

**Effekte intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf ein
elektronisch angeregtes N-Methylacridon-Derivat**

Bachelorarbeit

von

Dana Koch

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Düsseldorf, 07. Februar 2024

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel Marian

Zweitgutachter: Prof. Dr. Constantin Czekelius

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Dana Koch, dass ich die Bachelorarbeit mit dem Thema „Effekte intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf ein elektronisch angeregtes N-Methylacridon-Derivat“ selbständig und nur mit den angegebenen Quellen erstellt habe. Wörtliche oder inhaltliche Stellen, sowie Abbildungen und Formeln, die aus anderen Werken entnommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

(Dana Koch)

(Ort, Datum)

Danksagung

Zuallererst danke ich Frau Prof. Dr. Christel Marian für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit im Arbeitskreis der Quanten- und Computerchemie zu schreiben. Vielen Dank für die interessante Themenauswahl und die gute fachliche Betreuung.

Anschließend möchte ich Herrn Prof. Dr. Constantin Czekelius für die Übernahme der Zweitkorrektur danken.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Betreuer Tobias Böhmer, der mir die rechnerischen und theoretischen Grundlagen motiviert erklärt hat und für Nachfragen immer zur Verfügung stand.

Zuletzt möchte ich dem ganzen Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre und der freundlichen Hilfsbereitschaft danken.

Zusammenfassung

In dieser quantenchemischen Arbeit werden N-Methylacridon (NMA) und ein Derivat (NMAM-B) sowie NMAM-B mit dem Harnstoffderivat tFMPBU auf ihre elektronische Struktur und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die zuletzt genannten Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der Effekt der Wasserstoffbrücken auf die energetischen Lagen der Zustände wird analysiert.

Hierzu wurden mithilfe von KS-DFT in einer PCM modellierten Tetrahydrofuran-Lösungsumgebung die Grundzustands-Geometrien optimiert. Anschließend wurden für die Geometrieoptimierung von Singulett-Zuständen TDDFT und von Triplett-Zuständen TDDFT-TDA verwendet. An den optimierten Geometrien wurden jeweils DFT/MRCI-Rechnungen für die Anregungsenergien der zehn energetisch niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände berechnet. Die berechneten Absorptions- und Emissionsspektren werden mit experimentellen Daten verglichen.

Die berechneten Zustandsdiagramme von NMA und NMAM-B zeigen eine große Ähnlichkeit. Grund dafür ist ein geringer Substituenten-Einfluss der Esterkette. Bei beiden Molekülen liegt der $^3n\pi^*$ -Zustand unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustands. Hierdurch ist ISC erlaubt und verringert als Konkurrenzprozess zu der Fluoreszenz die Fluoreszenzquantenausbeute. Die Berechnungen von NMAM-B mit tFMPBU zeigen eine deutlich veränderte energetische Struktur. Die n-Orbitale sind durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen energetisch weit abgesenkt, sodass mehr Energie aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus diesem Orbital ins π^* -Orbital anzuregen und somit der $^3n\pi^*$ -Zustand oberhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustands liegt. ISC ist dadurch unwahrscheinlich, weshalb es zu einer erhöhten Fluoreszenz kommt. Die berechneten Absorptions- und Emissionsspektren bilden die experimentellen Spektren gut nach. Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen sind die Spektren von NMAM-B mit tFMPBU im Vergleich zu NMA und NMAM-B rotverschoben und liegen im blauen Spektralbereich.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XIV
1. Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Angeregte Zustände	3
2.2 Organische Leuchtdioden	5
2.3 Umgebungseffekte	6
2.4 Acridon-Derivate	7
3. Rechnerische Grundlagen.....	9
3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	9
3.2 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung.....	10
3.3 DFT/MRCI	11
3.4 Zeitabhängige DFT	11
3.5 Polarizable Continuum Model (PCM).....	12
3.6 Funktionale	12
PBE0	12
BH-LYP.....	12
3.7 Basissätze.....	13
def2-SVP	13
4. Technische Details der Rechnungen.....	14
5. Auswertung.....	15
5.1 NMA und NMAM-B	15
5.1.1 Geometrieoptimierung des Grundzustands	15
5.1.2 Angeregte Zustände.....	16
5.2 NMAM-B mit tFMPBU	23

5.2.1 Geometrieoptimierung des Grundzustands	23
5.2.2 Angeregte Zustände.....	26
5.3 Photophysikalische Eigenschaften	31
5.3.1 NMA und NMAM-B.....	31
5.3.2 NMAM-B mit tFMPBU.....	34
6. Fazit.....	37
7. Literatur	39
8. Anhang	43

Abkürzungsverzeichnis

BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
COSMO	<i>Conduktor-like Screening Model</i>
CSFs	<i>Konfigurationszustands-Funktionen</i>
DFT	<i>Dichtefunktionaltheorie</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
H-Bindungen	<i>Wasserstoffbrückenbindungen</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC	<i>Internal Conversion</i>
ISC	<i>Inter System Crossing</i>
KS-DFT	<i>Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie</i>
LCD	<i>Flüssigkristallbildschirme</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LED	<i>lichtemittierende Diode</i>
LM	<i>Lösungsmittel</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MRCI	<i>Multireferenz-Konfigurationsmethode</i>
NIR	<i>Nahinfrarot</i>
NMAM-B	<i>(10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methylbutyrat</i>
OLED	<i>Organische Leuchtdiode</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
rISC	<i>reversed Inter System Crossing</i>
SVP	<i>Split Valence Polarization</i>
S-Zustand	<i>Singulett-Zustand</i>
TADF	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i>
TDA	<i>Tamm-Dancoff-Näherung</i>
TDDFT	<i>zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie</i>
tFMPBU	<i>11-(3,5-bis(Trifluoromethyl)phenyl)-3-butylurea</i>
T-Zustand	<i>Triplett-Zustand</i>
UV	<i>Ultraviolett</i>

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Strukturformeln der untersuchten Moleküle.....	1
Abb. 2: Titrationskurve von NMAM-B mit tFMPBU (links); Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der tFMPBU-Konzentration (rechts).....	2
Abb. 3: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der elektronischen Übergänge.....	4
Abb. 4: Schematischer Aufbau einer OLED.	5
Abb. 5: Allgemeine Strukturformel. Acridon ($R_1=R_2=H$), N-Methylacridon ($R_1=H$, $R_2=CH_3$), N-Methyl-Difluoracridon ($R_1=F$, $R_2=CH_3$).	7
Abb. 6: Energieniveaus der ersten zwei S- und T-Zustände in Vakuum von NMA und Acridon.	8
Abb. 7: Lewis-Strukturen der zu untersuchenden Moleküle mit farblichen Markierungen...	15
Abb. 8: Optimierte Geometrie von NMA im S_0 -Zustand.....	16
Abb. 9: Optimierte Geometrie von NMAM-B im S_0 -Zustand.....	16
Abb. 10: Differenzdichten von NMA an der S_1 - bzw. S_2 -Geometrie.....	17
Abb. 11: Differenzdichten von NMA an der T_1 - bzw. T_2 -Geometrie.....	17
Abb. 12: Optimierte Geometrie von NMAM-B im $^1\pi\pi^*$ -Zustand.....	18
Abb. 13: Optimierte Geometrie von NMAM-B im $^1n\pi^*$ -Zustand.....	18
Abb. 14: Vergleich der optimierten Geometrien von NMAM-B.....	19
Abb. 15: Vertikale und adiabatische Energien der angeregten Zustände von NMA.....	20
Abb. 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMA.....	21
Abb. 17: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMAM-B. ..	22
Abb. 18: Vertikale Energien von NMAM-B und Vergleich der adiabatischen Energien von NMA und NMAM-B.....	23
Abb. 19: Optimierte Grundzustandsfunktionen von NMAM-B und tFMPBU mit eingezeichneten H-Brücken.....	24
Abb. 20: Optimierte Geometrie der $^1\pi\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken und Differenzdichte S_0-S_1	27
Abb. 21: Optimierte Geometrie der $^3\pi\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken und Differenzdichte S_0-T_1	27
Abb. 22: Optimierte Geometrie der $^3n\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken und Differenzdichte S_0-T_2	28
Abb. 23: Vertikale und adiabatische Energien von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1).....	29
Abb. 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMAM-B mit tFMPBU.....	30

Abb. 25: Gegenüberstellung der adiabatischen Energien von NMA, NMAM-B, NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) und NMAM-bFPUH.	31
Abb. 26: Experimentell bestimmte und berechnete Absorptionsspektren von NMA und NMAM-B.	32
Abb. 27: Experimentell bestimmte und berechnete Emissionsspektren von NMA und NMAM-B.	33
Abb. 28: Absorptions- und Emissionsspektrum von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1)...	35
Abb. 29: NMA mit Atomnummern.	43
Abb. 30: Orbitalbilder von NMA an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) $^3n\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).	46
Abb. 31: Differenzdichten von NMA an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) $^3n\pi^*$ -Geometrie.	47
Abb. 32: NMAM-B mit Atomnummern.	49
Abb. 33: Orbitalbilder von NMAM-B an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) $^3n\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).	52
Abb. 34: Differenzdichten von NMAM-B an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) $^3n\pi^*$ -Geometrie.	53
Abb. 35: NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) mit Atomnummern.	55
Abb. 36: Orbitalbilder von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 4) $^3n\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).	60
Abb. 37: Differenzdichten von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) an der 1) S_0 -Geometrie, 2) $^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) $^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 4) $^3n\pi^*$ -Geometrie.	62
Abb. 38: Experimentelles Absorptions- und Emissionsspektrum von NMA.	65
Abb. 39: Experimentelles Absorptionsspektrum (oben) und Fluoreszenzspektrum (unten) von NMAM-B, NMAM-tBUH, NMAM-bFPUH und NMAM-bFPTH.	66
Abb. 40: Experimentelles Fluoreszenzspektrum von NMAM-B mit tFMPBU in Abhängigkeit von der tFMPBU Konzentration.	67

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Diederwinkel des Grundzustandes und der angeregten Zustände von NMAM-B.....	19
Tab. 2: Diederwinkel der Strukturen 1 bis 4 und NMAM-B.....	24
Tab. 3: Abstände, Winkel und berechnete Bindungsstärke der H-Brückenbindungen der Strukturen 1 bis 4.	25
Tab. 4: Grundzustandsenergien der Strukturen 1 bis 4 und deren energetische Differenz.....	25
Tab. 5: Diederwinkel der optimierten Geometrien von Struktur 1 und von NMAM-B im S ₀ -Zustand.	28
Tab. 6: Abstände und Winkel der H-Brückenbindungen des Grundzustandes und den angeregten Zuständen von Struktur 1.....	29
Tab. 7: Berechnete Absorptions- und Emissionsbanden für NMA und NMAM-B.....	34
Tab. 8: Berechnete Absorptions- und Emissionsbanden für Struktur 1.....	35
Tab. 9: Gemessene Abstände für NMA in Å.	43
Tab. 10: NMA; DFT/MRCI-Ergebnisse.	44
Tab. 11: xyz-Koordinaten von NMA im S ₀ -Zustand.	48
Tab. 12: Gemessene Abstände für NMAM-B in Å.	49
Tab. 13: NMAM-B; DFT/MRCI-Ergebnisse..	50
Tab. 14: xyz-Koordinaten von NMAM-B im S ₀ -Zustand.	54
Tab. 15: Gemessene Abstände für NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) in Å.....	55
Tab. 16: NMAM-B_tFMPBU; DFT/MRCI-Ergebnisse.....	57
Tab. 17: xyz-Koordinaten von Struktur 1 im S ₀ -Zustand.....	63

1. Motivation

Organische Leuchtdioden (OLED) sind genau wie die klassischen anorganischen Leuchtdioden (LED) in der Lage, elektrischen Strom in sichtbares UV- oder NIR-Licht zu wandeln. [1] Sie wurden von Kodak 1987 zum ersten Mal vorgestellt. [2]

OLED werden in der Display- und Lichtindustrie eingesetzt und bieten einige Vorteile im Vergleich zu den häufig genutzten Flüssigkristallbildschirmen (LCD, engl. Liquid Crystal Display). LC-Displays benötigen eine Hintergrundbeleuchtung. Auf diese können OLED-Displays verzichten, wodurch sie als energieeffizienter gelten und ein echtes Schwarz erzeugen können. Zudem ermöglichen OLED dünne, leichte und flexible Displays. Seit 1987 wurden drei Generationen der OLED entwickelt. Zu diesen gehören Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenzemitter. Auf diese wird im Abschnitt 2.2 genauer eingegangen. Eine weitere Unterscheidung innerhalb der OLED kann über die Emitter-Farbe geschehen. Es gibt grüne, orange-rote und blaue Emitter. Letztere besitzen eine geringere Lebenszeit, weshalb in diesem Feld weitere Forschung betrieben wird. [2]

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf N-Methylacridon (NMA) und seinen Derivaten. Diese sind aromatische Ketone, die eine umweltfreundlichere Alternative zu den sonst gebräuchlicheren OLED der zweiten Generation darstellen, welche Schwermetalle wie beispielsweise Iridium enthalten. [1] Verschiedene Forschungen haben ergeben, dass Acridon-Derivate ein vielversprechendes Potential für die Verwendung als blaue Emitter besitzen. [3,4]

In Abb. 1 sind die Strukturformeln von NMA und dem NMA-Derivat (10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methylbutyrat (NMAM-B), sowie die des Titrationsmittels 11-(3,5-bis(Trifluoromethyl)phenyl)-3-butylurea (tFMPBU) abgebildet.

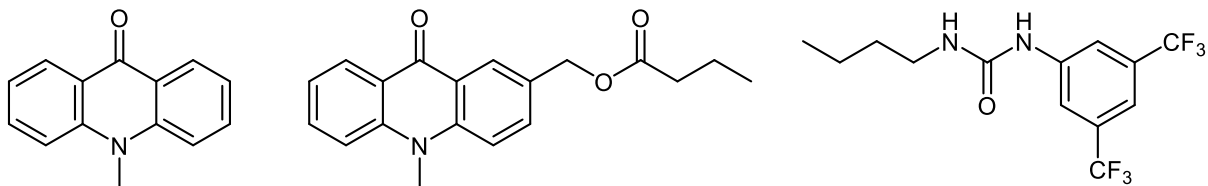


Abb. 1: Strukturformeln der untersuchten Moleküle. Links N-Methylacridon (NMA), Mitte (10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)-methylbutyrat (NMAM-B) und rechts 11-(3,5-bis(Trifluoromethyl)phenyl)-3-butylurea (tFMPBU).

Im Arbeitskreis Czekelius wurden verschiedene Acridon-Derivate hergestellt und anschließend im Arbeitskreis Gilch analysiert. Hierbei wurde herausgearbeitet, dass nach der Titration von NMAM-B mit tFMPBU eine deutlich gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute erzielt werden konnte (s. Abb. 2). [5,6]

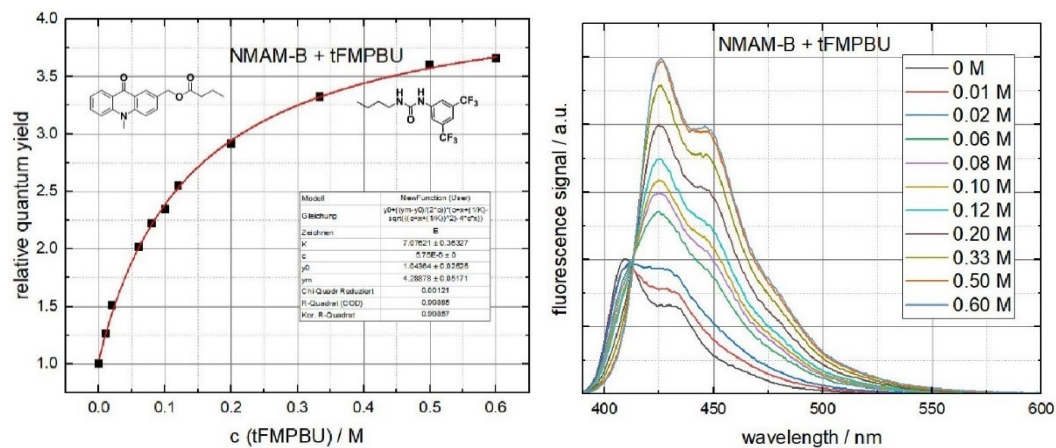


Abb. 2: Titrationskurve von NMAM-B mit tFMPBU (links); Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der tFMPBU-Konzentration (rechts). Durchgeführt in THF bei 298 K. [5]

Dies führt zu der Hypothese, dass die bei der Titration von NMAM-B mit tFMPBU entstehenden Wasserstoffbrückenbindungen die $n\pi^*$ -Zustände anheben, sodass der S_1 -Zustand $\pi\pi^*$ -Charakter annimmt und unterhalb des $^3n\pi^*$ -Zustands liegt. Diese Hypothese soll in dieser Arbeit quantenchemisch untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Angeregte Zustände

Moleküle können über verschiedene Wege in den angeregten Zustand versetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die Bestrahlung mit Licht, der Beschuss mit Elektronen oder chemische Reaktionen, die eine Anregung initiieren. [7] Dieser Prozess der Energieübertragung auf ein System wird Absorption genannt und bewirkt eine energetische Zustandsänderung. Hierbei besitzt die Spin-Multiplizität eine besondere Bedeutung. Elektronen besitzen eine Spin-Quantenzahl $s = \pm \frac{1}{2}$. Moleküle mit einer Gesamt-Spinquantenzahl $S = 0$, besitzen eine Multiplizität $M = 2 * S + 1 = 1$ und werden daher als Singulett-Zustände (S-Zustände) bezeichnet. Bei Molekülen mit einer Gesamt-Spinquantenzahl von $S = 1$ beträgt die Multiplizität $M = 3$. Diese werden Triplett-Zustände (T-Zustände) genannt. Bei der elektrischen Anregung durch Rekombination von Elektronen und Löchern, die in dieser Arbeit relevant ist, entstehen aus statistischen Gründen zu 25 % S-Zustände und zu 75 % T-Zustände. In der Regel liegen T-Zustände aufgrund der Austauschwechselwirkungen energetisch tiefer als deren korrespondierenden S-Zustände. [8]

Der umgekehrte Prozess der Absorption, folglich die Abgabe von Energie, kann über strahlungslose oder strahlende Prozesse erfolgen. Letztere werden mit dem Begriff Emission bezeichnet. Der strahlende Übergang aus einem S-Zustand in den Grundzustand wird Fluoreszenz und aus einem T-Zustand Phosphoreszenz genannt. Die beiden Prozesse gehören zu dem Überbegriff Lumineszenz und sind essenzielle Eigenschaften von Materialien für die Verwendung als Leuchtmittel. [8] Nach der Regel von Kasha erfolgt ein strahlender Übergang durch Emission eines Photons aus dem niedrigsten angeregten Zustand einer Spinmultiplizität. [9] Nicht-strahlende Prozesse können ebenfalls in zwei Arten unterschieden werden. Über Internal Conversion (IC) gelangt ein angeregter Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie und gleicher Spinmultiplizität. Bei einem Intersystem Crossing (ISC) erfolgt während der Zustandsänderung ein Wechsel der Spinmultiplizität. Beide Prozesse erfolgen isoenergetisch, wobei die nachfolgende Schwingungsrelaxation das System in den Schwingungsgrundzustand überführt. Nach El-Sayed ist ISC erlaubt, d.h. mit einer hohen Wahrscheinlichkeit verbunden, wenn ein Wechsel der Orbitalgestalt erfolgt. [4] Die Anregung eines Elektrons aus einem nicht-bindenden Orbital in ein antibindendes π -Orbital wird als $n\pi^*$ -Anregung bezeichnet, die Anregung aus einem bindenden π -Orbital in ein antibindendes π -Orbital als $\pi\pi^*$ -Anregung. [6] Folglich ist ISC von einem $n\pi^*$ -Zustand in einen $\pi\pi^*$ -Zustand erlaubt, dahingegen von einem

$\pi\pi^*$ -Zustand in einen anderen $\pi\pi^*$ -Zustand verboten bzw. unwahrscheinlich. Die Zustandsänderung von einem energetisch niedriger liegenden T-Zustand in einen S-Zustand wird reverse ISC (rISC) genannt. rISC benötigt eine geringe Energielücke zwischen den Zuständen. Diese sollte im Bereich der thermischen Energie $k_B T$ liegen und beträgt ungefähr 0,1 eV. [3,10]

In der nachfolgenden Abbildung ist ein Jablonski-Diagramm gezeigt, das die verschiedenen Absorptions- und Emissionsvorgänge sowie die strahlungslosen Übergänge bei elektronischer Anregung zusammenfasst.

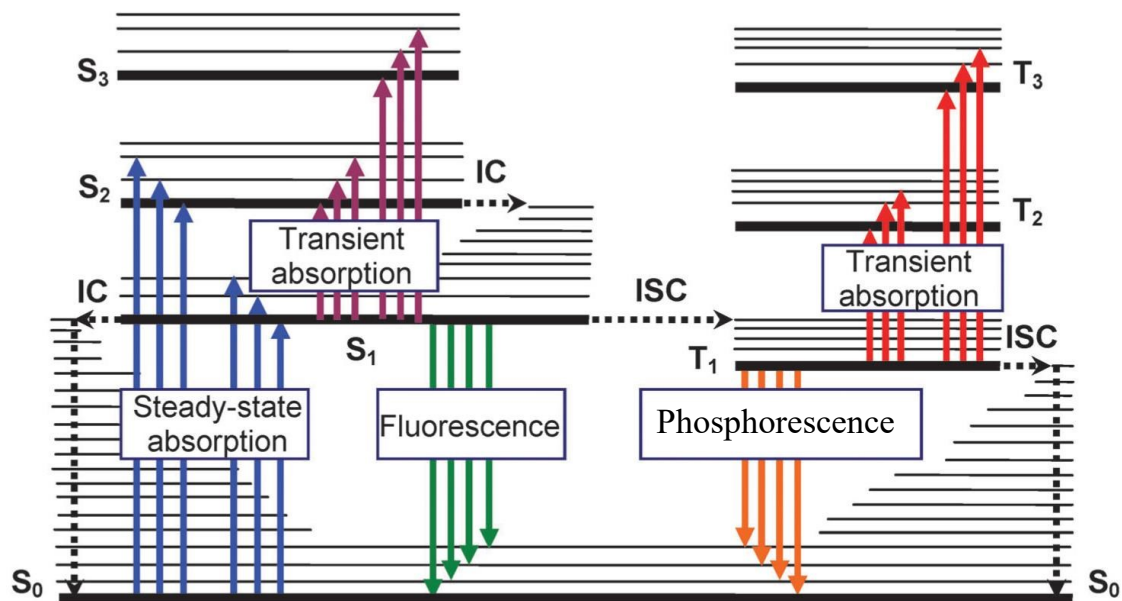


Abb. 3: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der elektronischen Übergänge. Eingezeichnet sind S₀, sowie die ersten drei S- und T-Zustände mit den jeweiligen Schwingungszuständen. Dargestellt sind Absorption von S₀ nach S₁ und S₂ in verschiedene Schwingungszustände, transiente Absorption von angeregten Zuständen, die nicht-strahlenden Übergänge IC und ISC mit Schwingungsrelaxation und die strahlenden Übergänge Fluoreszenz und Phosphoreszenz. [11]

Absorptions- und Emissionsspektren zeigen oft eine Schwingungsstruktur auf. Um diese Form nachzuvollziehen, ist das Franck-Condon-Prinzip relevant. Dieses besagt, dass Übergänge zwischen Schwingungszuständen wahrscheinlicher sind, je ähnlicher die Schwingungswellenfunktionen sind. Die Born-Oppenheimer-Näherung besagt, dass Elektronen und Kerne aufgrund ihres hohen Massenunterschieds in ihrer Bewegung separiert betrachtet werden können. Bei der vertikalen Anregung bleiben die Kernkoordinaten daher nahezu identisch. Ein Maß für die Intensität einer Bande ist das Überlappungsintegral zwischen den Schwingungswellenfunktionen. Je größer dieses ist, desto höher ist die Bande in einem Spektrum. Bei einem Elektronenübergang erfolgen mehrere Schwingungsübergänge. Dies ist

ausschlaggebend für die Form eines schwingungsaufgelösten Absorptions- oder Emissionsspektrums. [12]

2.2 Organische Leuchtdioden

In einer OLED stellen Elektronen und Löcher Ladungsträger dar. Aufgrund des elektrischen Feldes und der Coulomb-Anziehungskraft kommt es zum Ladungsfluss. Bei der Rekombination eines Elektrons mit einem Loch wird das emittierende Molekül angeregt. In Abb. 4 ist der schematische Aufbau einer OLED abgebildet. Der schichtartige Aufbau ist Grund für die bereits genannten Vorteile der OLED. Sie bestehen sehr vereinfacht aus zwei Elektroden, um die Ladungsträger zu erzeugen, den Loch- und Elektronen-Transportschichten und der Emissionsschicht, in der das Licht erzeugt wird. [1]

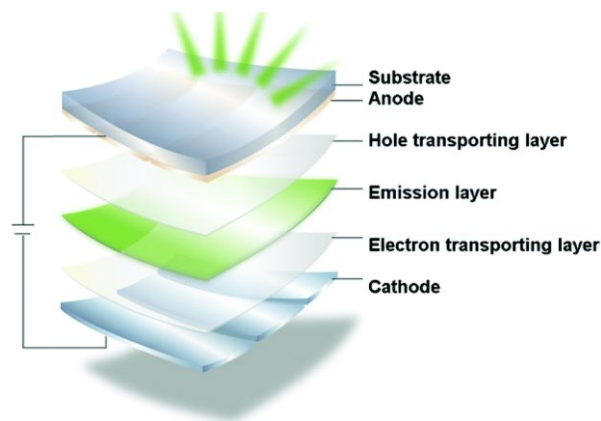


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer OLED. [1]

Die erste Generation basiert auf Fluoreszenz. [2] Diese resultiert aus dem Rückfall eines Elektrons im Singulett-Zustand in seinen Grundzustand. Aufgrund der Spinstatistik von 1:3 können nur 25 % der angeregten Zustände in Lumineszenz umgesetzt werden. Daher wurden neuartige Phosphoreszenz-Emitter entwickelt, mit denen auch die zu 75 % entstehenden T-Zustände genutzt werden können. Sie bilden die zweite Generation der OLED. [3] Durch die Verwendung von Schwermetallen kann ISC schnell stattfinden und ermöglicht somit eine theoretische Elektrolumineszenzquantenausbeute von 100 %. Dieser notwendige Einsatz von Schwermetallen ist jedoch der große Nachteil der Emitter-Moleküle der zweiten Generation. Die dritte Generation basiert auf thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (engl. Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF). [2] Sie ermöglicht eine Nutzung der T-Zustände über rISC, wodurch ebenfalls eine theoretische Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % erzielt werden kann. Wegen der Notwendigkeit der thermischen Aktivierung benötigen TADF-Emitter eine kleine Energielücke zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand. Dies erfordert eine große

Separation der Elektronen- und Lochdichten im angeregten Zustand. Hier wird ein Kompromiss zwischen kleiner strahlenden Ratenkonstante und Größe der Energielücke benötigt. [3]

Eine Alternative stellen die HIGHrISC-Emitter dar, bei denen rISC von einem höheren T_n -Zustand in den S_1 -Zustand stattfindet. Einschränkungen für eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute sind potenzielle IC-Prozesse zwischen Triplet-Zuständen, sowie eine unbeabsichtigte direkte Anregung des T_1 -Zustandes anstelle der Anregung eines höher liegenden T-Zustandes. Für den Fall, dass beide Konkurrenzprozesse nicht stattfinden, kann ebenfalls eine Ausbeute von 100 % erzielt werden. Vorteilhaft gegenüber TADF-Emittern ist, dass hier kein Kompromiss zwischen den Ratenkonstanten gemacht werden muss. [3]

2.3 Umgebungseffekte

Die Umgebung eines Moleküls übt Einfluss auf die elektronische Struktur eines Moleküls aus und nimmt somit großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls. Übt das Lösungsmittel (LM) einen Effekt auf die Farbgebung des Moleküls aus, so wird von Solvatochromie gesprochen. [10] Bei einer Blauverschiebung handelt es sich um eine hypsochrome oder auch negative Verschiebung. Der umgekehrte Fall stellt die Rotverschiebung dar, welche auch bathochrome oder positive Verschiebung genannt wird. [6] Das Lösungsmittel beeinflusst nicht nur die Wellenlänge der Absorptions- und Emissionsspektren, es kann ebenfalls eine Änderung der Raten und der Mechanismen von nicht-strahlenden Übergängen bewirken. So besteht die Möglichkeit, aus einem fluoreszierenden Farbstoff einen Triplet-Sensibilisator oder einen Initiator für eine photochemische Reaktion zu erzeugen. [10] Die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst unter anderem das statische Dipolmoment im Grundzustand sowie im angeregten Zustand. Ein polares Lösungsmittel stabilisiert beispielsweise den Grundzustand besser, wenn dieser polarer als der angeregte Zustand ist, und erzeugt dadurch eine Hypsochromie. [6]

In dieser Arbeit besitzen Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) eine hohe Relevanz. Sie spielen eine wichtige Rolle bei den photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften von organischen, aromatischen Molekülen. Die freien Elektronenpaare des Heteroatoms liegen in einem nicht-bindenden n-Orbital und werden durch die Ausbildung der H-Brücken energetisch stabilisiert. Die n-Orbitale, beispielsweise von einem Stickstoffatom, sind typischerweise lokalisiert, wodurch Heteroatome tendenziell eine erhöhte negative Partialladung besitzen. Währenddessen sind π -Orbitale über weite Teile des Moleküls erstreckt. [10] Eine $n\pi^*$ -Anregung bewirkt eine Verschiebung der Elektronendichte aus dem n-Orbital in das antibindende π^* -Orbital. [6] Durch diese elektronische Anregung wird das Dipolmoment

reduziert und das Molekül wechselwirkt weniger mit einem polaren Lösungsmittel. Hierbei wird eine hypsochrome Verschiebung erzeugt, die durch die H-Bindungen verstärkt wirkt. [10] Genauso wichtig wie die Umgebung eines Moleküls sind die Substituenten, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften besitzen. Substituenteneffekte stellen zum Beispiel mesomere oder induktive Effekte dar. Durch Substitution mit einem schweren Atom kann die Rate der Spin-verbotenen Prozesse erhöht werden. Diese Substitution kann im Molekül selbst oder in dessen Umgebung erfolgen. [10]

2.4 Acridon-Derivate

Für aromatische Systeme mit Heteroatomen ist die Reihenfolge der $n\pi^*$ - und der $\pi\pi^*$ -Zustände in den Singulett- und Triplett-Zuständen entscheidend, um ihre photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften zu verstehen. [4]

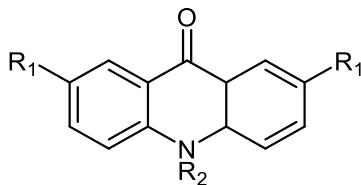


Abb. 5: Allgemeine Strukturformel. Acridon ($R_1=R_2=H$), N-Methylacridon ($R_1=H$, $R_2=CH_3$), N-Methyl-Difluoracridon ($R_1=F$, $R_2=CH_3$).

In vorherigen Studien wurden bereits verschiedene Acridon-Derivate quantenchemisch untersucht. Acridon zeigt eine auffällige Lösungsmittelabhängigkeit. In unpolaren LM findet keine Fluoreszenz statt. Aufgrund der Lage der Zustände finden IC und ISC deutlich schneller statt. In polaren, aprotischen LM, beispielsweise Acetonitril, zeigt Acridon eine verzögerte Fluoreszenz, da durch die isoenergetischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustände rISC ermöglicht wird. In polaren, protischen LM, wie beispielsweise Methanol, kann ebenfalls Fluoreszenz gemessen werden. Durch H-Brücken vergrößert sich die Energielücke zwischen den $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zuständen, wodurch strahlungslose Übergänge verhindert werden. [4]

In einer anderen Studie wurde ein Acridon-Derivat mit Fluorgruppen untersucht. Durch den Substitutionseffekt zeigt das N-Methyl-Difluoracridon (s. Abb. 5) Potential für die Nutzung als HIGHrISC-Emitter. [3]

Das in dieser Arbeit untersuchte Acridon-Derivat, NMA, weist eine nicht-planare Struktur auf. Es besitzt zwei potenzielle H-Brücken-Akzeptoren. Das Sauerstoffatom der Ketogruppe ist in der Lage H-Brücken zu bilden, während das mit einer Methylgruppe substituierte Stickstoffatom keine H-Brücken ausbildet. In einer quantenchemischen Untersuchung von Jan

Meissner, et al. wurden die Substitutionseffekte der Methylgruppe auf die energetischen Lagen der Zustände herausgearbeitet. [13] In Abb. 6 sind die Energieniveaus der ersten zwei S- und T-Zustände der beiden Moleküle im Vergleich abgebildet.

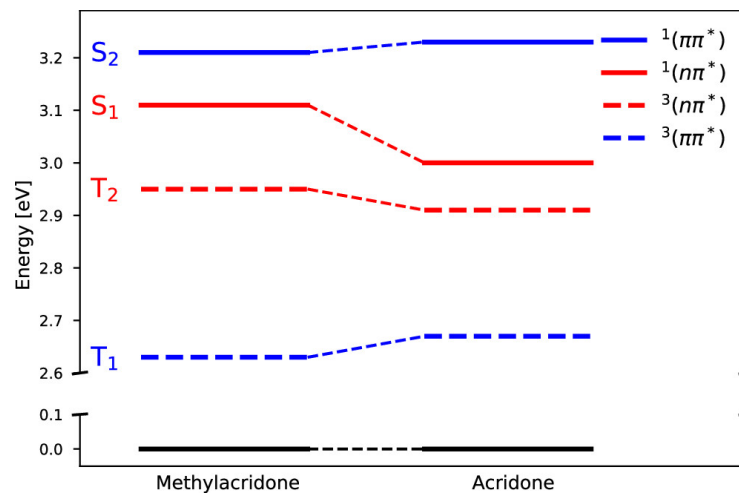


Abb. 6: Energieniveaus der ersten zwei S- und T-Zustände in Vakuum von NMA und Acridon. Rechnerische Methoden: Funktional B3-LYP, Basissatz def2-TZVP, TDDFT für S-Zustände, TDDFT mit TDA für T Zustände, R2016 Hamiltonoperator. [13]

Die Methylgruppe beeinflusst die energetische Lage der Zustände nur geringfügig. Die größte Veränderung erfolgt für den $1n\pi^*$ -Zustand, der im Vergleich zum Acridon-Zustand blauverschoben ist. Im Vergleich ist erkennbar, dass die $\pi\pi^*$ -Zustände stabilisiert, während die $n\pi^*$ -Zustände destabilisiert werden. Da die Reihenfolge der energetischen Zustände unverändert bleibt, zeigen Acridon und NMA ähnliche photophysikalische Eigenschaften in Vakuum. [13] Für NMA kann ein ähnliches Verhalten wie die oben beschriebene Lösungsmittelabhängigkeit von Acridon erwartet werden. Allerdings besitzt Acridon aufgrund des Wasserstoffsubstituenten die Möglichkeit, H-Brücken am Stickstoff auszubilden.

3. Rechnerische Grundlagen

3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Ein System aus N Elektronen besitzt eine Wellenfunktion aus $3N$ Variablen. Der Grundgedanke der Dichtefunktionaltheorie ist die Darstellung der Grundzustandsenergie über die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen, der sogenannten Einelektronendichte, wodurch die Grundzustandsenergie nur noch von drei Raumkoordinaten abhängt. Bei der Integration der Elektronendichte über den Raum wird die Anzahl der Elektronen N erhalten.

$$N = \int \rho(r) dr \quad (1)$$

Die Energie E ist abhängig von der Einelektronendichte und kann als Dichtefunktional formuliert werden.

$$E = E[\rho(r)] \quad (2)$$

Nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ist es möglich, eine Zuordnung einer Grundzustandsdichte zu einem bestimmten externen Potential und somit zu einer Grundzustandsfunktion zu tätigen.

$$\rho(r) \leftrightarrow \Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N) \text{ bzw. } \rho(r) \leftrightarrow V_{ext}(r) \quad (3)$$

Durch die Grundzustandsdichte sind somit die Grundzustandsenergie und alle anderen elektronischen Grundzustandseigenschaften eindeutig bestimmbar. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das Variationsprinzip für die Elektronendichte gilt. Die Energien der Testdichten $\tilde{E}[\tilde{\rho}]$ sind höher oder gleich der exakten Grundzustandsenergie E_0 . Es gilt: [14]

$$\tilde{E}[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (4)$$

Das Problem der DFT besteht darin, dass das exakte Funktional für die Berechnung nicht bekannt ist und somit nur eine näherungsweise Berechnung möglich ist. [15] Der Kohn-Sham-Formalismus wurde entwickelt, um dieses Problem zu lösen. In der Weiterentwicklung der DFT führen Kohn und Sham für die Berechnung der Funktionale Orbitale ψ_k ein. [14]

$$\psi_k(r_i) \text{ mit } k = 1, \dots, N \quad (5)$$

Durch die Einführung eines fiktiven Referenzsystems aus nicht-wechselwirkenden Elektronen mit gleicher Grundzustandsdichte wie dem wechselwirkenden System kann das wechselwirkende System beschrieben werden. Für die Grundzustandsdichte des fiktiven Systems ergibt sich folgende Gleichung. [14]

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N e |\psi_k(r)|^2 \quad (6)$$

Das Energie-Funktional kann in folgende Bestandteile aufgeteilt werden:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (7)$$

Hierbei beschreibt $T[\rho]$ das Funktional der kinetischen Energie, $V[\rho]$ das Funktional der Elektronen-Kern-Wechselwirkungen, $J[\rho]$ das Funktional der Coulomb-Abstoßung der Elektronen und $E_{xc}[\rho]$ das Austausch-Korrelations-Funktional. Letzteres enthält Korrekturen für die exakte kinetische Energie, für die Elektronenkorrelation und für die Austauschenergie und ist daher nicht exakt berechenbar. Allerdings gibt es verschiedene Näherungen für die Berechnung, die sich durch ihre Komplexität und Genauigkeit unterscheiden. Hierunter fallen beispielsweise das LDA-Funktional (Local Density Approximation) und das GGA-Funktional (Generalized Gradient Approximation). [15]

3.2 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung

Die KS-DFT ist als Eindeterminantenansatz ungeeignet für die Darstellung der statischen Elektronenkorrelationen. Jedoch können energetische Zustände, die eine geringe energetische Differenz aufweisen, miteinander wechselwirken. Mehrdeterminantenansätze können diese Wechselwirkungen besser berücksichtigen.

Konfigurationswechselwirkungen (engl.: Configuration Interaction; CI) beziehen durch Linearkombinationen von Konfigurationszustands-Funktionen (engl. configuration state function, CSFs) die möglichen Anregungen mit ein.

$$|\psi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a,b,c,r,s,t} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (8)$$

Bei einer Full CI ist theoretisch eine exakte Berechnung der Elektronenkorrelation möglich. Dies ist jedoch mit einem unendlichen Rechenaufwand verknüpft, weshalb in der Praxis Einschränkungen der Methode festgelegt werden. So werden häufig nur Einzelanregungen (Single CI) oder Einzel- und Zweifachanregungen (Singles Doubles CI) miteinbezogen.

Eine Weiterentwicklung der Methode ist die Multireferenz-Konfigurationsmethode (MRCI). Hierbei wird nicht nur eine Referenzdeterminante betrachtet, sondern ein erweiterter Referenzraum. [16,17]

3.3 DFT/MRCI

Die Kombination von DFT und MRCI führt zu der DFT/MRCI-Methode, welche die Vorteile beider Methoden einschließt. Die DFT kann die dynamischen Elektronenkorrelationen gut wiedergeben, während die MRCI-Methode die statischen Elektronenkorrelationen abbildet. Hierbei ist zu beachten, dass die MRCI-Methode ebenfalls dynamische Elektronenkorrelationen abbilden kann und somit die Doppelzählung von dynamischen Elektronenkorrelationen vermieden werden muss. Dies erfolgt über die Parametrisierung der Hamilton-Matrix. Diese Matrix wird in der Basis von CSFs und unter Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalen gebildet. Die Matrixelemente zwischen zwei CSFs können in drei Klassen eingeteilt werden und unterscheiden sich je nach verwendeten Hamilton-Operator. In dieser Arbeit wird der R2022 verwendet. Es gibt Diagonalelemente, Außerdiagonalelemente aus gleichen Konfigurationen mit verschiedenem Spinteil und Außerdiagonalelemente aus unterschiedlichen Konfigurationen. Letztere können durch einen Skalierungsfaktor exponentiell zu Null skaliert werden, damit nur Elemente zwischen energetisch eng benachbarten Konfigurationen berücksichtigt und die Doppelzählung der dynamischen Korrelation vermieden werden. Um den Rechenaufwand zu verringern, können über einen Schwellwert bestimmte Konfigurationen festgelegt werden, die nicht in der Berechnung berücksichtigt werden. Außerdem kann über das Einfrieren bestimmter Orbitale der Rechenaufwand reduziert werden. Hierbei stehen die eingefrorenen Orbitale nicht mehr zur Verfügung. Die DFT/MRCI-Methode ermöglicht die Berechnung von elektronischen Anregungsenergien von großen organischen Molekülen und Übergangsmetall-Komplexen (> 100 Elektronen). Mit einem Fehler für die Berechnung der relativen Energien von weniger als 0,2 eV gilt die DFT/MRCI-Methode als ein sehr genaues Verfahren im Vergleich zu etablierten ab initio Verfahren. [17,18]

3.4 Zeitabhängige DFT

Die KS-DFT bezieht sich auf zeitunabhängige Systeme, somit auf den Grundzustand. Für die Berechnung der Geometrien der angeregten Zustände wird in dieser Arbeit die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) verwendet. Die TDDFT basiert auf dem Runge-Gross-Theorem, analog zu dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem für die DFT. Sie erlaubt die Berechnung von Anregungsenergien aus der linearen zeitabhängigen Reaktion der Elektronendichte im Grundzustand auf ein zeitabhängiges externes elektrisches Feld und findet Anwendung bei mittelgroßen bis großen Molekülen. [19]

Eine gute Näherung für die TDDFT ist die Tamm-Dancoff-Näherung (TDA). Sie findet in dieser Arbeit ebenfalls Anwendung bei der Berechnung der Minimumstrukturen der angeregten T-Zustände. [19]

3.5 Polarizable Continuum Model (PCM)

In Abschnitt 2.3 wurde bereits auf die Auswirkungen von Lösungsmitteln auf die Moleküleigenschaften eingegangen. Daher ist es notwendig, dass diese bei quantenchemischen Rechnungen ebenfalls berücksichtigt werden. Um den Rechenaufwand klein zu halten, werden Lösemittelmodelle eingeführt. Oft werden das Polarizable Continuum Model (PCM) und das Conduktor-like Screening Model (COSMO) in der Praxis verwendet. Diese dielektrische Kontinuummodelle beruhen auf der Poisson-Gleichung.

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon} \quad (9)$$

Die Gleichung beinhaltet das elektrostatische Potential $\phi(r)$, die Ladungsdichte des gelösten Moleküls $\rho(r)$ und die Dielektrizitätskonstante des Mediums ϵ . In dieser Arbeit wird das PCM genutzt, um das Lösemittel darzustellen. PCM zeichnet sich durch die Verwendung eines molekularen Hohlrums aus, der die für das Solvens unzugänglichen Bereiche darstellt. Die Oberflächenladungen der Grenzfläche werden parzellenweise durch die Nutzung der Poisson-Gleichung berechnet und werden so bei weiteren quantenchemischen Rechnungen miteinbezogen. [16]

3.6 Funktionale

PBE0

Das PBE0-Funktional zählt zu den Hybridfunktionalen, d.h. das Austausch-Korrelations-Funktional wird mit dem Hartree-Fock-Austausch erweitert. Das PBE0-Funktional besteht aus dem PBE-Funktional und zu 25 % aus dem Hartree-Fock-Austausch. [20]

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (10)$$

BH-LYP

BH-LYP ist ebenfalls ein Hybridfunktional. Das Austausch-Korrelations-Funktional besteht zu einer Hälfte aus dem Hartree-Fock-Austauschterm, zur anderen Hälfte aus einer Kombination von B88- und LDA-Austausch und dem LYP-Korrelationsterm. [17]

$$E_{xc}^{BHLYP} = 0,5E_x^{HF} + 0,5E_x^{LDA/B88} + E_c^{LYP} \quad (11)$$

3.7 Basissätze

def2-SVP

Bei dem def2-SVP handelt es sich um einen Split Valence Polarization (SVP) Basissatz. Dieser kennzeichnet sich dadurch aus, dass die inneren Atomorbitale durch eine Basisfunktionen dargestellt werden, während die Valenzorbitale durch jeweils zwei Basisfunktionen abgebildet und mit Polarisationsfunktionen erweitert werden. Polarisationsfunktionen sind Funktionen mit höherem Drehimpuls und können so die Polarisation der Ladungsverteilung bei Verbindungsbildung modellieren. [21] Der def2-SVP beinhaltet eine polarisierende d-Funktion für p-Elemente und eine diffuse p-Funktion für d-Elemente. [22]

4. Technische Details der Rechnungen

Alle Moleküle wurden mithilfe von Chemcraft [23] konstruiert und die Geometrie des Grundzustandes mit Gaussian 16 [24] optimiert. Hierbei wurde die KS-DFT [17] verwendet und die Rechnungen in einer durch PCM [25] modellierten Tetrahydrofuran-Lösungsumgebung durchgeführt. Es wurde das PBE0-Dichtefunktional [20] und der def2-SVP-Basissatz [21] verwendet. Anschließend wurde für die ermittelten geometrischen Parameter eine Frequenzanalyse durchgeführt. Das Erreichen eines Minimums kann über eine positiv definite Hessematrix bestätigt werden. Anschließend wurde eine DFT/MRCI-Rechnung [17] für die 10 niedrigsten elektronisch angeregten S- und T-Zustände der jeweiligen Grundzustände durchgeführt. Hierzu wurden zuerst die Punktladungen für das Lösungsmittel aus dem Gaussian 16 Output in das Turbomole-Format [26] exportiert. Über rimp2prep wurden die kernnahen Orbitale, sowie die Orbitale mit $E_H > 2$ Hartree eingefroren. Für den Konfigurationsraum wurden maximal Doppelanregungen betrachtet. Mit dem R2022 [18] und dem Selektionsschwellwert $0,8 E_h$ wurden die vertikalen Anregungsenergien berechnet. Hierbei wurde das BH-LYP-Funktional verwendet. Nach der Charakterisierung der angeregten Zustände wurde eine Geometrieoptimierung der niedrigsten T- und S-Zustände mit $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Charakter durchgeführt. Für die S-Zustände wurde TDDFT, für die T-Zustände wurde zudem TDA verwendet. Für die angeregten Zustände folgte ebenfalls eine Frequenzanalyse zur Bestätigung eines energetischen Minimums. Die Energien der gefundenen angeregten Zustände wurden anschließend ebenfalls mit DFT/MRCI-Rechnungen bestimmt. [17]

Mit dem Programm Jmol [27] wurden die Molekül- und Differenzdichtenbilder erzeugt, sowie die Bindungslängen und -winkel gemessen. Für die Differenzdichten wurde einheitlich eine Isofläche von 0,001 ausgewählt. Die Stärke der H-Brückenbindungen wurde von Tobias Böhmer mithilfe von Turbomole [26] berechnet und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Der sogenannte Basis Set Superposition Error (BSSE) wurde unter Verwendung der Counterpoise Prozedur nach Boys und Bernardi [28] berücksichtigt. Die Energien werden an entsprechender Stelle mit Literaturdaten verglichen. Geometrische Änderungen wurden mit dem Programm VMD [29] veranschaulicht.

Die schwingungsaufgelösten Absorptions- und Emissionsspektren wurden mit VIBES Vertical Hessian [30,31] berechnet. Hierzu wurden die Temperatur 298 K, das Integrationsintervall 300 fs, 16384 Stützstellen und eine Breite der Dämpfungsfunktion von 100 cm^{-1} ausgewählt. Die experimentellen Vergleichsspektren [5] wurden sofern notwendig mit dem hausinternen Programm insidias exportiert und digitalisiert.

5. Auswertung

In der folgenden Auswertung kommen charakteristische Geometriewerte vor. In Abb. 7 sind die wichtigen Winkel farblich markiert. Für die Bezeichnung der Atome, zwischen denen Bindungslängen ausgemessen werden, werden die eingezeichneten Atomnummern verwendet.

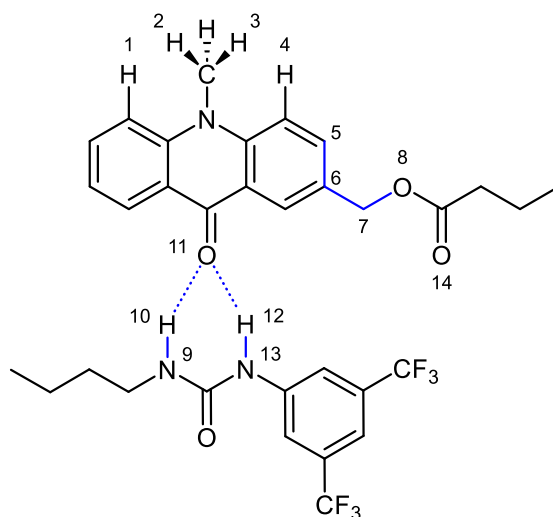


Abb. 7: Lewis-Strukturen der zu untersuchenden Moleküle mit farblichen Markierungen. Diederwinkel zwischen Atomen 5-8. Winkel der H-Bindungen von 11-9 und 11-13.

5.1 NMA und NMAM-B

5.1.1 Geometrieoptimierung des Grundzustands

Die Geometrie des Grundzustandes von NMA konnte erfolgreich ermittelt werden. In Abb. 8 ist die optimierte Geometrie des neutralen Moleküls aus drei verschiedenen Perspektiven abgebildet. Abb. 8 a) zeigt NMA frontal, Abb. 8 b) bildet das Molekül von der langen Seite und Abb. 8 c) von der kurzen Seite ab. Auf Abb. 8 b) ist deutlich zu erkennen, dass NMA kein planares Molekül ist. Es weist eine leichte Krümmung auf. Über die Kohlenstoffatome der Ringe erstreckt sich ein konjugiertes π -System. Der Sauerstoff der Ketogruppe liegt mit dem restlichen Molekül in einer Ebene, während die Methylgruppe leicht aus dieser herausfällt (s. Abb. 8 c)). Ein Grund für die Nicht-Planarität kann die Abstoßung zwischen den Protonen der Methylgruppe und den Wasserstoffatomen der Ringe sein. Der Abstand zwischen den Wasserstoffen 1-2 und 3-4 (s. Abb. 7) beträgt $1,97 \text{ \AA}$. In der optimierten Geometrie des Grundzustandes besitzt NMA eine Spiegelebene und zeigt somit eine C_s -Symmetrie.

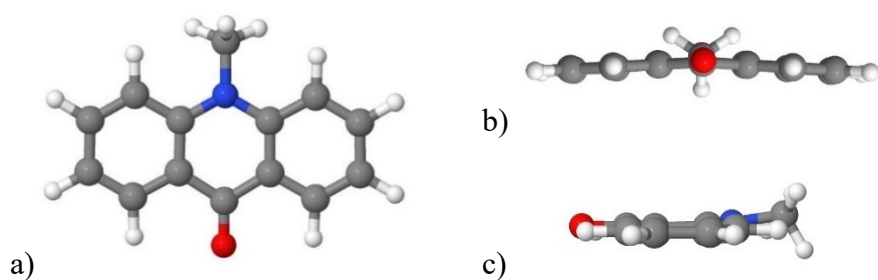


Abb. 8: Optimierte Geometrie von NMA im S_0 -Zustand. a) Frontalansicht, b) seitliche Ansicht der langen Seite und c) seitliche Ansicht der kurzen Seite.

Für den Grundzustand von NMAM-B konnte ebenfalls eine Geometrieoptimierung erfolgreich durchgeführt werden. Diese ist in Abb. 9 dargestellt. Hier ist klar zu erkennen, dass die Struktur des NMA-Grundgerüsts sich nicht von dem Grundzustand von NMA unterscheidet. Die Ester-Seitenkette zeigt aus der Ebene heraus. Der Diederwinkel (s. Abb. 7) beträgt $60,2^\circ$.

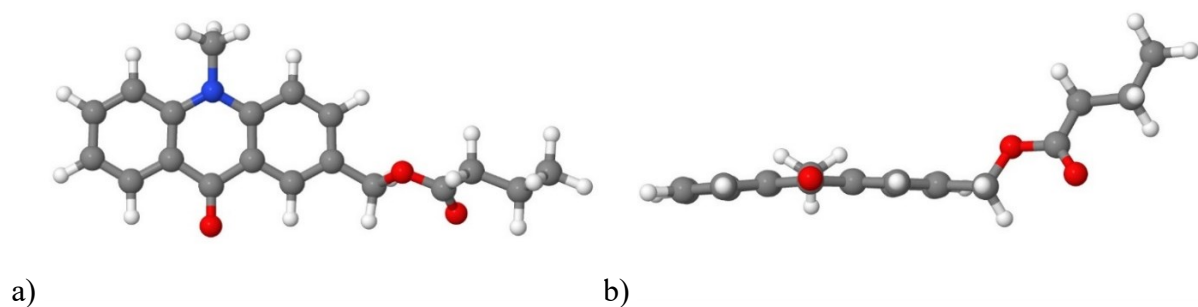


Abb. 9: Optimierte Geometrie von NMAM-B im S_0 -Zustand. a) Frontalansicht und b) seitliche Ansicht.

5.1.2 Angeregte Zustände

5.1.2.1 Geometrieoptimierung

Die optimierten Geometrien der angeregten Zustände von NMA konnten mit wenig Rechenaufwand erfolgreich ermittelt werden. Im Vergleich zu der Grundzustandsgeometrie sind die räumlichen Strukturen von NMA im angeregten Zustand ähnlich. Die Bindungslängen zwischen Stickstoff und der Methylgruppe sowie die von den Ring-Kohlenstoffen zu Wasserstoff bleiben in allen Zuständen unverändert. Dahingegen variieren die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen, sowie die Bindungslänge der Ketogruppe im Bereich von mehreren $0,01 \text{ \AA}$. Eine Auflistung der gemessenen Atomabstände ist in Tab. 9 im Anhang zu finden.

Nachfolgend werden die Begriffe HOMO (engl. Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) verwendet. In den Abb. 30, Abb. 33 und Abb. 36 im Anhang sind die genannten Orbitale abgebildet. Der S_1 -Zustand kennzeichnet sich durch eine $\pi\pi^*$ -Anregung. Bei dieser handelt es sich zu ca. 83 % um eine HOMO-LUMO-

Anregung aus dem Grundzustand. Der S_2 -Zustand besitzt einen $n\pi^*$ -Charakter und setzt sich aus ca. 77 % HOMO-4 nach LUMO zusammen. In Abb. 10 sind die Differenzdichten von NMA an der S_1 - bzw. S_2 -Geometrie bei einem Übergang von S_0 nach S_1 bzw. S_2 abgebildet. Die roten Bereiche zeigen eine Verringerung der Elektronendichte an, während gelb eine Zunahme der Elektronendichte darstellt.

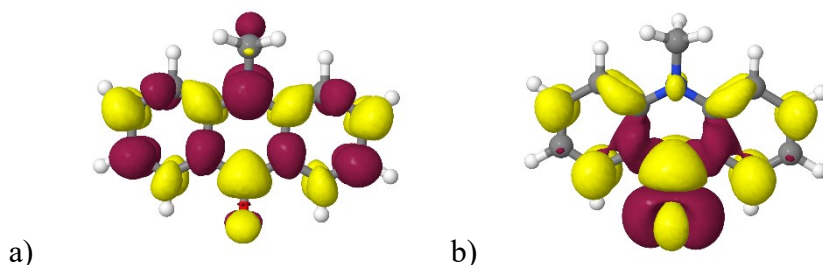


Abb. 10: Differenzdichten von NMA an der S_1 - bzw. S_2 -Geometrie. a) Übergang von S_0 nach S_1 . b) Übergang von S_0 nach S_2 .

Bei den gefundenen T-Zuständen zeichnet sich die gleiche Reihenfolge der Charaktere ab. Der T_1 -Zustand zeigt eine $\pi\pi^*$ -Anregung und der T_2 -Zustand eine $n\pi^*$ -Anregung. Der T_1 -Zustand entspricht zu 86 % der HOMO-LUMO-Anregung, der T_2 -Zustand zu ungefähr 72 % HOMO-4-LUMO-Anregung aus dem Grundzustand. Die Differenzdichten der S- und T-Zustände des gleichen Charakters an den jeweiligen Geometrien sind nahezu identisch.

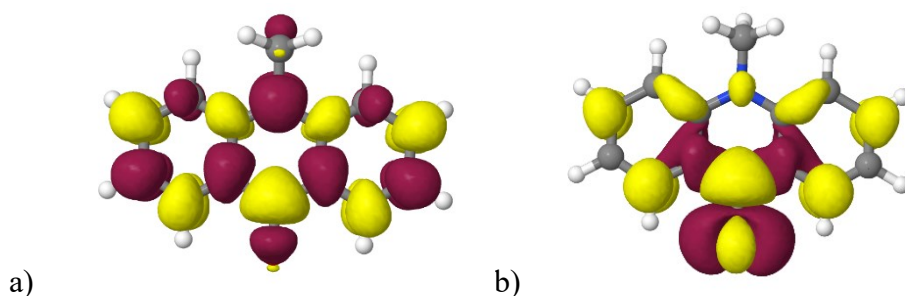


Abb. 11: Differenzdichten von NMA an der T_1 - bzw. T_2 -Geometrie. a) Übergang von S_0 nach T_1 . b) Übergang von S_0 nach T_2 .

Interessanter sind die geometrischen Veränderungen bei der Anregung von NMAM-B. Der S_1 -Zustand sowie der T_1 -Zustand besitzen $\pi\pi^*$ -Charakter. Bei ihnen besteht die Anregung zu 83 % bzw. zu 87 % aus HOMO-LUMO-Anregung. Die beiden Zustände besitzen eine nahezu gleiche Geometrie. Im Vergleich zu der S_0 -Geometrie hat sich die Seitenkette des Moleküls in die Ebene des anliegenden Kohlenstoff-Ringes gelegt. Der Diederwinkel (s. Abb. 7) beträgt bei beiden Zuständen um die 0° (s. Tab. 1).

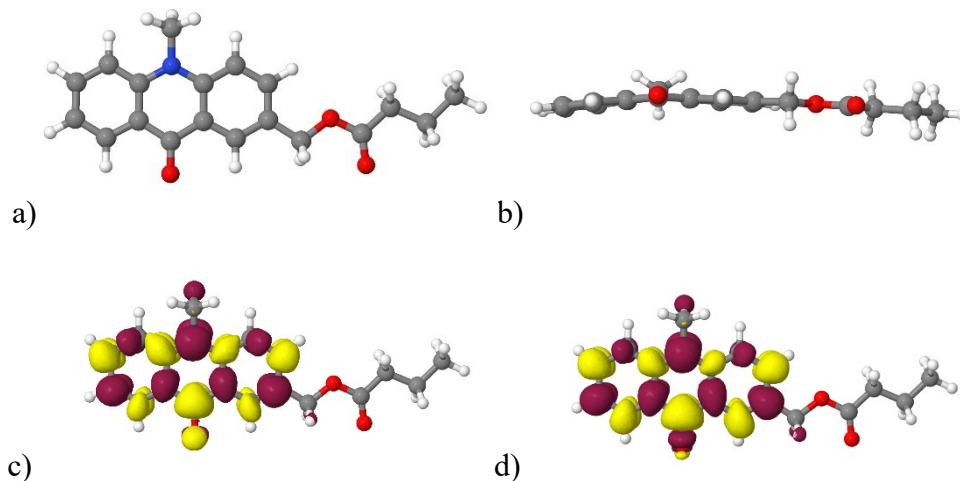


Abb. 12: Optimierte Geometrie von NMAM-B im $^1\pi\pi^*$ -Zustand. a) Frontalansicht, b) seitliche Ansicht, c) Differenzdicht S_0-S_1 . Und im $^3\pi\pi^*$ -Zustand d) Differenzdichte S_0-T_1 .

Die gefundenen S₂- und T₂-Zustände besitzen einen $n\pi^*$ -Charakter. Der S₂-Zustand besteht aus 79 % und der T₂-Zustand zu 73 % aus HOMO-4-LUMO-Anregung. Die Geometrien kennzeichnen sich durch eine stärker abgeknickte Seitenkette im Vergleich zu der S₀-Geometrie. Die gemessenen Diederwinkel (s. Abb. 7) von 98,8° (S₂) und 97,9° (T₂) weichen deutlich von dem des S₀-Zustands ab. In Tab. 1 sind die gemessenen Diederwinkel zusammengefasst.

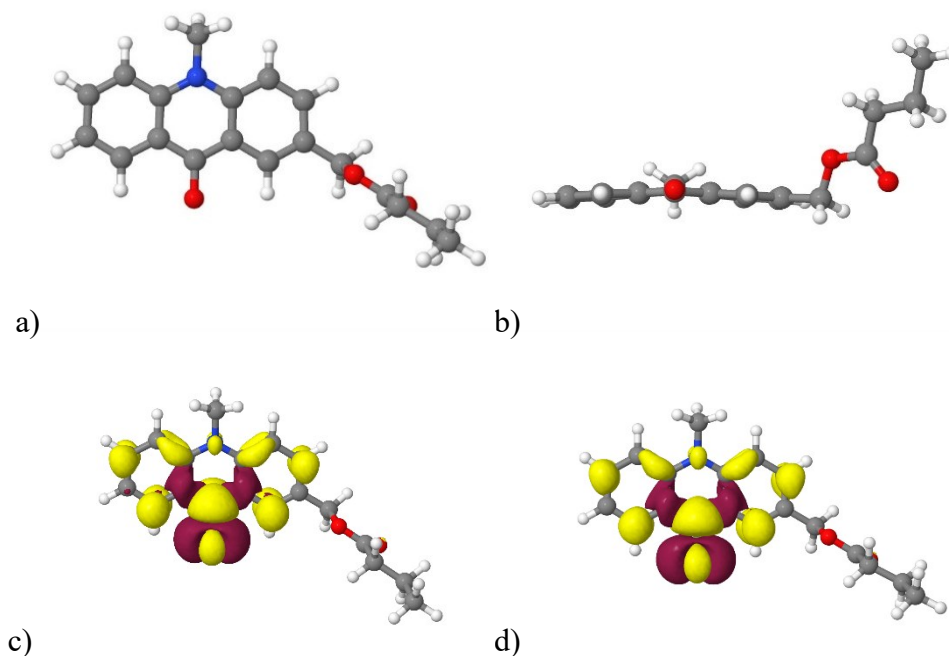


Abb. 13: Optimierte Geometrie von NMAM-B im $^1n\pi^*$ -Zustand. a) Frontalansicht b) seitliche Ansicht, c) Differenzdichte S_0-S_2 . Und im $^3n\pi^*$ -Zustand d) Differenzdichte S_0-T_2 .

Tab. 1: Diederwinkel des Grundzustandes und der angeregten Zustände von NMAM-B.

Geometrie	S_0	$^1\pi\pi^*$	$^1n\pi^*$	$^3\pi\pi^*$	$^3n\pi^*$
Diederwinkel [°]	60,2	0,1	98,8	-0,3	97,9

Um die geometrischen Änderungen, die aus einer elektronischen Anregung resultieren, nochmal graphisch zusammenzufassen, ist in Abb. 14 ein Vergleich der Geometrien der gefundenen angeregten Zustände sowie des Grundzustandes dargestellt. Hier ist die unterschiedliche Ausrichtung der Seitenkette deutlich zu erkennen. Die $\pi\pi^*$ -Zustände weisen eine stärker abgeknickte Seitenkette als der Grundzustand auf, während die Seitenkette in den $n\pi^*$ -Geometrien in der NMA-Ebene liegen. Die stark veränderten Geometrien werfen für die nachfolgende Untersuchung von NMAM-B mit dem Harnstoff-Derivat die Frage auf, inwiefern die Wasserstoffbrücken-Bindungen durch die elektronische Anregung beeinflusst werden.

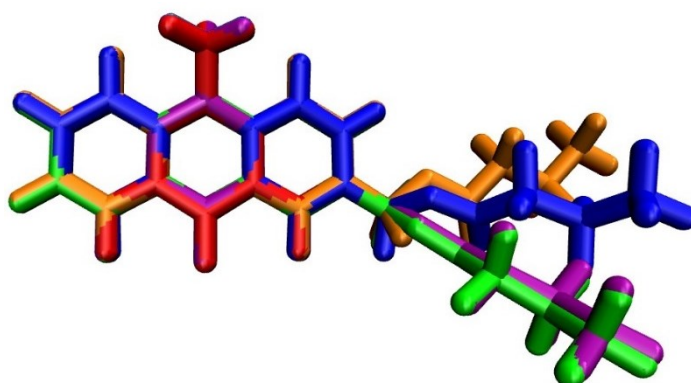


Abb. 14: Vergleich der optimierten Geometrien von NMAM-B. S_0 = blau, S_1 = rot, S_2 = grün, T_1 = orange, T_2 = violett. Die Seitenkette von S_1 wird von T_1 überlagert.

5.1.2.2 Vertikale und adiabatische Zustandsdiagramme

An dem Grundzustand und den gefundenen angeregten Zuständen von NMA und NMAM-B wurden jeweils DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt. Es wurden sowohl die vertikalen als auch die adiabatischen Zustandsenergien berechnet. Die vertikalen Energien resultieren aus den MRCI-Rechnungen an den entsprechenden Geometrien. Sie bieten einen guten Eindruck für die ungefähre Lage der energetischen Zustände und deren Charaktere. Zudem werden die vertikalen Energien für die Berechnung der Absorption benötigt. Für eine genauere Interpretation der Energien in Bezug auf die photophysikalischen Eigenschaften werden jedoch die adiabatischen Energien benötigt. Die adiabatischen Energien sind aus den Ergebnissen der Berechnungen an den unterschiedlichen angeregten Zuständen zusammengestellt.

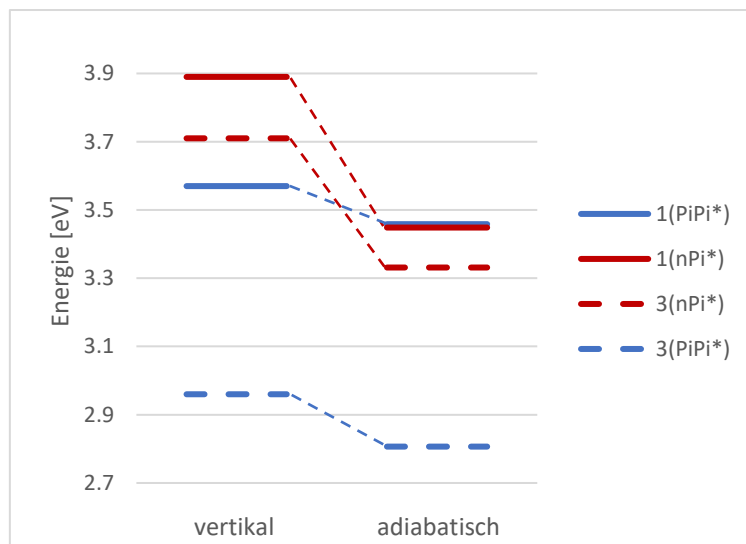


Abb. 15: Vertikale und adiabatische Energien der angeregten Zustände von NMA. Mit DFT/MRCI berechnet und auf die S_0 -Energie des S_0 -Zustandes referenziert.

In Abb. 15 sind die vertikalen Energien der angeregten Zustände den adiabatischen Energien gegenübergestellt. Die durchgezogenen Striche zeigen S-Zustände an, die gestrichelten T-Zustände. $\pi\pi^*$ -Zustände werden in Blau und $n\pi^*$ -Zustände werden in Rot dargestellt. Die $\pi\pi^*$ -Zustände liegen bei Betrachtung der vertikalen Energien energetisch niedriger als die $n\pi^*$ -Zustände. Der T_1 -Zustand liegt bei 2,96 eV und der S_1 -Zustand bei 3,57 eV. Der T_2 -Zustand mit $n\pi^*$ -Charakter liegt unterhalb des S_2 -Zustands bei einer vertikalen Energie von 3,71 eV, während der S_2 -Zustand bei 3,89 eV ist. Bei der adiabatischen Energie wird die Energiedifferenz zwischen den Minima berechnet. Folglich sinken die energetischen Lagen der angeregten Zustände. Der T_2 -Zustand sinkt unter die S-Zustände und der $^1n\pi^*$ -Zustand sinkt stark, sodass der S_1 $n\pi^*$ -Charakter annimmt. Hier wird die Relevanz der Unterscheidung von vertikalen und adiabatischen Energien deutlich. Der T_1 -Zustand liegt bei 2,81 eV, der T_2 bei 3,33 eV. Energetisch höher liegen der S_1 und der S_2 , die beide bei ungefähr 3,46 eV liegen.

Ein Vergleich der in THF berechneten adiabatischen Energien mit den in Abb. 6 gezeigten adiabatischen Energien von NMA in Vakuum zeigen eine Anhebung der $n\pi^*$ -Zustände von NMA in THF, sodass die $^1n\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustände nicht mehr unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes liegen, wie es im Vakuum der Fall ist. [13] In einer Studie von V. Rai-Constapel und C. Marian über den Einfluss von LM auf die photophysikalischen Eigenschaften von Acridon-Derivaten zeigen die untersuchten Moleküle in polar aprotischen Lösungsmitteln gleiche Effekte. [4]

Die $n\pi^*$ -Zustände werden in der polaren, aprotischen LM-Umgebung von THF energetisch angehoben.

Um einen umfassenderen Eindruck der MRCI-Ergebnisse zu erhalten, sind in Abb. 16 die Ergebnisse der MRCI-Rechnungen an den jeweiligen Geometrien zusammengefasst.

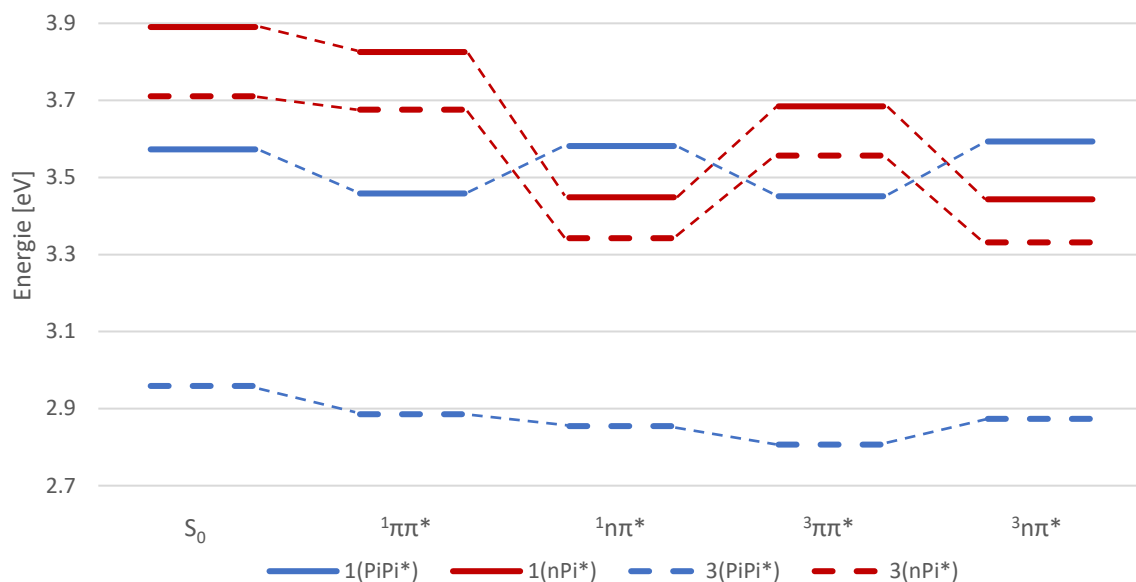


Abb. 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMA. Referenziert auf die Grundzustandsfunktion der S_0 -Geometrie.

Bei der Betrachtung des Energie-Diagramms (Abb. 16) zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf der energetischen Zustände bei den beiden $n\pi^*$ -Geometrien ab. Die $n\pi^*$ -Zustände werden in den $n\pi^*$ -Geometrien deutlich abgesenkt, während die $\pi\pi^*$ -Zustände leicht angehoben werden. Dies erklärt den zuvor beschriebenen Wechsel der Zustände bei dem Vergleich von vertikalen und adiabatischen Energien. Die Reihenfolge der angeregten Zustände in den $\pi\pi^*$ -Geometrien zeigt ebenfalls eine solche Ähnlichkeit.

Die adiabatische Energielücke zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und dem $^3n\pi^*$ -Zustand beträgt 0,127 eV. Dieser Wert liegt über der thermischen Energie. Es kann davon ausgegangen werden, dass rISC unwahrscheinlich ist. Jedoch ist aufgrund der unterschiedlichen Charaktere nach der El-Sayed-Regel ISC erlaubt und somit ein strahlungsloser Übergang wahrscheinlich. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen und begründet die kaum gemessene Fluoreszenz. Die Tab. 10 im Anhang fasst die Ergebnisse genauer zusammen.

Das Zustandsdiagramm von NMAM-B (s. Abb. 17) zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem von NMA.

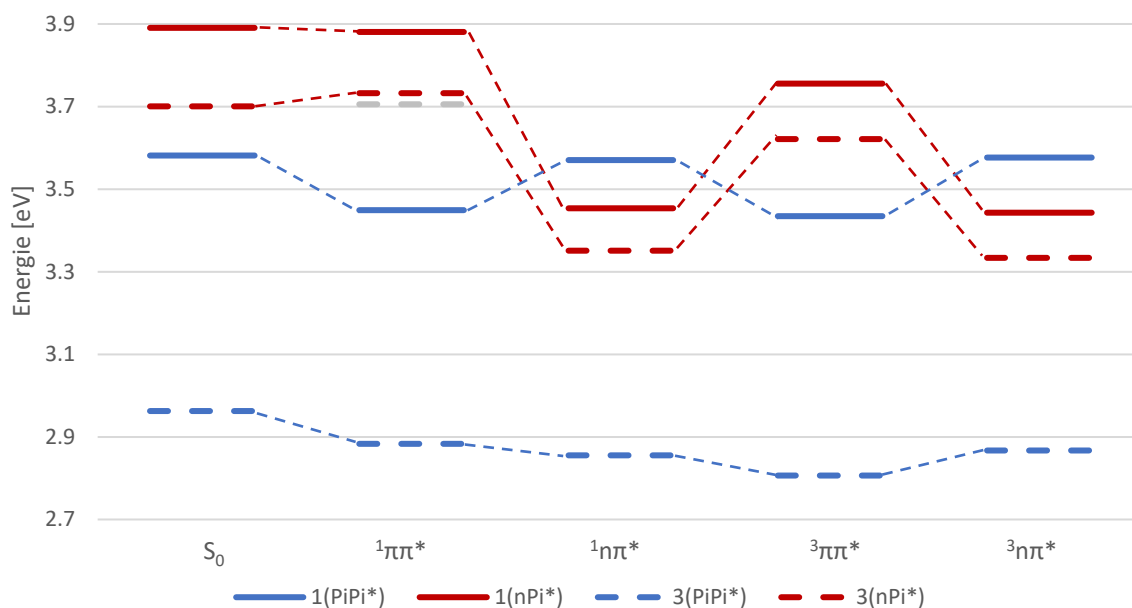


Abb. 17: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMAM-B. Referenziert auf die Grundzustandsfunktion der S_0 -Geometrie. In Grau ist ein zusätzlicher ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand eingezeichnet.

Der S_1 -Zustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt eine adiabatische Energie zum Grundzustand von 3,45 eV. Der S_2 -Zustand liegt mit ebenfalls gerundeten 3,45 eV nur 0,005 eV über dem $\pi\pi^*$ -Zustand. Der T_1 -Zustand liegt mit 2,81 eV deutlich am tiefsten. Der T_2 -Zustand besitzt eine adiabatische Energie von 3,33 eV und liegt somit unter den beiden S-Zuständen. Genau wie beim NMA zeigen hier die $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Geometrien einen ähnlichen Verlauf. In der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie ist ein weiterer ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand unter den ${}^3n\pi^*$ -Zustand gerutscht.

Um einen guten Vergleich der energetischen Lage der Zustände von NMA und NMAM-B zu erhalten, sind in Abb. 18 die adiabatischen Energien zum jeweiligen Grundzustand nebeneinander dargestellt. Zusätzlich sind die vertikalen Energien von NMAM-B abgebildet. Hierbei sind sehr ähnliche Ergebnisse wie bei NMA zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der Substituenteneffekt der Estergruppe kaum Einfluss auf die energetische Lage der angeregten Zustände besitzt. Die ${}^1\pi\pi^*$ - und ${}^1n\pi^*$ -Zustände wechseln zwar ihre Reihenfolge, jedoch ist der berechnete Energieunterschied so gering, dass dies aufgrund der methodischen Ungenauigkeit nicht weiter interpretiert werden kann.

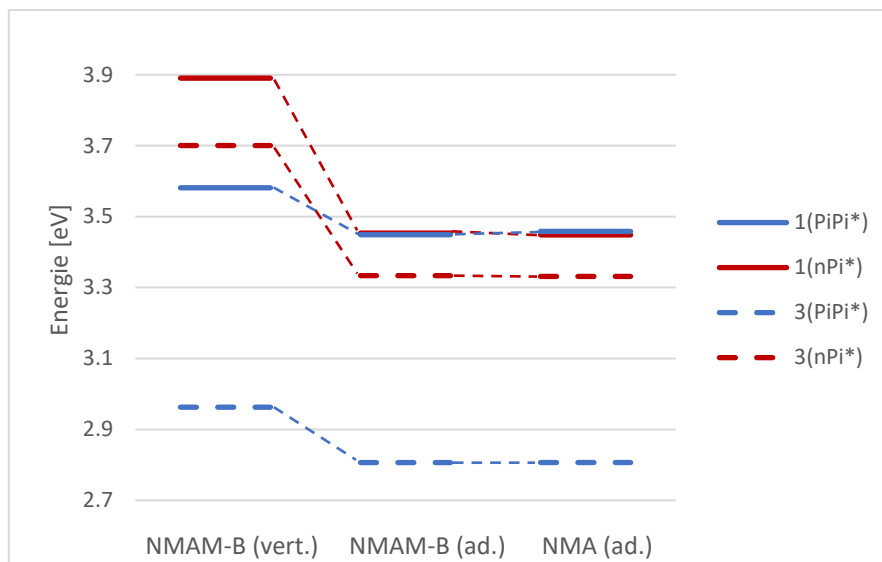


Abb. 18: Vertikale Energien von NMAM-B und Vergleich der adiabatischen Energien von NMA und NMAM-B. Referenziert auf die S_0 -Energie des jeweiligen S_0 -Zustands.

5.2 NMAM-B mit tFMPBU

5.2.1 Geometrieoptimierung des Grundzustands

Für die Untersuchung der Effekte von H-Brücken auf ein elektronisch angeregtes NMA-Derivat wurden im ersten Schritt vier mögliche Anordnungen von NMAM-B und tFMPBU ausgewählt und optimiert. Die Strukturen 1 und 2 bilden jeweils H-Brücken zwischen den Wasserstoffatomen der Harnstoff-Gruppe und dem Sauerstoff der Ketogruppe des NMA-Derivats aus. Unterschieden werden sie dadurch, dass das tFMPBU bei Struktur 2 um ca. 180° gedreht ist. Strukturen 3 und 4 verhalten sich ähnlich, nur dass hier H-Brücken zwischen den Wasserstoffatomen der Harnstoff-Gruppe und dem Sauerstoffatom der Ketogruppe von der Ester-Seitenkette ausgebildet werden. In Abb. 19 sind diese optimierten Grundzustandsstrukturen abgebildet.

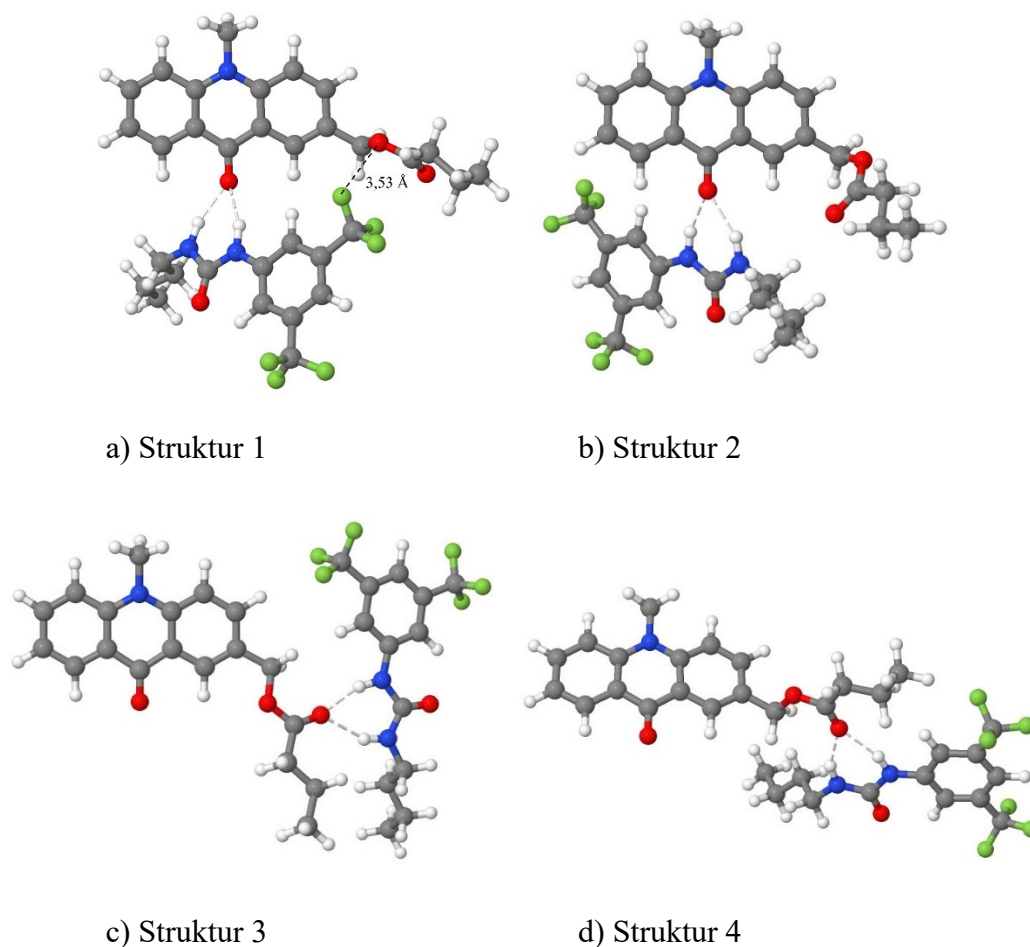


Abb. 19: Optimierte Grundzustandsfunktionen von NMAM-B und tFMPBU mit eingezeichneten H-Brücken.
Eingezeichneter Abstand F-O bei Struktur 1.

Bei genauerer Betrachtung der vier verschiedenen S_0 -Geometrien fällt auf, dass die Seitenketten von Struktur 1 und Struktur 4 am wenigsten stark von der S_0 -Geometrie von NMAM-B (s. Abb. 9) abweichen. In Tab. 2 sind die Diederwinkel (s. Abb. 7) der verschiedenen Strukturen zusammengefasst.

Tab. 2: Diederwinkel der Strukturen 1 bis 4 und NMAM-B.

Geometrie	Struktur 1	Struktur 2	Struktur 3	Struktur 4	NMAM-B
Diederwinkel [°]	73,4	85,1	161,8	75	60,2

Die ausgebildeten H-Brücken werden in dieser Arbeit über die Winkel zwischen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sowie dem Abstand zwischen Sauerstoff und Wasserstoff charakterisiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 3 zusammengefasst. Zusätzlich sind die von Tobias Böhmer berechneten H-Brückenstärken in dieser Tabelle eingetragen. Die gemessenen Winkel und Abstände weisen für alle Moleküle eine Asymmetrie der H-Brücken

auf. Diese Beobachtung kann auf die asymmetrischen Substituenten von NMAM-B und tFMPBU zurückgeführt werden. Zudem ist zu erkennen, dass die H-Brücken bei den Strukturen 1 und 2 kürzer ausfallen als bei den Strukturen 3 und 4. Kürzere H-Brücken weisen in der Regel eine höhere Bindungsstärke auf. Dies ist auch in den berechneten Bindungsstärken zu erkennen. In einer quantenchemischen Untersuchung von M. Hao über die Stärke von H-Brücken von Arzneimittel-Molekülen wurden einige vergleichbare H-Brücken-Donoren und -Akzeptoren untersucht. Die berechneten Bindungsstärken fallen in den Rahmen von typischen Bindungsstärken, die in der Studie berechnet wurden. [32]

Tab. 3: Abstände, Winkel und berechnete Bindungsstärke der H-Brückenbindungen der Strukturen 1 bis 4. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 7.

Geometrie	Struktur 1	Struktur 2	Struktur 3	Struktur 4
$O_{11/14} - H_{10}$ [Å]	1,99	2,02	2,09	2,05
$O_{11/14} - H_{12}$ [Å]	1,9	1,87	1,96	1,99
$O_{11/14} - H_{10} - N_9$ [°]	151,6	150,9	152,2	154
$O_{11/14} - H_{12} - N_{13}$ [°]	158,2	159,5	159,8	157,6
Stärke [kcal/mol]	6,09	6.81	5,38	5,02

Um zu entscheiden, welche Struktur für die nachfolgenden Untersuchungen betrachtet wird, muss die energetisch günstigste Geometrie ermittelt werden. Die mit DFT berechneten Grundzustandsenergien werden hierzu in Tab. 4 verglichen. Anschließend wurde für jede Grundzustands-Geometrie eine DFT/MRCI-Rechnung durchgeführt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 4 zusammengefasst. Für die Energiedifferenzen werden die Energien von Versuch 1 als Referenzwert genommen, da diese am niedrigsten liegen.

Tab. 4: Grundzustandsenergien der Strukturen 1 bis 4 und deren energetische Differenz.

Struktur	DFT [Hartree]	ΔE [eV]	DFT/MRCI [Hartree]	ΔE [eV]
1	-2299,46699228	0,0	-2300,772271	0,0
2	-2299,46655194	0,012	-2300,769965	0,063
3	-2299,46294558	0,110	-2300,767566	0,128
4	-2299,46260821	0,119	-2300,769182	0,084

Der direkte Vergleich der Grundzustandsenergien der verschiedenen Anordnungen zeigt eindeutig, dass die Verbindungen mit den H-Brücken zu der Ketogruppe energetisch günstiger

sind als die Strukturen 3 und 4, welche die H-Brücken zu dem Sauerstoff der Estergruppe ausbilden. Im weiteren Verlauf der Untersuchung der Effekte der H-Brücken wird sich auf die Geometrie von Struktur 1 fokussiert, da diese Anordnung die niedrigste Grundzustandsenergie aufweist. Es ist jedoch zu beachten, dass die Struktur 2 bei der DFT-Rechnung mit ungefähr 0,012 eV nur geringfügig nach oben abweicht und somit eine ähnliche Relevanz aufweist. Die DFT/MRCI-Ergebnisse zeigen einen vergleichbaren Trend. Allerdings weicht Struktur 4 mit nur 0,02 eV von der Grundzustandsenergie von Struktur 2 ab. Dahingegen ist die Energiedifferenz zu dem um ca. 180°-verdrehen Zustand von Struktur 4 doppelt so groß. Im Gegensatz zu der DFT-Rechnung ist bei der DFT/MRCI-Rechnung die Struktur 3 am energetisch ungünstigsten. Sie besitzt eine Energiedifferenz zum Grundzustand der Struktur 1 von 0,08 eV.

Diese Ergebnisse sind überraschend. Bei Struktur 1 besitzen das Fluoratom der Trifluormethyl-Gruppe und das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einen Abstand von 3,53 Å (s. Abb. 19). Wegen dieser räumlichen Nähe von zwei elektronegativen Atomen kann angenommen werden, dass Struktur 1 energetisch ungünstiger ist als Struktur 2, bei der der Harnstoff so angeordnet ist, dass diese beiden funktionellen Gruppen auf unterschiedlichen Seiten liegen. Diese Annahme wird jedoch durch die DFT- und DFT/MRCI-Ergebnisse widerlegt. Ein Grund hierfür kann die stärker verdrehte Seitenkette von NMAM-B bei der Struktur 2 sein. Dass die Strukturen 3 und 4 energetisch ungünstiger sind, könnte auf die schwächer ausgebildeten H-Bindungen zurückgehen.

5.2.2 Angeregte Zustände

5.2.2.1 Geometrieoptimierung

Für die Struktur 1 konnten die niedrigsten $^1\pi\pi^*$ -, $^3\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustände erfolgreich gefunden werden. Die Geometrie des niedrigsten S-Zustands mit $n\pi^*$ -Charakter konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert werden. Hierbei war die häufigste Fehlerquelle, dass bei den Versuchen der Optimierung die Geometrie in die Geometrie des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes rutschte und so die Geometrie des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes erneut optimiert wurde.

Abb. 20 zeigt die optimierte Geometrie des S_1 -Zustandes. Dieser besitzt einen $\pi\pi^*$ -Charakter. Die Abbildung der Differenzdichten (s. Abb. 20) zeigt, dass die $^1\pi\pi^*$ -Anregung beinahe vollständig auf dem NMA-Gerüst stattfindet. Nur das Sauerstoffatom von tFMPBU weist eine sehr geringe, nicht weiter diskussionswerte Zunahme der Elektronendichte auf. Die Anregung setzt sich zu 83 % aus HOMO nach LUMO zusammen. Im Vergleich zu der S_0 -Geometrie ist die Seitenkette des NMAM-B stärker abgeknickt. Der zuvor gemessene Abstand zwischen dem

Sauerstoff der Estergruppe und dem Fluoratom am tFMPBU beträgt nun 4,2 Å, somit etwa 0,67 Å mehr.

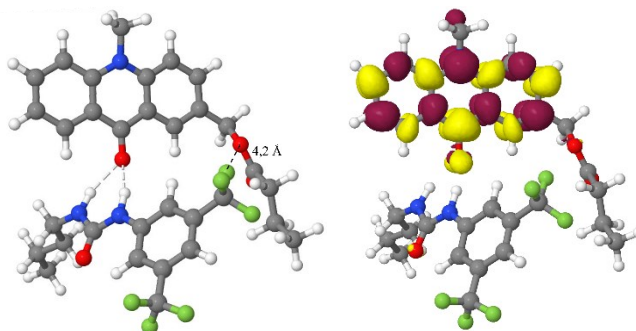


Abb. 20: Optimierte Geometrie der $^1\pi\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken sowie gemessenem Abstand F-O (links) und Differenzdichte S_0-S_1 (rechts).

Der niedrigste T-Zustand weist einen $\pi\pi^*$ -Charakter auf. Hier findet ebenfalls die Anregung vom HOMO nach LUMO statt. Diese macht ca. 89 % aus. Bei der Betrachtung der Differenzdichten (s. Abb. 21) ist eine große Ähnlichkeit zu dem zuvor diskutierten S_1 -Zustand zu sehen. Hauptsächlich findet die Anregung am NMA-Grundgerüst statt. Anders als bei den elektronisch angeregten Zuständen von NMAM-B unterscheidet sich die gefundene T-Geometrie deutlich von der S-Geometrie des gleichen Charakters. Die räumliche Anordnung der Seitenkette von NMAM-B ist dem S_0 -Zustand ähnlich. Ein Vergleich der Diederwinkel ist in Tab. 5 zu entnehmen.

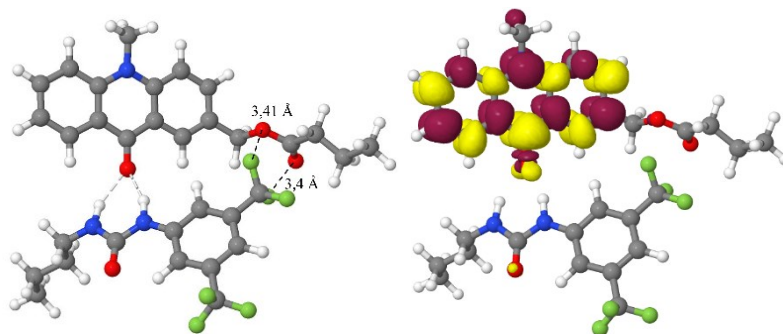


Abb. 21: Optimierte Geometrie der $^3\pi\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken sowie gemessenem Abstand F-O (links) und Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Die $n\pi^*$ -Anregung ist ebenfalls auf dem NMAM-B lokalisiert. Der gefundene Zustand besitzt zu 64 % eine HOMO-7-LUMO-Anregung. Die Seitenkette von NMAM-B ist ebenfalls abgelenkt und weist einen Diederwinkel von $101,6^\circ$ auf. Dies steht im Kontrast zu der planaren Seitenkette, die bei den optimierten Geometrien der $n\pi^*$ -Zustände von NMAM-B zu sehen ist.

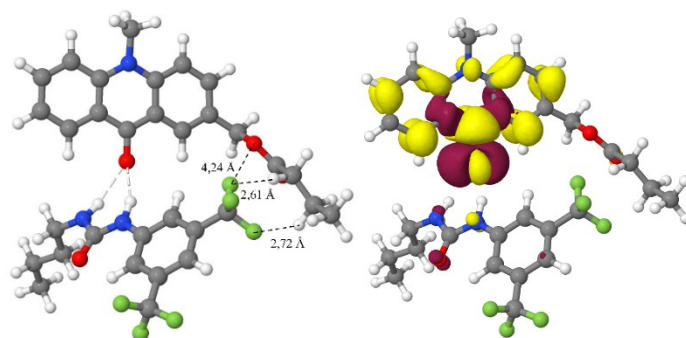


Abb. 22: Optimierte Geometrie der $^3n\pi^*$ -Anregung mit eingezeichneten H-Brücken sowie gemessenen Abständen F-O, F-H (links) und Differenzdichte S_0-T_2 (rechts).

Der Vergleich der gemessenen Diederwinkel von Struktur 1 (s. Tab. 5) und den Diederwinkel von NMAM-B (s. Tab. 1) zeigt eine starke Abweichung in den Geometrien. Grund hierfür können die Wechselwirkungen mit dem tFMPBU sein. In der $^3n\pi^*$ -Geometrie von Struktur 1 kann eine mögliche Anziehung zwischen Wasserstoff der Ester-Seitenkette und den Fluoratomen von tFMPBU der Grund sein, weshalb die Ester-Seitenkette nicht in der Ebene des NMA-Grundgerüsts liegt, wie es bei NMAM-B der Fall ist. Der Abstand zwischen diesen beiden Gruppen beträgt 2,61 Å bzw. 2,72 Å (s. Abb. 22).

Tab. 5: Diederwinkel der optimierten Geometrien von Struktur 1 und von NMAM-B im S_0 -Zustand.

Geometrie	S_0	$^1\pi\pi^*$	$^3\pi\pi^*$	$^3n\pi^*$	$S_0, \text{NMAM-B}$
Diederwinkel [°]	73,4	123,2	67,7	101,6	60,2

Die charakteristischen Merkmale der H-Bindungen der angeregten Zustände sind in Tab. 6 zusammengetragen. Genau wie im Grundzustand sind die zwei ausgebildeten H-Brücken in den angeregten Zuständen asymmetrisch. Die $\pi\pi^*$ -Zustände weisen eine kürzere H-Brücke als der Grundzustand auf, während die H-Brücken der $^3n\pi^*$ -Geometrie länger werden. Die H-Brücke $O_{11}-H_{10}$ nimmt im Vergleich zum Grundzustand um 0,24 Å und die H-Brücke $O_{11}-H_{12}$ nimmt um 0,16 Å zu. Diese Beobachtung ist wenig überraschend, da bei der $n\pi^*$ -Anregung Elektronendichte aus einem n-Orbital in ein antibindendes π -Orbital geschoben wird. Dadurch sinkt die Stabilität der H-Brücken, was mit einer Verlängerung der H-Brücke verbunden sein kann.

Tab. 6: Abstände und Winkel der H-Bindungen des Grundzustandes und den angeregten Zuständen von Struktur 1. Die Nummerierung bezieht sich auf Abb. 7.

Geometrie	S ₀	¹ ππ*	³ ππ*	³ nπ*
O ₁₁ – H ₁₀ [Å]	1,99	1,98	1,93	2,23
O ₁₁ – H ₁₂ [Å]	1,9	1,79	1,81	2,06
O ₁₁ – H ₁₀ – N ₉ [°]	151,6	149,6	150,9	135,8
O ₁₁ – H ₁₂ – N ₁₃ [°]	158,2	160,8	158,5	156,6

5.2.2.2 Vertikale und adiabatische Zustandsdiagramme

In Abb. 23 sind die aus den DFT/MRCI-Ergebnissen berechneten vertikalen und adiabatischen Energien von Struktur 1 gegenübergestellt. Aufgrund der fehlenden ¹nπ*-Geometrie wurde für die adiabatische Energie näherungsweise der Wert des ¹nπ*-Zustandes an der ³nπ*-Geometrie genommen. Die DFT/MRCI-Ergebnisse für NMA und NMAM-B haben bereits eine beinahe identische energetische Struktur an den beiden nπ*-Geometrien gezeigt, weshalb diese Annahme für das NMAM-B mit tFMPBU getroffen werden kann. Vertikal zeigt der T₁ bei 2,89 eV und der S₁ bei 3,52 eV ππ*-Charakter, während der niedrigste ³nπ*-Zustand bei 3,99 eV liegt. Der ¹nπ*-Zustand liegt mit 4,07 eV am höchsten. Die Reihenfolge der Zustände ändert sich bei den adiabatischen Energien nicht. Die ππ*-Zustände sinken um ungefähr 0,13 eV ab, während die nπ*-Zustände doppelt so tief abgesenkt werden.

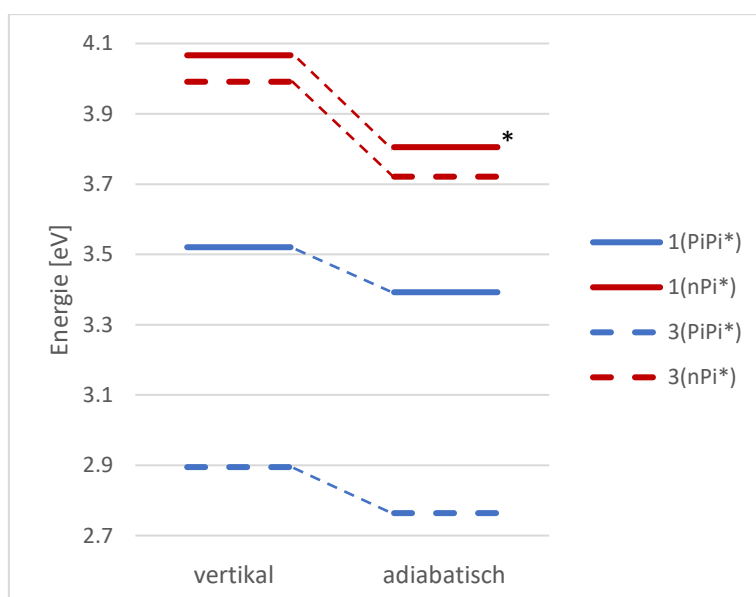


Abb. 23: Vertikale und adiabatische Energien von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1). * Die ¹nπ*-Energie wurde als Näherung aus der MRCI-Rechnung der ³nπ*-Geometrie genommen. Somit stellt dieser Wert keine berechnete adiabatische Energie zum Grundzustand dar.

Abb. 24 zeigt die Ergebnisse der DFT/MRCI-Ergebnisse zusammengefasst. In Grau sind weitere $^3\pi\pi^*$ -Zustände eingezeichnet, welche unterhalb des niedrigsten $^3n\pi^*$ -Zustandes liegen. Dies kann auf die ausgebildeten H-Brücken zurückgeführt werden. Durch sie werden die $n\pi^*$ -Zustände energetisch angehoben, wodurch zuvor höher liegende $\pi\pi^*$ -Zustände unterhalb des $n\pi^*$ -Zustandes rutschen. Im Vergleich zu NMA und NMAM-B kommt es hier bei der $^3n\pi^*$ -Geometrie zu keinem Tausch der energetischen Reihenfolge der Zustände. Der $^1\pi\pi^*$ -Zustand bleibt weiterhin unterhalb des $^3n\pi^*$ -Zustandes. Aufgrund dieser Tatsache ist ISC nach der El-Sayed-Regel unwahrscheinlich und Fluoreszenz möglich. Dies stellt eine Erklärung für die experimentell gemessene Erhöhung der Elektrolumineszenzquantenausbeute, die bei der Titration von NMAM-B mit tFMPBU auftritt, dar (s. Abb. 2).

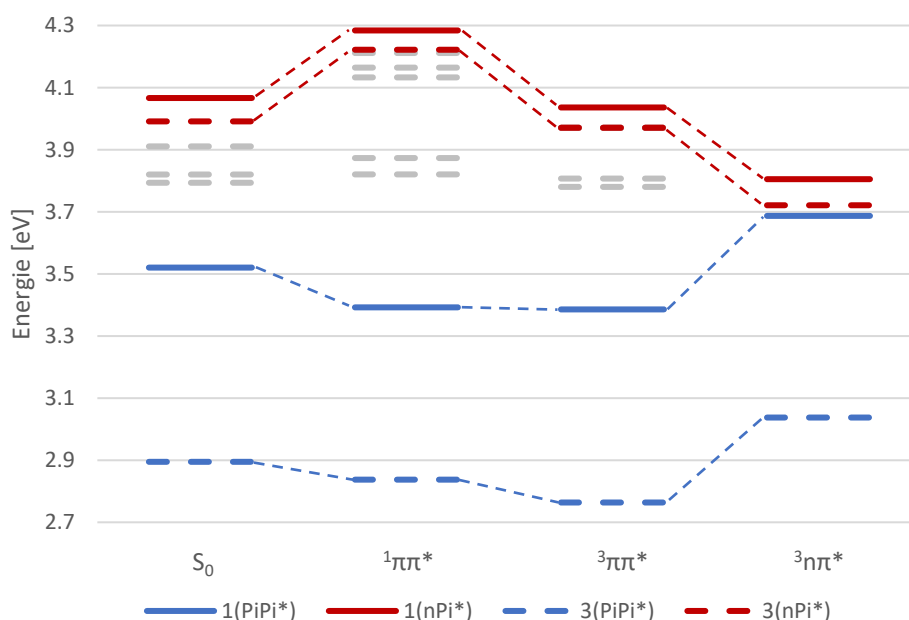


Abb. 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen von NMAM-B mit tFMPBU. Referenziert auf die Grundzustandsfunktion der S₀-Geometrie. In Grau sind zusätzliche $^3\pi\pi^*$ -Zustände eingezeichnet.

Die oben genannten Effekte resultieren aus den in dieser Arbeit untersuchten intermolekularen H-Brücken. Hendrik Knaup hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit den Effekt von intramolekularen H-Brücken an vergleichbaren NMA-Derivaten untersucht. NMAM-bFPUH besitzt an dem NMA-Grundgerüst ein kovalent verknüpftes Harnstoffderivat. In der gefalteten Form bilden die Ketogruppe des NMA-Grundgerüsts und die Harnstoff-Gruppe intramolekulare H-Brücken aus. Diese sind ähnlich zu den in dieser Arbeit gebildeten intermolekularen H-Brücken, weshalb ein Vergleich der adiabatischen Energien interessant ist. In Abb. 25 sind die adiabatischen Energien der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sowie

die von Hendrik Knap berechneten adiabatischen Energien für das NMA-Derivat NMAM-bFPUH in seiner gefalteten Form gegenübergestellt. [33]

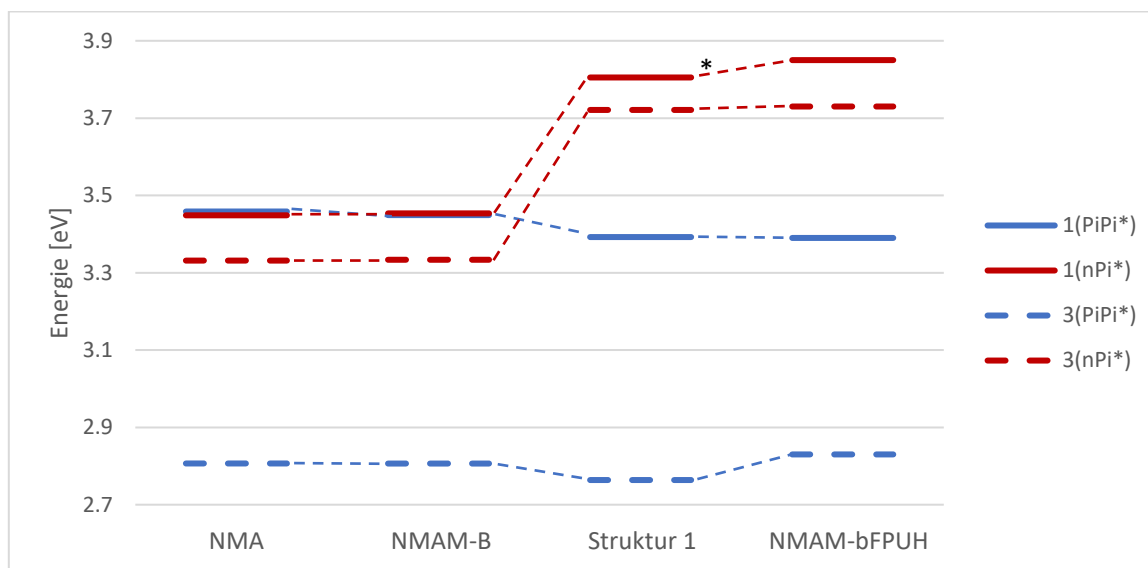


Abb. 25: Gegenüberstellung der adiabatischen Energien von NMA, NMAM-B, NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) und NMAM-bFPUH.

Bei der Betrachtung von den in dieser Arbeit untersuchten Moleküle ist deutlich zu erkennen, dass das Energieschema mit der Hypothese übereinstimmt. Durch die Ausbildung der H-Brücken wird der gefundene $n\pi^*$ -Zustand weit angehoben, während die $\pi\pi^*$ -Zustände leicht abgesenkt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die H-Brücken die n-Orbitale stabilisieren. Durch die $n\pi^*$ -Anregung wird Elektronendichte aus dem n-Orbital in ein antibindendes π -Orbital verschoben, wodurch diese angeregten Zustände energetisch angehoben werden. Struktur 1 und NMAM-bFPUH zeigen sehr ähnliche adiabatische Energien auf. Die $n\pi^*$ -Zustände sowie der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand sind bei NMAM-bFPUH leicht blauverschoben. Der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand von NMAM-bFPUH liegt genau wie der von Struktur 1 bei 3,39 eV. Eine Aussage über die Unterschiede von inter- und intramolekularen H-Brücken kann aufgrund der Ähnlichkeiten nicht getroffen werden.

5.3 Photophysikalische Eigenschaften

5.3.1 NMA und NMAM-B

In den nachfolgenden Abb. 26 bis Abb. 28 sind die experimentell gemessenen Absorptions- bzw. Emissionsspektren den in dieser Arbeit berechneten Spektren gegenübergestellt. Sowohl die experimentell bestimmten als auch die berechneten Spektren wurden jeweils auf ihr Maximum normiert. Die im Experiment gemessenen Absorptionsspektren wurden im Arbeitskreis Gilch bei Raumtemperatur und im LM THF aufgenommen. Aufgrund der

sichtbaren Schwingungsstruktur der experimentell bestimmten Spektren wurde sich in dieser Arbeit gegen eine Berechnung von Linienspektren mit Gaußverbreiterung mittels DFT/MRCI entschieden. Stattdessen wurden die Absorptionsspektren für die Anregung aus dem S_0 -Zustand in den S_1 -Zustand bzw. die Emissionsspektren für die Abregung vom S_1 -Zustand in den S_0 -Zustand schwingungsaufgelöst mit dem VIBES-Programm berechnet.

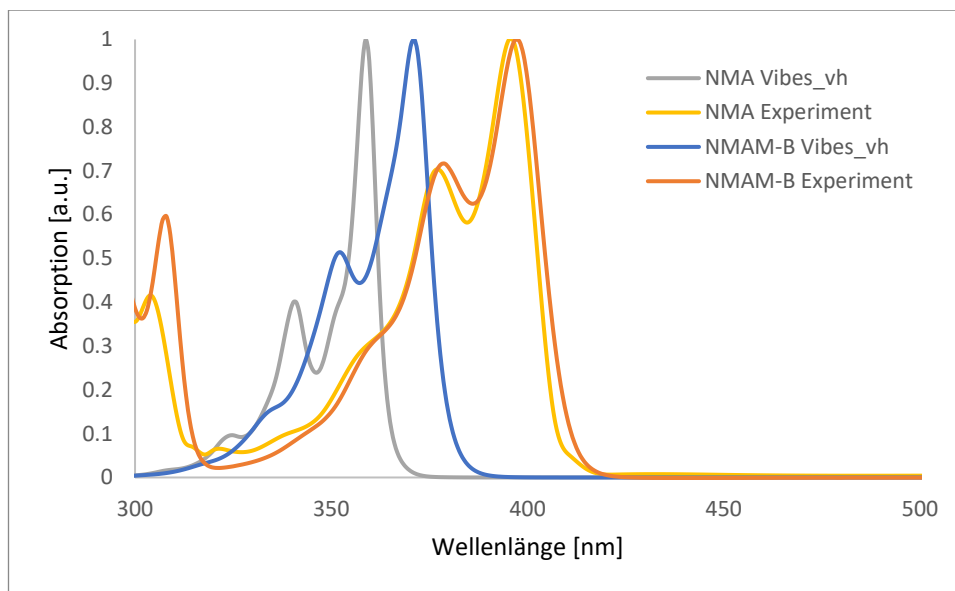


Abb. 26: Experimentell bestimmte und berechnete Absorptionsspektren von NMA und NMAM-B.

Abb. 26 zeigt die Ergebnisse für die Berechnung der Absorptionsspektren der Moleküle NMA und NMAM-B zusammengefasst. Die Spektren aus den Experimenten der beiden Moleküle verlaufen sehr ähnlich. Beide zeigen drei deutlich sichtbare Banden. Hierbei werden die Maxima unter einer Wellenlänge von 325 nm nicht betrachtet, da diese dem LM zugeordnet werden können. Das experimentelle Absorptionsspektrum von NMA zeigt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 396 nm, während das von NMAM-B um 1 nm rotverschoben ist. Ein zweites Maximum befindet sich bei NMA bei einer Wellenlänge von 377 nm und einer Intensität von 0,7. Bei NMAM-B liegt dieses mit einer geringfügig höheren Intensität bei einer Wellenlänge von 378 nm. Bei beiden Molekülen ist im Bereich von 360 nm ein weiterer schwach ausgebildeter Peak zu erkennen.

Die berechneten Spektren zeigen eine vergleichbare Schwingungsstruktur wie das Experiment auf, sind jedoch relativ stark blauverschoben. Die Differenz zwischen dem höchsten Maximum des experimentellen und des berechneten Spektrums von NMA beträgt 2603 cm^{-1} , während das Spektrum bei NMAM-B 1765 cm^{-1} blauverschoben ist. Die Lagen der berechneten Absorptionsbanden sind in Tab. 7 zusammengetragen. Über den Abstand der Banden kann auf eine Schwingung geschlossen werden, die für die Schwingungsprogression verantwortlich ist.

Bei der Betrachtung der Schwingungen von NMA in diesem Bereich kann angenommen werden, dass es sich bei der Schwingung um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung mit der Frequenz $1480,06\text{ cm}^{-1}$ handelt. Bei NMAM-B liegt diese Schwingung bei $1482,33\text{ cm}^{-1}$. Dabei sind die Kohlenstoffatome der Seitenkette kaum betroffen.

Für die Überprüfung der Eignung der untersuchten Moleküle als potenzielle Fluoreszenzemitter sind Emissionsspektren von großer Bedeutung. In der nachfolgenden Abbildung sind die experimentellen und berechneten Emissionsspektren von NMA und NMAM-B abgebildet.

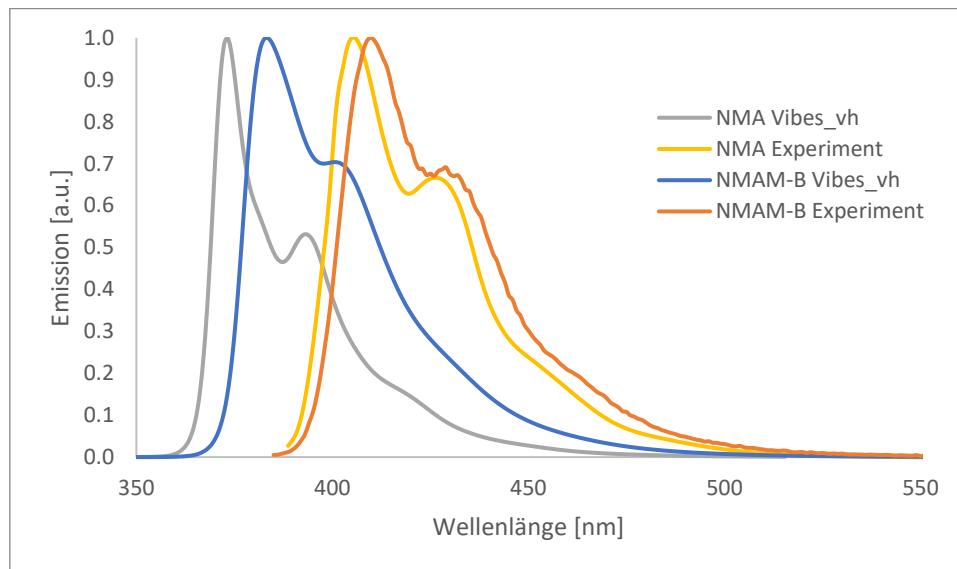


Abb. 27: Experimentell bestimmte und berechnete Emissionsspektren von NMA und NMAM-B.

Im direkten Vergleich der experimentell bestimmten Emissionsspektren von NMA und NMAM-B fällt auf, dass auch hier die Formen nahezu identisch sind. Das Emissionsmaximum von NMA liegt bei 405 nm. Dieser Peak ist bei NMAM-B um 5 nm rotverschoben. Ein zweiter Peak befindet sich bei NMA bei einer Wellenlänge von 426 nm, bei NMAM-B bei 430 nm. Somit zeigen beide Moleküle im Experiment Emission im blauen Spektralbereich. Wie auch schon bei den Absorptionsspektren sind die berechneten Emissionsspektren stark blauverschoben. Das Emissionsmaximum von NMA liegt um 2118 cm^{-1} und das von NMAM-B um 1719 cm^{-1} von den jeweiligen Emissionsmaxima der Experimente verschoben. Bei den zweiten Peaks handelt es sich bei NMA um eine Blauverschiebung von 2036 cm^{-1} und bei NMAM-B um 1497 cm^{-1} . Hierbei fällt auf, dass die Intensität des zweiten Peaks bei NMAM-B ungefähr die Intensität der experimentellen Spektren bei ca. 0,7 trifft, der Peak von dem berechneten Spektrum von NMA jedoch nur eine Intensität von ca. 0,53 aufweist.

Tab. 7: Berechnete Absorptions- und Emissionsbanden für NMA und NMAM-B.

	NMA				NMAM-B			
	Absorption		Emission		Absorption		Emission	
Bande	λ [nm]	λ [cm ⁻¹]	λ [nm]	λ [cm ⁻¹]	λ [nm]	λ [cm ⁻¹]	λ [nm]	λ [cm ⁻¹]
1	359	27.855	373	26.810	371	26.954	383	26.110
2	342	29.240	392	25.510	351	28.490	404	24.752
3	326	30.675	-	-	335	29.851	-	-

Für das berechnete Spektrum von NMA kann ein Stokes-Shift von 1046 cm⁻¹ berechnet werden. Experimentell liegt dieser bei 561 cm⁻¹. Das berechnete Spektrum von NMAM-B weist einen Stokes-Shift von 845 cm⁻¹ auf, während das experimentelle Spektrum einen von 799 cm⁻¹ aufweist. Als die formgebende Schwingung kann für NMA eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingung bei 1386,65 cm⁻¹ und für NMAM-B bei 1389,35 cm⁻¹ ermittelt werden. In Anbetracht der vorherigen Ergebnisse über die elektronischen Strukturen von NMA und NMAM-B ist der sehr ähnliche Verlauf der Spektren gut nachvollziehbar. Die starke Blauverschiebung der Spektren weist auf eine Überschätzung der vertikalen Energie bei der Berechnung der Spektren mit Vibes hin. Das LM übt einen erheblichen Einfluss auf die Lage der energetischen Zustände aus und somit auf die Absorption und Emission. Die experimentellen LM-Effekte werden durch die Simulation des LM THF nicht genau wiedergegeben, wodurch die Blauverschiebung erklärt werden kann. Ein weiterer Grund könnte die Überschätzung der Anregungsenergien durch den R2022 Hamilton-Operator sein. Aufgrund der ähnlichen Form der experimentellen und berechneten Spektren kann dennoch angenommen werden, dass die berechneten Spektren den Versuch gut wiedergeben.

5.3.2 NMAM-B mit tFMPBU

Für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von NMAM-B mit tFMPBU wurden die berechneten Absorptions- und Emissionsspektren in Abb. 28 geplottet. Zum Vergleich wurde das Emissionsspektrum des Experimentes, bei dem die Konzentration von tFMPBU 0,6 M beträgt, ausgewählt, da dieses die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aufweist (s. Abb. 2). Ein experimentell bestimmtes Absorptionsspektrum stand nicht zur Verfügung. Es wurde jeweils auf das höchste Maximum normiert.

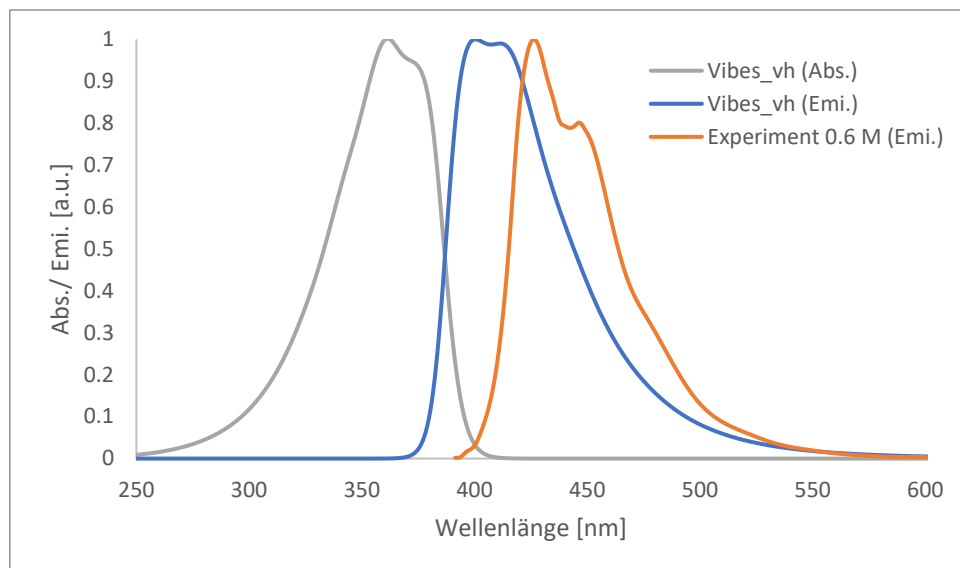


Abb. 28: Absorptions- und Emissionsspektrum von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1).

Die berechneten Spektren der Struktur 1 zeigen nur eine schwache Schwingungsstruktur. Das berechnete Absorptionsspektrum besitzt einen Peak bei einer Wellenlänge von 361 nm. Der zweite Peak liegt mit einer Intensität von 0,93 bei ca. 374 nm. Das experimentell bestimmte Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 427 nm im blauen Bereich. Ein zweiter Peak ist bei 446 nm und einer Intensität von 0,8 zu sehen. Das Emissionsmaximum der Vibes-Rechnung liegt bei einer Wellenlänge von 400 nm. Der zweite Peak ist bei 415 nm zu finden. Somit ist der erste Peak um 1581 cm^{-1} und der zweite Peak um 1675 cm^{-1} blauverschoben. Diese Verschiebung ist ähnlich zu der Verschiebung, die die berechneten Spektren der anderen Moleküle erfahren haben. Der bereits genannte Grund für diese Verschiebung kann hier ebenfalls angenommen werden. Die ausgebildeten H-Brücken können in der Berechnung von denen im Experiment abweichen. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Absorptions- und Emissionsspektren aus.

Tab. 8: Berechnete Absorptions- und Emissionsbanden für Struktur 1.

Bande	Absorption		Emission	
	λ [nm]	λ [cm^{-1}]	λ [nm]	λ [cm^{-1}]
1	361	27.701	400	25.000
2	374	26.738	415	24.096

Der Stokes-Shift für die berechneten Spektren beträgt 2701 cm^{-1} . Im Vergleich zu NMA und NMAM-B ist dieser ungefähr dreimal so groß. Ein weiterer Unterschied zwischen den untersuchten Molekülen ist die Form der Spektren. Während NMA und NMAM-B eine deutliche Schwingungsstruktur aufweisen, zeigt NMAM-B mit tFMPBU diese nur sehr

schwach. Beide Unterschiede können auf die energetischen Änderungen der Zustände durch die Ausbildung von H-Brücken zwischen dem NMAM-B und tFMPBU zurückzuführen sein. Außerdem liegt das Emissionsspektrum von NMAM-B mit tFMPBU weiter rotverschoben im Vergleich zu den Molekülen ohne ausgebildete H-Brücken und liegt somit passend im blauen Spektralbereich.

6. Fazit

In dieser quantenchemischen Untersuchung konnten mithilfe der rechnerischen Methoden die Grundzustands-Geometrien von NMA, NMAM-B sowie von vier verschiedenen Strukturen von NMAM-B mit tFMPBU in einer modellierten THF-LM-Umgebung optimiert werden. Über die mit DFT berechneten Grundzustandsenergien wurde die energetisch günstigste Struktur, nämlich Struktur 1, für die weiteren Untersuchungen verwendet. Eine Geometrieoptimierung der jeweils niedrigsten S- und T-Zustände mit $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Charakter konnte ebenfalls für die untersuchten Moleküle durchgeführt werden, mit Ausnahme von der $^1n\pi^*$ -Geometrie von Struktur 1. Die optimierten Geometrien von NMA sind nicht-planar. Interessante geometrische Veränderungen bei NMAM-B sind die Lagen der Seitenkette. Diese sind in der S_0 - sowie in den $\pi\pi^*$ -Geometrien abgeknickt, während sie in der $n\pi^*$ -Geometrie in der Ebene des NMA-Grundgerüsts liegt. Es wurden H-Brücken an der Ketogruppe sowie an dem Substituenten untersucht. Die energetisch günstigste Struktur 1 bildet H-Brücken an der Ketogruppe von NMAM-B aus.

Es wurden mit DFT/MRCI berechnete vertikale und adiabatische Zustandsdiagramme erstellt. Hier zeigt sich, dass eine Substitution der Esterkette an das NMA kaum Einfluss auf die energetische Struktur des Moleküls hat. Durch die Verwendung einer polar aprotischen LM-Umgebung werden die $n\pi^*$ -Zustände energetisch angehoben. Bei NMA und NMAM-B liegt der $^3n\pi^*$ -Zustand unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes, weshalb eine mögliche Fluoreszenz durch erlaubtes ISC abgeschwächt wird. Bei NMAM-B mit tFMPBU werden die $n\pi^*$ -Zustände aufgrund der gebildeten H-Brücken destabilisiert, sodass der $^3n\pi^*$ -Zustand sowohl vertikal als auch adiabatisch über dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand liegt. Somit ist ISC nach El-Sayed unwahrscheinlich und bildet keinen Konkurrenzprozess zu der Fluoreszenz.

Die mit dem VIBES-Programm berechneten Emissions- und Absorptionsspektren der drei untersuchten Moleküle weisen eine vergleichbare Form wie die experimentell bestimmten Spektren auf, sind jedoch stark blauverschoben. Mögliche Gründe für diese Verschiebung können eine schlechte Simulation des LM in der Berechnung im Vergleich zum Experiment sowie die Überschätzung der Anregungsenergie durch den R2022 Hamilton-Operator sein. Aufgrund der Normierung auf das jeweilige Maximum konnte kein Vergleich der Elektrolumineszenz-Ausbeute gezogen werden. Die Ähnlichkeit der energetischen Lagen der Zustände von NMA und NMAM-B zeigt sich über die sehr ähnlichen Spektren. Struktur 1 weist im Vergleich zu den anderen Molekülen eine rotverschobene Absorption und Emission auf. Diese liegen im blauen Bereich.

Abschließend lässt sich sagen, dass die in der Motivation genannte Hypothese durch die quantenchemischen Berechnungen bestätigt werden kann. Durch die Ausbildung der H-Brücken zwischen NMAM-B und tFMPBU können die $n\pi^*$ -Zustände so weit angehoben werden, dass sie oberhalb des ${}^1n\pi^*$ -Zustandes liegen. Dadurch wird eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute ermöglicht. Die Emission erfolgt im blauen Spektralbereich, weshalb NMAM-B mit tFMPBU einen potenziellen blauen Fluoreszenzemitter darstellt.

7. Literatur

- [1] Volz, D., Wallesch, M., Fléchon, C., Danz, M., Verma, A., Navarro, J. M., Zink, D. M., Bräse, S., Baumann, T. (2015). From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chem.* 17/4, 1988–2011.
- [2] Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., Bräse, S. (2021). A Brief History of OLEDs-Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* 33/9, 1-24.
- [3] Thom, K. A., Wieser, F., Diestelhorst, K., Reiffers, A., Czekelius, C., Kleinschmidt, M., Bracker, M., Marian, C. M., Gilch, P. (2021). Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores. *J. Phys. Chem. Lett.* 12, 5703–5709.
- [4] Rai-Constapel, V., Marian, C. M. (2016). Solvent tunable photophysics of acridone: a quantum chemical perspective. *RSC Adv.* 6/22, 18530–18537.
- [5] Jantz, M. (2023). Private Mitteilung.
- [6] Klaverkamp, D. (2022). Anhebung von nPi*-Energien in Acridonen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Masterarbeit. Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf.
- [7] Wagemann, H.-G. (1998). Grundlagen der optoelektronischen Halbleiterbauelemente. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [8] Atkins, P. W., de Paula, J., Keeler, J. J. (2022). *Physikalische Chemie*, 6. Aufl. WILEY VCH, Weinheim.
- [9] Jüstel, T., Schwung, S. (2019). *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*, 2. Aufl. Springer Spektrum, Berlin.
- [10] Marian, C. M. (2021). Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 72, 617–640.
- [11] Zhao, J., Wu, W., Sun, J., Guo, S. (2013). Triplet photosensitizers: from molecular design to applications. *Chem. Soc. Rev.* 42/12, 5323–5351.
- [12] Hinderer, F. (2020). *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie. Einführung in die spektroskopische Analyse mit UV- und sichtbarer Strahlung*. Springer Spektrum, Wiesbaden.
- [13] Meissner, J., Kasper, B., Marian, C. M., Weinkauff, R. (2021). Lowest Triplet and Singlet States in N-Methylacridone and N,N'-Dimethylquinacridone: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A* 125/40, 8777–8790.

- [14] Reinhold, J. (2015). *Quantentheorie der Moleküle. Eine Einführung*, 5. Aufl. Springer Spektrum, Wiesbaden.
- [15] Püschner, D. (2017). *Quantitative Rechenverfahren der Theoretischen Chemie. Ein Einstieg in Hartree-Fock, Configuration Interaction und Dichtefunktionale*. Springer Spektrum, Wiesbaden.
- [16] Marian, C. M. *Praktikumsskript "Angewandte Quantenchemie und Computerchemie (AnQCCC)"*. Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf.
- [17] Grimme, S., Waletzke, M. (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* 111/13, 5645–5655.
- [18] Dombrowski, D. R., Schulz, T., Kleinschmidt, M., Marian, C. M. (2023). R2022: A DFT/MRCI Ansatz with Improved Performance for Double Excitations. *J. Phys. Chem. A* 127/8, 2011–2025.
- [19] Dreuw, A., Head-Gordon, M. (2005). Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev* 105/11, 4009–4037.
- [20] Adamo, C., Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110/13, 6158–6170.
- [21] Schäfer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 97/4, 2571–2577.
- [22] Weigend, F., Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7/18, 3297–3305.
- [23] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [24] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam,

- J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. (2016). Gaussian 16, revision C. 01.
- [25] Mennucci, B. (2012). Polarizable continuum model. *WIREs Comput Mol Sci* 2/3, 386–404.
- [26] TURBOMOLE rev. V7.5.0.
- [27] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/> (letzter Zugriff am 3.2.2024).
- [28] Boys, S. F., Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* 19/4, 553–566.
- [29] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K. (1996). VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics.* 14, 33–38.
- [30] Etinski, M., Tatchen, J., Marian, C. M. (2011). Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *J. Chem. Phys.* 134/15, 154105.
- [31] Etinski, M., Tatchen, J., Marian, C. M. (2014). Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16/10, 4740–4751.
- [32] Hao, M.-H. (2006). Theoretical Calculation of Hydrogen-Bonding Strength for Drug Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* 2/3, 863–872.
- [33] Knaup, H. (2024). Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Effekte auf die elektronisch angeregten Zustände von N-Methylacridon-Derivaten. Bachelorarbeit. Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf.

8. Anhang

NMA

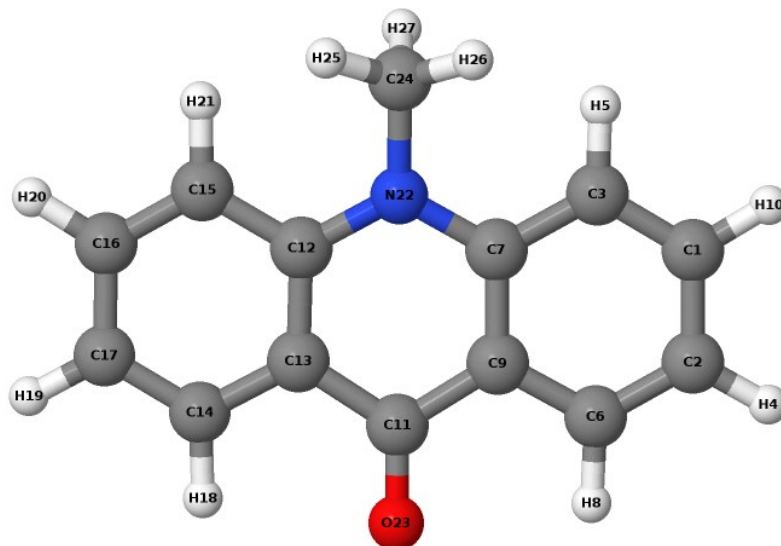


Abb. 29: NMA mit Atomnummern.

Tab. 9: Gemessene Abstände für NMA in Å. Die Atomnummern beziehen sich auf Abb. 29.

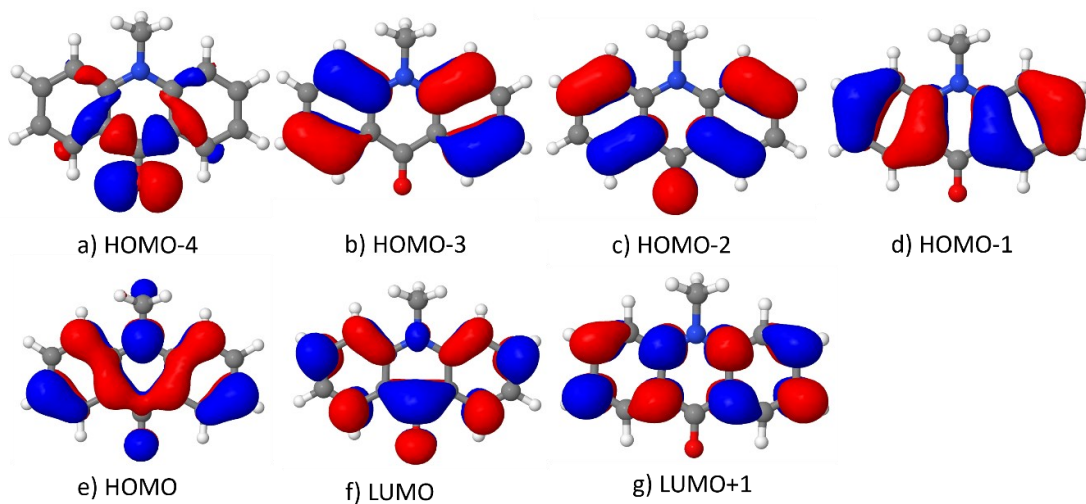
Bindung		S ₀	¹ ππ*	¹ nπ*	³ ππ*	³ nπ*
C7	N22	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C12	N22	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C24	N22	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C11	O23	1,23	1,25	1,31	1,27	1,31
C1	C2	1,4	1,39	1,4	1,4	1,39
C1	C3	1,39	1,41	1,4	1,4	1,4
C2	C6	1,38	1,41	1,39	1,4	1,39
C3	C7	1,41	1,4	1,4	1,41	1,4
C6	C9	1,4	1,4	1,42	1,4	1,41
C7	C9	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C9	C11	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	C13	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C12	C13	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C12	C15	1,41	1,4	1,4	1,41	1,4
C13	C14	1,4	1,4	1,42	1,4	1,41
C14	C17	1,38	1,41	1,39	1,4	1,39
C15	C16	1,39	1,41	1,4	1,4	1,4
C16	C17	1,4	1,39	1,4	1,4	1,39
C1	H10	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C2	H4	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C3	H5	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09

C6	H8	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C14	H18	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C15	H21	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C16	H20	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C17	H19	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
C24	H25	1,1	1,09	1,1	1,09	1,1
C24	H26	1,1	1,09	1,1	1,09	1,1
C24	H27	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

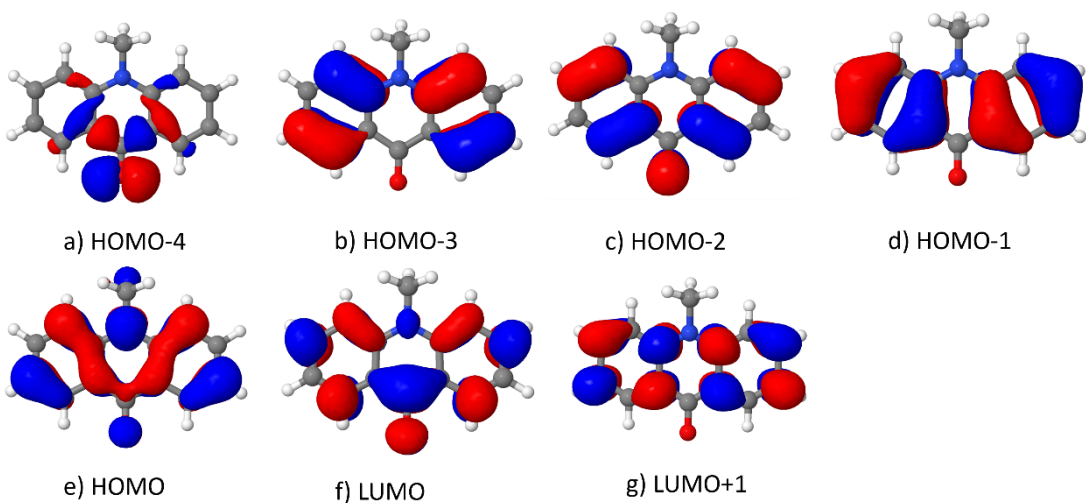
Tab. 10: NMA; DFT/MRCI-Ergebnisse. HOMO = 39, LUMO = 40.

Geometrie	Zustand	Charakter	Energie [Hartree]	ΔE_{vert} [eV]	Anregung	Anteil [%]
S₀	S ₀		-669,271903	0		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-669,140605	3,5728	39 - 40	82,59
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-669,128933	3,8904	35 - 40	80,54
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-669,163169	2,9588	39 - 40	87,10
	T ₂	³ $n\pi^*$	-669,135537	3,7107	35 - 40	28,45
		³ $\pi\pi^*$			38 - 40	19,01
		³ $\pi\pi^*$			39 - 41	15,09
		³ $\pi\pi^*$			36 - 40	10,43
¹$\pi\pi^*$	S ₀		-669,267229	0,1271		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-669,144805	3,4584	39 - 40	83,18
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-669,131314	3,8255	35 - 40	81,34
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-669,165863	2,8854	39 - 40	87,08
	T ₂	³ $n\pi^*$	-669,136814	3,6759	35 - 40	74,31
¹$n\pi^*$	S ₀		-669,263374	0,2320		
	S ₁	¹ $n\pi^*$	-669,145169	3,4485	35 - 40	76,86
	S ₂	¹ $\pi\pi^*$	-669,140284	3,5815	39 - 40	82,37
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-669,166998	2,8546	39 - 40	81,07
	T ₂	³ $n\pi^*$	-669,149077	3,3423	35 - 40	75,04
³$\pi\pi^*$	S ₀		-669,268028	0,1054		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-669,145071	3,4512	39 - 40	82,88
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-669,136497	3,6845	35 - 40	81,45
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-669,168759	2,8066	39 - 40	85,98
	T ₂	³ $n\pi^*$	-669,141192	3,5567	35 - 40	80,53
³$n\pi^*$	S ₀		-669,262707	0,2502		
	S ₁	¹ $n\pi^*$	-669,145366	3,4432	35 - 40	74,55
	S ₂	¹ $\pi\pi^*$	-669,139849	3,5933	39 - 40	82,48
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-669,166304	2,8734	39 - 40	80,92
	T ₂	³ $n\pi^*$	-669,149473	3,3314	35 - 40	71,61

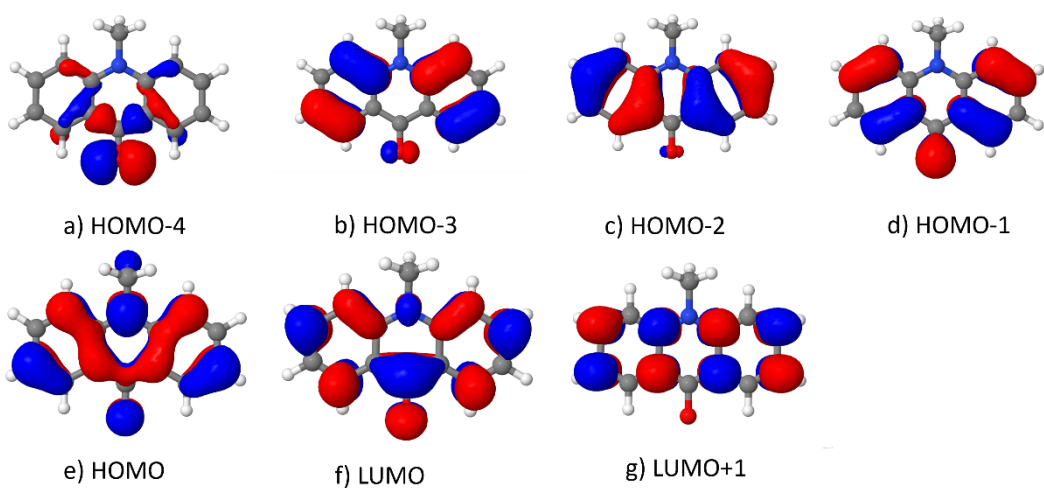
1) An der S_0 -Geometrie



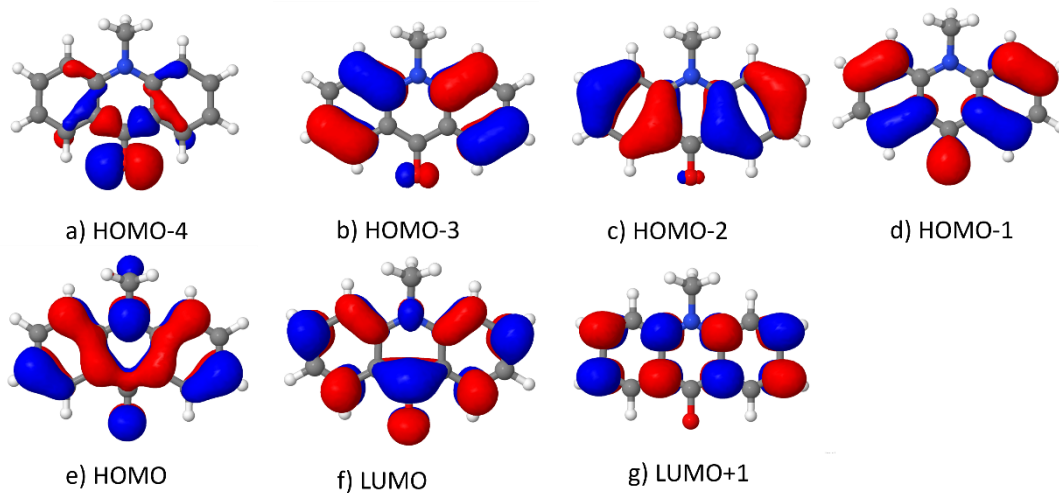
2) An der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie



3) An der ${}^1n\pi^*$ -Geometrie



4) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



5) An der ${}^3n\pi^*$ -Geometrie

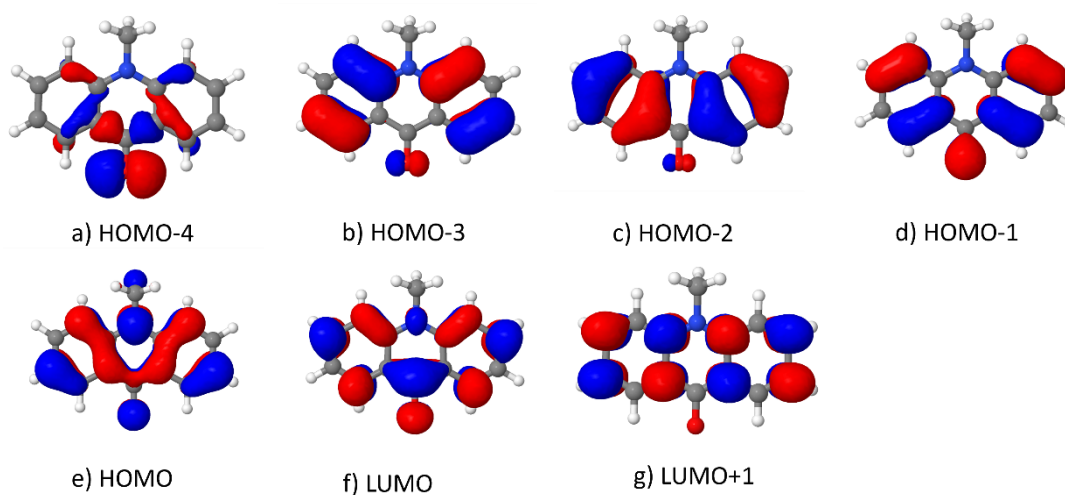
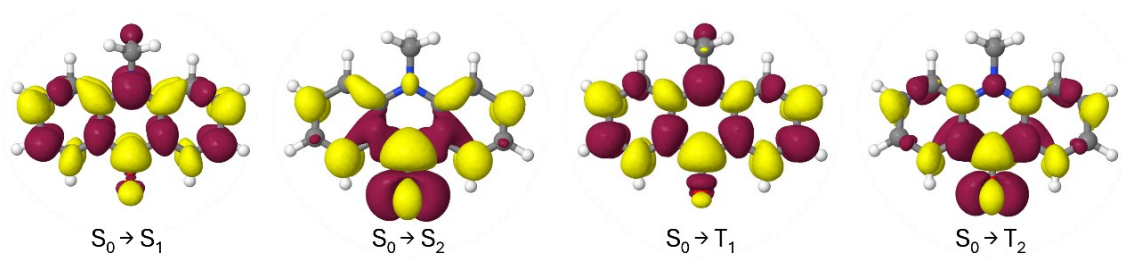
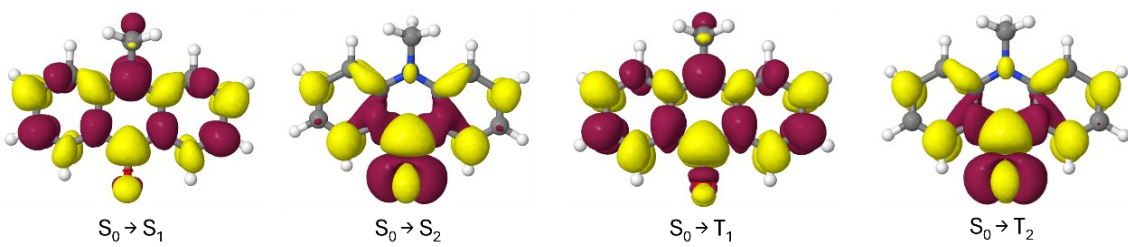


Abb. 30: Orbitalbilder von NMA an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) ${}^3n\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).

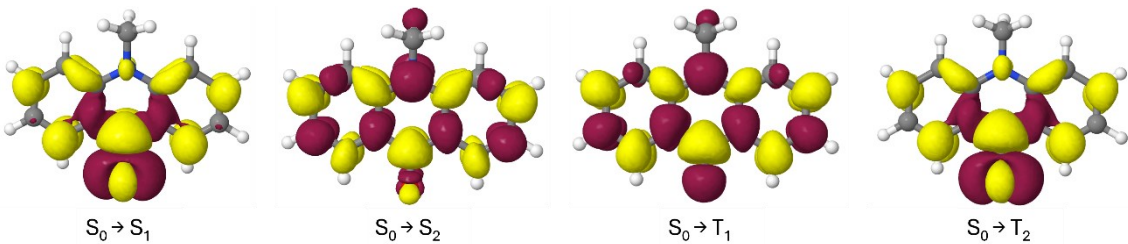
1) An der S_0 -Geometrie



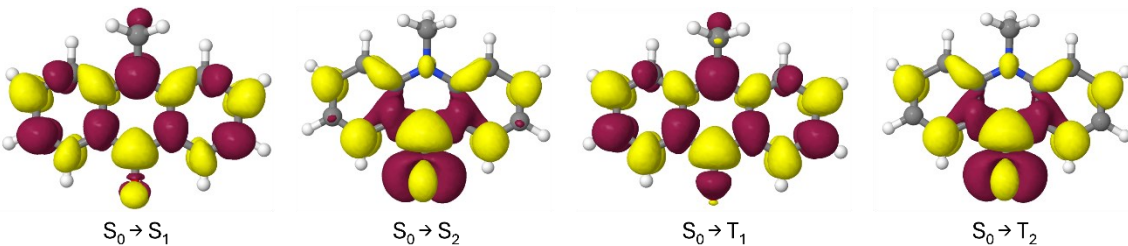
2) An der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie



3) An der ${}^1n\pi^*$ -Geometrie



4) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



5) An der ${}^3n\pi^*$ -Geometrie

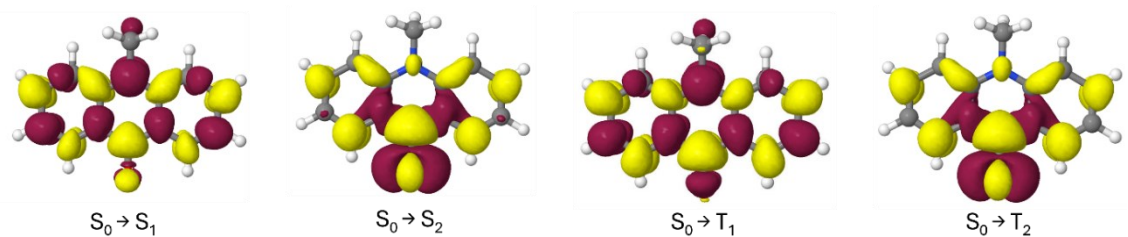


Abb. 31: Differenzdichten von NMA an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) ${}^3n\pi^*$ -Geometrie.

Tab. 11: xyz-Koordinaten von NMA im S_0 -Zustand.

Atom	x	y	z
C	-0.769028	0.356649	-11.982319
C	-1.91993	-0.165407	-11.374245
C	0.385411	0.592276	-11.253803
H	-2.822627	-0.34772	-11.960806
H	1.245975	1.02143	-11.764275
C	-1.890047	-0.430644	-10.018271
C	0.436075	0.306999	-9.869892
H	-2.759708	-0.826357	-9.489553
C	-0.735204	-0.197098	-9.253184
H	-0.775806	0.593649	-13.04919
C	-0.775579	-0.475211	-7.813472
C	1.574066	0.410401	-7.75261
C	0.434334	-0.09187	-7.077998
C	0.443099	-0.221006	-5.679118
C	2.686152	0.802406	-6.972354
C	2.664554	0.668893	-5.593694
C	1.544456	0.147545	-4.930065
H	-0.460935	-0.621395	-5.215557
H	1.541749	0.046161	-3.842927
H	3.538875	0.986812	-5.020197
H	3.568531	1.235099	-7.440917
N	1.588508	0.517441	-9.132577
O	-1.758284	-0.963961	-7.261411
C	2.82151	0.870408	-9.812288
H	3.678213	0.476838	-9.255075
H	2.846563	0.40264	-10.802152
H	2.939091	1.960062	-9.92774

NMAM-B

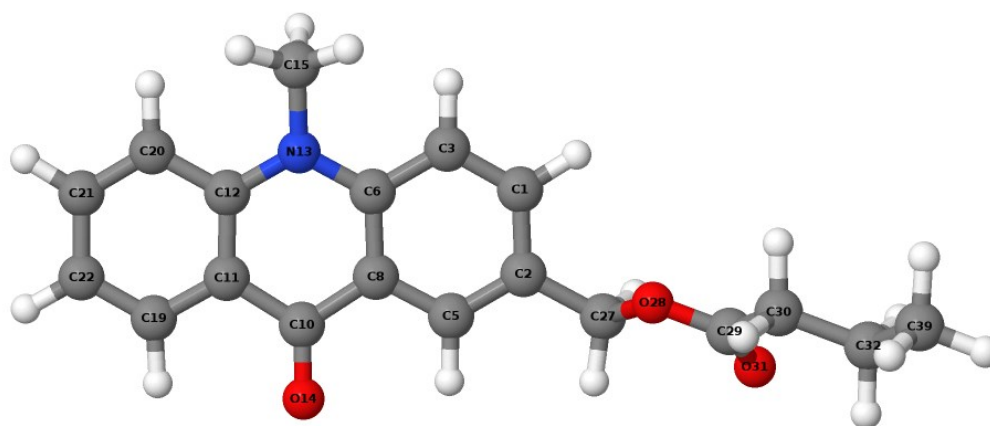


Abb. 32: NMAM-B mit Atomnummern.

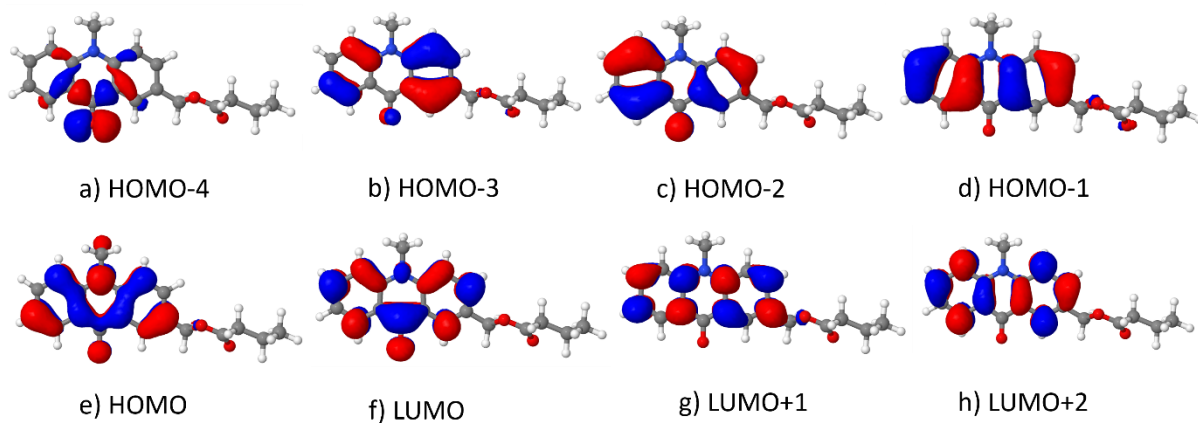
Tab. 12: Gemessene Abstände für NMAM-B in Å. Die Atomnummern beziehen sich auf Abb. 32.

Bindung		S ₀	¹ ππ*	¹ nπ*	³ ππ*	³ nπ*
C6	N13	1,38	1,39	1,39	1,38	1,39
C12	N13	1,39	1,4	1,39	1,39	1,39
C15	N13	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C10	O14	1,23	1,25	1,31	1,26	1,31
C27	O28	1,43	1,42	1,43	1,42	1,44
C29	O28	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
C29	O31	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
C1	C2	1,41	1,39	1,4	1,4	1,4
C1	C3	1,38	1,41	1,4	1,4	1,4
C2	C5	1,38	1,42	1,39	1,41	1,39
C2	C27	1,5	1,49	1,5	1,5	1,5
C3	C6	1,42	1,4	1,4	1,41	1,4
C5	C8	1,4	1,39	1,41	1,4	1,41
C6	C8	1,41	1,43	1,43	1,43	1,43
C8	C10	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C10	C11	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	C12	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C11	C19	1,4	1,4	1,42	1,4	1,41
C12	C20	1,41	1,4	1,4	1,4	1,4
C19	C22	1,38	1,41	1,39	1,39	1,39
C20	C21	1,39	1,41	1,4	1,4	1,4
C21	C22	1,4	1,39	1,4	1,4	1,39
C29	C30	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C30	C32	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C32	C39	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52

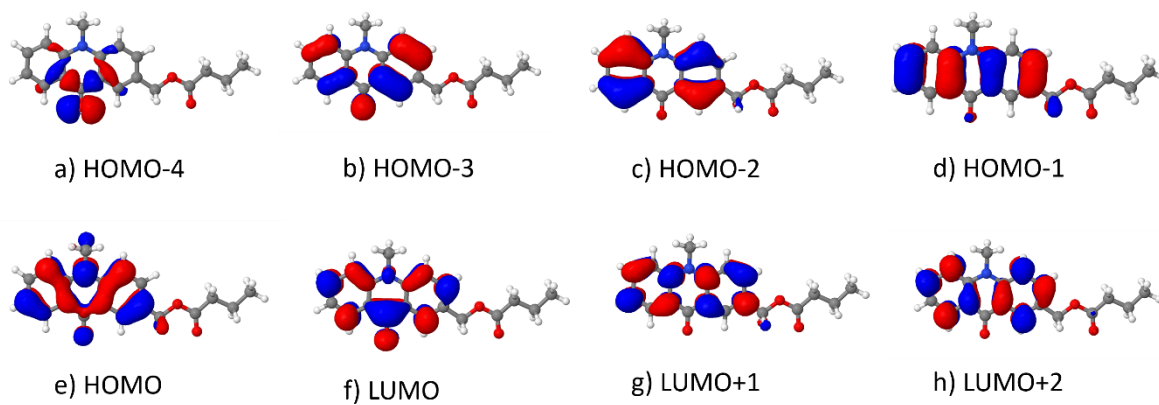
Tab. 13: NMAM-B; DFT/MRCI-Ergebnisse. HOMO = 59, LUMO = 60.

Geometrie	Zustand	Charakter	Energie [Hartree]	ΔE_{vert} [eV]	Anregung	Anteil [%]
S ₀	S ₀		-1014,649385	0		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-1014,517771	3,5814	59 – 60	82,39
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-1014,506409	3,8906	55 – 60	79,40
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-1014,540511	2,9626	59 – 60	86,80
	T ₂	³ $\pi\pi^*$	-1014,513395	3,7005	59 – 61	23,64
		³ $n\pi^*$			55 – 60	18,34
		³ $\pi\pi^*$			58 – 60	17,27
		³ $\pi\pi^*$			56 – 60	10,88
¹ $\pi\pi^*$	S ₀		-1014,642635	0,1836		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-1014,522630	3,4491	59 – 60	83,28
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-1014,506767	3,8807	55 – 60	81,09
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-1014,543426	2,8832	59 – 60	87,68
	T ₂	³ $\pi\pi^*$	-1012,513205	3,7005	56 – 60	55,57
	T ₃	³ $n\pi^*$	-1014,512218	3,7324	55 – 60	64,75
¹ $n\pi^*$	S ₀		-1014,640798	0,2336		
	S ₁	¹ $n\pi^*$	-1014,522465	3,4536	55 – 60	78,78
	S ₂	¹ $\pi\pi^*$	-1014,518174	3,5704	59 – 60	82,19
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-1014,544453	2,8553	59 – 60	80,33
	T ₂	³ $n\pi^*$	-1014,526238	3,3510	55 – 60	77,33
³ $\pi\pi^*$	S ₀		-1014,643753	0,1532		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-1014,523163	3,4346	59 – 60	83,01
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-1014,511369	3,7556	55 – 60	81,25
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-1014,546251	2,8064	59 – 60	86,94
	T ₂	³ $n\pi^*$	-1012,516307	3,6212	55 – 60	78,80
³ $n\pi^*$	S ₀		-1014,640361	0,2455		
	S ₁	¹ $n\pi^*$	-1014,522856	3,4430	55 – 60	76,20
	S ₂	¹ $\pi\pi^*$	-1014,517949	3,5765	59 – 60	82,31
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-1014,544020	2,8671	59 – 60	80,21
	T ₂	³ $n\pi^*$	-1014,526876	3,3336	55 – 60	73,29

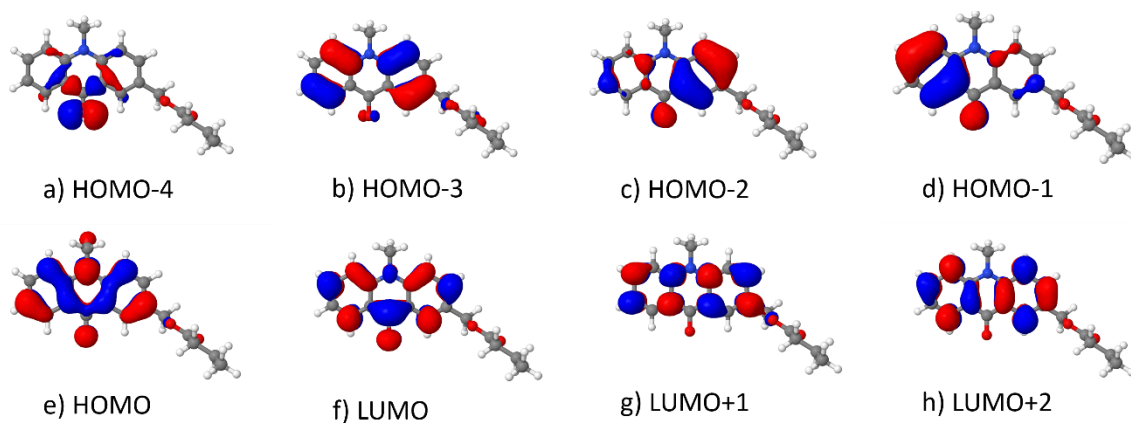
1) An der S_0 -Geometrie



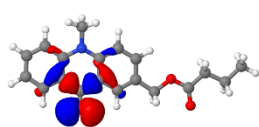
2) An der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie



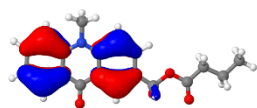
3) An der ${}^1n\pi^*$ -Geometrie



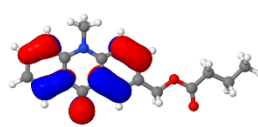
4) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



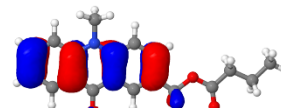
a) HOMO-4



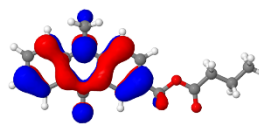
b) HOMO-3



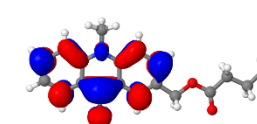
c) HOMO-2



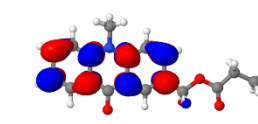
d) HOMO-1



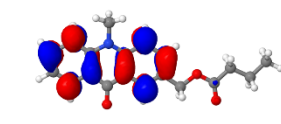
e) HOMO



f) LUMO

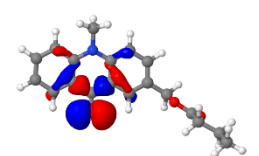


g) LUMO+1

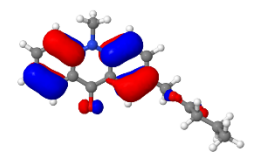


h) LUMO+2

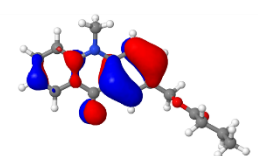
5) An der ${}^3n\pi^*$ -Geometrie



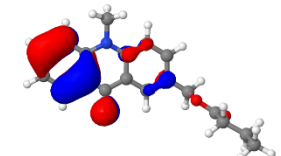
a) HOMO-4



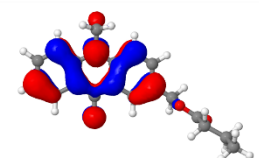
b) HOMO-3



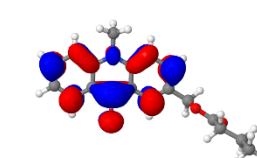
c) HOMO-2



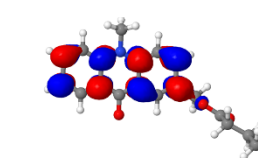
d) HOMO-1



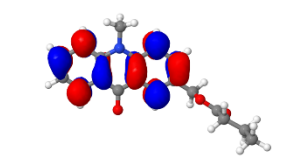
e) HOMO



f) LUMO



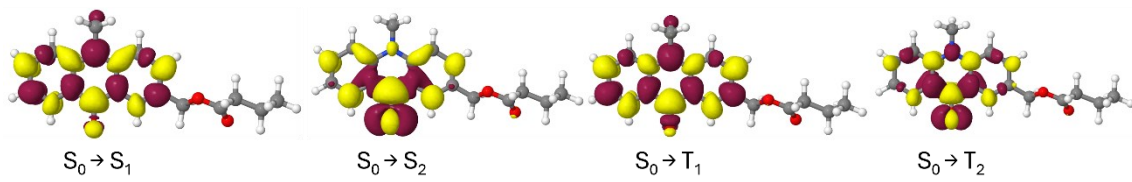
g) LUMO+1



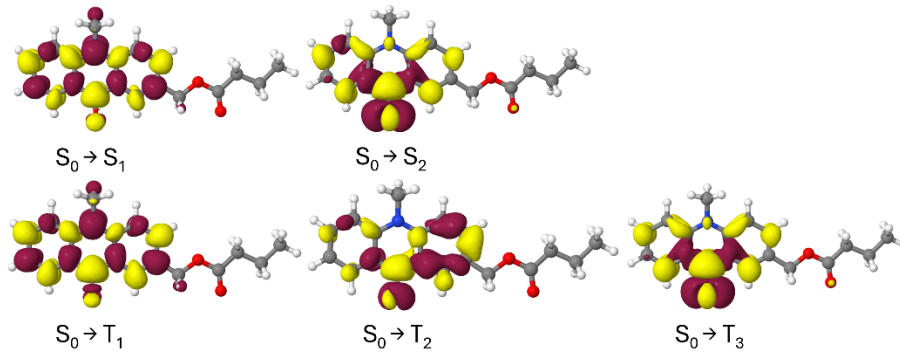
h) LUMO+2

Abb. 33: Orbitalbilder von NMAM-B an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) ${}^3n\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).

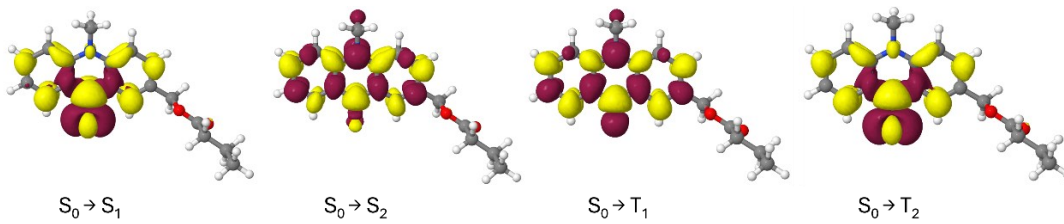
1) An der S_0 -Geometrie



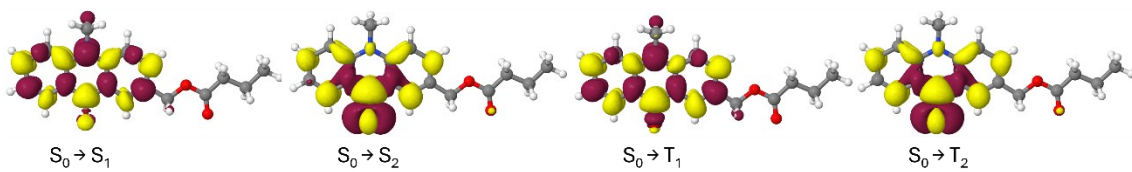
2) An der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie



3) An der ${}^1n\pi^*$ -Geometrie



4) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



5) An der ${}^3n\pi^*$ -Geometrie

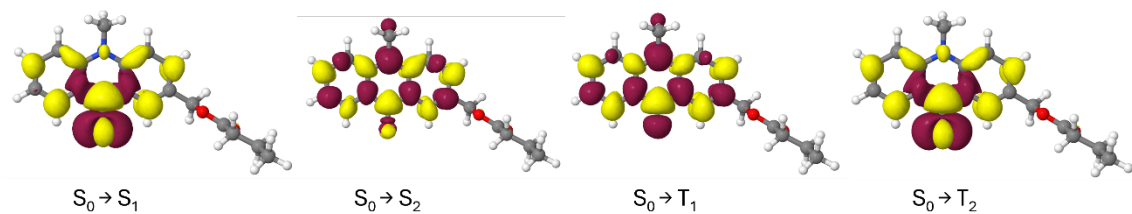


Abb. 34: Differenzdichten von NMAM-B an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^1n\pi^*$ -Geometrie, 4) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 5) ${}^3n\pi^*$ -Geometrie.

Tab. 14: xyz-Koordinaten von NMAM-B im S₀-Zustand.

Atom	x	y	z
C	-0.93783	1.000244	-8.323722
C	-1.989697	0.360557	-7.639719
C	0.298629	1.195958	-7.738674
H	1.066228	1.71727	-8.308153
C	-1.750747	-0.057097	-6.342675
C	0.551379	0.758178	-6.416603
H	-2.525607	-0.554458	-5.754202
C	-0.510004	0.140221	-5.714762
H	-1.099198	1.358607	-9.343817
C	-0.346178	-0.303667	-4.326638
C	0.943751	0.040582	-3.719628
C	1.966843	0.663757	-4.475328
N	1.787155	0.932085	-5.822276
O	-1.232011	-0.89242	-3.711562
C	2.904285	1.415841	-6.613404
H	3.839927	0.995182	-6.230235
H	2.803619	1.071128	-7.647865
H	2.97618	2.515418	-6.606954
C	1.148297	-0.248865	-2.360214
C	3.166275	1.00658	-3.810829
C	3.338434	0.713706	-2.467799
C	2.33338	0.074824	-1.72727
H	2.483294	-0.151513	-0.669714
H	0.326649	-0.735633	-1.830651
H	4.275708	0.997882	-1.982929
H	3.965357	1.525191	-4.338003
C	-3.321233	0.163507	-8.296212
O	-3.137676	-0.632903	-9.470669
C	-4.213873	-0.81978	-10.242248
C	-3.885142	-1.658262	-11.447661
O	-5.298664	-0.360053	-9.979182
C	-5.078876	-1.938283	-12.344301
H	-4.02737	-0.337886	-7.617347
H	-3.773881	1.124406	-8.589565
H	-3.425348	-2.593296	-11.084174
H	-3.081418	-1.139229	-11.998389
H	-5.871732	-2.41635	-11.747175
H	-5.503364	-0.980607	-12.687574
C	-4.723876	-2.811168	-13.537175
H	-4.332866	-3.790125	-13.215967
H	-5.603651	-2.996193	-14.171585
H	-3.95255	-2.338344	-14.166402

NMAM-B mit tFMPBU

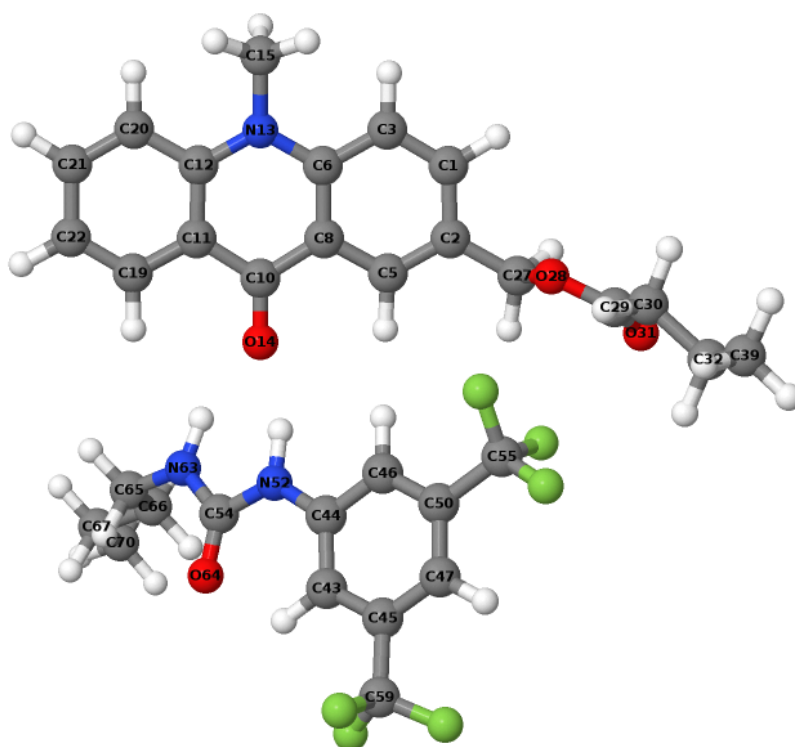


Abb. 35: NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) mit Atomnummern.

Tab. 15: Gemessene Abstände für NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) in Å. Die Atomnummern beziehen sich auf Abb. 35.

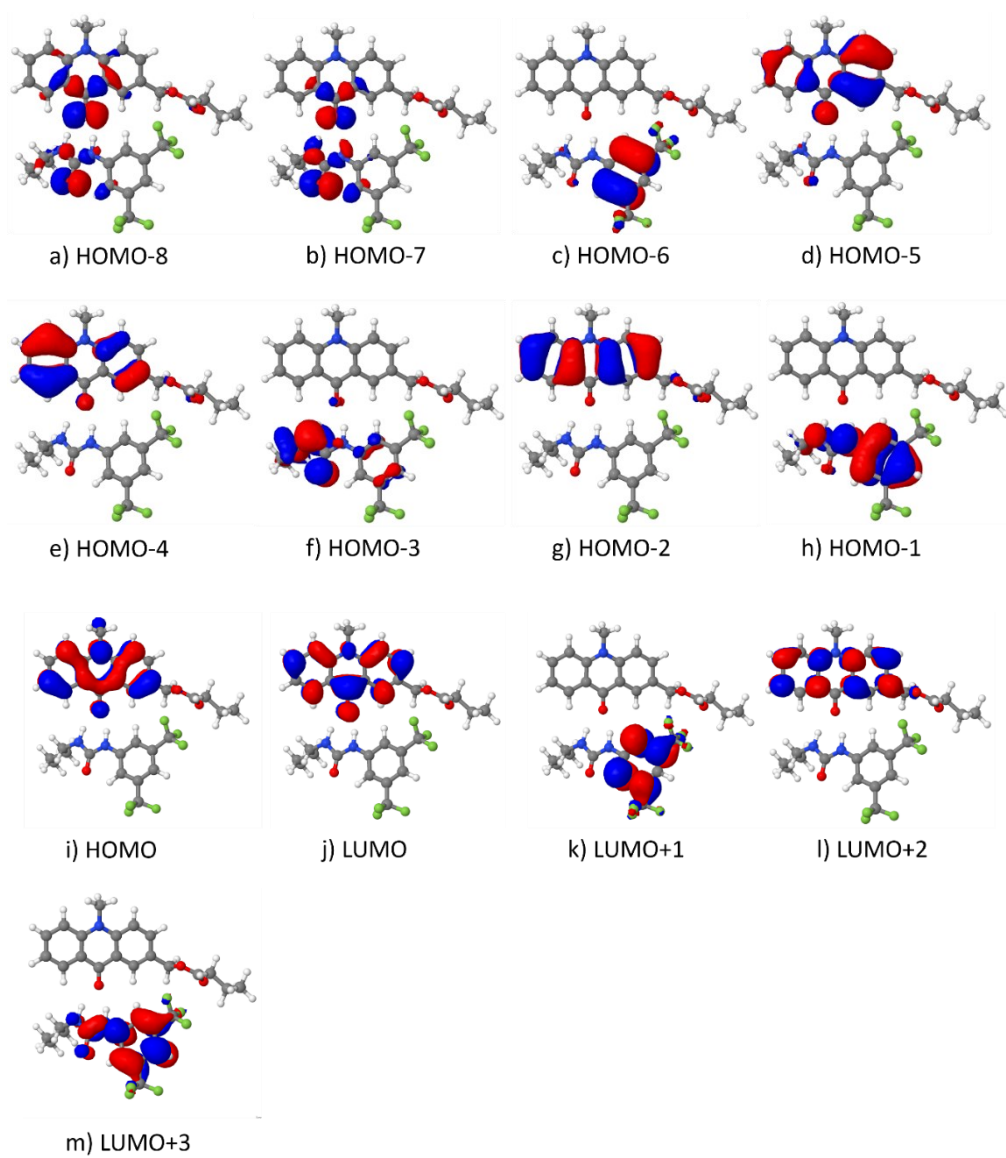
Bindung		S ₀	¹ ππ*	³ ππ*	³ nπ*
C6	N13	1,38	1,39	1,39	1,39
C12	N13	1,38	1,4	1,39	1,39
C15	N13	1,45	1,45	1,46	1,45
C44	N52	1,38	1,38	1,38	1,39
C54	N52	1,39	1,39	1,39	1,39
C54	N63	1,36	1,36	1,36	1,37
C65	N63	1,44	1,44	1,44	1,45
C10	O14	1,24	1,26	1,27	1,31
C27	O28	1,43	1,43	1,43	1,43
C29	O28	1,34	1,34	1,34	1,34
C29	O31	1,21	1,21	1,21	1,21
C54	O64	1,22	1,23	1,23	1,22
C1	C2	1,41	1,39	1,4	1,4
C1	C3	1,38	1,41	1,4	1,4
C2	C5	1,38	1,42	1,4	1,39
C2	C27	1,5	1,49	1,5	1,5
C3	C6	1,42	1,4	1,41	1,4
C5	C8	1,41	1,39	1,4	1,41

C6	C8	1,42	1,43	1,43	1,43
C8	C10	1,46	1,46	1,44	1,42
C10	C11	1,46	1,45	1,45	1,42
C11	C12	1,42	1,43	1,43	1,43
C11	C19	1,41	1,4	1,4	1,41
C12	C20	1,41	1,4	1,41	1,4
C19	C22	1,38	1,41	1,4	1,39
C20	C21	1,38	1,41	1,4	1,4
C21	C22	1,4	1,39	1,39	1,39
C29	C30	1,5	1,5	1,5	1,5
C30	C32	1,52	1,52	1,52	1,52
C32	C39	1,52	1,52	1,52	1,52
C43	C44	1,41	1,4	1,41	1,4
C43	C45	1,39	1,39	1,39	1,4
C44	C46	1,41	1,41	1,41	1,41
C45	C47	1,39	1,39	1,39	1,39
C45	C59	1,5	1,5	1,5	1,51
C46	C50	1,39	1,39	1,39	1,39
C47	C50	1,39	1,4	1,39	1,4
C50	C55	1,5	1,5	1,5	1,5
C65	C66	1,53	1,53	1,53	1,52
C66	C67	1,52	1,52	1,52	1,52
C67	C70	1,52	1,52	1,52	1,52

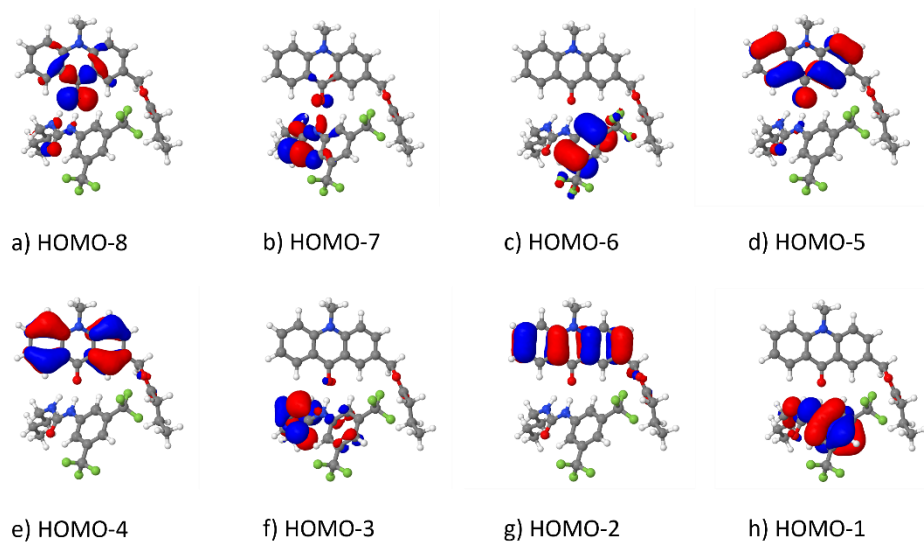
Tab. 16: NMAM-B_tFMPBU; DFT/MRCI-Ergebnisse. HOMO = 121, LUMO = 122.

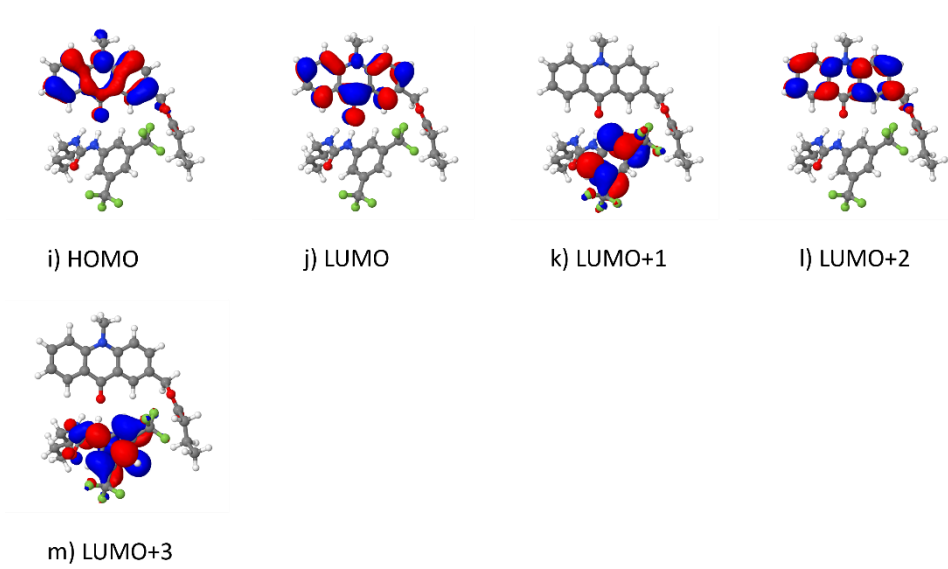
Geo- metrie	Zustand	Charakter	Energie [Hartree]	ΔE_{vert} [eV]	Anregung	Anteil [%]
S₀	S ₀		-2300,772271	0		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-2300,642898	3,5204	121 – 122	82,73
	S ₂	¹ $n\pi^*$ ¹ $n\pi^*$	-2300,622829	4,0665	113 – 122 114 – 122	44,17 35,53
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-2300,665888	2,8948	121 – 122	88,33
	T ₂	³ $\pi\pi^*$ ³ $\pi\pi^*$	-2300,632856	3,7936	117 – 122 119 – 122	55,17 48,33
	T ₃	³ $\pi\pi^*$	-2300,631880	3,8202	116 – 122	51,17
	T ₄	³ $\pi\pi^*$	-2300,628552	3,9107	120 – 123	78,72
	T ₅	³ $n\pi^*$ ¹ $n\pi^*$	-2300,625596	3,9912	113 – 122 114 – 122	44,38 34,14
¹$\pi\pi^*$	S ₀		-2300,763848	0,2292		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-2300,647606	3,3923	121 – 122	83,37
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-2300,614835	4,2841	113 – 122	69,79
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-2300,667997	2,8374	121 – 122	88,93
	T ₂	³ $\pi\pi^*$	-2300,631870	3,8205	117 – 122	48,63
	T ₃	³ $\pi\pi^*$	-2300,629931	3,8732	116 – 122	61,51
	T ₄	³ $\pi\pi^*$	-2300,620387	4,1329	119 – 122	59,30
	T ₅	³ $\pi\pi^*$	-2300,619230	4,1644	120 – 123	80,87
	T ₆	³ $\pi\pi^*$	-2300,617504	4,2114	120 – 125	71,83
	T ₇	³ $n\pi^*$ ³ $n\pi^*$	-2300,617114	4,2220	113 – 122 114 – 122	70,91 6,06
³$\pi\pi^*$	S ₀		-2300,767808	0,1214		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-2300,647846	3,3857	121 – 122	83,15
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-2300,623946	4,0361	113 – 122 114 – 122	52,08 23,87
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-2300,670702	2,7638	121 – 122	88,76
	T ₂	³ $\pi\pi^*$ ³ $\pi\pi^*$	-2300,633345	3,7803	117 – 122 116 – 122	32,60 25,13
	T ₃	³ $\pi\pi^*$	-2300,632363	3,8071	116 – 122	36,75
	T ₄	³ $n\pi^*$	-2300,623946	3,9707	113 – 122 114 – 122	52,08 23,87
³$n\pi^*$	S ₀		-2300,757501	0,4019		
	S ₁	¹ $\pi\pi^*$	-2300,636781	3,6869	121 – 122	82,44
	S ₂	¹ $n\pi^*$	-2300,632436	3,8051	114 – 122	67,31
	T ₁	³ $\pi\pi^*$	-2300,660847	3,0374	121 – 122	84,56
	T ₂	³ $n\pi^*$	-2300,635522	3,7211	114 – 122	64,47

1) An der S_0 -Geometrie

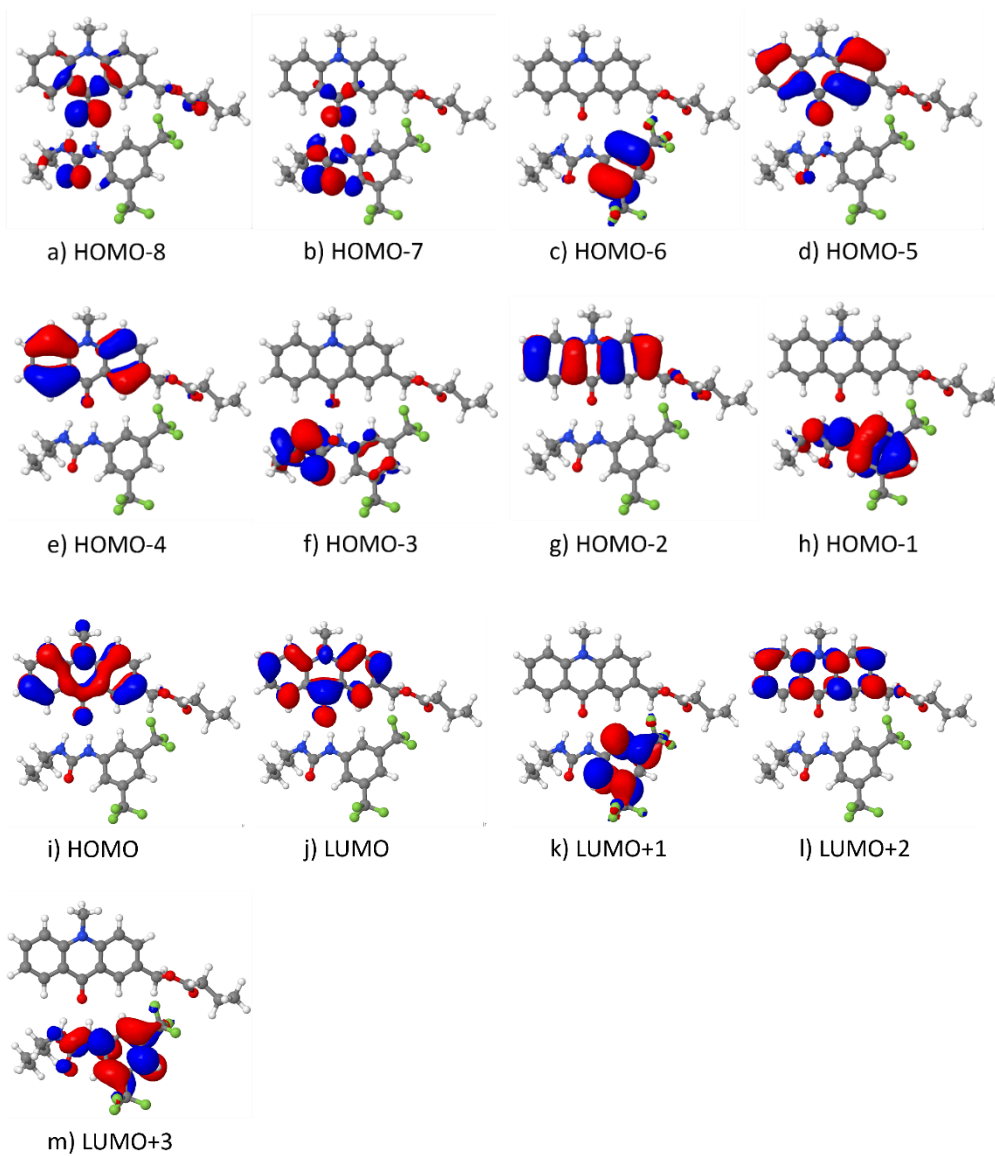


2) An der $^1\pi\pi^*$ -Geometrie





3) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



4) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie

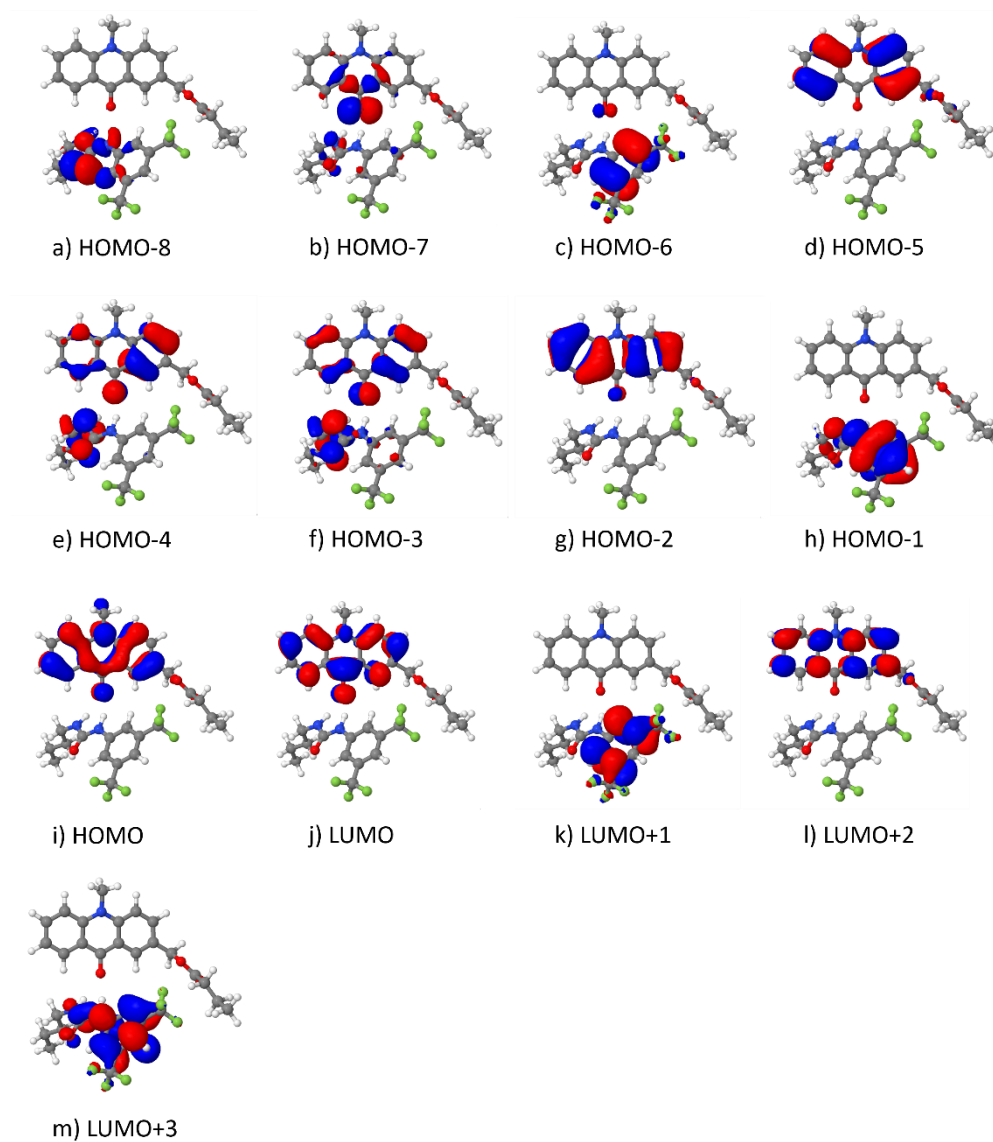
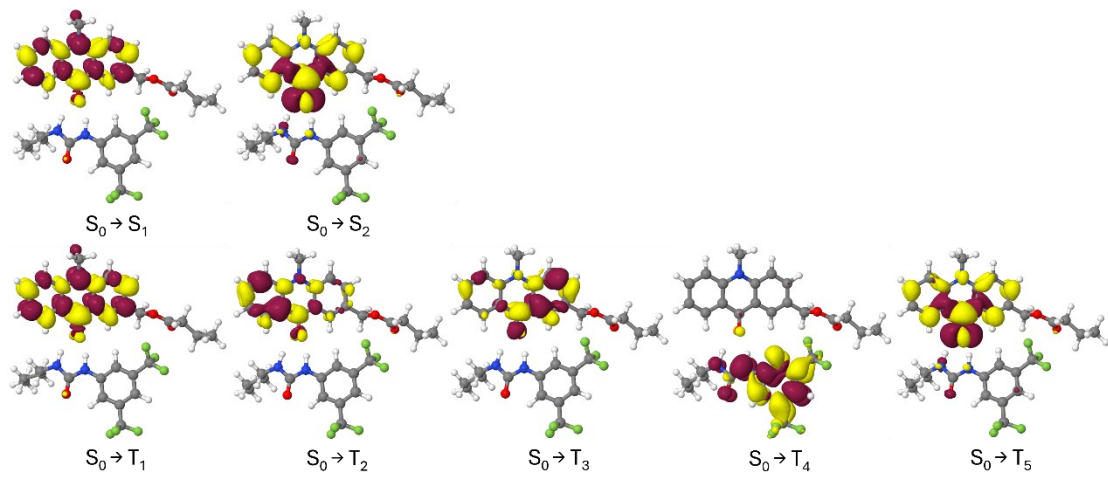
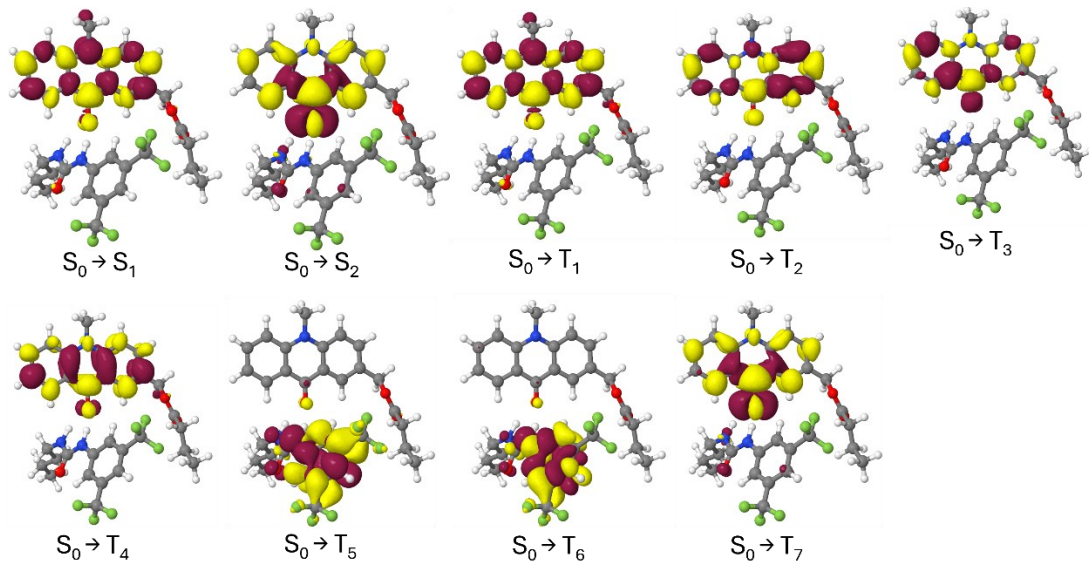


Abb. 36: Orbitalbilder von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 4) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie (Isofläche = 0,03).

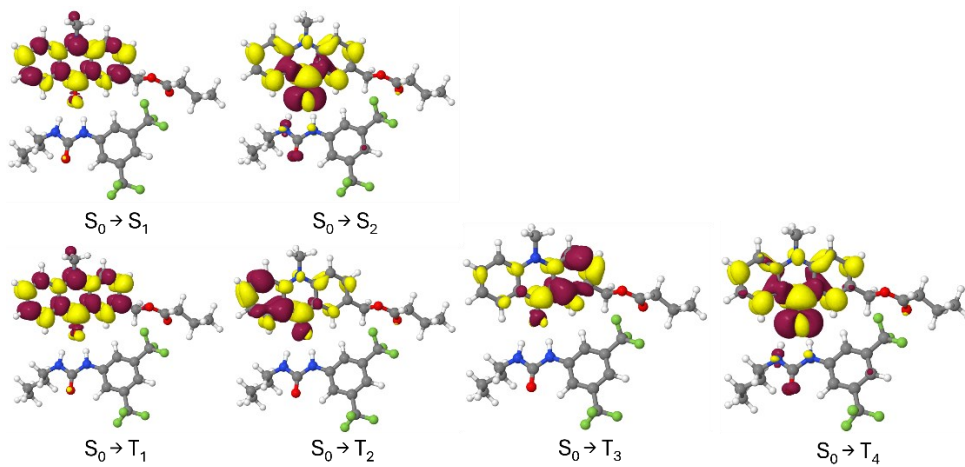
1) An der S_0 -Geometrie



2) An der ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie



3) An der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie



4) An der ${}^3n\pi^*$ -Geometrie

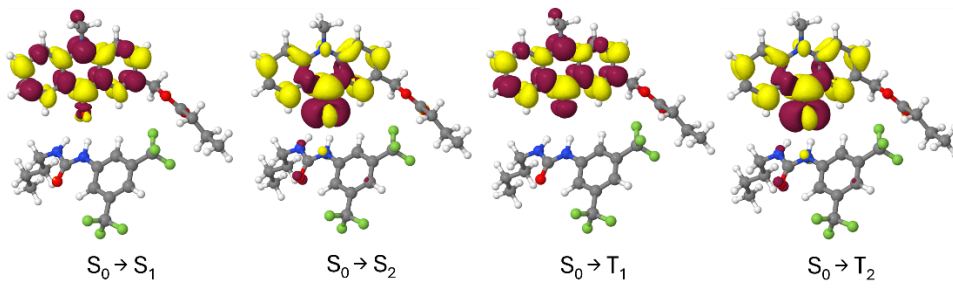


Abb. 37: Differenzdichten von NMAM-B mit tFMPBU (Struktur 1) an der 1) S_0 -Geometrie, 2) ${}^1\pi\pi^*$ -Geometrie, 3) ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie und 4) ${}^3n\pi^*$ -Geometrie.

Tab. 17: xyz-Koordinaten von Struktur 1 im S₀-Zustand.

Atom	x	y	z
C	-0.640011	1.025924	-8.325823
C	-1.772586	0.770964	-7.526403
C	0.632213	0.676243	-7.920655
H	1.47011	0.926014	-8.568618
C	-1.567751	0.171211	-6.298716
C	0.844358	0.030756	-6.67852
H	-2.402444	-0.024107	-5.621423
C	-0.285537	-0.203675	-5.856719
H	-0.76485	1.524053	-9.29098
C	-0.145209	-0.829671	-4.549203
C	1.219532	-1.134654	-4.141841
C	2.313821	-0.85519	-4.999968
N	2.105506	-0.349868	-6.269498
O	-1.125297	-1.064466	-3.824552
C	3.229332	-0.222351	-7.183335
H	3.955194	-1.018867	-6.991387
H	2.886298	-0.351736	-8.214276
H	3.730156	0.753876	-7.088746
C	1.448697	-1.712236	-2.87817
C	3.618565	-1.108567	-4.516072
C	3.811891	-1.656609	-3.260897
C	2.72609	-1.980578	-2.431976
H	2.893544	-2.428695	-1.450825
H	0.575412	-1.948711	-2.268194
H	4.83285	-1.835884	-2.915396
H	4.491588	-0.859791	-5.116416
C	-3.144578	1.118187	-8.014457
O	-3.50523	0.170363	-9.023957
C	-4.702429	0.336169	-9.596718
C	-4.965402	-0.715466	-10.639202
O	-5.449775	1.237265	-9.301667
C	-6.43744	-0.873821	-10.983695
H	-3.881556	1.078614	-7.19841
H	-3.179385	2.131575	-8.444573
H	-4.521634	-1.660641	-10.28996
H	-4.383582	-0.427741	-11.533932
H	-6.988457	-1.146687	-10.06875
H	-6.838536	0.103211	-11.297667
C	-6.678439	-1.916981	-12.06261
H	-6.319084	-2.909582	-11.746262

H	-7.749958	-2.010226	-12.29487
H	-6.155259	-1.658218	-12.997435
C	-5.553758	-3.794898	-3.197416
C	-4.479984	-3.07399	-3.749401
C	-6.58206	-4.247091	-4.019685
C	-4.479176	-2.837758	-5.134972
C	-6.592108	-4.000101	-5.391297
H	-3.647611	-2.291333	-5.586527
H	-7.410571	-4.349535	-6.020093
C	-5.52505	-3.287677	-5.933838
H	-5.564659	-3.979783	-2.125156
N	-3.424705	-2.575611	-3.010737
H	-2.703556	-2.071604	-3.531361
C	-3.267567	-2.594768	-1.631987
C	-5.517209	-2.928393	-7.392985
F	-5.847669	-1.637164	-7.573708
F	-4.30789	-3.091552	-7.942433
F	-6.382278	-3.652841	-8.103954
C	-7.682636	-5.06896	-3.405201
F	-8.804	-5.028569	-4.131398
F	-7.330763	-6.359273	-3.304719
F	-7.987845	-4.655678	-2.172005
N	-2.149732	-1.937799	-1.225852
O	-4.044203	-3.150347	-0.865648
C	-1.858852	-1.734481	0.172533
C	-2.435292	-0.44377	0.745459
C	-2.086007	-0.237457	2.213099
H	-2.44623	-1.103663	2.796196
H	-0.987167	-0.235319	2.328644
C	-2.661795	1.043986	2.795923
H	-2.392095	1.163323	3.856242
H	-2.291342	1.930385	2.255857
H	-3.761706	1.053644	2.728686
H	-2.069493	0.413058	0.151345
H	-3.53195	-0.462631	0.620739
H	-2.261892	-2.597221	0.723823
H	-0.764046	-1.749507	0.306799
H	-1.611381	-1.436624	-1.932216

Experimentelle Spektren

Die nachfolgenden Spektren wurden mit Insidias für die Auswertung der photophysikalischen Eigenschaften exportiert und digitalisiert.

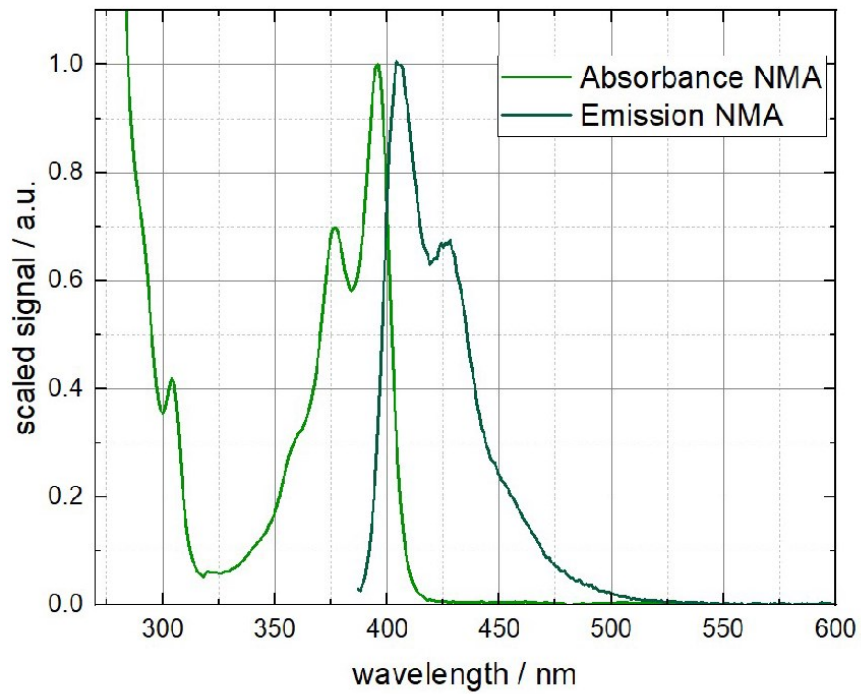


Abb. 38: Experimentelles Absorptions- und Emissionsspektrum von NMA. Durchgeführt in THF bei 298 K. [5]

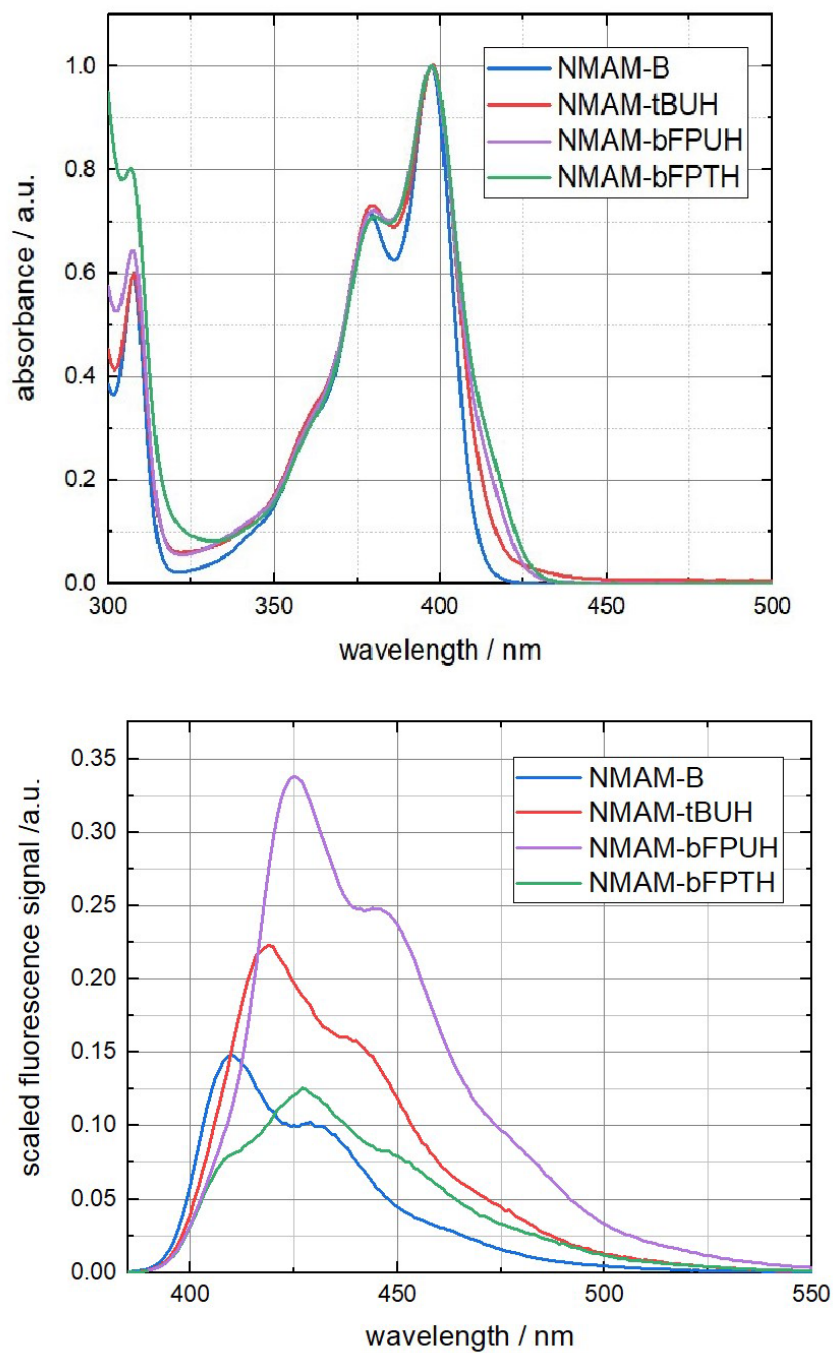


Abb. 39: Experimentelles Absorptionsspektrum (oben) und Fluoreszenzspektrum (unten) von NMAM-B, NMAM-tBUH, NMAM-bFPUH und NMAM-bFPTH. Durchgeföhrt in THF bei 298 K. [5]

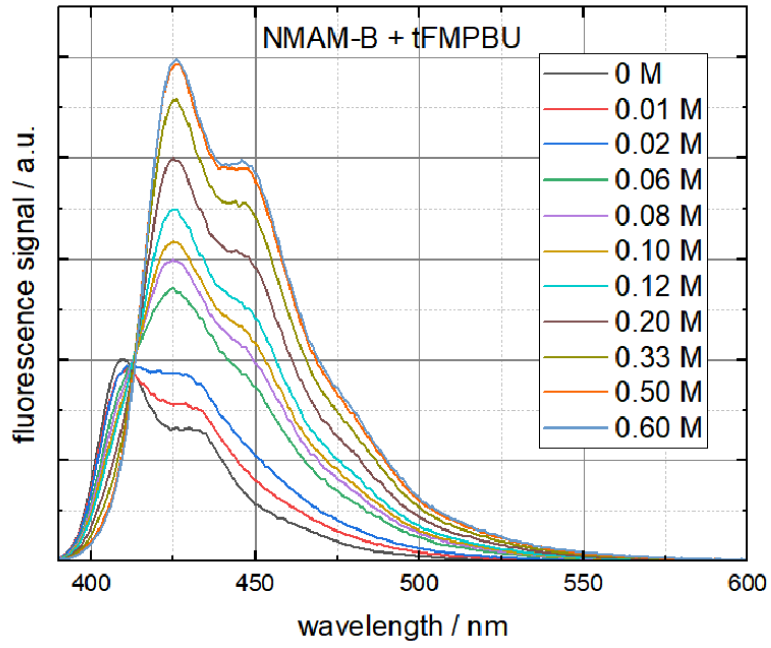


Abb. 40: Experimentelles Fluoreszenzspektrum von NMAM-B mit tFMPBU in Abhängigkeit von der tFMPBU Konzentration. Durchgeführt in THF bei 298 K. [5]