5
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	15,2
T3	*B*	2,60	476	3,02	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	34,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	18,2
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,8
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	7,5
T4	*A*	2,77	448	4,64	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	23,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	21,9
					${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	14,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	11,3
T5	*B*	2,85	435	2,79	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	72,8
T6	*B*	2,97	417	4,05		
T7	*A*	3,38	367	2,37		
T8	*B*	3,40	364	3,40		
T9	*B*	3,52	352	11,60		
T10	*A*	3,69	336	3,78		
T11	*A*	3,71	335	7,11		
T12	*B*	3,92	317	7,21		
T13	*A*	3,92	316	7,10		
T14	*A*	4,04	307	1,78		
T15	*B*	4,09	303	5,58		
T16	*B*	4,16	298	5,76		
T17	*A*	4,20	295	3,03		
T18	*B*	4,29	289	3,87		
T19	*A*	4,40	282	5,34		
T20	*A*	4,48	277	2,63		

[1] μ – Dipolmoment

Tabelle 26: Triplettzustände am Grundzustandsminimum des Konformer E

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,95	637	5,73	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	63,9
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	6,9
T2	2,19	565	7,49	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	58,4
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	14,8
T3	2,60	476	3,07	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	33,3
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	17,7
				${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,8
				${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	7,5
T4	2,77	448	4,65	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	22,5
				${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	21,0
				${}^{PH}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	15,0
				${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	10,9
T5	2,85	435	2,81	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	73,7
T6	2,97	418	4,06		
T7	3,37	367	2,40		
T8	3,40	365	3,44		
T9	3,51	353	11,59		
T10	3,68	337	3,83		
T11	3,70	335	7,14		
T12	3,91	317	7,27		
T13	3,92	316	7,13		
T14	4,03	307	2,13		
T15	4,09	303	5,36		
T16	4,16	298	5,71		
T17	4,20	295	3,04		
T18	4,29	289	3,83		
T19	4,40	282	5,44		
T20	4,48	276	3,90		

[1] μ – Dipolmoment

Tabelle 27: Bindungslängen der Triplettgeometrien T1 [nm]

Konformer	A	B	C	E
C_1-C_2	0,140	0,140	0,140	0,140
C_1-C_6	0,140	0,139	0,139	0,139
C_2-C_3	0,143	0,143	0,143	0,143
C_3-C_4	0,140	0,141	0,141	0,141
C_4-C_5	0,140	0,139	0,138	0,138
C_5-C_6	0,139	0,140	0,140	0,140
C_8-C_9	0,144	0,144	0,145	0,145
C_8-C_{11}	0,142	0,143	0,144	0,144
C_9-C_{14}	0,142	0,140	0,139	0,139
C_{11}-C_{12}	0,143	0,141	0,140	0,139
C_{12}-C_{13}	0,141	0,142	0,143	0,143
C_{12}-C_{17}	0,141	0,143	0,142	0,142
C_{13}-C_{14}	0,143	0,145	0,145	0,145
C_{13}-C_{18}	0,141	0,139	0,138	0,138
C_{16}-C_{17}	0,138	0,137	0,137	0,137
C_{16}-C_{21}	0,143	0,144	0,145	0,145
C_{18}-C_{19}	0,138	0,139	0,141	0,142
C_{19}-C_{22}	0,143	0,141	0,140	0,140
C_{21}-C_{30}	0,138	0,137	0,137	0,137
C_{22}-C_{23}	0,138	0,139	0,140	0,141
C_{23}-C_{24}	0,141	0,141	0,140	0,140
C_{24}-C_{25}	0,137	0,137	0,138	0,138
C_{25}-C_{32}	0,149	0,149	0,149	0,149
C_{28}-C_{29}	0,137	0,137	0,137	0,137
C_{28}-C_{31}	0,149	0,150	0,150	0,150
C_{29}-C_{30}	0,141	0,142	0,142	0,142
N_7-C_2	0,137	0,138	0,138	0,138
N_7-C_8	0,134	0,132	0,131	0,131
N_{10}-C_3	0,137	0,136	0,136	0,136
N_{10}-C_9	0,134	0,135	0,135	0,135
S_{15}-C_{11}	0,174	0,173	0,173	0,173
S_{15}-C_{16}	0,178	0,177	0,176	0,176
S_{20}-C_{14}	0,174	0,174	0,174	0,175
S_{20}-C_{19}	0,178	0,179	0,179	0,179
S_{26}-C_{22}	0,176	0,176	0,176	0,176
S_{26}-C_{25}	0,174	0,174	0,174	0,174
S_{27}-C_{21}	0,176	0,175	0,175	0,175
S_{27}-C_{28}	0,174	0,174	0,174	0,174

Konformer A mit TDDFT

Konformere B, C, D mit UDFT

Tabelle 28: Bindungslängen der Triplettgeometrien T2 [nm]

Konformer	A	D
C_1-C_2	0,141	0,141
C_1-C_6	0,138	0,138
C_2-C_3	0,145	0,145
C_3-C_4	0,141	0,141
C_4-C_5	0,138	0,138
C_5-C_6	0,141	0,141
C_8-C_9	0,146	0,146
C_8-C_{11}	0,140	0,140
C_9-C_{14}	0,140	0,140
C_{11}-C_{12}	0,141	0,141
C_{12}-C_{13}	0,144	0,144
C_{12}-C_{17}	0,140	0,139
C_{13}-C_{14}	0,141	0,141
C_{13}-C_{18}	0,140	0,139
C_{16}-C_{17}	0,140	0,140
C_{16}-C_{21}	0,142	0,143
C_{18}-C_{19}	0,140	0,140
C_{19}-C_{22}	0,142	0,143
C_{21}-C_{30}	0,139	0,139
C_{22}-C_{23}	0,139	0,139
C_{23}-C_{24}	0,141	0,141
C_{24}-C_{25}	0,137	0,137
C_{25}-C_{32}	0,149	0,149
C_{28}-C_{29}	0,137	0,137
C_{28}-C_{31}	0,149	0,149
C_{29}-C_{30}	0,141	0,141
N_7-C_2	0,136	0,136
N_7-C_8	0,134	0,134
N_{10}-C_3	0,136	0,136
N_{10}-C_9	0,134	0,134
S_{15}-C_{11}	0,175	0,175
S_{15}-C_{16}	0,175	0,175
S_{20}-C_{14}	0,175	0,175
S_{20}-C_{19}	0,175	0,175
S_{26}-C_{22}	0,176	0,175
S_{26}-C_{25}	0,174	0,174
S_{27}-C_{21}	0,176	0,175
S_{27}-C_{28}	0,174	0,174

Tabelle 29: Orbitalenergien der Triplettgeometrien [eV]

MO	T1 A	T2 A	T2 D
$^{BT}n^{*}_{L+5}$	1,43	1,45	0,96
$^{PHÜ}\pi^{*}_{L+4}$	0,90	1,00	1,06
$^{PH}\pi^{*}_{L+3}$	0,67	0,64	0,68
$^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	-0,28	-0,28	-0,27
$^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	-1,02	-1,13	-1,14
$^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	-2,00	-1,89	-1,88
$^{ÜBT}\pi_{H}$	-6,24	-6,32	-6,32
$^{BT}\pi_{H-1}$	-6,39	-6,23	-6,19
$^{BT}\pi_{H-2}$	-7,58	-7,63	-7,59
$^{PH}\pi_{H-3}$	-7,72	-7,78	-7,78
$^{PH}\pi_{H-4}$	-7,97	-7,91	-7,92
$^{BT}\pi_{H-5}$	-8,32	-8,33	-8,33
$^{BT}\pi_{H-6}$	-8,33	-8,36	-8,37
$^{PH}n_{H-7}$	-8,84	-8,74	-8,72
$^{BT}\pi_{H-8}$	-8,93	-8,90	-8,91
$^{BT}\pi_{H-9}$	-9,08	-9,03	-9,04
$^{BTÜ}\pi_{H-10}$	-9,63	-9,67	-9,66
$^{PH}n_{H-11}$	-10,47	-10,51	-10,52
$^{BT}n_{H-12}$	-10,74	-10,83	-10,82
$^{BT}n_{H-13}$	-10,79	-10,87	-10,79

Tabelle 30: DFT/MRCI an T1 Geometrie Konformer A

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L) [2]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,53	810	5,34		${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	71,1
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	5,1
T2	1,90	653	6,98	0,00617	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	56,9
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	19,0
T3	2,33	533	1,74	0,00084	${}^{BTp}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BTp}\pi^{*}_{L+1}$	37,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	18,8
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,1
					${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,0
T4	2,54	489	4,28	0,03649	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	26,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	20,0
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	17,0
					${}^{PHÜ}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,6
T6	2,70	460	2,69	0,09715	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	55,7
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	8,0
T5	2,80	443	2,03	0,00024	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	73,9
T7	3,13	396	0,74	0,02276		
T8	3,29	376	10,83	0,06847		
T9	3,37	367	2,60	0,00000		
T10	3,45	359	6,99	0,20806		
T11	3,68	337	1,91	0,00762		
T12	3,78	328	4,85	0,04157		
T14	3,80	327	1,72	0,00156		
T15	3,80	326	6,11	0,16136		
T13	3,83	324	6,73	0,00201		
T16	3,91	317	6,20	0,07034		
T17	3,99	310	0,81	0,01122		
T18	4,02	309	5,15	0,00716		
T19	4,18	296	5,70	0,00003		
T20	4,27	290	5,41	0,17791		

[1] μ – Dipolmoment
[2] f(L) – Oszillatorenstärke

Tabelle 31: Triplettzustände der T2 Geometrie Konformer A

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L) [2]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,65	749	5,07		${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	63,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	12,2
T2	1,83	679	6,71	0,00187	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	58,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	19,3
T3	2,29	542	2,00	0,00048	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	39,0
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	17,0
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	13,8
T4	2,49	499	4,74	0,02053	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	26,3
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	21,5
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	17,3
					${}^{PHÜ}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	12,3
T6	2,84	437	2,92	0,08880	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	44,2
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,4
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,3
					${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	5,3
T5	2,85	436	2,27	0,00689	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	68,3
T7	3,15	394	0,73	0,00760		
T8	3,26	381	1,76	0,01030		
T9	3,36	369	10,93	0,04669		
T10	3,47	357	7,31	0,17301		
T11	3,62	342	1,58	0,00001		
T12	3,78	328	7,69	0,00348		
T13	3,80	326	7,18	0,00237		
T14	3,86	321	4,49	0,16302		
T15	3,91	317	5,52	0,08704		
T16	3,91	317	0,80	0,00120		
T17	3,97	312	1,69	0,05299		
T18	4,04	307	5,61	0,01500		
T19	4,10	302	2,44	0,06750		
T20	4,26	291	6,79	0,18727		

[1] μ – Dipolmoment
[2] f(L) – Oszillatorenstärke

Tabelle 32: Triplettzustände der T2 Geometrie Konformer D

Zustand	delta E [eV]	delta E [nm]	μ[1] [Debye]	f(L) [2]	Elektronische Anregung	Anteil in %
T1	1,66	747	5,87		${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	61,9
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	14,4
T2	1,80	690	7,67	0,00128	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	58,6
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	18,9
T3	2,27	547	3,31	0,00022	${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	38,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	16,0
					${}^{BT}\pi_{H-2} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	14,3
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,2
T4	2,49	499	6,06	0,02313	${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	25,5
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+2}$	22,7
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{PTÜ}\pi^{*}_{L}$	17,2
					${}^{PHÜ}\pi_{H-4} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	11,6
T5	2,84	436	3,18	0,00535	${}^{PH}n_{H-7} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	68,4
T6	2,86	434	3,88	0,08224	${}^{PH}\pi_{H-3} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	44,5
					${}^{BT}\pi_{H-1} \rightarrow {}^{BT}\pi^{*}_{L+1}$	7,1
					${}^{ÜBT}\pi_{H} \rightarrow {}^{PHÜ}\pi^{*}_{L}$	6,6
T7	3,14	395	2,03	0,00611		
T8	3,27	380	4,82	0,00005		
T9	3,34	371	10,04	0,04951		
T10	3,48	356	7,33	0,16494		
T11	3,62	342	3,07	0,00255		
T12	3,78	328	8,44	0,00005		
T13	3,80	326	7,42	0,01949		
T14	3,82	324	5,65	0,08702		
T15	3,89	319	5,89	0,12679		
T16	3,91	317	1,77	0,00132		
T17	3,94	315	2,75	0,05334		
T18	4,02	308	6,60	0,02026		
T19	4,09	303	2,73	0,07062		
T20	4,17	297	4,44	0,00298		

[1] μ – Dipolmoment
[2] f(L) – Oszillatorenstärke

Anhang Abbildungen

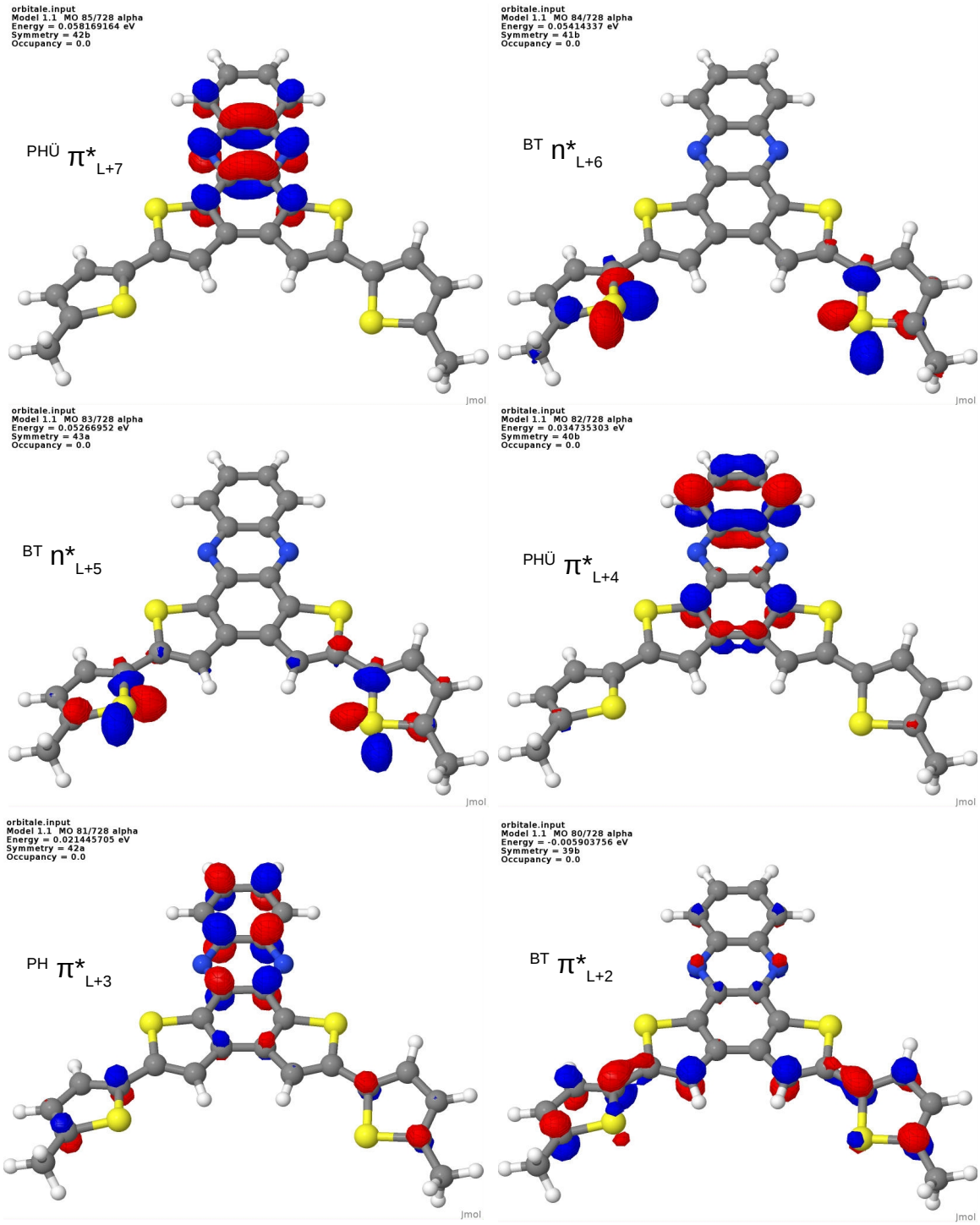

Abbildung 17: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: LUMO+7 bis LUMO+2

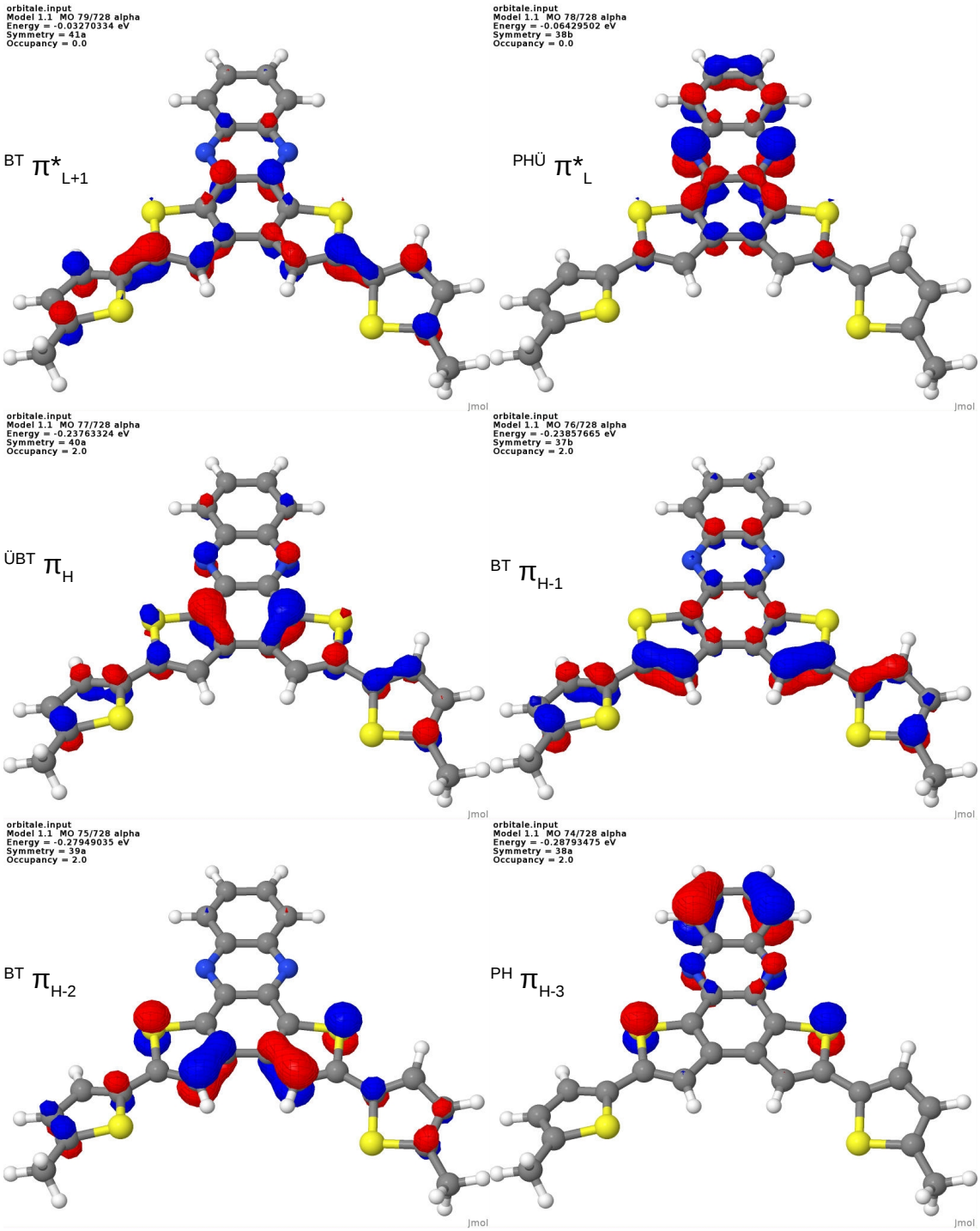

Abbildung 18: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: LUMO+1 bis HOMO-3

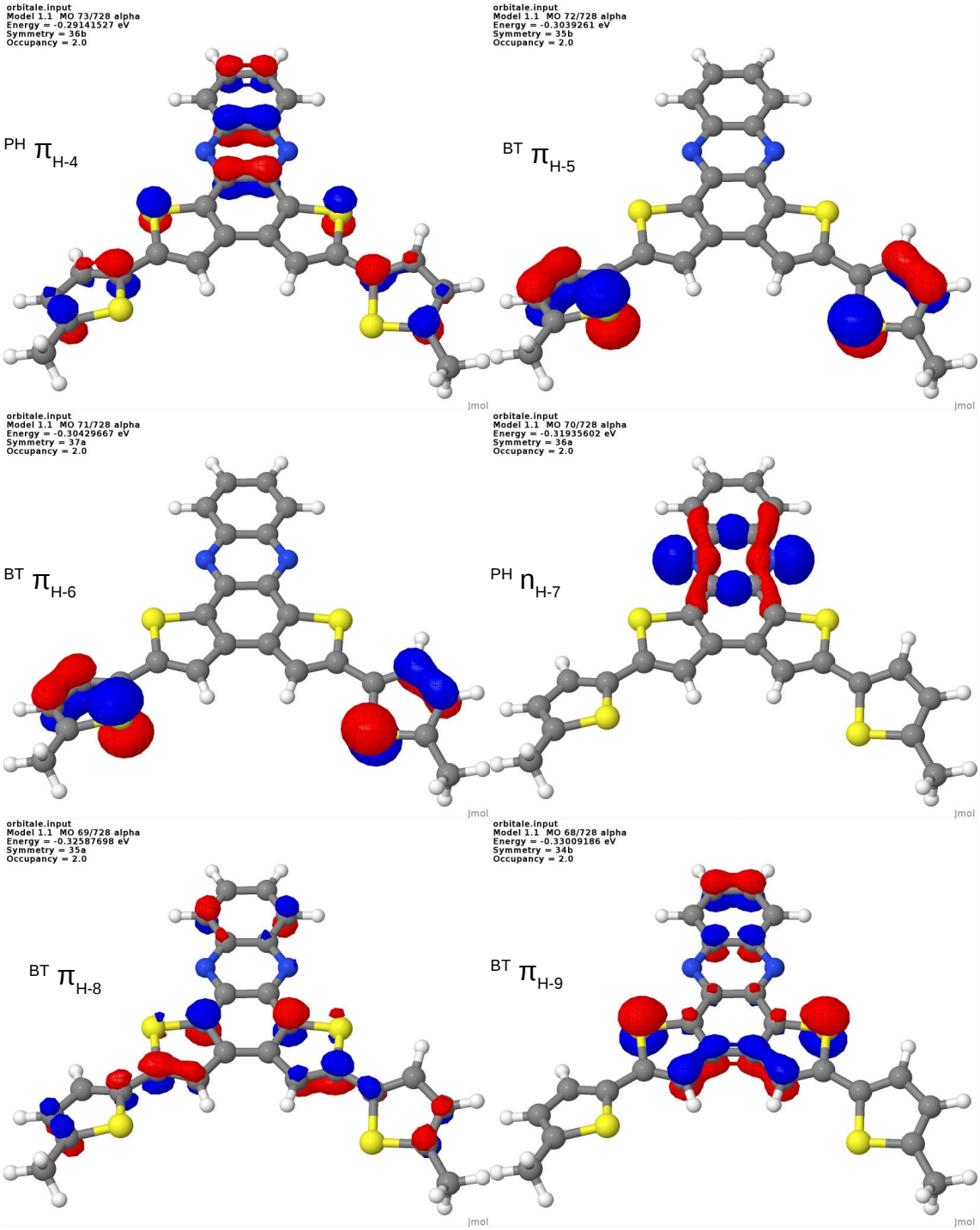

Abbildung 19: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: HOMO-4 bis HOMO-9

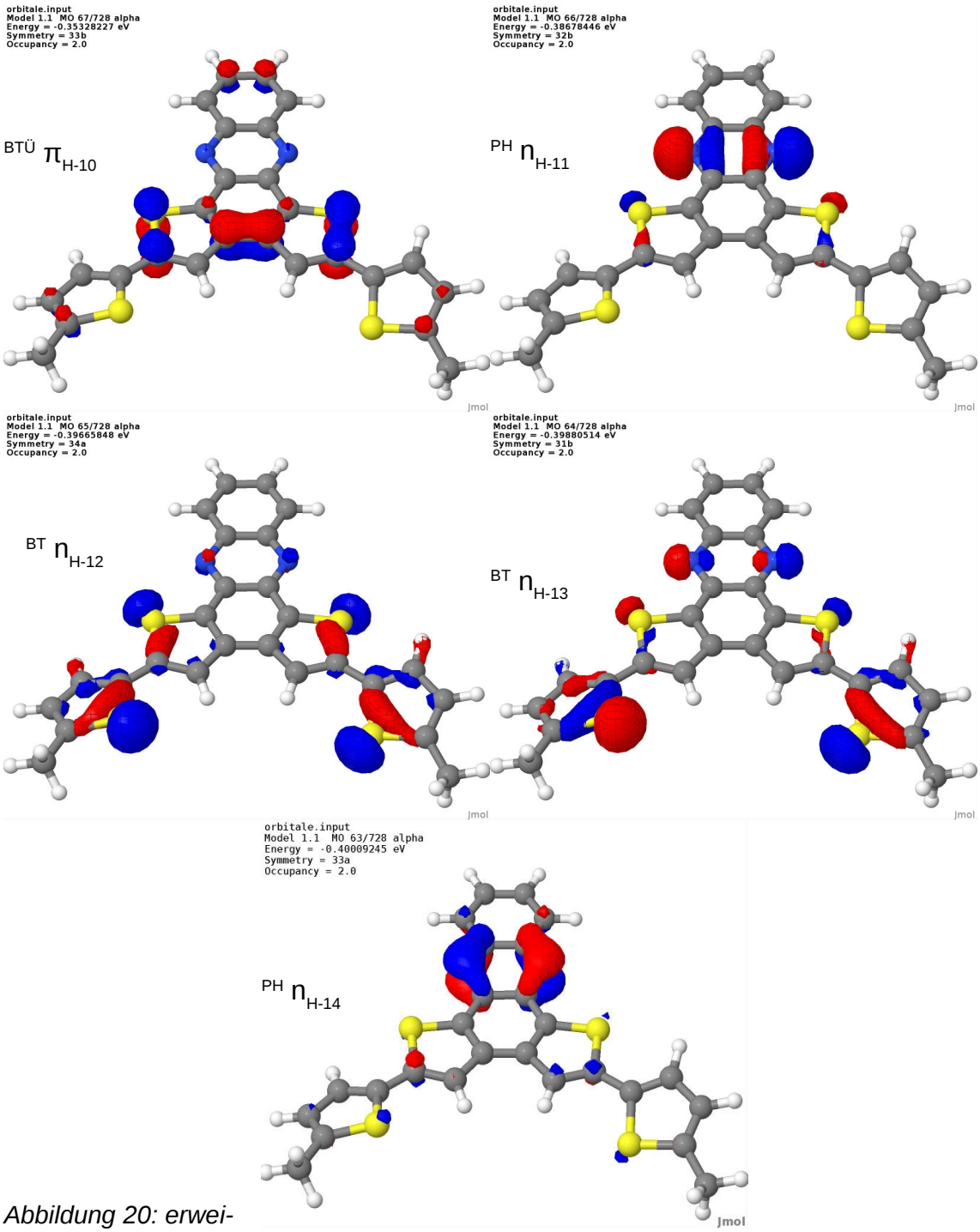

Abbildung 20: erweiterte Abbildung aller MOs am Grundzustandsminimum des Konformer A: HOMO-10 bis HOMO-14

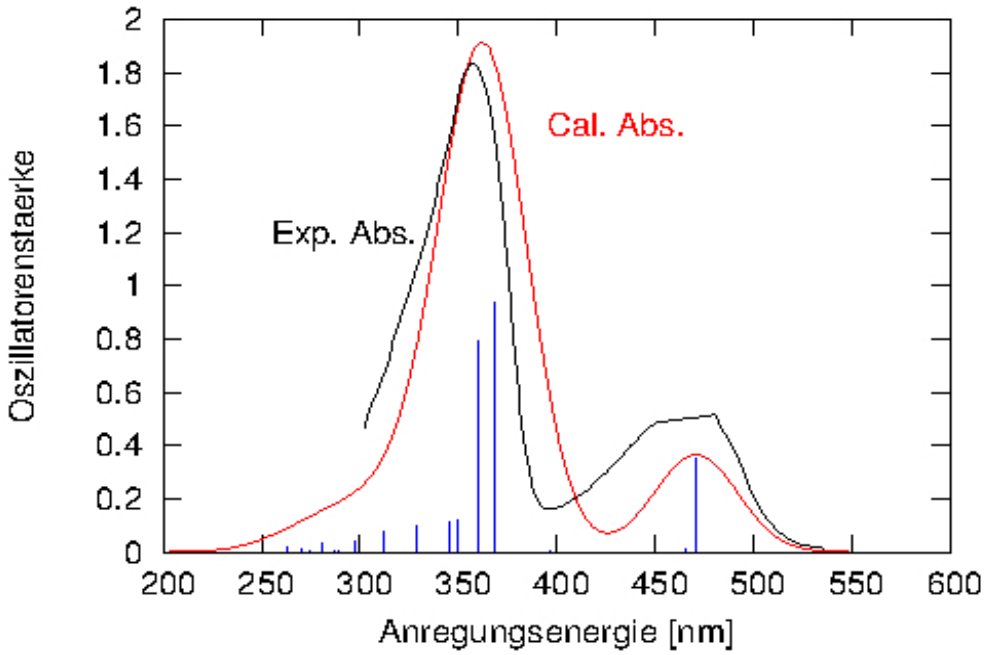

Abbildung 21: Absorptionsspektrum Konformer B, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum

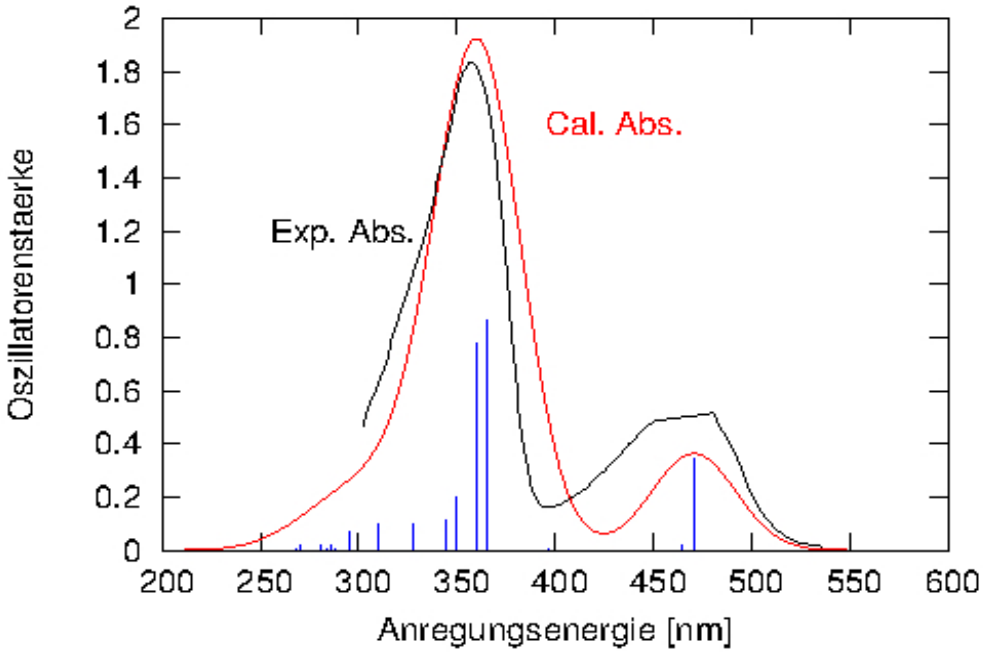

Abbildung 22: Absorptionsspektrum Konformer C, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum

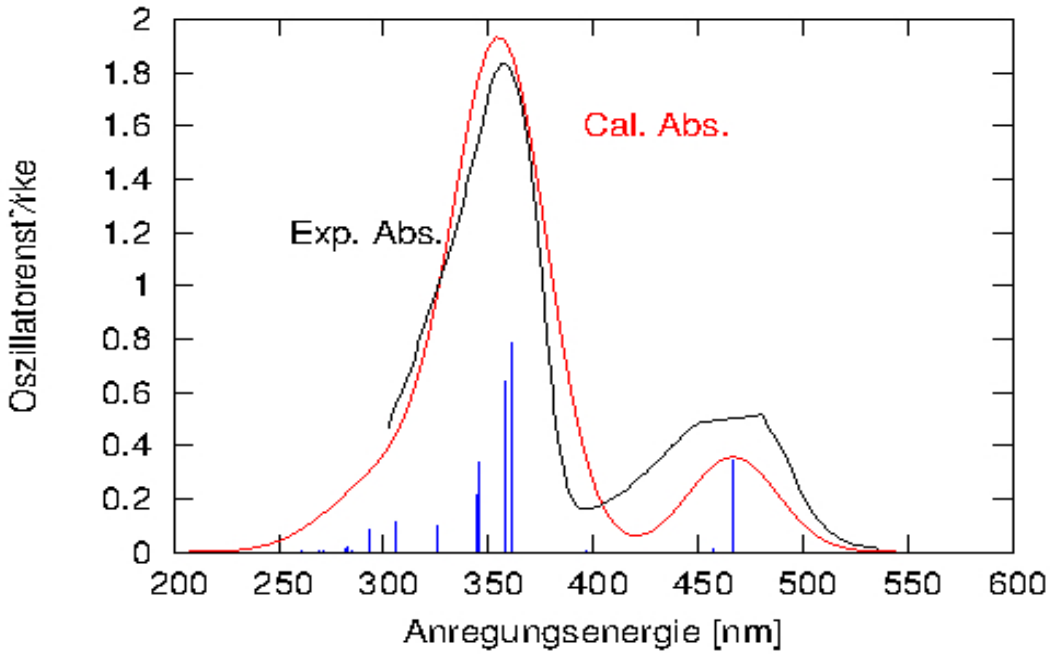

Abbildung 23: Absorptionsspektrum Konformer D, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum

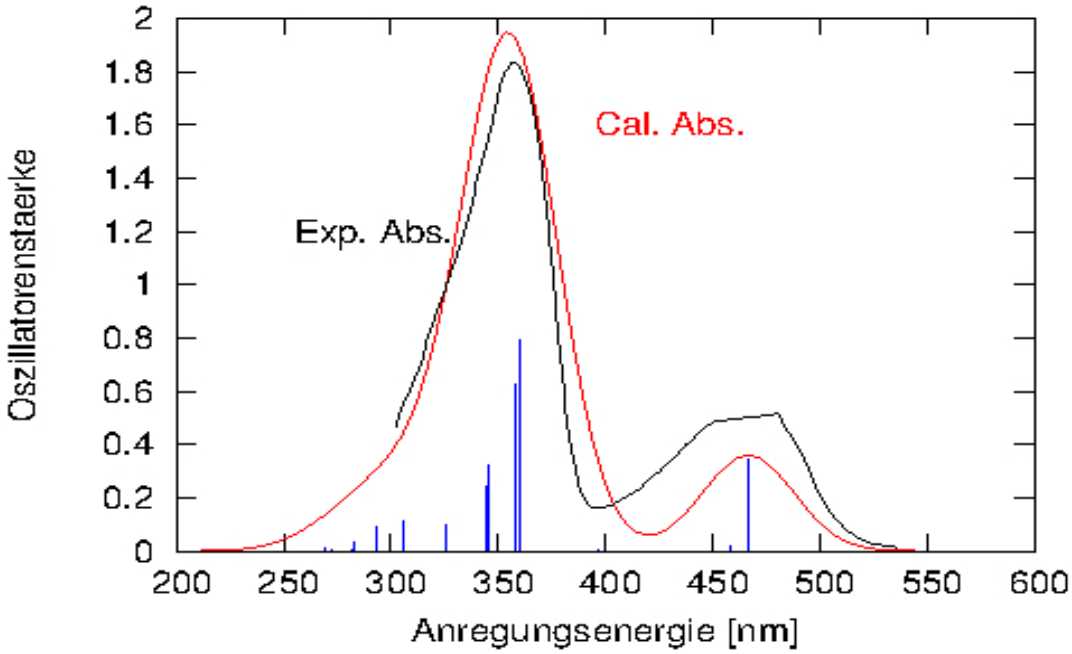

Abbildung 24: Absorptionsspektrum Konformer E, blau - Linienspektrum, rot - Gaußverbreiterung, schwarz - digitalisiertes experimentelles Spektrum