



HEINRICH HEINE  
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

# Intersystem-Crossing und Lumineszenz-Eigenschaften von Triarylboranen

(Korrigierte Version)

Marcel Loebnitz

Universität Düsseldorf

Institut für Theoretische und Computerchemie

28.10.2018

1. Gutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Ganter



# Danksagung

Ich möchte mich besonders bei Prof. C. M. Marian bedanken, dass sie es mir ermöglicht hat, in der Theoretischen und Computerchemie meine Masterarbeit anzufertigen. Außerdem möchte ich mich bei Ihr und Fabian Dinkelbach für die gute Betreuung bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Prof. C. Ganter, dass er sich als Zweitkorrektor eingetragen und die Arbeit korrigiert hat.

Des Weiteren möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis bedanken, dass sie jederzeit meine Fragen beantwortet und mir Ratschläge gegeben haben.

Als letztes möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während des gesamten Studiums, insbesondere während der Masterarbeit, begleite und unterstützt haben.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die Masterarbeit mit dem Thema “Intersystem-Crossing und Lumineszenz-Eigenschaften von Triarylboranen“ selbstständig und nur mit den von mir angegebenen Quellen erstellt habe. Wörtliche oder inhaltliche Stellen, sowie Abbildungen und Formeln, die aus anderen Werken entnommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

Unterschrift (Marcel Loebnitz)



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Lumineszenz-Eigenschaften von verschiedenen Triarylboranen untersucht. Dabei werden neben der Grundzustandsgeometrie auch die Geometrien der angeregten Zustände optimiert, um die Ratenkonstanten der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und des Intersystem-Crossing (ISC) zwischen dem ersten angeregten Singulett- ( $S_1$ ) und den Triplettzuständen zu berechnen. Dafür müssen die adiabatischen Energien, die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen dem  $S_1$  und den Triplettzuständen, sowie die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen zwischen den Zuständen berechnet werden. Die berechneten Lebensdauern stimmen gut mit dem Experiment überein. Aufgrund von der hohen Dichte an Triplettzuständen konnten nicht alle Triplettzustände optimiert werden. Der Relaxationspfad nach Photoanregung konnte daher nicht vollständig aufgelöst werden. Die berechneten ISC-Raten sind kleiner als die berechnete Fluoreszenzrate, somit würde die Fluoreszenz bevorzugt ablaufen.

## Abstract

The focus of this work lies on the luminescence properties of triarylboranes. To calculate the fluorescence, phosphorescence and intersystem crossing (ISC) rate constants, the adiabatic energies, spin-orbit coupling and the vibronic overlap between the first singlet state ( $S_1$ ) and the triplet states, lying beneath the  $S_1$  have to be investigated. In this work not all triplet states could be optimized because of the high triplet density. Hence, the decay path way after photo stimulation could not be unambiguously determined. After calculating the rate constants, the fluorescence rate constant is higher than the ISC rate constants. So fluorescence would be preferred.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Lumineszenz</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Quantenchemische Grundlagen</b>	<b>3</b>
3.1	Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	4
3.1.1	Kohn-Sham Formalismus . . . . .	4
3.2	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) . . . . .	6
3.2.1	Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) . . . . .	6
3.3	Multikonfigurationswechselwirkung (MRCI) . . . . .	7
3.4	Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multireferenz Konfigurationswechselwirkung (DFT/MRCI) . . . . .	7
3.5	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	8
3.5.1	Spin-Orbit Mean-Field (SOMF) Näherung . . . . .	10
3.5.2	Atomic Mean-Field Integral (AMFI) . . . . .	10
3.6	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten . . . . .	10
3.7	ISC-Ratenkonstante . . . . .	11
3.8	Berechnung der spingemischten Wellenfunktionen . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Durchführung und technische Details</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>14</b>
5.1	Grundzustandsgeometrie . . . . .	14
5.2	Elektronische Struktur der angeregten Zustände . . . . .	14
5.3	Absorption . . . . .	15
5.4	Emission . . . . .	16
5.5	Optimierungsprobleme . . . . .	17
5.6	Orbitale an der $S_1$ -Geometrie . . . . .	19
5.7	Intersystem-Crossing Rate . . . . .	19
5.8	(2,6-Dimethylphenyl)dimesitylboran (BisMesXyl) . . . . .	20
5.8.1	Absorptionsspektrum . . . . .	21
5.8.2	Linear interpolierte Pfade (LIPs) . . . . .	22
5.8.3	Energieprofile . . . . .	24
5.8.4	Geometrieänderungen . . . . .	25
5.8.5	Anregungen an der $S_1$ -Geometrie . . . . .	26
5.8.6	Berechnete Ratenkonstanten . . . . .	27
5.8.7	DFT/MRCI vs. TDDFT . . . . .	30
5.9	bis(2,6-Dimethylphenyl)-(o-tolyl)boran (BisXylTol) . . . . .	31
5.9.1	Absorptionsspektrum . . . . .	31

5.9.2	Linear interpolierte Pfade (LIPs)	32
5.9.3	Energieprofile	34
5.9.4	Geometrieveränderungen	35
5.9.5	Anregungen an der $S_1$ -Geometrie	37
5.9.6	Berechnete Ratenkonstanten	38
5.9.7	DFT/MRCI vs. TDDFT	41
5.10	bis(2,6-Dimethylphenyl)phenylboran (BisXylPh)	42
5.10.1	Absorptionsspektrum	42
5.10.2	Linear interpolierte Pfade (LIPs)	43
5.10.3	Energieprofile	45
5.10.4	Geometrieveränderungen	46
5.10.5	Anregungen an der $S_1$ -Geometrie	47
5.10.6	Berechnete Ratenkonstanten	49
5.10.7	DFT/MRCI vs. TDDFT	51
5.11	Triphenylboran (TriPh)	52
5.11.1	Absorptionsspektrum	56
5.11.2	Energieprofil	56
5.12	Vergleich der Moleküle	57
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>59</b>
	<b>Literatur</b>	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
7.1	Geometriedaten von BisMesXyl	i
7.2	Geometrische Daten vom BisXylTol	iv
7.3	Geometrische Daten für BisXylPh	vi
7.4	Geometrische Daten für TriPh	viii
7.5	Orbitale der angeregten Zustände vom BisMesXyl	x
7.6	Orbitale der angeregten Zustände vom BisXylTol	xi
7.7	Orbitale der angeregten Zustände vom BisXylPh	xii
7.8	Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisMesXyl	xiii
7.9	Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisXylTol	xix
7.10	Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisXylPh	xxiii
7.11	Anregungen an den verschiedenen Geometrien des TriPh	xxvi

# Abkürzungsverzeichnis

BisMesXyl	(2,6-dimethylphenyl)dimesitylboran
BisXylTol	bis(2,6-dimethylphenyl)(ortho-tolyl)boran
BisXylPh	bis(2,6-dimethylphenyl)(phenyl)boran
TriPh	Triphenylboran
ISC	intersystem crossing
SOMEs	Spin-Bahn Matrixelemente
OLED	organic light emitting diode
IC	interne Umwandlung
VR	Schwingungsrelaxation
TADF	Termisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
RISC	Reverse intersystem crossing
DFT	Dichtefunktionaltheorie
KS	Kohn-Sham
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TDA	Tamm-Dancoff Näherung
LDA	lokale Dichtenäherung
LSDA	spinabhängige lokale Dichtenäherung
GGA	generalized gradient approximation
ACM	Adiabatic Connection Methods
HF	Hartree-Fock
CT	Charge Transfer
MRCI	Multikonfigurationswechselwirkung
DFT/MRCI	Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multikonfigurationswechselwirkung
SOCI	Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkung
CI	Konfigurationswechselwirkung
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
PES	Energiepotenzialhyperflächen
LIP	Linear interpolierter Pfad



# 1 Einleitung

In dieser Arbeit werden verschiedene Triarylborane auf deren Lumineszenz- und Intersystem-Crossing (ISC) Eigenschaften untersucht. Zu den untersuchten Molekülen gehört das (2,6-Dimethylphenyl)dimesitylboran (BisMesXyl), das bis(2,6-Dimethylphenyl)(ortho-tolyl)boran (BisXylTol), das bis(2,6-Dimethylphenyl)(phenyl)boran (BisXylPh) und das Triphenylboran (TriPh) (vgl. Abbildung 1).

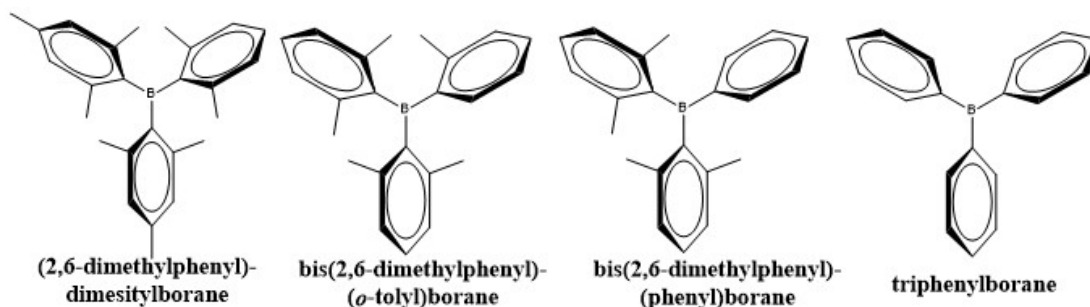


Abbildung 1: Darstellung der verschiedenen Moleküle

Triarylborane sind aufgrund des leeren p-Orbitals am Bor sehr gute Elektronenakzeptoren. Sie werden in Donor-Akzeptor Systemen eingesetzt, welche gute Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Eigenschaften aufweisen. Die Systeme finden bereits Anwendung in "Organic Light Emitting Diodes" (OLEDs) [1].

In der Arbeitsgruppe von Marder [2] wurden Triarylborane ohne Donorgruppe untersucht. Diese zeigen trotz der Zusammensetzung aus leichten Atomen sehr lange Phosphoreszenzlebensdauern. Der Mechanismus der Phosphoreszenz ist bisher nicht bekannt und soll in dieser Arbeit genauer untersucht werden.



die ISC-Rate größer als die Fluoreszenzrate und somit ist der Übergang von einem Singulett in einen Triplettzustand bevorzugt. Bei leichten Atomen dagegen ist die Spin-Bahn-Kopplung gering, weshalb hauptsächlich Fluoreszenz auftreten kann [3]. Lumineszenz wird je nach Anregungsart klassifiziert, unter anderem gibt es die Photo- oder die Elektrolumineszenz. Photolumineszenz liegt vor, wenn das System durch ein Photon angeregt wird [4]. Dabei muss die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen genau der Energie des Photons entsprechen. Bei einem Grundzustand mit Singulettmultiplizität ist in nichtrelativistischer Näherung nur die Anregung in einen Singulettzustand möglich, wobei die Energie des Photons den Singulettzustand bestimmt. Die interne Quantenausbeute der Fluoreszenz kann bis zu 100% betragen [4].

Die Elektrolumineszenz verläuft anders. Die Anregung findet elektrisch statt und somit kommt es zu einer Elektron-Loch-Rekombination. Durch diese Rekombination kommt es sowohl zu einer Anregung in Singulett- als auch in Triplettzustände. Dies geschieht zu 25% in die Singulettzustände und zu 75% in die Triplettzustände. Nun kann es zu verschiedenen Abregungen kommen. Aus den Singulettzuständen kann Fluoreszenz und aus den Triplettzuständen Phosphoreszenz auftreten. Die interne Quantenausbeute der Fluoreszenz ist somit bei maximal 25%, bei Betrachtung der thermisch verzögerten Fluoreszenz (TADF) ist eine interne Quantenausbeute von 100% möglich. TADF kann auftreten, wenn die Energielücke zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  gering ist. Der  $T_1$  kann durch thermische Energie in einen angeregten Schwingungszustand angeregt werden, welcher mit dem  $S_1$  oder einem Schwingungsniveau des  $S_1$  energetisch gleich ist. Durch einen "reverse intersystem crossing" (RISC) kann der  $T_1$ -Zustand entvölkert und der  $S_1$ -Zustand bevölkert werden. Anschließend kann Fluoreszenz auftreten. Damit es zu dem RISC kommen kann, muss die Rate des RISC größer sein als die Phosphoreszenzrate [5,6].

Die interne Quantenausbeute der Phosphoreszenz kann bis zu 100% betragen. Durch den ISC-Übergang von einem Singulett- in einem Triplettzustand kann der Singulettzustand entvölkert werden. Wenn der ISC-Prozess deutlich schneller als die Fluoreszenz abläuft, wird der Übergang in den Triplettzustand bevorzugt [6-8].

### 3 Quantenchemische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten, in der Arbeit verwendeten, quantenchemischen Grundlagen erklärt. Dazu zählen die (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie (DFT und TDDFT), die Kombination von DFT und Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (DFT/MRCI), die Berechnung der Ratenkonstan-

ten von Fluoreszenz, Phosphoreszenz und ISC und die Spin-Bahn Kopplung.

### 3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

In der Dichtefunktionaltheorie kann die Elektronenstruktur durch die Dichte beschrieben werden. Dadurch ist das System nicht mehr von  $3N$  Koordinaten, sondern nur noch von einem dreidimensionalen Vektor, abhängig. Da die Abhängigkeit des Systems von der Dichte nicht bekannt ist, wird eine Aufteilung analog zum Wellenfunktions-Ansatz verwendet [9, 10]:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (1)$$

Dabei beschreibt  $T[\rho]$  die kinetische Energie,  $E_{\text{Ne}}[\rho]$  die Wechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen,  $J[\rho]$  die Elektron-Elektron Wechselwirkung und  $K[\rho]$  die Austauschwechselwirkung. Dass die Grundzustandsenergie durch die Dichte beschrieben werden kann, geht auf die Hohnberg-Kohn Theoreme zurück [9, 11, 12]:

- 1. Theorem: Dieses Theorem besagt, dass die elektronische Energie des Grundzustandes vollständig durch die Einelektronendichte beschrieben werden kann.
- 2. Theorem: Das zweite Hohnberg-Kohn Theorem beschreibt, dass für das exakte Dichtefunktional das Variationsprinzip gilt:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \quad (2)$$

Somit kann die berechnete Energie nicht unterhalb der exakten Energie liegen.

#### 3.1.1 Kohn-Sham Formalismus

Ein weiterer Ansatz der Dichtefunktionaltheorie ist der Kohn-Sham Formalismus. In diesem Ansatz wird das Energiefunktional in exakt berechenbare Terme und Korrekturterme unterteilt. Dazu wird ein fiktives System betrachtet, in dem die Elektronen nicht miteinander wechselwirken, dieses System besitzt aber die gleiche Elektronendichte wie das wechselwirkende System. Da die exakte Dichte nicht bekannt ist, werden zur Berechnung die Kohn-Sham (KS) Orbitale  $\phi_i$  und ihr antisymmetrisches Produkt als Hilfsgrößen eingeführt. Daraus kann die Dichte berechnet werden [9]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

Im Kohn-Sham Formalismus wird die kinetische Energie in zwei Terme unterteilt. In einen Term  $T_s[\rho]$ , der die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Systems beschreibt und einem Korrekturterm  $\Delta T[\rho]$ . Dabei wird die kinetische Energie des nichtwechselwirkenden Systems durch Formel (4) erhalten [9]:

$$T_s[\rho] = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right] \psi_k(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (4)$$

Der Korrekturterm der kinetischen Energie wird mit dem Austauschterm im Austauschkorrelationsfunktional zusammengefasst. Dadurch wird Formel (5) erhalten [9, 13]:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (5)$$

mit

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (6)$$

Der Korrekturterm der kinetischen Energie wird meist vernachlässigt, da der Austauschterm den größeren Beitrag zum Austauschkorrelationsfunktional liefert. Um dieses Austauschkorrelationsfunktional zu beschreiben wurden verschiedene Näherungen gemacht.

- Lokale Dichtenäherung (LDA): Die LDA basiert auf dem uniformen Elektronengas. In dieser Näherung ist die Energie nur von der Dichte abhängig. Eine genauere Beschreibung erfolgt über die spinabhängige lokale Dichtenäherung (LSDA), in der zu der Dichte auch noch der Spin mit einbezogen wird [11, 14].
- Generalisierte Gradienten Näherung (GGA): Die GGAs enthalten Korrekturen zum uniformen Elektronengas. Dabei wird zusätzlich zur Dichte noch der Gradient berücksichtigt [9, 14].
- Hybridfunktionale (Adiabatic Connection Methods (ACM)): Hybridfunktionale sind eine Verbesserung der vorher genannten Näherungen. Dabei werden nicht lokale Korrekturen miteinbezogen. Das bedeutet, dass den Funktionalen noch Hartree-Fock Austausch beigemischt wird:

$$E_X^{ACM} = (1 - a)E_X^{DFT} + aE_X^{HF} \quad (7)$$

Weiteres Einbinden von Parametern verbessert die Funktionale. Eins der

meistverwendeten Hybridfunktionale ist das B3LYP, das besteht aus den folgenden Termen:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{Slater} + aE_X^{HF} + bE_X^{Becke} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_{VWN}^C \quad (8)$$

Nachteile der Dichtefunktionaltheorie sind, dass ein falsches asymptotisches Verhalten vorliegt. Des Weiteren wird in der Kohn-Sham-Theorie keine Dispersionswechselwirkung beschrieben. In der exakten DFT sind Dispersionswechselwirkungen enthalten. Ein weiterer Nachteil ist die Integration über die Anteile der Austausch- und Korrelationsfunktionale, denn diese kann nur numerisch durchgeführt werden [9].

## 3.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. time-dependent density functional theory, TDDFT) ist eine Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie, um angeregte Zustände zu berechnen, denn die Dichtefunktionaltheorie ist nur für Berechnungen am Grundzustand geeignet. DFT und TDDFT besitzen dieselben Grundprinzipien. In TDDFT werden die Runge-Gross Theoreme verwendet, die eine Erweiterung des 1. Hohnberg-Kohn Theorems sind. Dadurch konnten Runge und Gross zeigen, dass auch bei der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie jeder Zustand durch eine eigene Zustandsfunktion mit einer Zustandsenergie beschrieben wird [15]. Das bedeutet, dass auch bei TDDFT alle Systemeigenschaften Funktionale der Dichte sind.

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_k \\ Y_k \end{bmatrix} = \omega_k^0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_k \\ Y_k \end{bmatrix} \quad (9)$$

In TDDFT muss ein nicht hermitesches Eigenwertproblem gelöst werden.

### 3.2.1 Tamm-Dancoff-Näherung (TDA)

Die Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) ist eine Vereinfachung von TDDFT. In dieser werden die Elemente aus der Matrix B (vgl. Formel 9) auf Null gesetzt. Daraus folgt eine hermitesche Eigenwertgleichung [16].

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \quad (10)$$

### 3.3 Multikonfigurationswechselwirkung (MRCI)

Die MRCI-Methode ist ein Variationsverfahren, das vor allem dazu verwendet wird, um Anregungen und Bindungsbrüche zu kalkulieren, da mit der MRCI die statische Elektronenkorrelation sehr gut wiedergegeben werden kann. Für komplexe Moleküle wird der Rechenaufwand groß, deshalb wird ab initio-MRCI vor allem nur für Moleküle mit wenigen Atomen verwendet. Die MRCI-Methode ist nicht größenkonsistent [17].

### 3.4 Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multi-referenz Konfigurationswechselwirkung (DFT/MRCI)

Die DFT/MRCI-Methode ist eine Kombination von DFT und MRCI [17].

Die Kombination soll den Vorteil bringen, die Elektronenkorrelation besser beschreiben zu können. Die Elektronenkorrelation besteht einmal aus der dynamischen und zum anderen aus der statischen Elektronenkorrelation. Die dynamische Elektronenkorrelation ist das Ausweichen der Elektronen in der Fermi- und Coloumbkorrelation. Die statische Elektronenkorrelation wird durch Kopplungselemente zwischen energetisch nahe entarteten Konfigurationen beschrieben [18]. Da die MRCI-Methode die statische Elektronenkorrelation und die DFT die dynamische Elektronenkorrelation beschreibt, ist der Gedanke, die beiden Methoden zu kombinieren. Ausschließlich werden die Orbitale und Energien von DFT verwendet. Des Weiteren ist die DFT/MRCI Methode mit funktionspezifischen Parametern an experimentelle Daten gefittet [19].

Der DFT/MRCI-Hamiltonoperator kann in drei verschiedene Klassen unterteilt werden. In die Diagonalelemente  $\langle \omega w | \hat{H} | \omega w \rangle$ , in Außerdiagonalelemente, die denselben Raumteil besitzen  $\langle \omega w | \hat{H} | \omega' w \rangle$  und in Außerdiagonalelemente, die einen unterschiedlichen Raumteil besitzen  $\langle \omega w | \hat{H} | \omega' w' \rangle$  [19, 20].

Die Diagonalterme werden durch Formel (11) beschrieben:

$$\begin{aligned} \langle \omega w | \hat{H}^{DFT} - E^{DFT} | \omega w \rangle &= \langle \omega w | \hat{H} - E^{HF} | \omega w \rangle - \sum_{i \in c}^{n_{exc}} (F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS}) \\ &+ \sum_{i \in c}^{n_{exc}} (F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS}) - \Delta E_{coul} - \Delta E_{exch} \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei muss beachtet werden, dass die Energiedifferenz zwischen den besetzten und unbesetzten Orbitalen kleiner bei der KS-Theorie ist als in der HF-Theorie. Deshalb müssen die Austausch- und Coulombintegrale korrigiert werden. Für die

Lyskov-Parametrisierung wird die folgende Korrektur verwendet [19]:

$$\begin{aligned} \Delta E_{coul}^{red} - \Delta E_{exch}^{red} = & p_J \left( - \sum_{\substack{i,j \in c \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} - \sum_{\substack{i,j \in a \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in c} \sum_{j \in a}^{n_{exc}} V_{ijij} \right) \\ & - p_X \left( \frac{1}{2} \sum_{i \in c} \sum_{j \in a}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{i,j \in o \\ i > j}}^{N_o} V_{ijji} \eta_{ij}^i \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Für die Außerdiagonalelemente mit selben Raumteil ergibt sich:

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | (1 - p_X) \hat{H}^{CI} | \omega' w' \rangle \quad (13)$$

In dieser Arbeit wurde die Lyskov-Parametrisierung verwendet, da bei den Anregungen der Moleküle charge transfer (CT) Zustände erwartet werden. Die Berechnung von CT-Zuständen mit der Originalparametrisierung kann zu Problemen führen [20].

Da sowohl MRCI als auch DFT die dynamische Elektronenkorrelation beschreibt, muss eine Doppelzählung vermieden werden. Dies wird über Dämpfung gelöst. Der Vorteil, der dadurch entsteht, ist, dass der Konfigurationsraum verkleinert wird und die Rechnungen dadurch schneller ablaufen können (vgl. Formel 14) [17]. Die Parameter  $p_J$ ,  $p_X$ ,  $p_1$  und  $p_2$  sind an experimentelle Daten gefittet.

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{H}^{CI} | \omega' w' \rangle \frac{p_1}{1 + (p_2 \Delta E_{\omega w'})^5 \arctan(p_2 \Delta E_{\omega w'})^5} \quad (14)$$

Bisher gibt es aber nur Parametersätze für das Funktional BH-LYP.

### 3.5 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung des Spins mit dem Bahndrehimpuls eines Teilchens und ist ein relativistischer Effekt. Durch die Spin-Bahn-Kopplung werden die Energieniveaus aufgespalten und die energetischen Zustände liegen nicht mehr als reine Spin-Zustände vor, sondern besitzen einen gemischten Spincharakter. ISC ist im nicht-relativistischen Fall verboten, da es zu einem Wechsel des Spins kommen müsste [21].

Um Spin-Bahn Effekte zu untersuchen, ist die Einführung eines Spin-Bahn-Operators nötig. Zum einen gibt es den Dirac-Operator, dieser ist aber nur für ein Einteilchen-System gültig. Für Mehrteilchensysteme kann der Dirac-Coulomb-Hamiltonoperator verwendet werden.

Die Operatoren können in einen spin-abhängigen und spin-unabhängigen Teil unterteilt werden. Dadurch werden zwei Grenzfälle erreicht. Zum einen der nicht-relativistische Grenzfall. Dieser liegt vor, wenn die Spin-Bahn-Kopplung kleiner als die Coulomb-Wechselwirkung ist. Dabei können die Spindrehimpulse  $s_i$  und die Bahndrehimpulse  $l_i$  einzeln koppeln:

$$S = \sum_i s_i \quad (15)$$

$$L = \sum_i l_i \quad (16)$$

Über die Russel-Saunders-Kopplung wird der Gesamtdrehimpuls aus dem Gesamtspin und dem Gesamtbahndrehimpuls erhalten.

$$J = S + L \quad (17)$$

Im zweiten Grenzfall, dem relativistischen Fall, ist die Spin-Bahn-Kopplung höher als die Coulombwechselwirkung. Deshalb kann keine Separation von Spin und Bahndrehimpuls durchgeführt werden. Im relativistischen Grenzfall koppeln der Spin und der Bahndrehimpuls eines Elektrons zu einem Drehimpuls des einzelnen Elektrons.

$$j_i = s_i + l_i \quad (18)$$

Der Gesamtdrehimpuls wird nun aus der Summe aller einzelnen Drehimpulse erhalten:

$$J = \sum_i j_i \quad (19)$$

Der am meisten verwendete Spin-Bahn-Operator ist der Breit-Pauli-Operator [22].

$$\hat{H}_{SO}^{BP} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{r}_{iI} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\hat{r}_{ij}^3} (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_i) \cdot (\hat{s}_i + 2s_j) \quad (20)$$

In der Formel beschreibt  $i$  und  $j$  die betrachteten Elektronen,  $Z_I$  die Kernladung,  $m_e$  die Masse des Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Außerdem ist der Operator in einen Einelektronen- und in einen Zweielektronenterm unterteilt. Der Einelektronenterm beschreibt die Wechselwirkung vom Spin und Bahndrehimpuls des Elektrons  $i$  im Feld des Kerns  $I$ . Die Wechselwirkung zwischen dem Spin von Elektron  $i$  mit dem elektrischen Feld von Elektron  $j$  und die Kopplung zwischen

dem Spin des Elektrons  $i$  und dem Bahndrehimpuls von  $j$  und umgekehrt wird durch den Zweielektronenterm beschrieben.

### 3.5.1 Spin-Orbit Mean-Field (SOMF) Näherung

Die SOMF-Näherung nutzt den Mean-Field Ansatz, bekannt aus der Hartree-Fock-Methode, um die Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente zu vereinfachen.

Durch die Mean-Field Näherung lässt sich der  $\hat{H}_{SO}$ -Operator als effektiver Ein-Elektronenoperator formulieren [23]:

$$\hat{H}_{SO}^{eff}(1) = \hat{H}_{SO}(1) + \hat{H}_{SO}^{mf}(1) \quad (21)$$

Ein Matrixelement dieses Operators in der Basis der Valenzorbitale  $i$  und  $j$  hat die Form [23]:

$$\langle i | \hat{H}_{SO}^{mf}(1) | j \rangle = \sum_a \gamma_a \left\{ \langle ia | \hat{H}_{SO}(2) | ja \rangle - \frac{3}{2} \langle ia | \hat{H}_{SO}(2) | aj \rangle - \frac{3}{2} \langle ai | \hat{H}_{SO}(2) | ja \rangle \right\} \quad (22)$$

Der Vorteil ist, dass nun keine teuren Zweielektronenintegrale mehr berechnet werden müssen und somit weniger Speicher und Rechenzeit benötigt wird. Der Fehler dieser Näherung liegt bei 1% [24, 25].

### 3.5.2 Atomic Mean-Field Integral (AMFI)

Neben der SOMF-Näherung wird auch die AMFI-Näherung [26] verwendet. Bei dieser Näherung werden die Mehrzentrenintegrale vernachlässigt, anstatt der Molekülorbitale werden Atomorbitale verwendet. Der Vorteil ist, dass die Rechnungen beschleunigt werden. Bei dieser Näherung wird ein maximaler Fehler von 5% erhalten [24, 25].

## 3.6 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten

Um die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzraten zu berechnen, muss die zeitabhängige Störungstheorie zur Wechselwirkung von Licht und Materie betrachtet werden. Die Fluoreszenzratenkonstante ergibt sich durch [27]

$$k_{\text{rad}} = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4} \cdot (E_i - E_f)^3 \cdot |\langle f | \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (23)$$

Dabei beschreibt das  $(E_i - E_f)$  die Energiedifferenz zwischen den beiden betrachteten Zuständen. Das Übergangsmatrixelement wird durch den Term  $|\langle f | \vec{r} | i \rangle|$  beschrieben. In der Formel steht  $i$  für den Initialzustand, im Falle der Fluoreszenz

der  $S_1$ , und  $f$  für den Endzustand, also den Grundzustand. Die Fluoreszenzrate kann mit einer Energiedifferenz in  $\text{cm}^{-1}$  und einem Übergangsdipolmoment in atomaren Einheiten und einem Vorfaktor von  $2.0261 \cdot 10^{-6}$  ausgerechnet werden [28]. Die Berechnung der Phosphoreszenzrate wird genauso durchgeführt wie die der Fluoreszenzrate, aber dafür muss der Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationsansatz verwendet werden [29]:

$$k_{p,\zeta} = \frac{1}{\tau_{p,\zeta}} = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4} \cdot (E_{T_1} - E_{S_0})^3 |\mu_{el}(T_{1,\zeta} \rightarrow S_0)|^2 \quad (24)$$

Dabei werden die Zustände mit Spin-Bahn-Kopplung mit S und T beschrieben. Bei Berechnungen, die nicht am absoluten Nullpunkt stattfinden, kann eine Ratenkonstante verwendet werden, die einen Mittelwert der einzelnen Komponenten darstellt [29].

$$\bar{k}_p = \frac{1}{\tau_{p,\zeta}} = \frac{1}{3}(k_{p,x} + k_{p,y} + k_{p,z}) \quad (25)$$

Die Phosphoreszenzraten werden für DFT/MRCI über die Übergangsdichtematrix und für TDDFT mit der quasi-entarteten Störungstheorie berechnet. Das elektrische Dipolmoment für den Operator berechnet sich aus folgendem Term für die x-Komponente:

$$\begin{aligned} \mu_{el}(a_X, X) = & \sum_i^{singlets} \frac{\langle {}^1\phi_i^{(0)} | \hat{H}_{SO} | {}^3\phi_a^{(0)}, T_x \rangle \langle {}^1\phi_X^{(0)} | \sum_j e\vec{r}_j | {}^1\phi_i^{(0)} \rangle}{{}^1E_i^{(0)} - {}^3E_a^{(0)}} \\ & - \sum_i^{triplets} \frac{\langle {}^1\phi_X^{(0)} | \hat{H}_{SO} | {}^3\phi_i^{(0)}, T_x \rangle \langle {}^3\phi_i^{(0)}, T_x | \sum_j e\vec{r}_j | {}^3\phi_a^{(0)}, T_x \rangle}{{}^3E_i^{(0)} - {}^1E_X} \end{aligned} \quad (26)$$

Für die y- und z-Komponente werden gleiche Ausdrücke erhalten. Für die TDDFT-Berechnungen muss noch eine zweite Näherung gemacht werden. Die Näherung, die nun gemacht werden muss, ist, dass die Summe über die Tripletzzustände vernachlässigt wird, weshalb bei den Berechnungen nur die Summe über die Singulettzustände mit eingeht.

### 3.7 ISC-Ratenkonstante

Analog zu den Fluoreszenz- und Phosphoreszenzraten kann die ISC-Rate berechnet werden. Für eine Ratenkonstante eines nicht-strahlenden Prozesses wird Gleichung 27 erhalten:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |\hat{H}_{if}^{(1)}|^2 \delta(E_i - E_j) \quad (27)$$

Dabei wird der Initialzustand  $i$  über den Hamiltonoperator an den Endzustand gekoppelt. Um dies zu realisieren, muss die adiabatische Energiedifferenz im Gegensatz zur Wechselwirkung der beiden Zustände groß sein. In der Condon-Näherung, in der nur die direkte Spin-Bahn-Kopplung betrachtet wird, können die elektronischen und vibronischen Anteile getrennt voneinander betrachtet werden [30]. Daraus ergibt sich die Formel für die ISC-Rate:

$$k_{ISC}^{FC} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \sum_{\alpha} |\langle \Psi_{S_a} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_b}^{\alpha} \rangle|_{q_0}^2 \times \sum_k |\langle \{\nu_{aj}\} | \{\nu_{bk}\} \rangle|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (28)$$

Der Term  $\langle \Psi_{S_a} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_b}^{\alpha} \rangle$  beschreibt die Kopplungselemente, diese werden mit dem Programm SPOCK [23, 29] für DFT/MRCI und SPOILER [31] für TDDFT berechnet.

### 3.8 Berechnung der spingemischten Wellenfunktionen

Um die spingemischten Wellenfunktionen zu berechnen, können zwei verschiedene Ansätze verwendet werden. Zum einen ist ein Ansatz über die quasi-entartete Störungstheorie möglich. Die spingemischte Wellenfunktion wird hierbei als Linearkombination der spinreinen korrelierten Wellenfunktion gebildet. Die Störungskoeffizienten  $c_i$  bestimmen den Beitrag der spinreinen Wellenfunktion zur spingemischten Wellenfunktion. Gleichung (29) stellt die störungstheoretisch gemischte Wellenfunktion schematisch dar. [31].

$$\Psi = c_1 S_0 + c_2 T_1^+ + c_3 T_1^0 + c_4 T_1^- + \dots \quad (29)$$

Die zweite Möglichkeit ist, die spingemischten Wellenfunktionen über Spin-Bahn-CI (SOC) zu berechnen [29].

$$\Psi = \sum_i c_i^{(S_0)} E^{(S_0)} + \sum_i c_i^{(T_1^+)} E^{(T_1^+)} + \sum_i c_i^{(T_1^0)} E^{(T_1^0)} + \sum_i c_i^{(T_1^-)} E^{(T_1^-)} + \dots \quad (30)$$

Dabei beschreiben die  $E^{(x)}$ -Terme die Anregungsoperatoren (für Einfachanregung, Zweifachanregung, etc.). Bei der Rechnung werden alle CI-Koeffizienten variiert.

Aus technischen Gründen kann für TDDFT nur der störungstheoretische Ansatz benutzt werden. Für DFT/MRCI wurde der genauere SOC Ansatz verwendet.

## 4 Durchführung und technische Details

Zuerst wurden die Grundzustände der einzelnen Moleküle optimiert und anschließend der erste angeregte Singulett-Zustand ( $S_1$ ) und die ersten sechs angeregten Triplett-Zustände ( $T_1$ - $T_6$ ).

Die Geometrieoptimierungen wurden mit DFT für die Grundzustände, mit TD-DFT für die angeregten Singulett-Zustände, bzw. TDDFT-TDA, für die angeregten Triplettzustände, und dem TURBOMOLE Programm [32] durchgeführt. Für die Frequenzanalysen ist das SNF Programm [33] verwendet worden. Dabei wurde SVP [34–36] als Basis und das Funktional B3-LYP [37] verwendet.

Die vertikalen Anregungsenergien sind zum einen mit TDDFT (SVP/B3LYP) und zum anderen mit DFT/MRCI (SVP/BHLYP) berechnet worden. Bei den DFT/MRCI Rechnungen wurde die Lyskov-Parametrisierung mit einem Energieselektionswert von 0.8 Hartree und einem initialen Konfigurationsraum mit 12 Elektronen in 12 Orbitalen mit Doppelanregung verwendet [20]. Es wurden die tight-Parameter verwendet, weil die Rechnungen schneller ablaufen und diese für den Selektionsschwellwert optimiert wurden. Dies wurde von Prof. Marian am Beispiel vom TriXylylboran validiert. Außerdem wurden die kernnahen Orbitale für diese Rechnungen eingefroren. Dies ist möglich, da die kernnahen Orbitale keinen Einfluss auf die Anregung haben.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente (SOMEs) zwischen dem  $S_1$  und den angeregten Triplettzuständen wurden zum einen mit SPOCK (DFT/MRCI) [23, 29] als auch mit SPOILER (TDDFT) [31] berechnet. Die ISC Raten sind mit dem Programm VIBES berechnet worden. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse zwischen TDDFT und DFT/MRCI verglichen.

## 5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Als erstes werden die Ergebnisse aller Moleküle und anschließend die spezielleren Ergebnisse der Moleküle (2,6-Dimethylphenyl)dimesitylboran (BisMesXyl), bis(2,6-Dimethylphenyl)(ortho-tolyl)boran (BisXylTol), bis(2,6-Dimethylphenyl)(phenyl)boran (BisXylPh) und Triphenylboran (TriPh) betrachtet. Die Ergebnisse sind einmal mit DFT/MRCI und zum anderen mit TDDFT berechnet. Somit können die Ergebnisse dieser beiden Methoden miteinander verglichen werden.

### 5.1 Grundzustandsgeometrie

Die Grundzustandsstrukturen der Triarylborane sind aufgrund der Verdrehung der Arylringe propellerförmig.

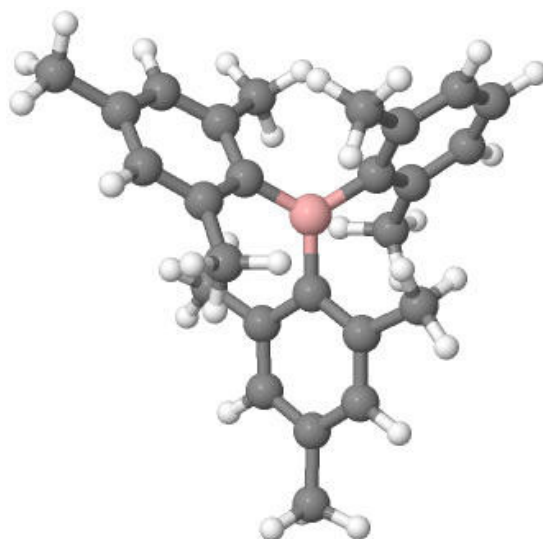


Abbildung 3: Darstellung der Grundzustandsgeometrie vom BisMesXyl

Die geometrischen Unterschiede zwischen den Grundzuständen sind gering. Die Bor-Kohlenstoffbindungen variieren in einem Bereich von 157-159 pm und die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen zwischen 138-143 pm. Nur die Bindungen zu den Methylgruppen sind länger, hier beträgt die Länge ca. 159 pm. Auch die Bindungswinkel und die Diederwinkel weisen keine großen Unterschiede auf. Diese weichen nur um wenige Grad ab.

### 5.2 Elektronische Struktur der angeregten Zustände

Die Strukturen der angeregten Zustände weisen bei den substituierten Triarylboranen nur kleine Unterschiede zur Grundzustandsgeometrie auf. Es wird für alle angeregten Zustände eine Propellerstruktur erhalten. Die Bindungslängen und Bindungswinkel werden nur um wenige Pikometer bzw. Grad verändert. Einzig

die Diederwinkel weisen größere Unterschiede auf. Die genauen Geometriedaten können aus den Tabellen 18-20 im Anhang entnommen werden.

Die Strukturen der angeregten Zustände des TriPh weisen ein anderes Verhalten auf. Der Triplettzustand behält nach der Optimierung die Propellerstruktur bei, aber bei der Optimierung des  $S_1$ -Zustands wird ein Phenylring so verdreht, dass er orthogonal zu den anderen beiden Phenylringen steht.

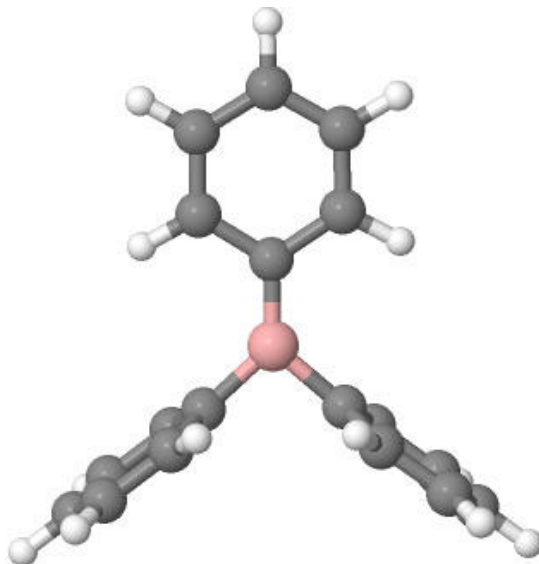


Abbildung 4: Darstellung der  $S_1$ -Geometrie vom TriPh

### 5.3 Absorption

Die Absorptionen der drei substituierten Triarylborane sind ähnlich. Die Anregung in den  $S_1$  besitzt bei allen drei Molekülen eine hohe Oszillatorstärke, aber auch die Anregung in den  $S_2$  ist beim BisMesXyl und beim BisXylTol wichtig. Einen Unterschied, den das BisMesXyl zum BisXylTol bzw. BisXylPh hat, ist, dass die beiden Moleküle BisXylTol und BisXylPh eine hohe Oszillatorstärke für den Übergang in den  $S_4$  besitzen. Die Oszillatorstärke für den  $S_4$  wird größer, wenn weniger Methylgruppen an den Phenylringen vorhanden sind. Die Absorptionswellenlängen von den drei Molekülen sind ähnlich:

Tabelle 1: Absorptionswellenlängen von BisMesXyl, BisXylTol, BisXylPh und TriPh

Molekül	$S_0 \rightarrow S_1$		$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_4$	
	$\lambda$ [nm]	f(L)	$\lambda$ [nm]	f(L)	$\lambda$ [nm]	f(L)
BisMesXyl	342	0.17	318	0.13	309	0.06
BisXylTol	316	0.10	310	0.08	303	0.12
BisXylPh	314	0.14	311	0.001	299	0.21
TriPh	297	0.04	297	0.05	282	0.37

In der Tabelle steht das  $\lambda$  für die Anregungswellenlänge und das f(L) für die Oszillatorstärke. Anhand dieser Tabelle kann festgestellt werden, dass die Absorptionswellenlängen mit variierender Anzahl an Methylgruppen einen Trend zeigen. Je weniger Methylgruppen vorhanden sind, desto blauverschoben sind die Anregungswellenlängen.

Die Anregungsspektren werden für jedes Molekül einzeln betrachtet.

## 5.4 Emission

Für die Emission sind in der Tabelle 2 die Emissionswellenlängen aus dem  $S_1$  ( $\lambda_{F,S_1}$ ) und aus dem  $T_1$  ( $\lambda_{P,T_1}$ ) und dem  $T_2$  ( $\lambda_{P,T_2}$ ) dargestellt.

Tabelle 2: Emissionswellenlängen von BisMesXyl, BisXylTol, BisXylPh und TriPh berechnet mit DFTMRCI

Molekül	$\lambda_{F,S_1}$ [nm]	$\tau_{F,S_1}$ [ns]	$\lambda_{P,T_1}$ [nm]	$\tau_{P,T_1}$ [s]	$\lambda_{P,T_2}$ [nm]	$\tau_{P,T_2}$ [s]
BisMesXyl	367	29	477	4.8	480	5.2
BisXylTol	356	45	474	7.8	458	4.2
BisXylPh	361	45	498	7.7	493	7.8
TriPh	360	$2 \cdot 10^5$	440	3.6	-	-

Für die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz kann kein Trend für die Methylsubstitution festgestellt werden. Aber die Fluoreszenzwellenlängen zeigen, dass die Moleküle ungefähr im selben Bereich fluoreszieren. Die Fluoreszenzlebensdauer

zeigt, dass die drei substituierten Arylborane eine viel kürzere Lebensdauer haben, als das TriPh. Die Phosphoreszenz verhält sich anders, die Phosphoreszenzwellenlängen aus dem  $T_1$  und dem  $T_2$  zeigen keinen Trend und liegen bei den substituierten Arylboranen 20 nm bis 30 nm auseinander. Die Phosphoreszenz aus dem  $T_1$  des TriPh weicht stark von den anderen Phosphoreszenzwellenlängen ab. Die Lebensdauer der Phosphoreszenz beträgt in allen Molekülen wenige Sekunden.

## 5.5 Optimierungsprobleme

An den Grundzustandsgeometrien der drei substituierten Phenylboranmolekülen wurden unterhalb des  $S_1$ -Zustandes sechs Triplettzustände gefunden. Durch die hohe Triplettichte sind viele Optimierungen der Triplettzustände in konische Durchschneidungen gelaufen. Nur die untersten Triplettzustände ( $T_1$  und  $T_2$ ) konnten in allen Fällen optimiert werden. In Abbildung 5 ist so eine konische Durchschneidung am Beispiel der Optimierung des  $T_6$ -Zustands des BisXylPh-Moleküls dargestellt. In dieser Abbildung ist auf der x-Achse die Auslenkung entlang einer imaginären Mode und auf der y-Achse die Energie in Hartree dargestellt. Am Punkt  $RC=0$  ist die energetische Reihenfolge, wie die Zustände an der optimierten Geometrie vorliegen. Nun wurde entlang der Mode ausgelenkt und an jeder Auslenkung eine Energie-Einzelpunktrechnung durchgeführt um die energetische Reihenfolge der Triplettzustände zu erhalten. Dadurch kann der energetische Verlauf der Triplettzustände betrachtet werden. In der Abbildung beschreiben die gelbe und die dunkelblaue Kurve den Verlauf des  $T_5$ - und  $T_6$ -Zustandes. Anhand des Verlaufs kann erkannt werden, dass diese beiden Zustände eine Schneidung bei  $RC = 0$  besitzen. Der  $T_6$ -Zustand konnte nicht optimiert werden, da die Optimierung zwischen den beiden Potenzialflächen (engl. potential energy surface, PES) gefangen ist. Dies passiert, da die Auslenkung in beide Richtungen einen positiven Gradienten zeigt. Entlang dieser Mode kann der  $T_6$  weiter verfolgt werden, indem links und rechts neben dem Schnittpunkt jeweils der  $T_5$  optimiert wird. An diesen Schnittpunkten kann es vorkommen, dass die Optimierung nicht gefangen ist, sondern über den Punkt hinweg einen anderen Zustand optimiert.

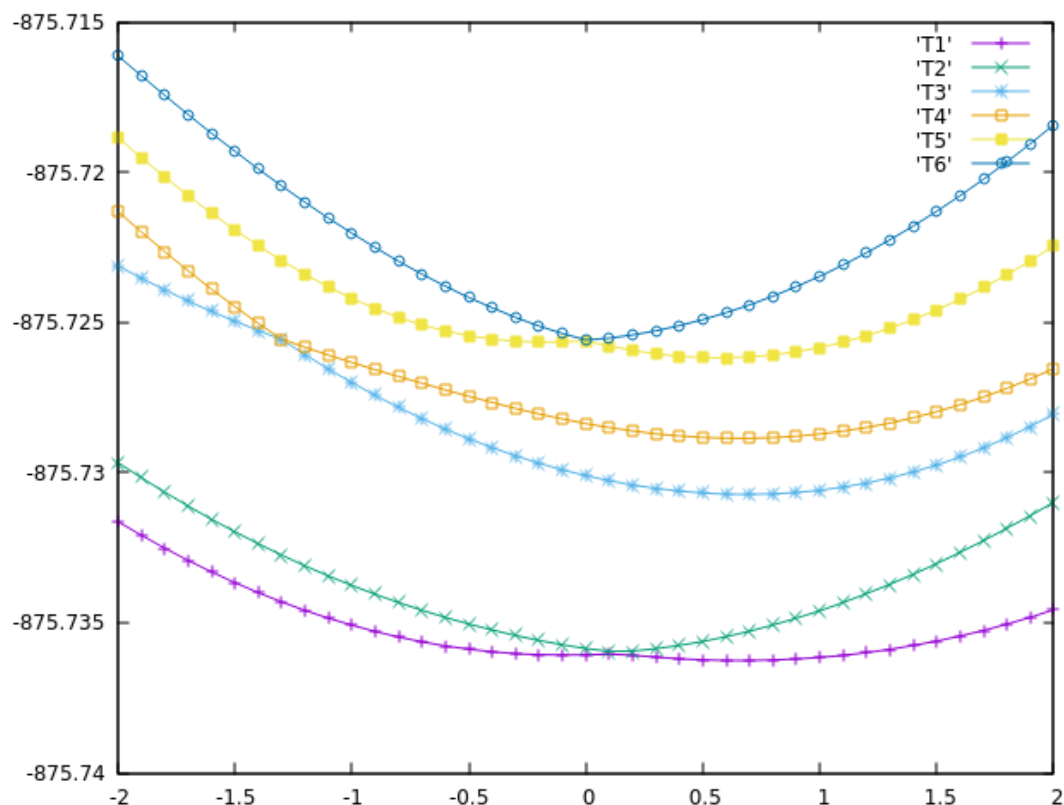


Abbildung 5: Darstellung einer konischen Durchschneidung von der Optimierung des  $T_6$ -Zustands vom BisXylPh

Bei den anderen Zuständen können diese Beobachtungen ebenfalls gemacht werden. Die lila und die grüne Kurve beschreiben den  $T_1$ - bzw.  $T_2$ -Zustand, am Punkt  $RC=0$  sind die beiden Zustände energetisch entartet. Bei der Auslenkung kann festgestellt werden, dass die beiden Zustände sich schneiden ( $RC=0.1$ ), an diesem Punkt ist der Anteil der Anregung der beiden Zustände gleich. Danach tauschen die beiden Zustände die Reihenfolge. Der  $T_1$ -Zustand an der  $S_1$ -Geometrie steigt an, während der  $T_2$ -Zustand in der Abbildung nach der Kreuzung zum  $T_1$  wird. An der  $RC=0$  liegen der  $T_3$ - (hellblaue Kurve) und der  $T_4$ -Zustand (orangene Kurve) weiter auseinander als der  $T_1$ -/ $T_2$  bzw. der  $T_5$ -/ $T_6$ -Zustand, aber bei Betrachtung der Auslenkung, schneiden auch diese beiden Zustände sich ( $RC = -1.3$ ).

Bei vielen Optimierungen konnten die gesuchten Zustände etwas verfolgt werden, aber liefen in weitere Durchschneidungen. Es gab aber auch Fälle, in denen die gesuchten Zustände nach einem solchen Scan in einem Minimum geendet sind. Dies war vor allen bei den Optimierungen der  $T_2$ -Zustände festzustellen.

## 5.6 Orbitale an der $S_1$ -Geometrie

Eine weitere Gemeinsamkeit der verschiedenen substituierten Phenylborane ist, dass sie sehr ähnliche Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie besitzen. Die besetzten Orbitale können bei allen drei Molekülen in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. In Abbildung 6 sind zwei Orbitale als Beispiel dargestellt.

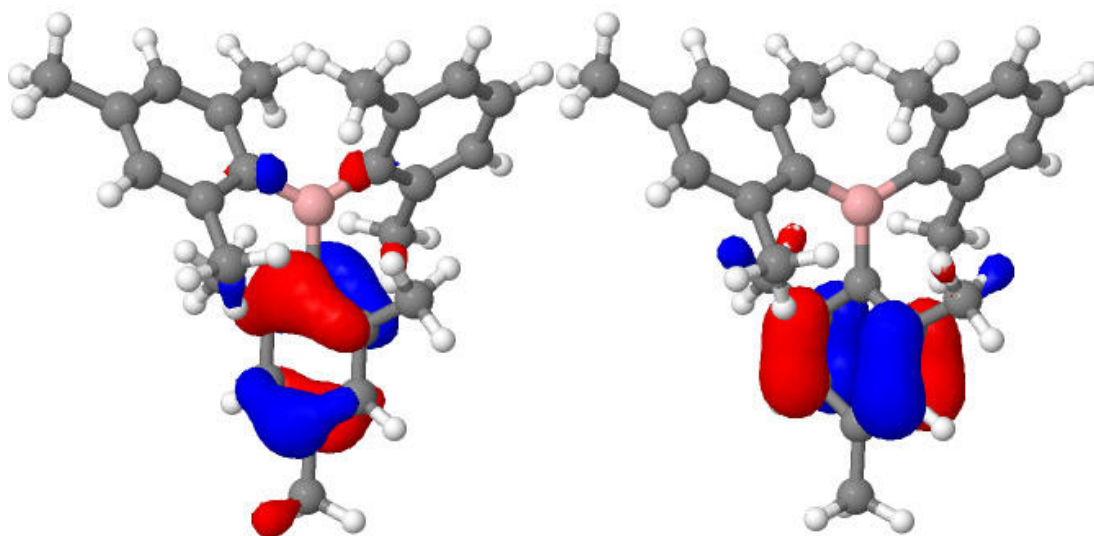


Abbildung 6: Darstellung zwei besetzter Orbitale vom BisMesXyl, links: HOMO, rechts: HOMO-3

Die beiden dargestellten Orbitale unterscheiden sich in der Ausrichtung. Im HOMO sind die Orbitallappen über drei Kohlenstoffatome lokalisiert (Abbildung 5, links) und im HOMO-3 umschließen die Orbitallappen nur noch zwei Kohlenstoffatome (Abbildung 5, rechts). Von den insgesamt betrachteten sechs besetzten Orbitalen (vgl. Abbildung 11) können jeweils drei der ersten und drei der zweiten Gruppe zugeordnet werden.

## 5.7 Intersystem-Crossing Rate

Um eine große ISC-Rate zu erhalten, müssen mehrere Faktoren dafür gegeben sein. Zum einen muss der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen zwischen den beiden Zuständen groß sein. Hierauf haben die adiabatische Energiedifferenz und die geometrischen Unterschiede einen Einfluss. Zum anderen sollten die Spin-Bahn Matrixelemente (SOMEs) zwischen den Zuständen groß sein.

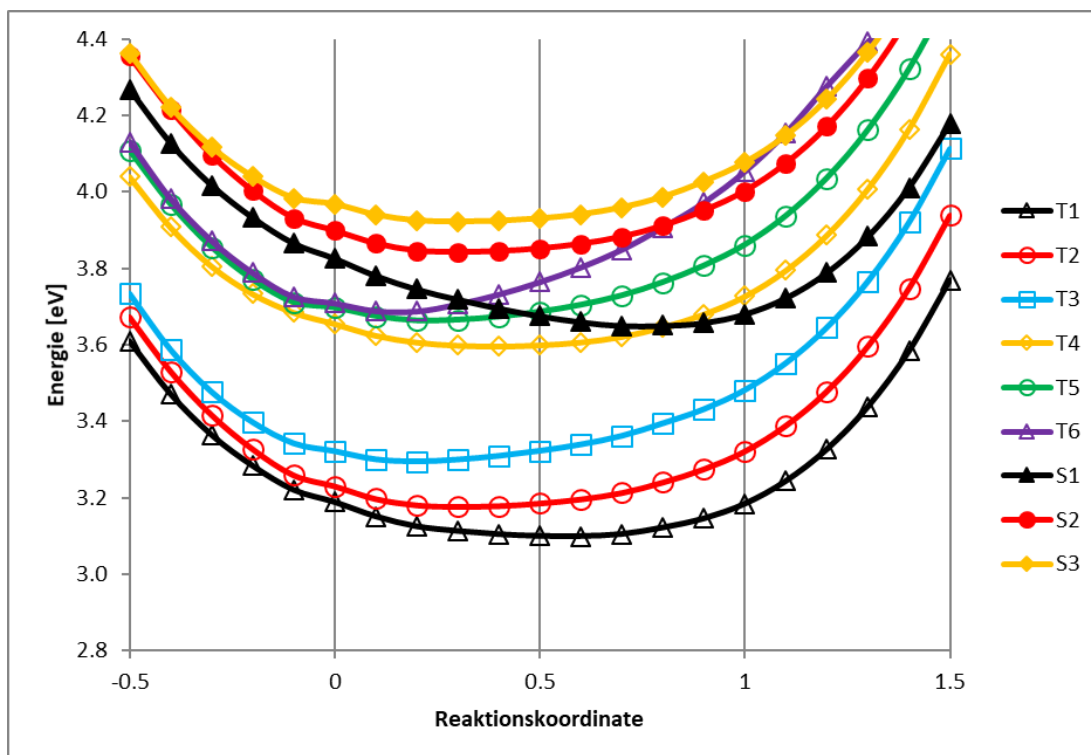


Abbildung 7: Linear interpolierter Pfad zwischen  $S_0$  (RC=0) und  $S_1$  (RC=1) von BisMesXyl, berechnet mit DFT/MRCI

In der Abbildung ist der linear interpolierte Pfad (LIP) zwischen dem  $S_0$  und dem  $S_1$  beim BisMesXyl abgebildet. An dieser Abbildung kann zum einen erkannt werden, dass an der Grundzustandsgeometrie insgesamt sechs Triplettzustände unterhalb dem  $S_1$  liegen, aber auch, dass auf dem Weg vom Grundzustand zum  $S_1$  die PES des  $S_1$ -Zustands drei Triplettzustände schneidet. An diesen Stellen könnten große ISC-Raten auftreten. An den Schnittpunkten ist die Energie zwischen den beiden Zuständen gleich und bei einer guten Schwingungsüberlappung und zusätzlich einem großen SOME wird die ISC-Rate groß.

## 5.8 (2,6-Dimethylphenyl)dimesitylboran (BisMesXyl)

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse, die nicht für alle Moleküle gelten, besprochen.

In Abbildung 8 ist die Grundzustandsgeometrie und die Struktur mit beschrifteten Atomen dargestellt, wie schon besprochen, weist die Grundzustandsgeometrie nach der Optimierung eine Propellerstruktur auf.

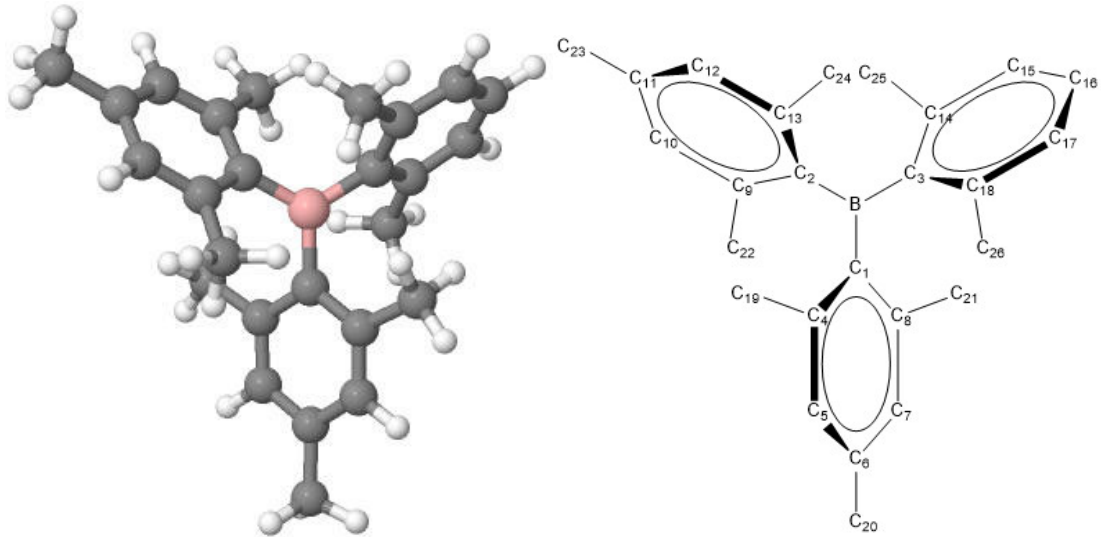


Abbildung 8: Darstellung des BisMesXyl in der Grundzustandsgeometrie (links) und schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen (rechts, Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Von dieser Struktur ausgehend wurde versucht, die ersten zwei angeregte Singulett- und die ersten sechs angeregten Triplettzustände zu optimieren. Für die Singulettzustände, die ersten drei Triplettzustände, den  $T_5$  und den  $T_6$  konnten Minima optimiert werden. Für den  $T_4$ -Zustand konnte keine Struktur optimiert werden.

### 5.8.1 Absorptionsspektrum

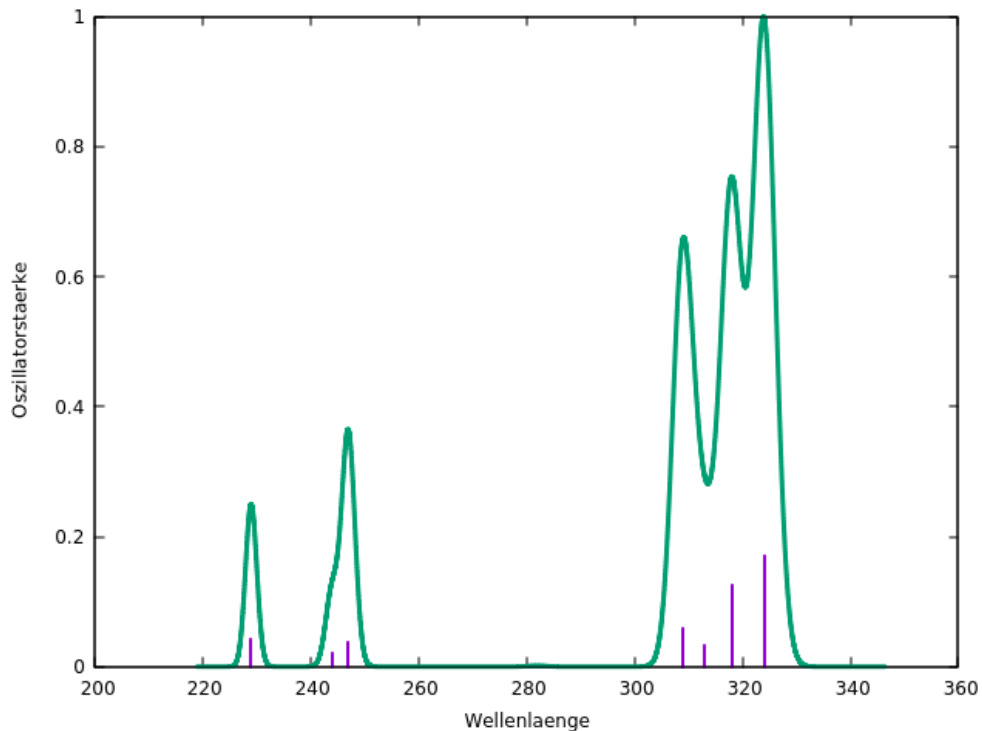


Abbildung 9: Absorptionsspektrum von BisMesXyl

In Abbildung 9 ist das Absorptionsspektrum von BisMesXyl dargestellt. Die Hauptanregung findet in den  $S_1$ -Zustand statt, aber auch die Anregung in den  $S_2$  hat eine große Oszillatorstärke. Für die Anregung in den  $S_1$  wird eine Wellenlänge von 324 nm und für die Anregung in den  $S_2$  eine Wellenlänge von 318 nm erwartet.

### 5.8.2 Linear interpolierte Pfade (LIPs)

Mit Hilfe der Strukturen des Grundzustandes, des  $S_1$  und des  $T_1$  wurden linear interpolierte Pfade (LIP) zwischen dem  $S_0$  und dem  $S_1$  bzw. dem  $S_1$  und dem  $T_1$  sowohl für DFT/MRCI (Abbildung 10) als auch für TDDFT (Abbildung 11) erstellt.

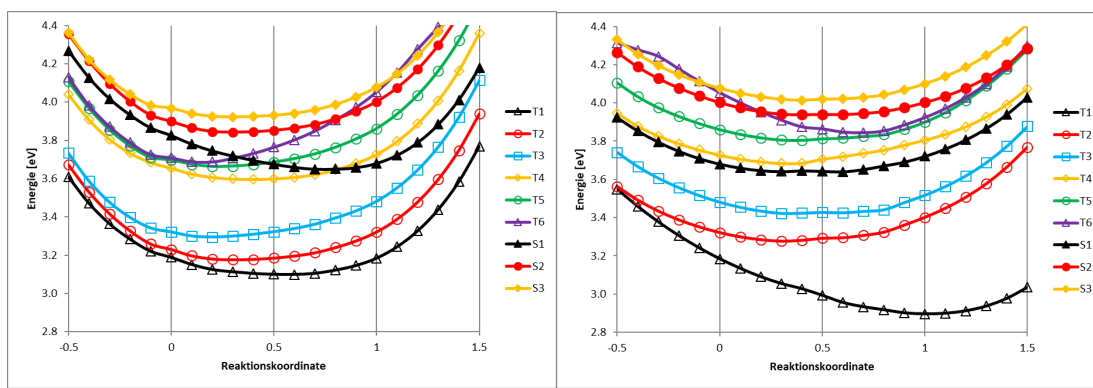


Abbildung 10: Linear interpolierte Pfade von BisMesXyl, mittels DFT/MRCI berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

Anhand der LIPs kann festgestellt werden, dass in der Franck-Condon-Region sechs Triplett-Zustände unterhalb des  $S_1$  liegen, dabei sind die Zustände  $T_1/T_2$  und  $T_5/T_6$  energetisch so naheliegend, dass diese schon fast entartet sind. Das kann mit Hilfe eines symmetrisch substituierten Moleküls, zum Beispiel dem Trimesitylenboran erklärt werden. Diese Verbindung liegt in  $D_3$ -Symmetrie vor und  $T_1$ -/ $T_2$  bzw.  $T_5$ / $T_6$  sind Zustände mit E-Symmetrie. Werden nun Methylgruppen entfernt, wird die Symmetrie gebrochen und die E-Zustände spalten auf. Die oben beschriebenen Symmetrieeigenschaften der Orbitale können auch in den Energieprofilen erkannt werden. Die ersten drei Triplettzustände und die höheren drei sind energetisch nahe beieinander und zwischen dem  $T_3$  und dem  $T_4$  ist eine größere Lücke. Am  $S_1$ -Minimum liegen nur noch drei Triplett-Zustände unterhalb, somit schneiden die Zustände  $T_4$  bis  $T_6$  den  $S_1$  im Verlauf des LIPs. Entlang des Pfades wird der  $T_1$ -Zustand leicht stabilisiert, während alle anderen Zustände von der Energie her zunehmen. Der  $T_6$  wird sogar so weit destabilisiert, dass dieser den  $S_2$  schneidet. Am Minimum des  $S_1$  liegt der  $T_6$  fast isoenergetisch zum  $S_3$ . Im LIP vom  $S_1$  zum  $T_1$  ist zu erkennen, dass im Gegensatz zum  $S_1$ -Minimum nur der  $T_1$  am eigenen Minimum stark stabilisiert wird, aber auch der  $T_6$  sinkt

von der Energie wieder so weit, dass dieser den  $S_2$  und den  $S_3$  schneidet und auf einem energetischen Level mit dem  $T_5$  liegt. Die andern Zustände werden energetisch angehoben, aber alle soweit, dass es zu keiner weiteren Schneidung zwischen Zuständen kommt, der  $T_4$  bleibt immer über dem  $S_1$  liegen.

In beiden LIPs verlaufen die PES des  $S_1$  und  $T_1$  unterschiedlich, obwohl beide Zustände dieselbe dominante Anregung enthalten. Dieser Unterschied kann auf die Anregung des  $T_1$  zurückgeführt werden, denn neben der dominanten Anregung ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ) geht eine weitere Anregung ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$ ) mit ein. Diese Anregung besitzt auf dem unteren der beiden Mesitylenringe eine lokale Anregung. Der  $S_1$  besitzt nur die dominante Ligand-nach-Bor Anregung ( $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ ), deshalb wird der  $T_1$  im Gegensatz zum  $S_1$  energetisch abgesenkt (vgl. Abbildung 14).

Die berechneten LIPs mittels TDDFT unterscheiden sich von den oben abgebildeten:

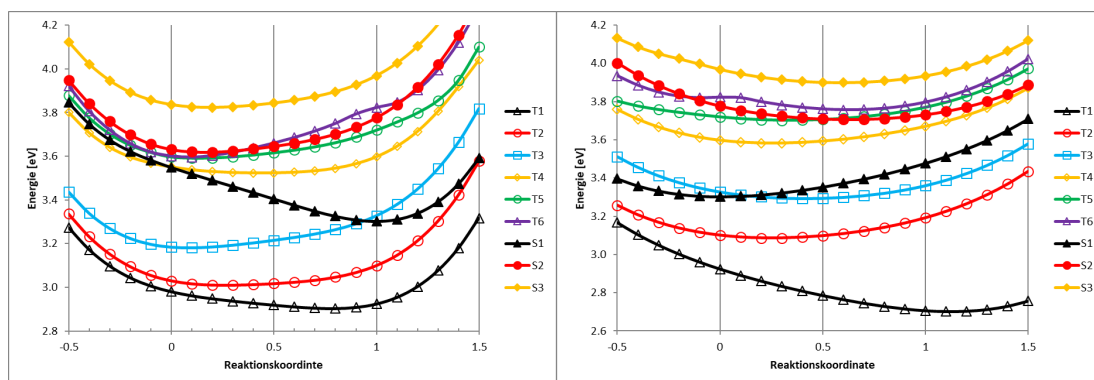


Abbildung 11: Linear interpolierte Pfade von BisMesXyl, mittels TDDFT berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

Im Gegensatz zu DFT/MRCI liegen bei TDDFT nur drei Triplett-Zustände unterhalb des  $S_1$  in der Franck-Condon Region. Auffällig ist dabei die Aufteilung der Zustände. Die unteren drei Triplettzustände, sowie der  $S_3$  sind von den anderen energetisch isoliert. Wohingegen die anderen drei Triplettzustände, der  $S_1$  und der  $S_2$  energetisch nahe beieinanderliegen. Der  $S_1$  und  $T_4$  sind fast auf dem gleichen energetischen Level und der  $T_5$  und  $T_6$  sind so gut wie entartet. Der  $S_2$  liegt nur ein paar meV über den beiden Triplettzuständen. Auf dem Weg zum  $S_1$ -Minimum schneidet nur der  $T_3$  die Potenzialfläche des  $S_1$ . Auch bei den TDDFT-Berechnungen werden die meisten Zustände am  $S_1$ -Minimum destabilisiert. Dies betrifft vor allem die höheren Zustände. Die niedrigeren Zustände, besonders der  $S_1$  und der  $T_1$ , werden energetisch stabilisiert. Die Zustände  $T_2$  bis  $T_4$  erfahren nur eine leichte Destabilisierung.

Auch der LIP vom  $S_1$  zum  $T_1$  verhält sich anders als der LIP der DFT/MRCI-Rechnung. Während der  $S_1$  in den Berechnungen mit DFT/MRCI keinen Zustand

mehr schneidet und energetisch abgesenkt wird, schneidet der  $S_1$  in TDDFT den  $T_3$  Zustand, da dieser energetisch abgesenkt wird, während der  $S_1$  energetisch destabilisiert wird.

### 5.8.3 Energieprofile

In diesem Abschnitt sind die Energieprofile mit DFT/MRCI (Abbildung 12) und TDDFT (Abbildung 13) dargestellt.

In beiden Diagrammen ist zu erkennen, dass die Zustände je nach Geometrie die energetische Reihenfolge tauschen. Ein Unterschied zwischen den beiden Methoden ist, dass die Singulettzustände mit TDDFT stärker stabilisiert werden als mit DFT/MRCI. Der größte Unterschied liegt aber an der  $T_3$ -Geometrie vor. Dort wird der  $T_3$ -Zustand im Gegensatz zu den anderen angeregten Zuständen zwar stark stabilisiert, aber in den Berechnungen mittels DFT/MRCI ist die Energie an dieser Geometrie am geringsten. Das würde bedeuten, dass hier ein globales Minimum für diesen Zustand vorliegt. Dagegen spricht aber das Energieprofil der TDDFT-Rechnung. Hier wird der  $T_3$ -Zustand an der  $T_3$ -Geometrie zwar auch stark stabilisiert, liegt aber energetisch gesehen noch oberhalb vom  $T_3$ -Zustand an der Grundzustandsgeometrie. Das bedeutet, dass die  $T_3$ -Geometrie bei den TDDFT-Ergebnissen nur ein lokales Minimum ist und noch kein globales Minimum gefunden werden konnte. Für die anderen Zustände, die optimiert werden konnten, wurden globale Minima gefunden.

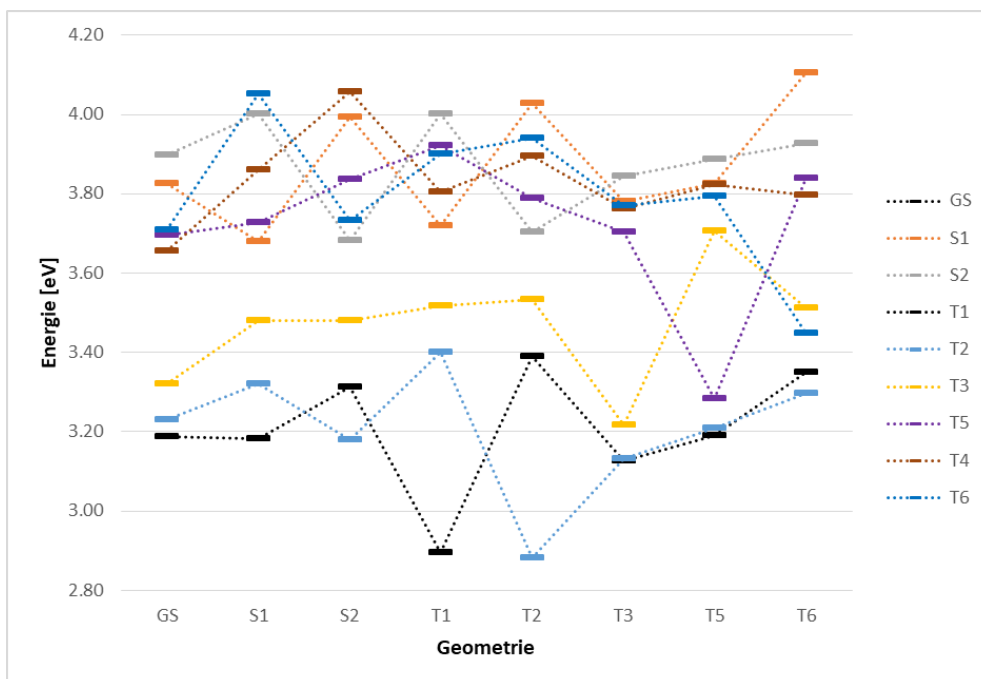


Abbildung 12: DFT/MRCI-Energieprofil an den verschiedenen Geometrien von BisMesXyl

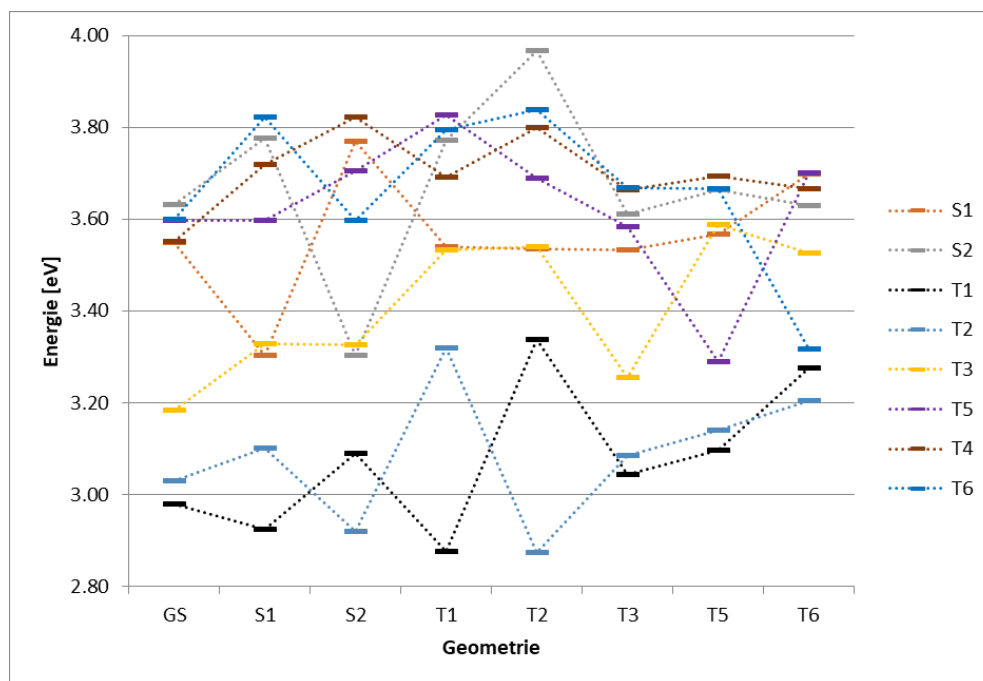


Abbildung 13: TDDFT-Energieprofil an den verschiedenen Geometrien von BisMesXyl

#### 5.8.4 Geometrieveränderungen

Strukturell ist der Unterschied zwischen der Grundzustandsgeometrie und den Geometrien der angeregten Zustände klein. Die sogenannte “Propellerstruktur“ bleibt erhalten. Die Bindungslängen werden nur im Pikometer (pm) Bereich verändert, auch die Winkel ändern sich nur um wenige Grad. Die größten Änderungen können zum Teil in den Diederwinkeln gemacht werden, aber auch hier weichen die Diederwinkel nur um maximal sechs Grad zu den Diederwinkeln in der Grundzustandsgeometrie ab. In Tabelle 20 im Anhang sind die Diederwinkel dargestellt, für die Bindungslängen und -winkel wird auf die Tabellen 18 und 19 im Anhang verwiesen.

### 5.8.5 Anregungen an der $S_1$ -Geometrie

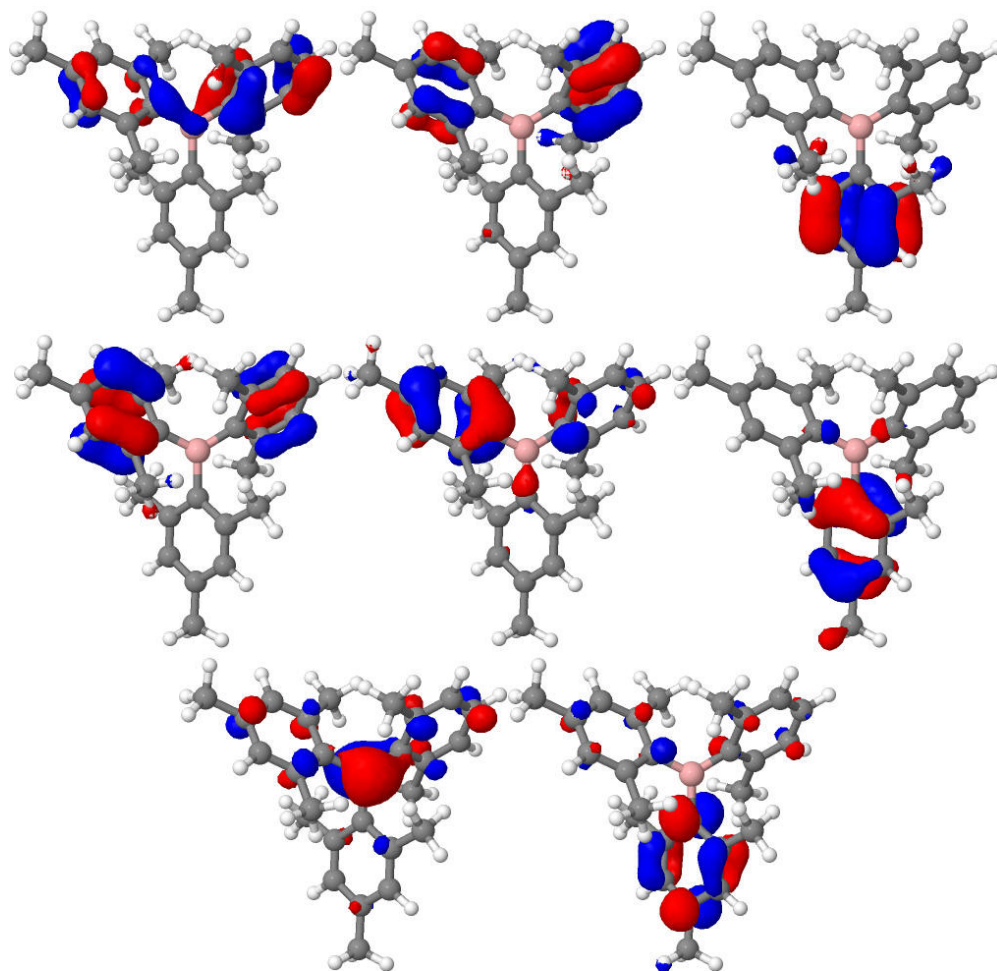


Abbildung 14: Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie von BisMesXyl. Von links oben nach rechts unten: HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1

In Abbildung 14 sind die Molekülorbitale (MOs) an der  $S_1$ -Geometrie dargestellt. Die dominanten Anregungen können aus der Tabelle 3 entnommen werden. Anhand der MOs und der dominanten Anregungen kann festgestellt werden, dass die Übergänge alle einen Ligand-nach-Bor CT Charakter besitzen. Für die Orbitale der angeregten Zustände wird auf die Abbildungen 40-44 im Anhang verwiesen.

Tabelle 3: Darstellung der dominanten Anregungen an der  $S_1$ -Geometrie

Zustand	dominante Anregung
$S_1$	H $\rightarrow$ L
$S_2$	H-1 $\rightarrow$ L
$T_1$	H $\rightarrow$ L
$T_2$	H-1 $\rightarrow$ L
$T_3$	H-5 $\rightarrow$ L
$T_4$	H-2 $\rightarrow$ L
$T_5$	H-4 $\rightarrow$ L
$T_6$	H-3 $\rightarrow$ L

### 5.8.6 Berechnete Ratenkonstanten

Im Experiment wird Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet. Damit beide Prozesse konkurrieren können, muss eine ISC-Ratenkonstante mit der Größe der Fluoreszenzrate existieren. An den Stellen, an denen sich die PES von zwei Zuständen schneiden, kann eine Rate für den Übergang relativ groß sein. Aber nicht nur die Schnittpunkte der PES tragen zu der Rate bei, auch die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen und die Energiedifferenz zwischen den betrachteten Zuständen, ist wichtig.

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wird die Fluoreszenzrate aus der Energiedifferenz an der  $S_1$ -Geometrie und dem Übergangsdipolmoment berechnet. Die Phosphoreszenzrate hingegen wird über Spin-Bahn-Kopplung berechnet. In diesen Berechnungen werden für die entarteten Triplettzustände drei Raten erhalten. Dadurch, dass die Energien gleich sind, wird für die Phosphoreszenzrate der Mittelwert dieser Raten angenommen. Um die ISC-Raten zu berechnen, müssen die Spin-Bahn-Matrixelemente (SOMEs, Tabelle 4) und die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen zwischen den beiden Zuständen betrachtet werden. Um die ISC-Rate zu erhalten, müssen die beiden Faktoren miteinander multipliziert werden.

Tabelle 4: Darstellung der Spin-Bahn Matrixelemente in  $\text{cm}^{-1}$  und die Summe der Quadrate in  $\text{cm}^{-2}$  von BisMesXyl an der  $S_1$ -Geometrie von DFT/MRCI und TDDFT

		<b>DFT/MRCI</b>	<b>TDDFT</b>
$S_1 - T_1$	x	-0.04	-0.05
	y	-0.02	-0.05
	z	0.06	0.14
	quad. Summe	0.01	0.02
$S_1 - T_2$	x	-0.31	-0.31
	y	-1.24	-1.13
	z	-0.22	-0.22
	quad. Summe	1.68	1.42
$S_1 - T_3$	x	-0.06	0.09
	y	-0.23	0.23
	z	0.41	-0.31
	quad. Summe	0.23	0.16
$S_1 - T_4$	x	-0.38	-0.38
	y	0.09	0.10
	z	0.07	0.03
	quad. Summe	0.16	0.16
$S_1 - T_5$	x	-0.09	0.09
	y	0.07	-0.03
	z	-0.19	0.15
	quad. Summe	0.05	0.03
$S_1 - T_6$	x	0.30	0.10
	y	0.29	0.06
	z	-0.00	-0.20
	quad. Summe	0.17	0.05

In Tabelle 4 sind die verschiedenen SOMEs zwischen dem  $S_1$  und den Triplettzuständen dargestellt. Wie in allen Fällen festgestellt werden kann, sind die SOMEs sehr klein, nur im Matrixelement vom  $S_1$  nach  $T_2$  gibt es bei der y-Komponente einen Wert, der vom Betrag her größer als  $1 \text{ cm}^{-1}$  ist. Die restlichen Werte sind alle vom Betrag her kleiner als  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die quadratische Summe von allen SOMEs, außer vom  $S_1$  nach  $T_2$ , sind auch kleiner als  $1 \text{ cm}^{-2}$ . Dadurch, dass die SOMEs mit dem Schwingungsanteil multipliziert werden, werden die ISC-Ratenkonstanten in fast allen Fällen verkleinert.

Die berechneten ISC-, Phosphoreszenz- und Fluoreszenzraten mit DFT/MRCI und TDDFT sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Darstellung der Raten und Wellenlängen für die strahlenden und nicht strahlenden Prozesse des Moleküls BisMesXyl

Übergang	DFT/MRCI		TDDFT	
	Rate	Wellenlänge	Rate	Wellenlänge
Fluoreszenz (von S <sub>1</sub> )	$3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	367 nm	$1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	412 nm
Fluoreszenz (von S <sub>2</sub> )	$3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	366 nm	$1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	411 nm
Phosphoreszenz (von T <sub>1</sub> )	$0.21 \text{ s}^{-1}$	477 nm	$0.03 \text{ s}^{-1}$	479 nm
Phosphoreszenz (von T <sub>2</sub> )	$0.19 \text{ s}^{-1}$	480 nm	$0.03 \text{ s}^{-1}$	481 nm
ISC (S <sub>1</sub> → T <sub>1</sub> )	$2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	-	$5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	-
ISC (S <sub>1</sub> → T <sub>2</sub> )	$2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	-	$5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-
ISC (S <sub>1</sub> → T <sub>3</sub> )	$2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-	$4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	-
ISC (S <sub>1</sub> → T <sub>5</sub> )	$1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-	-	-
ISC (S <sub>1</sub> → T <sub>6</sub> )	$1 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	-	-	-

In dieser Tabelle gibt es zwei verschiedene Fluoreszenzraten, da der S<sub>2</sub> an seiner optimierten Geometrie unterhalb des S<sub>1</sub> liegt. Deshalb kann auch von diesem Zustand aus Fluoreszenz stattfinden. Die Fluoreszenzraten von DFT/MRCI und TDDFT weichen um 50 nm voneinander ab. Es gibt auch zwei Phosphoreszenzraten, da der T<sub>2</sub> an seiner optimierten Geometrie der tiefste Triplettzustand ist, und somit auch von diesem Zustand Phosphoreszenz möglich ist. Die Phosphoreszenzraten sind sehr klein, die daraus resultierenden Phosphoreszenzlebensdauern der DFT/MRCI-Rechnungen liegen in einem Bereich von ein paar Sekunden ( $\tau = 4.8\text{s}$  und  $\tau = 5.2\text{s}$ ). Die Phosphoreszenzraten der TDDFT Berechnungen sind um fast eine Größenordnung kleiner als die der DFT/MRCI, dadurch werden die Lebensdauern viel größer. Diese liegen nun in einem Bereich von 36-40 s.

Beim Vergleich der Emissionswellenlängen von DFT/MRCI und TDDFT zeigen die Phosphoreszenzwellenlängen eine gute Übereinstimmung.

Der Unterschied zwischen DFT/MRCI und TDDFT liegt nicht an den SOMEs, da diese in der Regel dieselbe Größenordnung besitzen. In Tabelle 6 sind die adiabatischen Anregungsenergien für DFT/MRCI und TDDFT dargestellt.

Tabelle 6: Adiabatische Anregungsenergien in eV von DFT/MRCI und TDDFT

	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>3</sub></b>	<b>T<sub>5</sub></b>	<b>T<sub>6</sub></b>
<b>DFT/MRCI</b>	3.68	3.68	2.90	2.88	3.22	3.28	3.45
<b>TDDFT</b>	3.30	3.30	2.88	2.87	3.26	3.29	3.32

Beim Vergleich der adiabatischen Energiedifferenzen kann festgestellt werden, dass die Energiedifferenzen mit TDDFT kleiner sind als mit DFT/MRCI. Dies könnte die Folge sein, wieso die Phosphoreszenz- und die ISC-Raten bei TDDFT geringer sind.

Die Fluoreszenzraten sind mit ihren Werten um die  $10^7 \text{ s}^{-1}$  sehr hoch und nur ein ISC zwischen dem S<sub>1</sub> zum T<sub>2</sub> kann mit diesen konkurrieren.

Bei den Berechnungen mit TDDFT besitzt der Übergang zwischen dem S<sub>1</sub> zum T<sub>2</sub> auch eine große ISC-Rate von  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , aber diese ist fast eine Größenordnung kleiner als die Fluoreszenzrate.

In dem mit TDDFT berechneten LIP kann davon ausgegangen werden, dass der Übergang zwischen dem S<sub>1</sub> und dem T<sub>3</sub> eine große ISC-Rate ergeben kann, da die beiden Zustände sich an der S<sub>1</sub>-Geometrie schneiden. Aber wie aus Tabelle 5 abgelesen werden kann, ist die Fluoreszenzrate um drei Größenordnungen größer als die ISC-Rate zwischen dem S<sub>1</sub> und dem T<sub>3</sub>. Dies liegt auch an dem Matrixelement, mit einem Wert von 0.15 ist das Matrixelement sehr gering.

### 5.8.7 DFT/MRCI vs. TDDFT

Beim Vergleich zwischen den beiden Methoden DFT/MRCI und TDDFT kann festgehalten werden, dass die beiden Methoden zum Teil sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Bei den Emissionswellenlängen passen sie bei der Phosphoreszenz sehr gut überein, nur bei der Fluoreszenz in den Grundzustand weichen die Wellenlängen stark ab. Auch die Phosphoreszenzraten sind unterschiedlich. Die mit TDDFT berechneten Lebensdauern sind um das achtfache größer als die DFT/MRCI Lebensdauern.

Da für dieses Molekül noch keine genauen experimentellen Daten vorliegen, kann nicht festgestellt werden, welche der beiden Methoden bessere Ergebnisse liefert.

## 5.9 bis(2,6-Dimethylphenyl)-(o-tolyl)boran (BisXylTol)

In Abbildung 15 ist die propellerförmige Grundzustandsstruktur dargestellt.

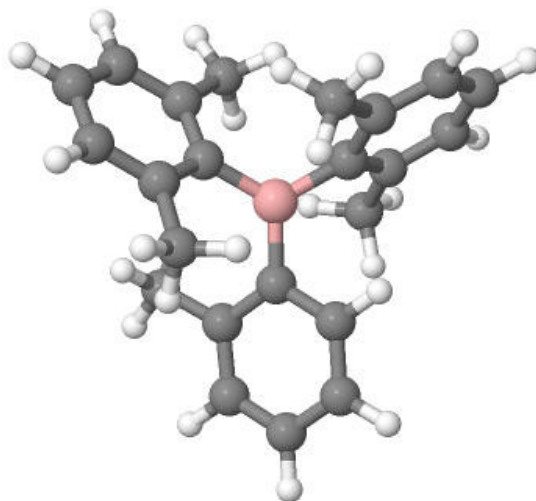


Abbildung 15: Darstellung des Moleküls BisXylTol in der Grundzustandsgeometrie

Die Optimierungen der angeregten Zustände vom BisXylTol waren noch schwieriger als die des BisMesXyl. Nur die Optimierungen des  $S_1$ ,  $T_1$  und des  $T_2$  waren erfolgreich.

### 5.9.1 Absorptionsspektrum

In Abbildung 16 ist das Absorptionsspektrum des Moleküls BisXylTol dargestellt. Im Gegensatz zum Spektrum vom BisMesXyl ist dieses Spektrum blauverschoben. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Hauptanregung nicht mehr in den  $S_1$ , sondern in den  $S_4$  stattfinden. Auch die Anregung in den  $S_2$  besitzt eine höhere Oszillatorstärke.

Für die Anregung in den  $S_1$  wird eine Wellenlänge von 316 nm benötigt. Die Anregung in den  $S_2$  findet bei einer Wellenlänge von 310 nm und in den  $S_4$  mit einer Wellenlänge von 303 nm statt. Experimentell wurde eine Absorptionswellenlänge von 306 nm [2] gemessen. Die berechnete Wellenlänge von einer Anregung in den  $S_4$  stimmt gut mit der experimentellen Anregungswellenlänge überein.

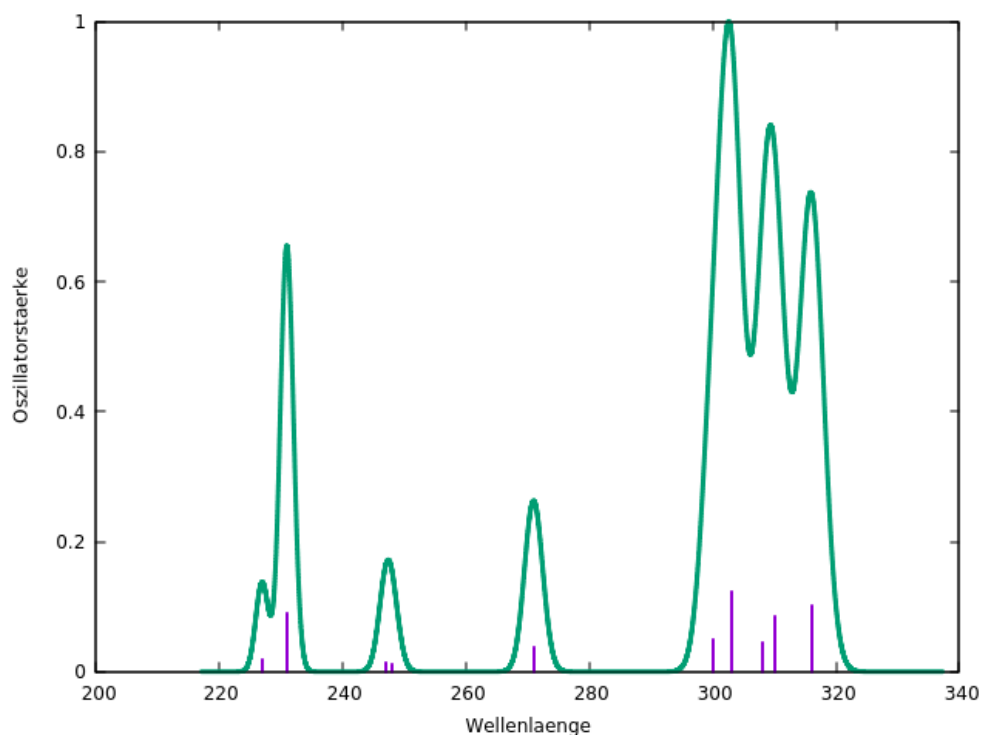


Abbildung 16: Absorptionsspektrum von BisXylTol

### 5.9.2 Linear interpolierte Pfade (LIPs)

Anhand der Grundzustandsgeometrie, der  $S_1$ - als auch der  $T_1$ -Struktur können wieder LIPs, sowohl für DFT/MRCI als auch für TDDFT, angelegt werden, diese sind in den Abbildungen 17 (DFT/MRCI) und 18 (TDDFT) dargestellt.

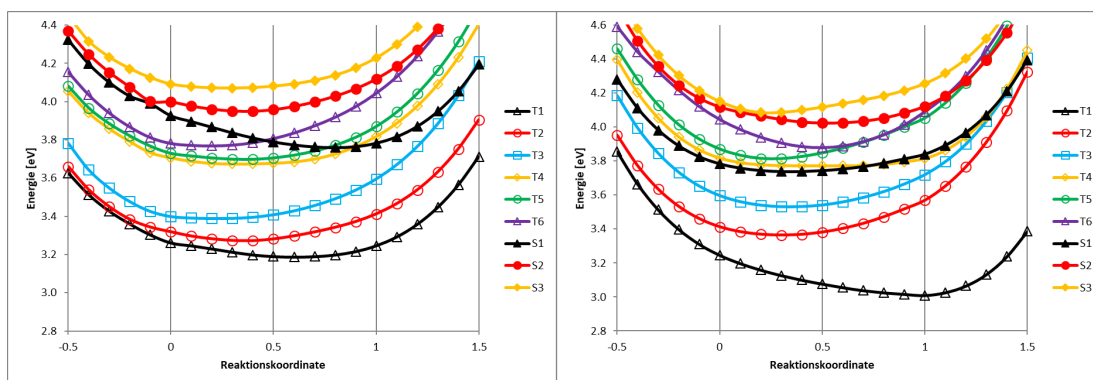


Abbildung 17: Linear interpolierte Pfade von BisXylTol mittels DFT/MRCI berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

Die mittels DFT/MRCI berechneten LIPs zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Moleküls BisMesXyl. In der Franck-Condon Region liegen insgesamt sechs Triplettzustände unterhalb des ersten angeregten Singulettzustands. Auf dem Weg zum Minimum des  $S_1$ -Zustands durchschneidet dieser die drei höchsten Triplettzustände, sodass am Minimum des  $S_1$  nur noch drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  liegen. Auch hier liegen die Triplettzustände nahe beieinander, sodass die

Optimierungen nicht leicht durchzuführen sind. Aber auch der  $S_1$  und der  $S_2$  sind in der Franck-Condon Region nicht sehr weit auseinander, das wird auch von der Schneidung der beiden Zustände kurz vor dem Grundzustandsminimum untermauert.

Auch der LIP vom  $S_1$  zum  $T_1$  weist Ähnlichkeiten zu dem LIP von BisMesXyl auf. Auch hier ist das Verhalten der PES von  $S_1$  und  $T_1$  nicht gleich, obwohl sie beide die gleiche dominante Anregung besitzen. Aber beim  $S_1$  ist diese dominante Anregung sehr rein, während beim  $T_1$ -Zustand noch eine weitere Anregung vom HOMO ins LUMO+1 mit eingeht. Diese Anregung hat lokalen Anregungscharakter und dadurch kann das unterschiedliche Verhalten zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  erklärt werden.

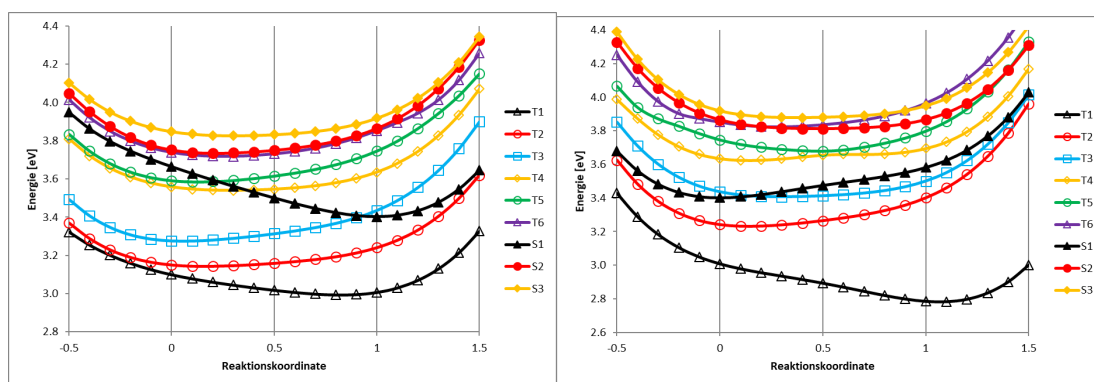


Abbildung 18: Linear interpolierte Pfade von BisXylTol mittels TDDFT berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

Die TDDFT LIPs unterscheiden sich von den DFT/MRCI LIPs. Am Minimum der Grundzustandsgeometrie liegen nur noch fünf Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ . Auf dem Weg vom Grundzustandsminimum zum  $S_1$ -Minimum schneidet die Potenzialfläche des  $S_1$ -Zustands, wie bei DFT/MRCI, drei Triplettzustände. In diesem Fall sind es aber die Triplettzustände  $T_3$  bis  $T_5$ . Auffällig ist, dass die Zustände  $S_2$  und  $T_6$  den gleichen Verlauf bei nahezu der selben Energie besitzen. Der Verlauf vom  $S_1$  zu  $T_1$  ist im Vergleich zur DFT/MRCI Rechnung deutlich verschieden. Während in der Berechnung mittels DFT/MRCI der  $S_1$ -Zustand energetisch sinkt, steigt dieser in der Rechnung mit TDDFT. Außerdem schneidet der  $S_1$  den  $T_3$  wieder, sodass am Minimum vom  $T_1$  drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  liegen.

Wenn nun diese LIPs mit den berechneten LIPs vom BisMesXyl verglichen werden, kann festgestellt werden, dass bei den DFT/MRCI Rechnung ein ähnliches Verhalten zu erkennen ist, aber bei den TDDFT-Rechnungen sind kleinere Unterschiede festzustellen. Beim BisMesXyl liegen nur drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  und nur einer wird geschnitten, bei dem Molekül BisXylTol sind fünf Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  lokalisiert und drei davon werden geschnitten.

### 5.9.3 Energieprofile

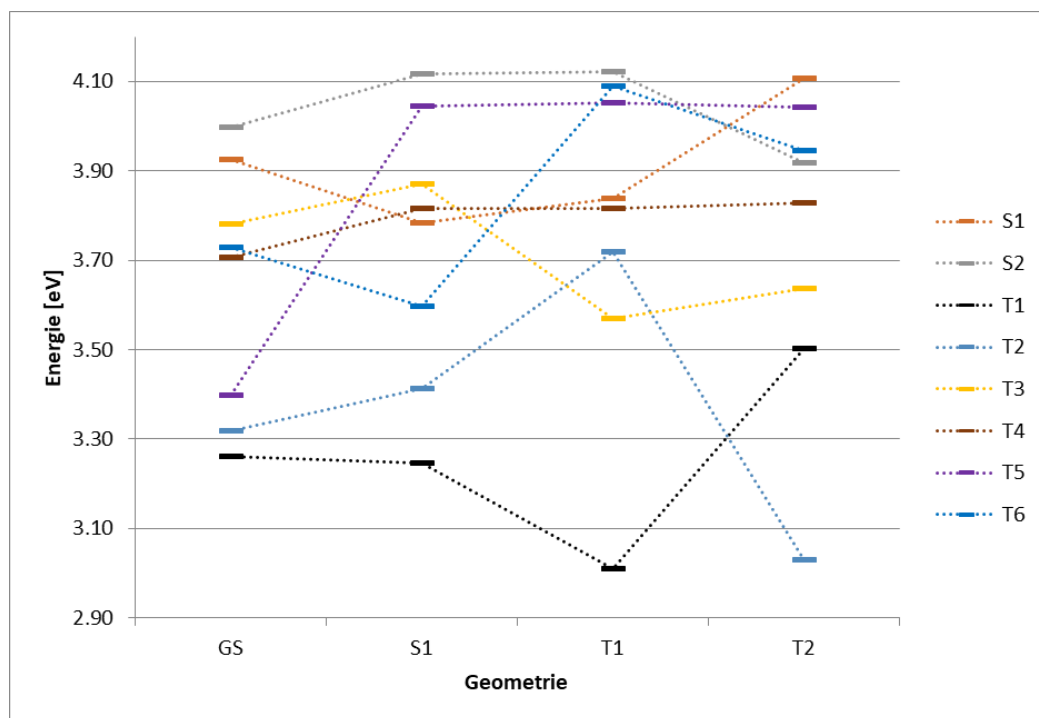


Abbildung 19: DFT/MRCI-Energieprofil vom Molekül BisXylTol an den verschiedenen Geometrien

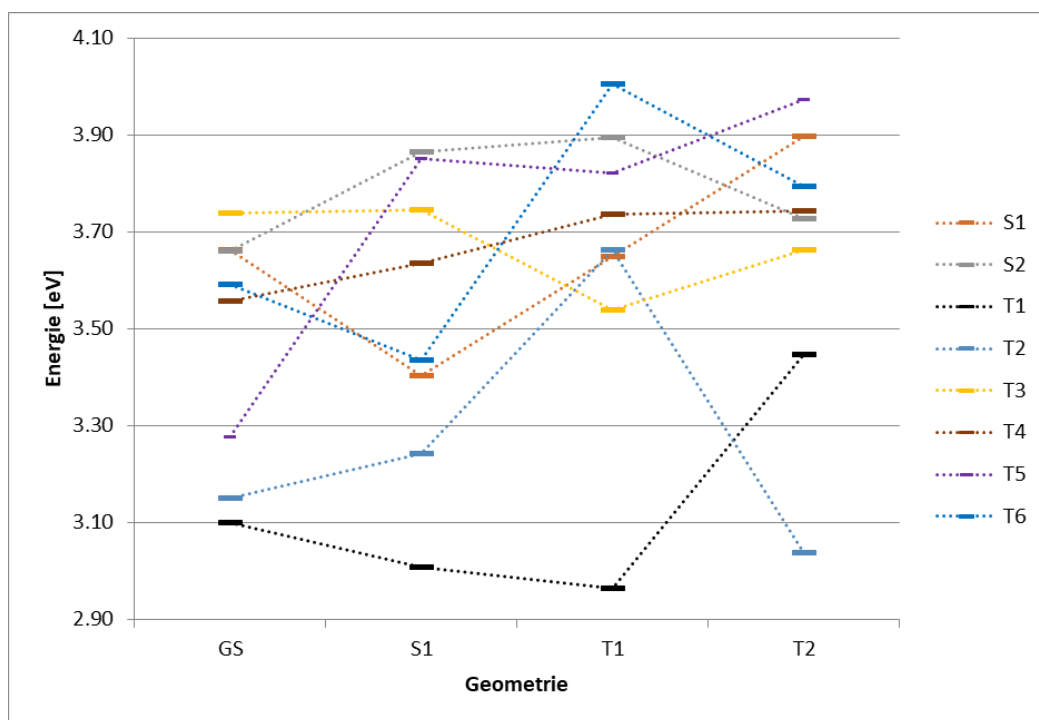


Abbildung 20: TDDFT-Energieprofil vom BisXylTol an den verschiedenen Geometrien

In den Abbildungen 19 und 20 sind die Energieprofile vom BisXylTol dargestellt. Die Abbildung 19 beschreibt die Berechnungen mit DFT/MRCI. An der Grund-

zustandsgeometrie sind die sechs Triplettzustände unterhalb der beiden Singulettzustände lokalisiert. Bei der Optimierung des  $S_1$ , wird dieser soweit stabilisiert, dass nur noch drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  liegen. An den Geometrien von  $T_1$  und  $T_2$  sind die jeweiligen Strukturen auch die energetisch stabilsten. Das TDDFT-Energieprofil weist Gemeinsamkeiten zum DFT-MRCI-Energieprofil auf. Auch hier wird der  $S_1$  an seiner Geometrie stark stabilisiert, liegt sogar unterhalb des  $T_3$ -Zustands. Allgemein sind die Singulettzustände in den Berechnungen mit TDDFT auf einem energetisch niedrigeren Level als bei den DFT/MRCI-Rechnungen. In Abbildung 19 ist der  $S_2$  nur an der  $S_1$ -Geometrie am höchsten lokalisiert. An den anderen Geometrien ist mindestens ein Triplettzustand oberhalb. An der  $T_2$ -Geometrie ist der  $S_2$ -Zustand auch unterhalb des  $S_1$ -Zustandes.

#### 5.9.4 Geometrieveränderungen

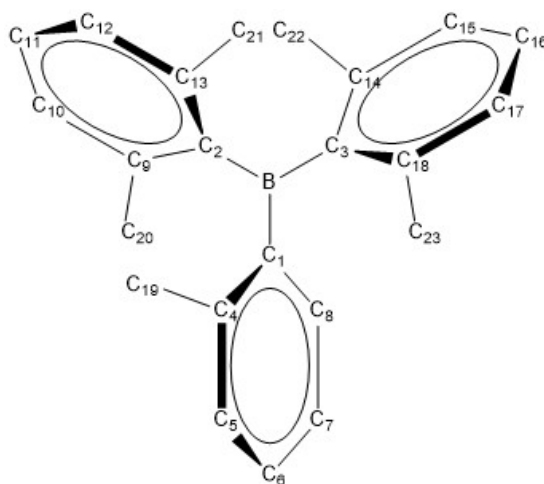


Abbildung 21: Schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Die gefundenen Zustände weisen kleine Veränderungen zum Grundzustand auf. Alle Geometrien sind zwar in einer Propellerstruktur angeordnet, aber die Bindungslängen werden um wenige Pikometer und die -winkel nur um wenige Grad verändert (die genauen Änderungen können aus den Tabellen 21 und 21 im Anhang entnommen werden). Die größten Änderungen gibt es, wie schon im Bis-MesXyl, in den Diederwinkeln. Diese sind in der Tabelle 7 dargestellt, die Nummerierung der Atome kann aus der Abbildung 21 entnommen werden.

Tabelle 7: Zusammenfassung der verschiedenen Diederwinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima der Strukturen vom BisXylTol

Diederwinkel [°]	GS	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
B-C1-C4-C5	-177.0	-179.0	-178.1	-178.2
B-C1-C4-C19	1.0	11.3	4.0	3.2
B-C2-C9-C10	178.9	178.3	-168.4	179.6
B-C2-C9-C20	-0.5	-3.2	13.2	1.6
B-C3-C14-C15	178.7	-177.1	179.0	178.7
B-C3-C14-C22	-0.6	5.6	0.2	1.5
C1-C4-C5-C6	1.1	-2.0	-1.0	0.5
C2-C9-C10-C11	1.5	-0.1	-5.9	0.8
C11-C12-C13-C21	-179.3	179.2	178.6	178.9
C3-C14-C15-C16	1.5	-0.8	0.2	0.2
C16-C17-C18-C23	-179.2	177.7	179.6	177.0

Große Veränderungen zwischen der Grundzustandsgeometrie und der S<sub>1</sub>- bzw. T<sub>2</sub>-Geometrie gibt es nicht. Die Diederwinkel werden nur um wenige Grad verändert. Aber die Veränderungen zur T<sub>1</sub>-Geometrie sind zum Teil größer. Die größten Änderungen gibt es bei den Diederwinkeln B-C2-C9-C10 und B-C2-C9-C20, hier werden die Diederwinkel bis zu 10 Grad verändert. Dies deutet darauf hin, dass der linke Xylylring um die B-C2-Bindung gedreht wird. Bei den anderen Geometrien sind die substituierten Phenylringe mit dem Boratom in einer Ebene.

### 5.9.5 Anregungen an der $S_1$ -Geometrie

In Abbildung 22 sind die Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie dargestellt.

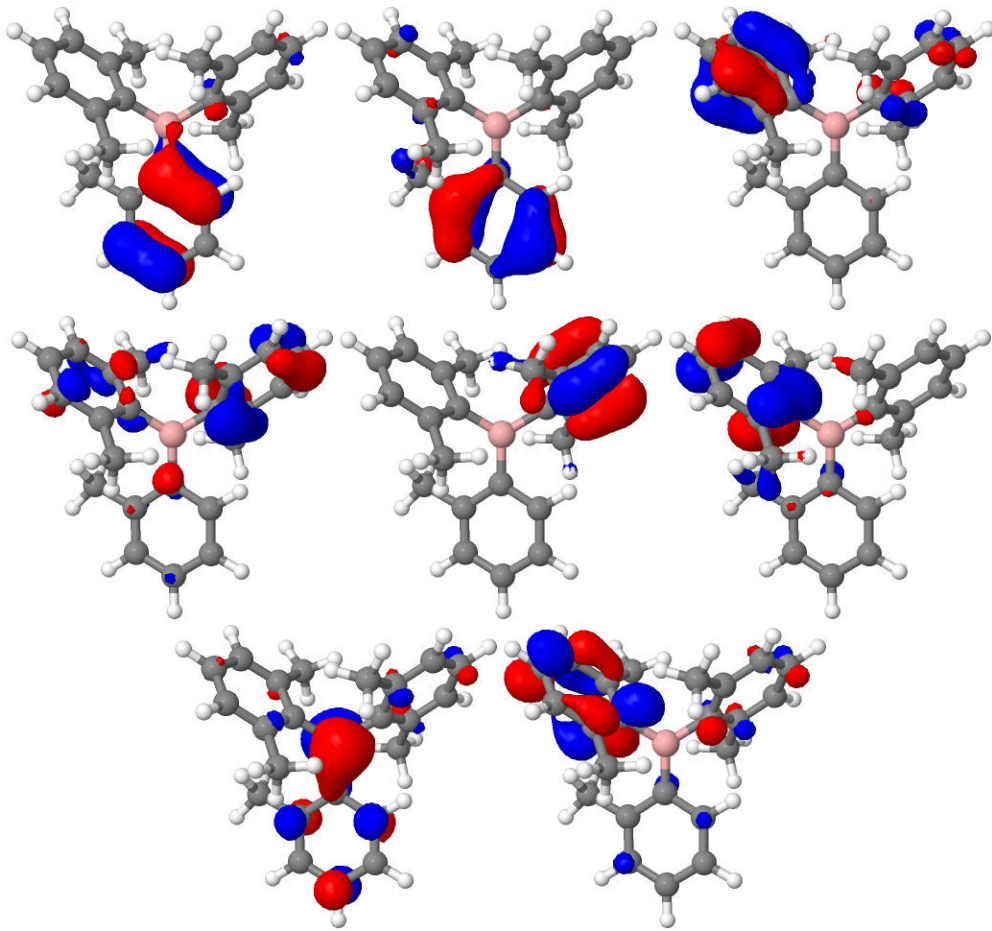


Abbildung 22: Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie von BisXylTol. Von links oben nach rechts unten: HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1

Die Tabelle 8 gibt die dominanten Anregungen an der  $S_1$ -Geometrie wieder. Der  $S_1$ - und der  $T_1$ -Zustand besitzen die gleiche dominante Anregung. Auch der  $T_3$  und der  $T_5$  haben dieselbe dominante Anregung, bei diesen beiden Zuständen liegt aber eine sehr große Mischung mit weiteren Anregungen vor.

Tabelle 8: Darstellung der dominanten Anregungen an der  $S_1$ -Geometrie vom BisXylTol

Zustand	dominante Anregung
$S_1$	H $\rightarrow$ L
$S_2$	H-1 $\rightarrow$ L
$T_1$	H $\rightarrow$ L
$T_2$	H-2 $\rightarrow$ L
$T_3$	H-5 $\rightarrow$ L
$T_4$	H-1 $\rightarrow$ L
$T_5$	H-5 $\rightarrow$ L
$T_6$	H-3 $\rightarrow$ L

### 5.9.6 Berechnete Ratenkonstanten

Auch in diesem Molekül gibt es wieder verschiedene Möglichkeiten, dass schnelles ISC auftritt. Dort wo der  $S_1$  die Triplettzustände schneidet, kann eine große ISC-Rate vorkommen. In den Berechnungen mit DFT/MRCI und TDDFT ist dies in drei Fällen möglich. Aber in dieser Arbeit konnten keine dieser höheren Zustände optimiert werden.

In Tabelle 9 sind die verschiedenen SOMEs für die Übergänge dargestellt.

Tabelle 9: Darstellung der Spin-Bahn Matrixelemente in  $\text{cm}^{-1}$  und die Summe der Quadrate (in  $\text{cm}^{-2}$ ) des Moleküls BisXylTol an der  $S_1$ -Geometrie von DFT/MRCI und TDDFT

		DFT/MRCI	TDDFT
$S_1 - T_1$	x	-0.15	0.02
	y	-0.17	-0.08
	z	0.15	0.22
	quad. Summe	0.07	0.06
$S_1 - T_2$	x	-0.40	-0.30
	y	-0.88	-0.94
	z	-0.16	-0.14
	quad. Summe	0.97	1.00

Tabelle 9: (Fortsetzung)

		<b>DFT/MRCI</b>	<b>TDDFT</b>
S <sub>1</sub> - T <sub>3</sub>	x	-0.26	-0.29
	y	0.66	0.48
	z	-0.05	-0.06
	quad. Summe	0.50	0.32
S <sub>1</sub> - T <sub>4</sub>	x	0.09	0.22
	y	-0.13	-0.12
	z	-0.37	-0.27
	quad. Summe	0.16	0.14
S <sub>1</sub> - T <sub>5</sub>	x	0.23	-0.09
	y	0.01	-0.11
	z	0.17	-0.21
	quad. Summe	0.08	0.06
S <sub>1</sub> - T <sub>6</sub>	x	-0.14	0.10
	y	0.26	-0.11
	z	0.14	-0.01
	quad. Summe	0.10	0.02

Auch bei diesem Molekül sind die Matrixelemente alle kleiner als  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Summe der Quadrate ist beim Übergang vom S<sub>1</sub> nach T<sub>2</sub> mit einer Größe von fast  $1 \text{ cm}^{-2}$  die Größte. Alle anderen sind deutlich geringer. Der Übergang zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>3</sub> hat zwar noch eine quadratische Summe der Matrixelemente von  $0.5 \text{ cm}^{-2}$  (DFT/MRCI), aber die anderen besitzen einen maximalen Wert von  $0.1 \text{ cm}^{-2}$ . Der Vergleich zwischen den berechneten Werten von TDDFT und DFT/MRCI zeigen sehr große Ähnlichkeiten. Bei beiden besitzt der Übergang zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> die größten SOMEs und sonst gibt es nur kleine Abweichungen voneinander. Die beiden Methoden unterscheiden sich nur beim letzten Übergang (S<sub>1</sub> nach T<sub>6</sub>), da ist der Unterschied eine Größenordnung (DFT/MRCI:  $0.10 \text{ cm}^{-2}$ , TDDFT  $0.02 \text{ cm}^{-2}$ ).

Die ISC-Raten von den Übergängen vom S<sub>1</sub>-Zustand in die Triplettzustände sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Dort sind auch die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzraten dargestellt.

Tabelle 10: Darstellung der Raten für die strahlenden und nicht strahlenden Prozesse

Übergang	DFT/MRCI		TDDFT	
	Rate	Wellenlänge	Rate	Wellenlänge
Fluoreszenz (von $S_1$ )	$2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	356 nm	$7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	400 nm
Phosphoreszenz (von $T_1$ )	$0.13 \text{ s}^{-1}$	474 nm	$0.05 \text{ s}^{-1}$	479 nm
Phosphoreszenz (von $T_2$ )	$0.24 \text{ s}^{-1}$	458 nm	$0.05 \text{ s}^{-1}$	455 nm
ISC ( $S_1 \rightarrow T_1$ )	$5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-	$3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-
ISC ( $S_1 \rightarrow T_2$ )	$6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-	$1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	-

Wie aus Tabelle 10 erkannt wird, ist in diesem Fall die Fluoreszenzrate mit  $10^7 \text{ s}^{-1}$  wieder sehr hoch, bei den DFT/MRCI Rechnungen sind die ISC-Raten um ca. eine Größenordnung geringer, deshalb wird die Fluoreszenz stärker als das ISC auftreten. Da die Triplettzustände, die den  $S_1$  schneiden, nicht optimiert werden konnten, gibt es dafür auch keine Raten. Bei den TDDFT-Berechnungen ist zwar auch die ISC-Ratenkonstante vom  $S_1$ - $T_1$  Übergang geringer als die Fluoreszenz, aber die ISC-Rate vom  $S_1$  zum  $T_2$  ist größer als die Fluoreszenzrate. In diesem Fall kann der ISC-Übergang in Konkurrenz zur Fluoreszenz auftreten. Die Fluoreszenzlebensdauer, die aus der Fluoreszenzrate berechnet werden kann, liegt bei beiden Methoden bei ca. 45 Nanosekunden (ns) und die experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauer liegt bei 15 ns. Somit kann festgehalten werden, dass die berechneten Fluoreszenzlebensdauern in derselben Größenordnung wie im Experiment sind.

Die berechneten DFT/MRCI-Phosphoreszenzraten können in die Lebensdauer umgerechnet werden und dadurch werden Lebensdauern für die DFT/MRCI-Berechnungen von mehreren Sekunden (für  $T_1$ ,  $\tau = 7.8 \text{ s}$ , für  $T_2$ ,  $\tau = 4.2 \text{ s}$ ) erhalten. Die Phosphoreszenzlebensdauern der TDDFT-Ergebnisse liegen in einem Bereich von ca. 20 Sekunden und sind damit dreimal so groß wie die DFT/MRCI-Phosphoreszenzlebensdauern.

Tabelle 11: Adiabatische Anregungsenergien in eV von DFT/MRCI und TDDFT

	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>2</sub></b>
<b>DFT/MRCI</b>	3.78	3.01	3.03
<b>TDDFT</b>	3.40	2.96	3.04

In Tabelle 11 sind die adiabatischen Anregungsenergien dargestellt. Beim Vergleich zwischen TDDFT und DFT/MRCI kann festgestellt werden, dass die adiabatischen Anregungsenergie von den beiden Triplettzuständen nur minimal voneinander abweichen. Bei der adiabatischen Anregungsenergien des Singulettzustandes gibt es schon mit 0.4 eV größere Abweichungen.

### 5.9.7 DFT/MRCI vs. TDDFT

Auch in diesem Fall können die Ergebnisse zwischen den zwei Methoden verglichen werden. Die Ergebnisse von DFT/MRCI sind denen von BisMesXyl sehr ähnlich. Die Ergebnisse von der TDDFT-Methode weichen etwas ab. Während bei den DFT/MRCI-Ergebnissen die LIPs die gleichen Ergebnisse bringen und auch die Phosphoreszenzraten in der gleichen Größenordnung sind, werden bei den LIPs der TDDFT-Rechnung Unterschiede im Gegensatz zum BisMesXyl erhalten. Bei diesem Molekül sind die LIPs zwischen DFT/MRCI und TDDFT ähnlicher. Bei TDDFT liegen aber immer noch weniger Zustände unterhalb des S<sub>1</sub>. Aber auch beim Verlauf weisen die LIPs Unterschiede auf, zwar schneiden bei beiden Methoden der S<sub>1</sub> drei Triplettzustände, aber im Fall von DFT/MRCI sind das die Zustände T<sub>4</sub> bis T<sub>6</sub>, bei TDDFT aber der T<sub>3</sub> bis T<sub>5</sub>. Dadurch, dass kein höherer Triplettzustand als der T<sub>2</sub> optimiert werden konnte, kann keine Aussage über das weitere Lumineszenzverhalten des Moleküls BisXylTol gemacht werden. Auch die berechneten Phosphoreszenzlebensdauern sind zwischen den zwei Methoden unterschiedlich. Beim DFT/MRCI wurden Phosphoreszenzlebensdauern von ein paar Sekunden berechnet, während beim TDDFT die Phosphoreszenzlebensdauern dreimal so groß sind.

Beide Methoden sagen voraus, dass das ISC als konkurrierender Prozess zur Fluoreszenz auftreten kann. Dies wurde auch im Experiment herausgefunden.

## 5.10 bis(2,6-Dimethylphenyl)phenylboran (BisXylPh)

In Abbildung 23 ist die Grundzustandsgeometrie des BisXylPh dargestellt. Auch hier kann die propellerartige Struktur festgestellt werden.

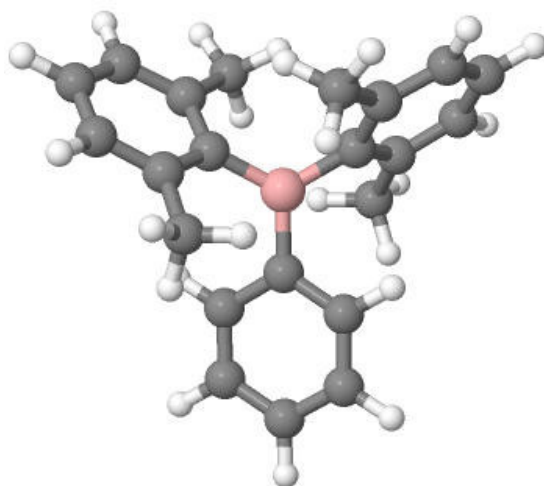


Abbildung 23: Darstellung des Moleküls BisXylPh in der Grundzustandsgeometrie

Die Optimierungen der angeregten Zustände war genauso schwierig wie beim BisXylTol. Auch hier konnte neben dem Grundzustandsminimum nur ein Minimum für den  $S_1$ ,  $T_1$  und  $T_2$  gefunden werden.

### 5.10.1 Absorptionsspektrum

Auch für dieses Molekül konnte ein Absorptionsspektrum berechnet werden (vgl. Abbildung 24). Im Gegensatz zu den anderen beiden Molekülen ist dieses Spektrum blauverschoben. Außerdem zeigt es, wie schon das BisXylTol, eine größere Oszillatorstärke für die Anregung in den  $S_4$ . Aber die Anregung in den  $S_1$  zeigt auch eine große Oszillatorstärke. Eine Anregung in den  $S_2$  findet nach den Berechnungen nicht statt, die Oszillatorstärke ist nahezu null.

Für die Anregung in den  $S_1$  wird eine Wellenlänge von 314 nm und für den Übergang in den  $S_4$  eine Wellenlänge von 299 nm vorhergesagt. Experimentell konnte eine Wellenlänge von 299 nm gemessen werden. Der berechnete Wert für die Anregung in den  $S_4$  stimmt mit dem Experiment überein.

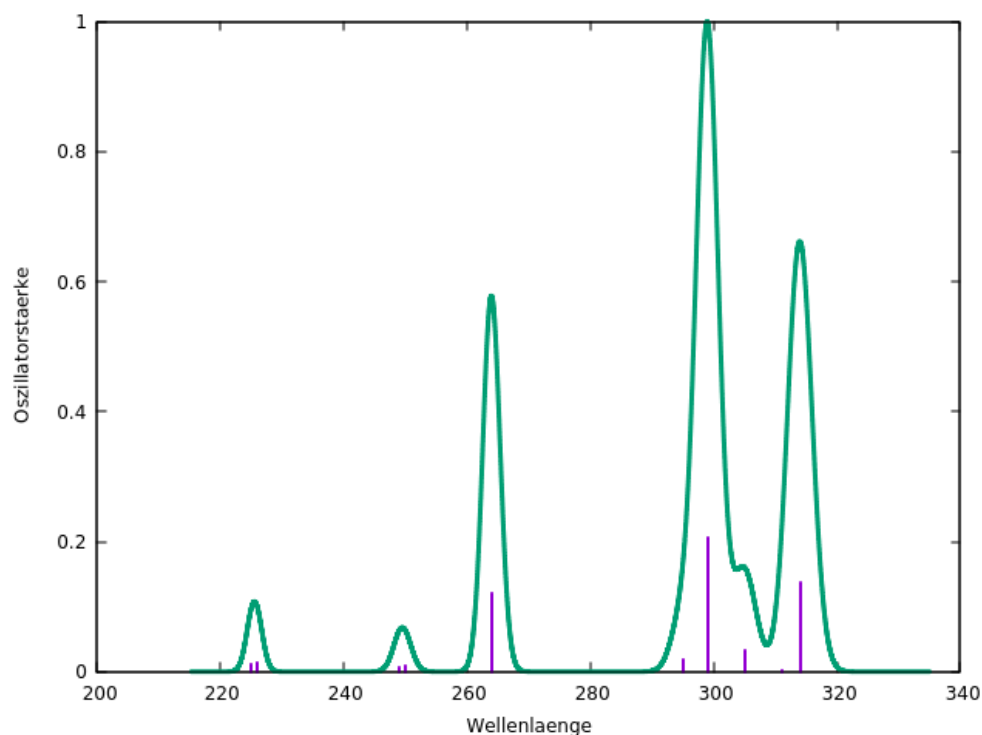


Abbildung 24: Absorptionsspektrum von BisXylPh

### 5.10.2 Linear interpolierte Pfade (LIPs)

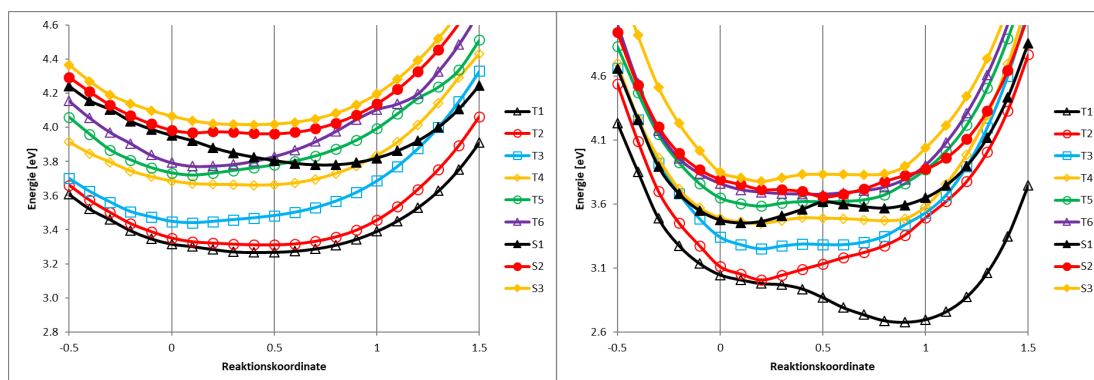


Abbildung 25: Linear interpolierte Pfade von BisXylPh mittels DFT/MRCI berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

Auch für dieses Molekül konnten mit der Grundzustandsgeometrie, dem  $S_1$ - und dem  $T_1$ -Zustands LIPs angefertigt werden. In Abbildung 25 sind einmal die LIPs mittels DFT/MRCI berechnet dargestellt und die LIP für TDDFT sind in Abbildung 26 dargestellt.

An dem Grundzustandsminimum liegen insgesamt sechs Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ , erst auf dem Weg zum  $S_1$ -Minimum werden die höher liegenden Triplettzustände destabilisiert und schneiden die PES des  $S_1$ -Zustandes. Am  $S_1$ -Minimum liegen nur noch drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ . Der  $T_4$  ist mit dem  $S_1$  fast auf einem energetischen Level, somit sollte an dieser Stelle das ISC

schnell verlaufen, aber auch an den Stellen, an denen die PES des  $S_1$  die anderen beiden Tripletzzustände schneidet, könnten hohe ISC Raten auftreten.

Der Verlauf des LIPs vom  $S_1$  zum  $T_1$  sieht im Vergleich zu den anderen beiden Molekülen anders aus. Immer wieder gibt es leichte Hochpunkte, zum Beispiel leicht ausgeprägt beim  $T_1$  oder stark ausgeprägt beim  $S_1$ . Dies liegt daran, dass es zwischen zwei Zuständen ( $T_1$  mit  $T_2$  und  $S_1$  mit  $S_2$ ) zu Schneidungen kommt. Dadurch scheint es so, dass der LIP anders aussieht als bei den Molekülen zuvor. Aber trotz der Schneidungen ist diese Abbildung gar nicht so verschieden von den anderen beiden, der  $T_1$ -Zustand sinkt im Verlaufe der linearen Interpolation und der  $S_1$  wird destabilisiert, im Vergleich zur Energie an seinem Minimum. Auch die anderen Zustände werden energetisch angehoben. Diese Beobachtungen können auch bei den anderen Molekülen in den LIP vom  $S_1$  zum  $T_1$  gemacht werden.

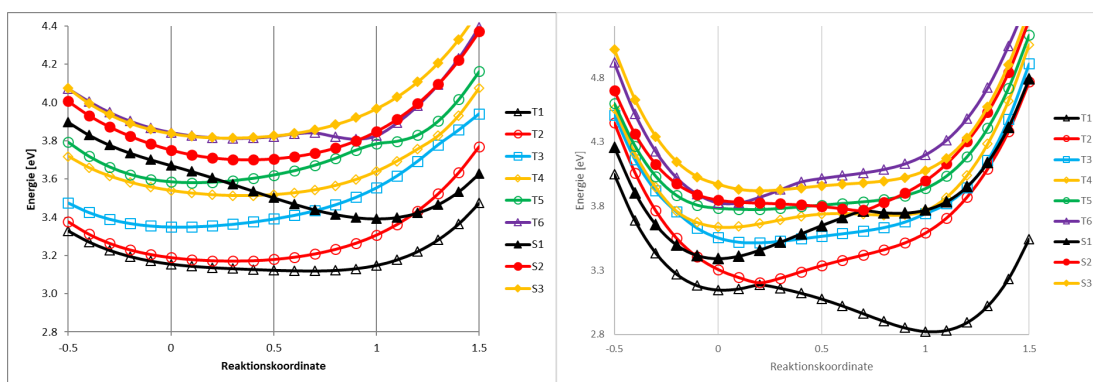


Abbildung 26: Linear interpolierte Pfade von BisXylPh mittels TDDFT berechnet. Links:  $S_0$  (RC=0) nach  $S_1$  (RC=1), Rechts:  $S_1$  (RC=0) nach  $T_1$  (RC=1)

In Abbildung 26 sind die LIPs mittels TDDFT berechnet. Anhand dieser Abbildung kann erkannt werden, dass in der Franck-Condon Region unterhalb vom  $S_1$  insgesamt fünf Tripletzzustände liegen. Im Gegensatz zu den DFT/MRCI Rechnungen liegt der  $T_6$  bei TDDFT oberhalb des  $S_3$ . Im Verlaufe des LIP vom Grundzustandsminimum zum  $S_1$ -Minimum wird nur die Energie des  $S_1$ -Zustands stark abgesenkt. Der  $T_1$ -Zustand bleibt energetisch ungefähr auf demselben Level wie an der Grundzustandsgeometrie. Die anderen Zustände werden destabilisiert und der  $S_1$  schneidet auf dem Weg zu seinem Minimum drei Tripletzzustände ( $T_3$  bis  $T_5$ ). An seinem Minimum ist der  $T_2$  energetisch fast so weit angehoben worden, dass die PES des  $T_2$ -Zustandes die PES des  $S_1$ -Zustandes schneidet. Auffällig ist aber, dass es in den Berechnungen mit TDDFT schon beim LIP zwischen dem  $S_0$  und  $S_1$  zu einer konischen Durchschneidung kommt, dies passiert am  $S_1$ -Minimum zwischen dem  $T_5$  und dem  $T_6$ .

Die rechte Abbildung (LIP zwischen  $S_1$  und dem  $T_1$ ) weist eine größere Gemeinsamkeit zum gleichen LIP in DFT/MRCI auf als der LIP zwischen  $S_0$  und  $S_1$ . Zwar sind die Zustände nicht in der gleichen Reihenfolge, aber auch hier kommt es

wieder zu konischen Durchschneidungen zwischen dem  $S_1$  und dem  $S_2$  sowie zwischen dem  $T_1$  und dem  $T_2$ . Aber bei den Berechnungen mittels TDDFT wird der  $S_1$ -Zustand viel stärker destabilisiert als mit DFT/MRCI, hier sinkt die Energie des  $S_2$  nur langsam, bis es zum Schnitt kommt, in Abbildung 25 sinkt die Energie des  $S_2$  deutlich stärker, aber der  $S_1$  wird da nur leicht destabilisiert. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Berechnungen ist, dass an der  $T_1$ -Geometrie der  $T_6$  der höchste Zustand von den betrachteten ist (TDDFT), während bei den Berechnungen mit DFT/MRCI der  $S_3$  der höchste ist.

### 5.10.3 Energieprofile

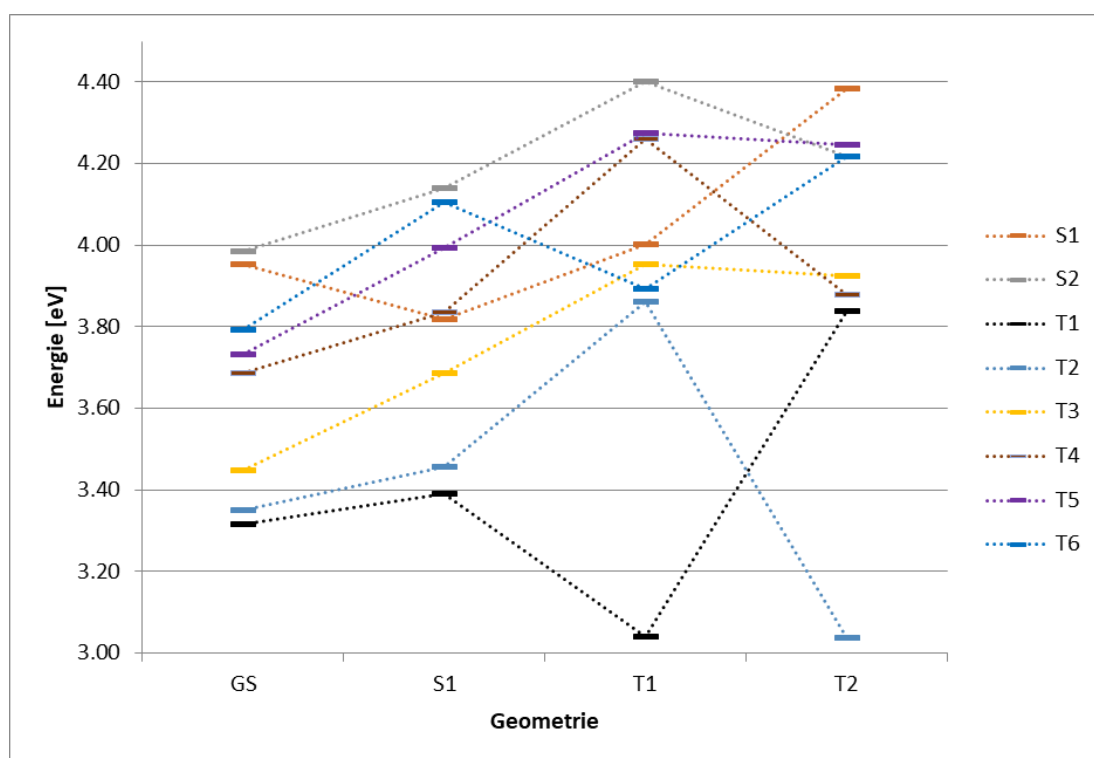


Abbildung 27: Energieprofil vom Molekül BisXylPh an den verschiedenen Geometrien berechnet mit DFT/MRCI

In den Abbildungen 27 und 28 sind die Energieprofile des BisXylPh dargestellt. Wie schon bei den anderen beiden Molekülen ist hier auch feststellbar, dass die höheren Tripletzustände immer wieder untereinander tauschen. Der  $T_1$ - und der  $T_2$ -Zustand sind dagegen aber gut zu optimieren, diese sind aber auch energetisch von den anderen Zuständen isoliert. Der  $S_2$ -Zustand liegt von den acht eingezeichneten Zuständen an den Geometrien des Grundzustandes und des  $S_1$ -Zustandes am höchsten. An der Geometrie des  $T_2$ -Zustandes wird der  $S_1$  destabilisiert und tauscht mit dem  $S_2$  die Reihenfolge. An der  $T_1$ -Geometrie sind die Zustände  $T_4$  und  $T_5$  sind fast entartet.

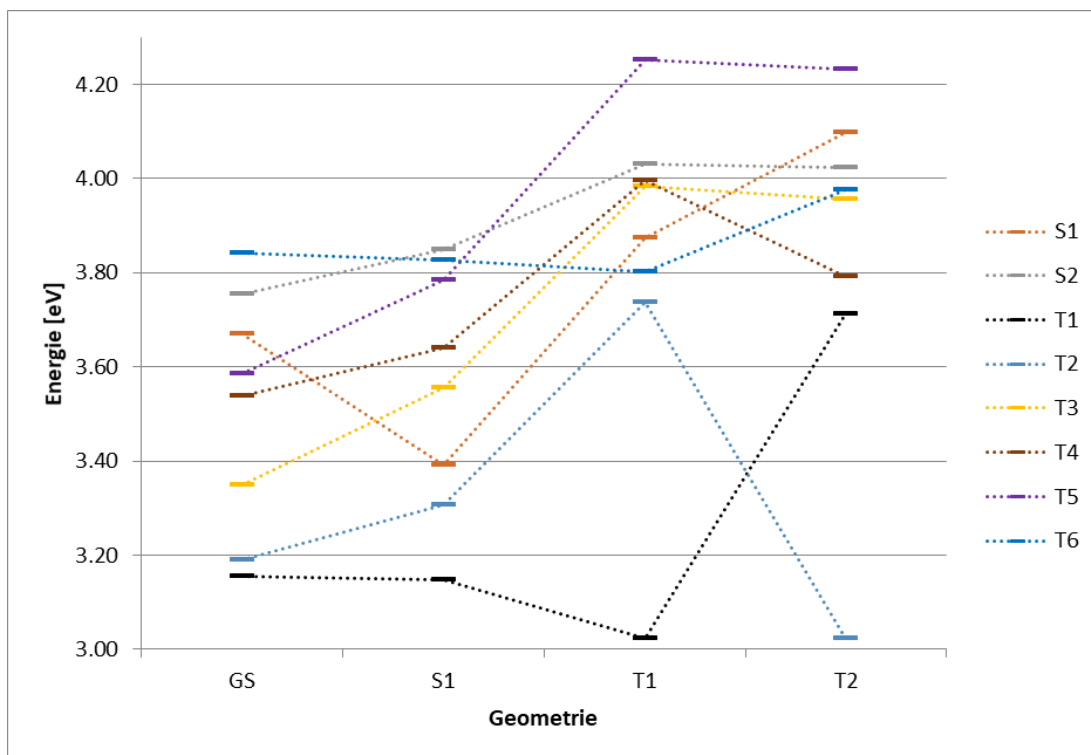


Abbildung 28: Energieprofil vom BisXylPh an den verschiedenen Geometrien berechnet mit TDDFT

#### 5.10.4 Geometrieveränderungen

Die angeregten Zustände, die optimiert werden konnten, weisen keine großen Unterschiede zu der Grundzustandsgeometrie auf. Die Strukturen sind alle leicht verdreht, sodass sie auch eine Propellerstruktur besitzen. Die geometrischen Unterschiede sind wie schon bei den anderen beiden Molekülen sehr gering. Die Bindungslängen werden nur um wenige Pikometer und die Bindungswinkel nur um ein paar Grad verändert. Die größten Veränderungen, die zwischen den Strukturen auftreten, sind die Diederwinkel, aber auch hier verändern diese sich nur um wenige Grad. In Tabelle 12 sind die Diederwinkel zusammengefasst (für die Bindungslängen und -winkel wird auf die Tabellen 23 und 24 im Anhang verwiesen). Die Nummerierung der Atome kann aus der Abbildung 29 entnommen werden.

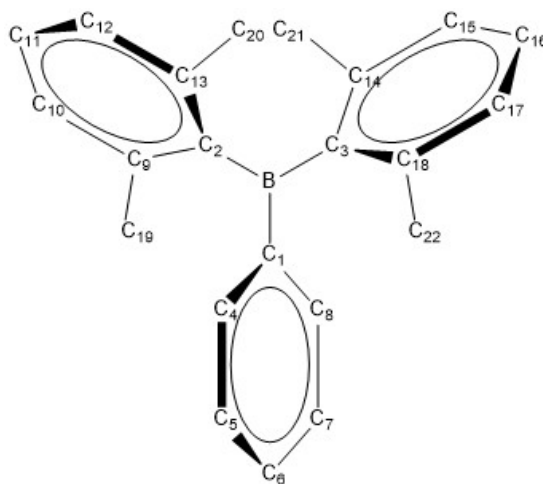


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Moleküls BisXylPh mit beschrifteten Atomen (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Tabelle 12: Zusammenfassung der verschiedenen Diederwinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima der Strukturen des Moleküls BisXylPh

Diederwinkel [°]	GS	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
B-C1-C4-C5	179.2	-117.7	177.0	-178.1
B-C2-C9-C10	179.8	172.5	154.7	-179.0
B-C2-C9-C19	0.7	-10.1	24.6	2.1
B-C3-C14-C15	179.8	-177.7	178.5	158.1
B-C3-C14-C21	-0.4	4.7	-0.3	-15.0
C1-C4-C5-C6	1.6	0.4	0.7	0.9
C2-C9-C10-C11	1.3	3.8	-10.8	0.5
C11-C12-C13-C20	-179.4	178.8	179.9	179.2
C3-C14-C15-C16	1.3	-0.4	0.3	6.3
C16-C17-C18-C22	179.5	177.7	179.6	170.4

Die meisten Diederwinkel werden nur um wenige Grad verändert. Aber es gibt auch ein paar, die eine größere Veränderung haben. Die größte Veränderung kann an der T<sub>1</sub>-Geometrie am Winkel B-C2-C9-C19 gefunden werden. In dieser Geometrie wird der Eindruck erweckt, dass der linke obere Xylylring um die B-C2-Bindung gedreht wird. Diese Veränderung ist auch in der S<sub>1</sub>-Geometrie zu erkennen, aber nicht so deutlich wie bei der T<sub>1</sub>-Geometrie. Bei der T<sub>2</sub>-Geometrie kann die Drehung um diese Bindung nicht festgestellt werden. Dafür wird der rechte Xylylring um die B-C3-Bindung gedreht.

### 5.10.5 Anregungen an der S<sub>1</sub>-Geometrie

Anhand von den dominanten Anregungen an der S<sub>1</sub>-Geometrie vom BisXylPh kann ein Unterschied zu den anderen beiden Molekülen gefunden werden. Die An-

regung in den  $T_6$  wird hier durch den Übergang zwischen HOMO nach LUMO+1 dominiert, bei den anderen Molekülen kommt kein Übergang in das LUMO+1 Orbital in den dominanten Übergängen vor.

Tabelle 13: Darstellung der dominanten Anregungen vom BisXylPh an der  $S_1$ -Geometrie

Zustand	dominante Anregung
$S_1$	$H \rightarrow L$
$S_2$	$H-1 \rightarrow L$
$T_1$	$H \rightarrow L$
$T_2$	$H-2 \rightarrow L$
$T_3$	$H-5 \rightarrow L$
$T_4$	$H-1 \rightarrow L$
$T_5$	$H-4 \rightarrow L$
$T_6$	$H \rightarrow L+1$

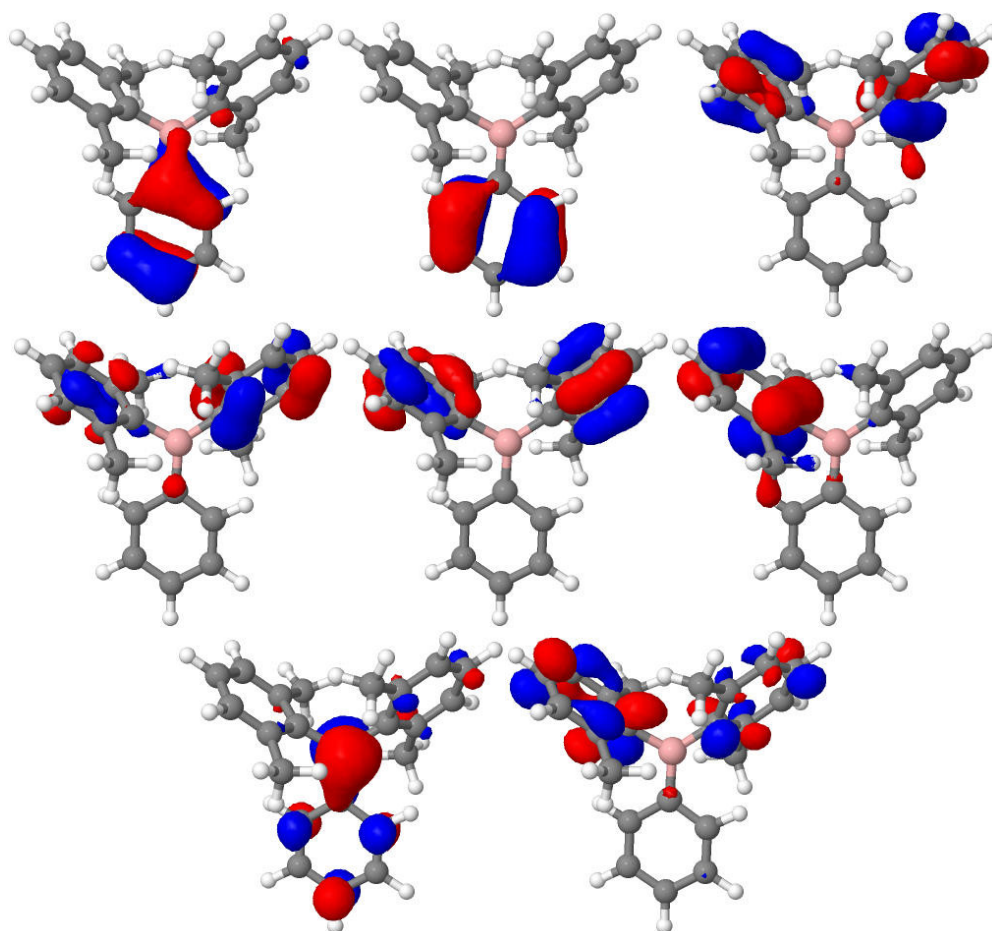


Abbildung 30: Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie von BisXylPh. Von links oben nach rechts unten: HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1

In der Abbildung 30 sind die verschiedenen Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie

dargestellt, die auch für die dominanten Anregungen eine Rolle spielen. Alle angeregten Zustände, mit Ausnahme des  $T_6$ , werden durch einen Ligand-nach-Bor CT Charakter dominiert. Im Falle von den Anregungen in den  $T_3$  bzw.  $T_5$  liegt am Phenylring noch ein kleiner lokaler Anteil neben dem CT-Charakter vor. Im Gegensatz zu den gerade genannten Übergängen und den anderen Molekülen steht der Übergang in den  $T_6$ . Wenn die Orbitale der dominanten Anregung betrachtet werden, so fällt auf, dass der Übergang einen sehr stark lokalen Anregungscharakter auf einem Xylylring besitzt. Dazu kommt noch ein wenig Ligand-nach-Ligand CT Charakter zwischen den beiden Xylylringen.

### 5.10.6 Berechnete Ratenkonstanten

An den Schnittpunkten, an denen sich zwei PES verschiedener Multiplizität schneiden, könnte eine große ISC-Rate vorhanden sein, dafür sollten aber auch die SOMEs und der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen groß sein.

Tabelle 14: Darstellung der Spin-Bahn Matrixelemente in  $\text{cm}^{-1}$  und die Summe der Quadrate in  $\text{cm}^{-2}$  von DFT/MRCI und TDDFT an der  $S_1$ -Geometrie des Moleküls BisXylPh

		DFT/MRCI	TDDFT
$S_1 - T_1$	x	-0.04	0.08
	y	-0.15	0.14
	z	-0.23	0.23
	quad. Summe	0.08	0.08
$S_1 - T_2$	x	-0.52	-0.35
	y	-1.00	-0.97
	z	-0.02	0.04
	quad. Summe	1.27	1.07
$S_1 - T_3$	x	0.62	0.48
	y	-0.35	-0.29
	z	0.08	0.10
	quad. Summe	0.52	0.32
$S_1 - T_4$	x	0.22	-0.17
	y	-0.04	0.13
	z	-0.25	0.25
	quad. Summe	0.11	0.11
$S_1 - T_5$	x	-0.03	0.09
	y	-0.14	0.27
	z	0.52	0.15
	quad. Summe	0.29	0.10

Tabelle 14: Fortsetzung

		<b>DFT/MRCI</b>	<b>TDDFT</b>
$S_1 - T_6$	x	0.04	-0.01
	y	-0.41	0.09
	z	-0.32	0.41
	quad. Summe	0.28	0.17

Wie schon bei den anderen Molekülen sind die Matrixelemente gering. Auffällig ist, dass wieder beim Übergang zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_2$  die Summe der Quadrate einen Wert von  $1 \text{ cm}^{-2}$  (TDDFT) bzw. größer als  $1 \text{ cm}^{-2}$  (DFT/MRCI) besitzt. Die anderen SOMEs sind alle kleiner als  $1 \text{ cm}^{-2}$  und liegen zwischen  $0.1 \text{ cm}^{-2}$  und  $0.3 \text{ cm}^{-2}$ , mit Ausnahme des Matrixelementes des Übergangs vom  $S_1$  in den  $T_3$ , dieser erreicht bei den Berechnungen mit DFT/MRCI einen Wert von  $0.5 \text{ cm}^{-2}$ . Im Vergleich zwischen den Werten von DFT/MRCI und TDDFT fällt auf, dass die Werte von TDDFT so gut wie in allen Fällen geringer sind als die DFT/MRCI, nur im Übergang zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  ist die quadratische Summe der SOMEs bei TDDFT ein bisschen größer.

In Tabelle 15 sind die Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und ISC-Raten zusammengefasst, von den Zuständen die optimiert werden konnten.

Tabelle 15: Darstellung der Raten und Wellenlängen für die strahlenden und nicht strahlenden Prozesse vom BisXylPh

<b>Übergang</b>	<b>DFT/MRCI</b>		<b>TDDFT</b>	
	Rate	Wellenlänge	Rate	Wellenlänge
Fluoreszenz	$2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	361 nm	$3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	407 nm
Phosphoreszenz (von $T_1$ )	$0.12 \text{ s}^{-1}$	499 nm	$0.02 \text{ s}^{-1}$	482 nm
Phosphoreszenz (von $T_2$ )	$0.13 \text{ s}^{-1}$	493 nm	$0.05 \text{ s}^{-1}$	490 nm
ISC ( $S_1 \rightarrow T_1$ )	$9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	-	$1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-
ISC ( $S_1 \rightarrow T_2$ )	$1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	-	$4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-

Tabelle 16: Adiabatische Anregungsenergien in eV von DFT/MRCI und TDDFT

	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>2</sub></b>
<b>DFT/MRCI</b>	3.82	3.04	3.04
<b>TDDFT</b>	3.39	3.02	3.02

Wenn die Fluoreszenzrate betrachtet wird, so fällt auf, dass diese mit Werten von  $10^6 \text{ s}^{-1}$  und  $10^7 \text{ s}^{-1}$  sehr hoch ist. Im Gegensatz zu der ISC-Rate zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  würde nur Fluoreszenz auftreten. Die ISC-Rate der Rechnungen für den Übergang zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_2$  liegt in der Größenordnung der Fluoreszenzrate, somit würde ein Übergang vom  $S_1$  in den  $T_2$  als konkurrierenden Vorgang zur Fluoreszenz betrachtet werden. Leider konnten nicht alle Triplett-zustände optimiert werden, sodass auch keine weiteren Raten berechnet werden konnten. Nach den DFT/MRCI Ergebnissen würde eine hohe ISC-Rate zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_4$  erwartet werden, nach den Berechnungen von TDDFT würde eine höhere Rate eher zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_3$  erwartet werden.

Mit den Fluoreszenzratenkonstanten können die Fluoreszenzlebensdauern berechnet werden. Für die DFT/MRCI Rechnung wird eine Fluoreszenzlebensdauer von  $\tau_F = 50 \text{ ns}$  und für TDDFT eine Lebensdauer von  $\tau_F = 33 \text{ ns}$  erhalten. Diese stimmen gut mit dem Experiment überein ( $\tau_F = 35 \text{ ns}$ ).

Für die Phosphoreszenzlebensdauer werden sehr unterschiedliche Ergebnisse zwischen TDDFT und DFT/MRCI erhalten. Bei den TDDFT-Berechnungen werden Phosphoreszenzlebensdauern von  $\tau_{P_1} = 21 \text{ s}$  und  $\tau_{P_1} = 47 \text{ s}$ . Bei den DFT/MRCI-Ergebnissen werden Lebensdauern von  $\tau_P = 7 \text{ s}$  erhalten.

### 5.10.7 DFT/MRCI vs. TDDFT

Wenn nun DFT/MRCI und TDDFT untereinander verglichen werden, so kann festgehalten werden, dass die Berechnungen der LIP zwischen diesen beiden Methoden ähnliche Ergebnisse liefern. Vor allem der LIP zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  ist von dem Verhalten der Zustände her gleich, nur die berechnete Anordnung ist in einer energetisch anderen Reihenfolge. Auch die SOMEs sind in derselben Größenordnung, beide Methoden berechnen aber relativ kleine SOMEs. In den Ratenkonstanten gibt es aber größere Unterschiede. Die Fluoreszenzratenkonstanten sind zwar noch in der selben Größenordnung ( $\tau_{F,DFT/MRCI} = 50 \text{ ns}$  und  $\tau_{F,TDDFT} = 33 \text{ ns}$ ) und stimmen gut mit dem Experiment überein ( $\tau_{F,Ex} = 35 \text{ ns}$ ), aber die Phosphoreszenzratenkonstanten unterscheiden sich stark. Die berechneten Phosphoreszenzlebensdauern der DFT/MRCI-Berechnungen sind um das dreifache bzw. das siebenfache geringer als die Lebensdauern mit TDDFT berechnet. Auch bei den ISC-Ratenkonstanten gibt es Unterschiede. Die ISC-Ratenkonstanten unterscheiden sich bei beiden Übergängen um eine Größenordnung. Beim Übergang vom  $S_1$  in den  $T_1$  ist die Ratenkonstante mittels TDDFT größer, aber beim Übergang in den  $T_2$  ist die Ratenkonstante von DFT/MRCI größer. Die Ratenkonstanten für  $S_1$  nach  $T_2$  sind in der Größenordnung der Fluoreszenz und können als Konkurrenz zur Fluoreszenz auftreten.

## 5.11 Triphenylboran (TriPh)

Das letzte Molekül, welches betrachtet wird, ist das Triphenylboran (TriPh). Die Optimierung der Grundzustandsgeometrie ergab ein ähnliches Minimum wie bei den anderen Molekülen auch. Die Phenylringe sind leicht zueinander verdreht, sodass sich eine Propellerstruktur bilden kann (vgl. Abbildung 31, linke Seite). Von dieser Struktur aus wurden der  $S_1$  und der  $T_1$  optimiert. Für den  $T_1$  konnte ein Minimum gefunden werden, welches eine ähnliche Struktur wie der Grundzustand hat. Aber für den  $S_1$  wurde eine andere Struktur erhalten (vgl. Abbildung 31, rechts). In der Struktur wird ein Phenylring so weit gedreht, dass dieser orthogonal zu den anderen beiden Ringen steht.

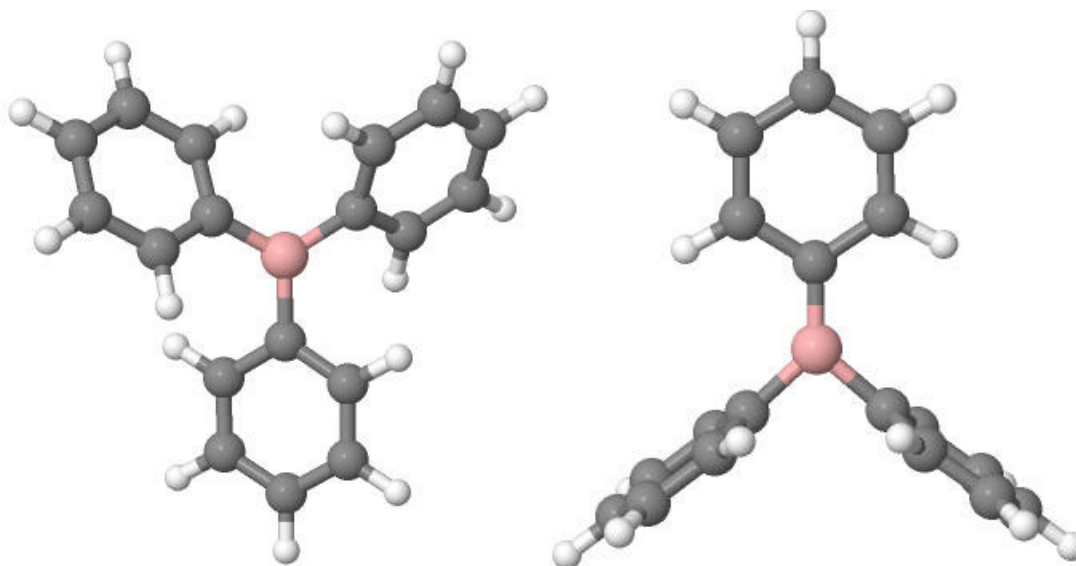


Abbildung 31: Darstellung des Moleküls TriPh in der Grundzustandsgeometrie (rechts) und in der  $S_1$ -Geometrie (links)

Für den  $S_1$ -Zustand konnte keine weitere Struktur erhalten werden, die so aussieht wie am Grundzustand. Wenn aber von der  $S_1$ -Struktur ausgehend der Grundzustand optimiert wird, wird ein Minimum für den Grundzustand erhalten, der die Struktur des  $S_1$ -Zustands besitzt. Dies ist allerdings nur ein lokales Minimum, da die Energie des Grundzustandes in Propellerform um 0.3 eV geringer ist.

Als nächstes können die Orbitale an der Grundzustandsgeometrie (Abbildung 32) und an der  $S_1$ -Geometrie (Abbildung 33) verglichen werden.

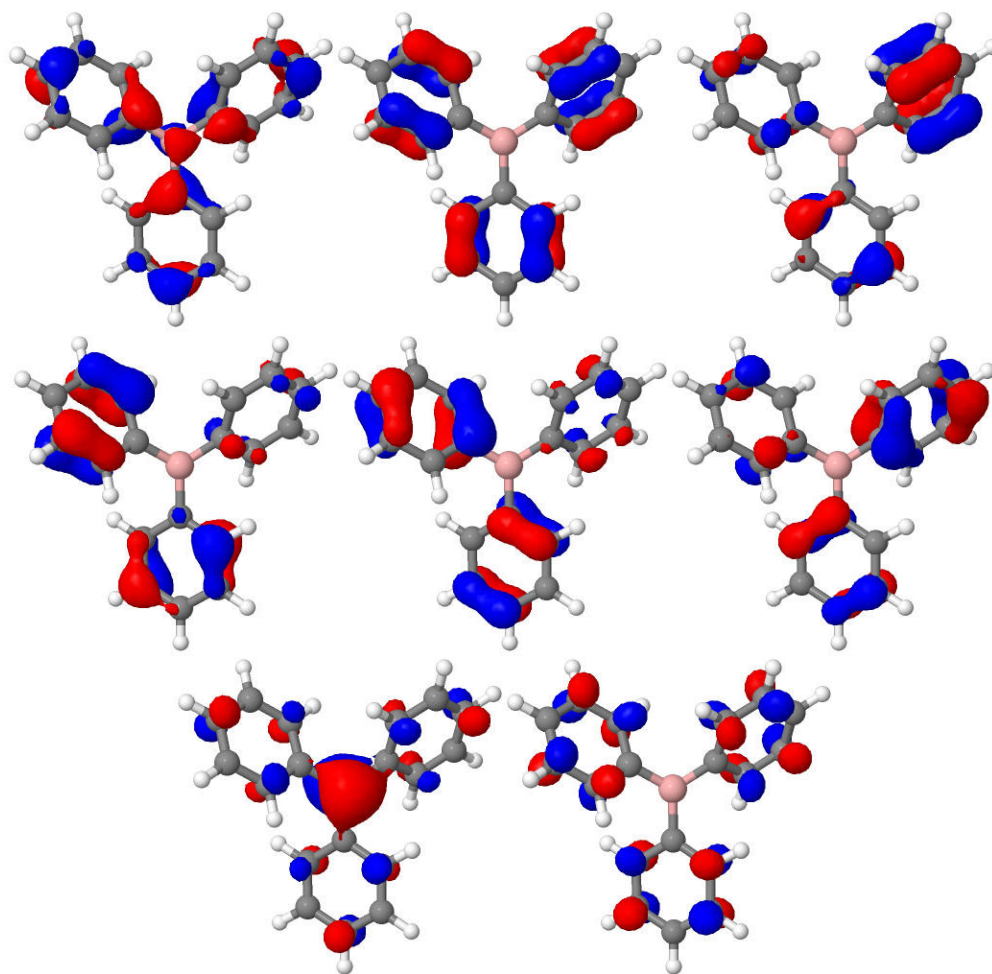


Abbildung 32: Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von TriPh. Von links oben nach rechts unten: HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1

Dadurch, dass das Molekül eine  $D_3$ -Symmetrie besitzt, sind die Orbitale, nicht so wie bei den anderen Molekülen auf einzelnen Ringen lokalisiert, sondern auf allen Ringen verteilt. Wenn nun die dominanten Anregungen am Grundzustand (vgl. Tabelle 17) mit den Orbitalen verglichen werden, so kann festgestellt werden, dass diese neben dem Ligand-nach-Bor Charakter auch einen lokalen Charakter auf den jeweiligen Phenylringen aufweisen.

In der Tabelle 17 muss darauf geachtet werden, dass die dominanten Anregungen an der  $S_0$ -Geometrie sich auf die Orbitale in Abbildung 32 und die dominanten Anregungen an der  $S_1$ -Geometrie sich auf die Orbitale in Abbildung 33 beziehen. Wenn nun die dominanten Anregungen an der  $S_1$ -Geometrie betrachtet werden, so kann festgestellt werden, dass diese andere Übergänge besitzen, als es bei den anderen Molekülen der Fall war. Bei Anregungen in die höheren Triplettzustände, wird nicht aus niedrigeren besetzten Orbitalen in das LUMO angeregt, sondern es wird in höhere unbesetzte Orbitale (vgl. LUMO+3 und LUMO+5) angeregt. Sehr auffällig sind die Orbitale für die Anregung in den  $S_1$  bzw. in den  $T_1$ .

Tabelle 17: Darstellung der dominanten Anregungen an der Grundzustands-, der S<sub>1</sub>- und der T<sub>1</sub>-Geometrie von TriPh

Zustand	dominante Anregungen an der		
	S <sub>0</sub> -Geometrie	S <sub>1</sub> -Geometrie	T <sub>1</sub> -Geometrie
S <sub>1</sub>	H-3 → L	H → L	H-4 → L
S <sub>2</sub>	H-2 → L	H-4 → L	H → L
T <sub>1</sub>	H → L	H → L	H → L
T <sub>2</sub>	H-1 → L	H-5 → L	H-1 → L
T <sub>3</sub>	H-5 → L	H → L+1	H-5 → L
T <sub>4</sub>	H-3 → L	H-4 → L	H-4 → L
T <sub>5</sub>	H-2 → L	H → L+5	H-2 → L
T <sub>6</sub>	H-4 → L	H → L+3	H-3 → L

Dies ist ein HOMO nach LUMO Übergang, aber das HOMO besitzt nur noch auf zwei Phenylringen Elektronendichte, während das LUMO Elektronendichte hauptsächlich auf dem dritten Phenylring aber auch auf dem Boratom besitzt. Der Übergang in den S<sub>1</sub> bzw. T<sub>1</sub> hat also vor allen Ligand-nach-Ligand CT-Charakter mit wenig Ligand-nach-Bor Charakter. Die anderen Anregungen besitzen dagegen einen sehr reinen Ligand-nach-Ligand CT Charakter.

Dieser Anregungscharakter steht im Gegensatz zu dem Anregungscharakter, der anhand der Orbitale der Grundzustandsgeometrie erhalten wird. Bei dieser liegt vor allem ein Ligand-nach-Bor CT, aber auch ein lokaler Charakter vor.

Dieser Charakterunterschied hat auch großen Einfluss auf die Fluoreszenz- und ISC-Rate. Die Fluoreszenzrate sinkt im Gegensatz zu den anderen Molekülen auf ungefähr  $10^5 \text{ s}^{-1}$  und ein ISC-Übergang ist unwahrscheinlich, da die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen zwischen dem S<sub>1</sub> und dem T<sub>1</sub> nicht vorhanden ist.

Trotzdem wurde für den T<sub>1</sub>-Zustand eine Phosphoreszenzlebensdauer berechnet. Diese liegt bei ca. drei Sekunden, also nicht viel kleiner als bei den anderen Molekülen.

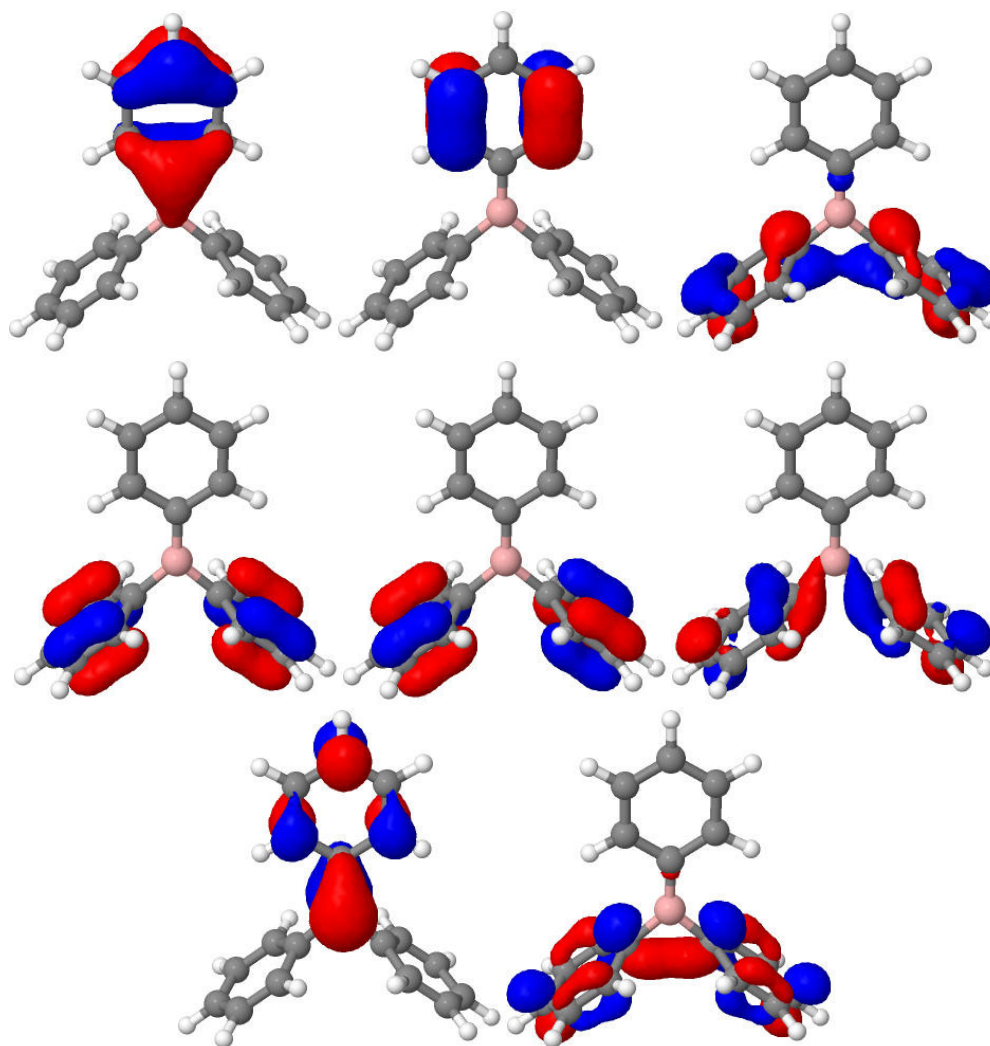


Abbildung 33: Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie von TriPh. Von links oben nach rechts unten: HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1

### 5.11.1 Absorptionsspektrum

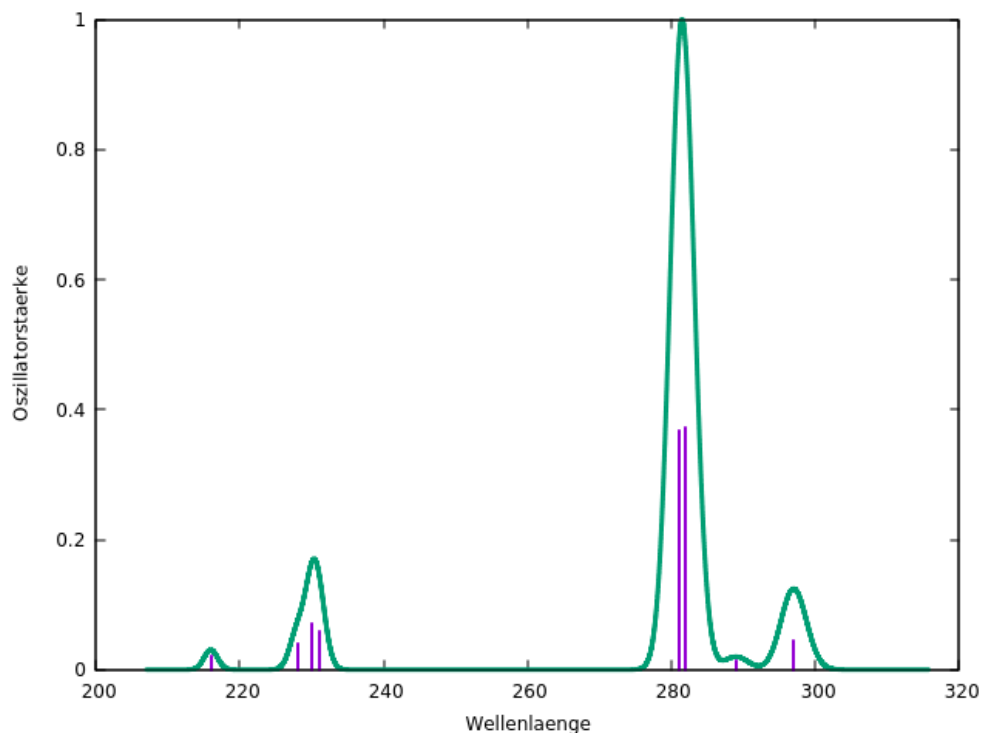


Abbildung 34: Absorptionsspektrum von TriPh

In Abbildung 34 ist das Absorptionsspektrum vom TriPh dargestellt. Dieses Spektrum unterscheidet sich von den anderen. Die Anregung in den  $S_1$  ist von der Oszillatorstärke gering. Dagegen sind die größten Oszillatorstärken bei den Übergängen vom Grundzustand in den  $S_4$  und  $S_5$ . Für eine Anregung wird eine Wellenlänge 282 nm ( $S_4$ ) bzw. 281 nm ( $S_5$ ) benötigt.

### 5.11.2 Energieprofil

In Abbildung 35 ist das berechnete Energieprofil mit DFT/MRCI dargestellt. Zu erkennen ist, dass an der optimierten  $S_1$ -Geometrie nur ein Triplettzustand unterhalb des  $S_1$  liegt, während in der Franck-Condon Region wie schon bei den anderen Molekülen sechs Triplets unterhalb des  $S_1$  liegen. Dabei ist zu beachten, dass die Zustände von  $S_1$  und  $T_1$  an der  $S_1$ - und der Grundzustandsgeometrie nicht dieselben sind. Wie oben schon beschrieben, werden die Zustände an der  $S_1$ -Geometrie durch Ligand-nach-Ligand CT und die Zustände an der  $S_0$ -Geometrie durch Ligand-nach-Bor CT beschrieben.

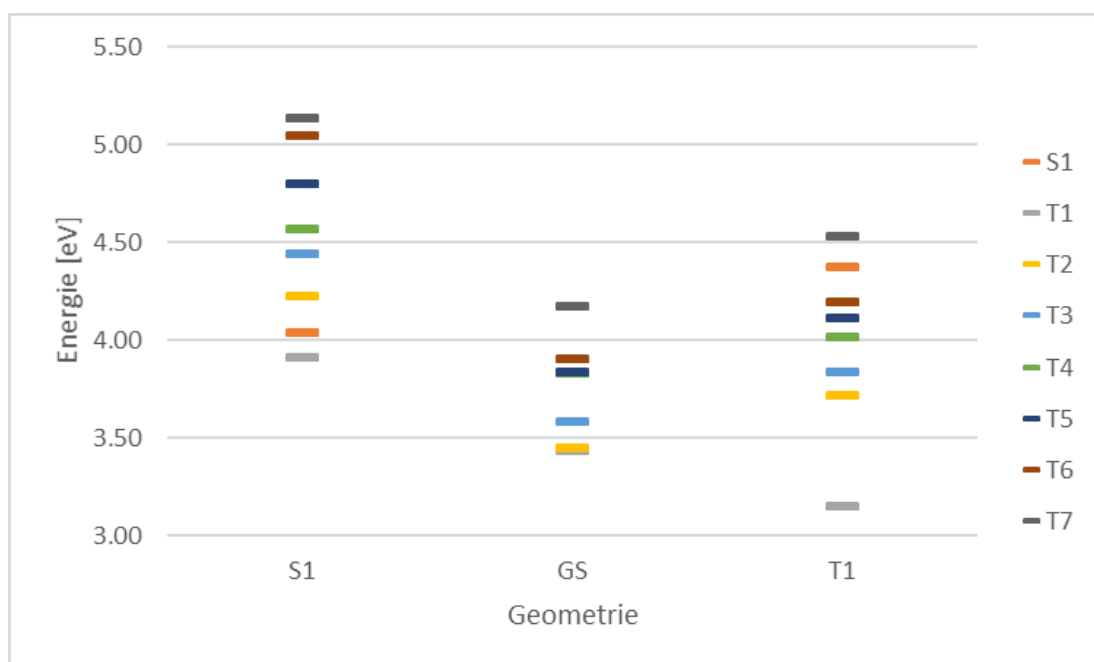


Abbildung 35: Energieprofil vom TriPh, berechnet mit DFT/MRCI

## 5.12 Vergleich der Moleküle

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle (BisMesXyl, BisXylTol, BisXylPh und TriPh) weisen Gemeinsamkeiten, aber zum Teil auch große Unterschiede auf. Die drei substituierten Arylboranmoleküle weisen alle ein ähnliches Reaktionsverhalten auf. Die erhaltenen Strukturen für die optimierten Geometrien sind alle ähnlich, die substituierten Phenylringe drehen sich aus der Ebene raus und bilden die oben abgebildete Propellerstruktur. Auch die Orbitale an der  $S_1$ -Geometrie der drei Moleküle sehen fast identisch aus. Wenn die LIPs der DFT/MRCI Rechnungen untereinander verglichen werden, so kann festgestellt werden, dass sie alle den gleichen Verlauf und dieselbe energetische Reihenfolge besitzen. Die LIPs der TDDFT-Rechnung unterscheiden sich schon etwas mehr, beim BisMesXyl sind insgesamt drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$  und im Verlauf zum  $S_1$ -Minimum schneidet die PES des  $S_1$ -Zustandes nur die PES vom  $T_3$ . Bei den anderen beiden Molekülen liegen unterhalb des  $S_1$  insgesamt noch fünf Triplettzustände, und es kommt zu Schneidungen zwischen dem  $S_1$  und den Triplettzuständen  $T_3$ ,  $T_4$  und  $T_5$ . Bei den Molekülen BisXylTol und BisXylPh weisen die LIPs von TDDFT und DFT/MRCI mehr Gemeinsamkeiten auf. Auch die Ratenkonstanten sind ähnlich, zwar konnten bei den Molekülen BisXylTol und BisXylPh nicht so viele Zustände optimiert werden und deshalb weniger Raten berechnet werden, aber die Fluoreszenzraten liegen alle in einer Größenordnung von  $10^7 \text{ s}^{-1}$  und die Phosphoreszenzlebensdauern sind im Sekundenbereich. Auch die ISC-Raten, die mit DFT/MRCI berechnet wurden, zeigen Gemeinsamkeiten.

Diese sind alle in derselben Größenordnung. Die größte Rate besitzt der Übergang zwischen dem  $S_1$ - und dem  $T_2$ -Zustand, dies kann unter anderem an den SOMEs liegen, da diese beim Übergang zwischen dem  $S_1$ - und dem  $T_2$ -Zustand den höchsten Wert besitzen.

Die drei Moleküle besitzen zwar eine hohe Fluoreszenzrate, aber die berechnete ISC-Rate zwischen  $S_1$  und  $T_2$  ist in derselben Größenordnung. Deshalb wird das ISC mit der Fluoreszenz konkurrieren und es kann sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz gemessen werden, wie es im Experiment für BisXylTol und BisXylPh gezeigt wurde.

Dagegen steht das vierte betrachtete Molekül. Das Reaktionsverhalten dieses Moleküls unterscheidet sich von den anderen gravierend. Das liegt vor allem an dem ersten angeregten Singulettzustand. Bei dieser Struktur dreht sich einer der Phenylringe so weit, dass dieser zu den anderen beiden Phenylringen orthogonal steht. Die Orbitale, die dadurch erhalten werden, weisen nicht mehr den Ligand-nach-Bor CT Charakter auf, sondern einen Ligand-nach-Ligand CT Charakter. Dieser löscht die Fluoreszenz, sodass die Rate kleiner wird. Außerdem ist die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_1$  gering, sodass ein ISC-Übergang unwahrscheinlich ist. Auch bei den Energieprofilen ist ein Unterschied wegen dem  $S_1$ -Zustand zu erkennen. Bei diesem Molekül liegt unterhalb des  $S_1$  an der  $S_1$ -Geometrie nur ein Triplettzustand, bei den anderen Molekülen liegen an der  $S_1$ -Geometrie immer mindestens drei Triplettzustände (DFT/MRCI). Dieses andere Verhalten kann mit der Substitution zusammenhängen, wie bei den anderen Molekülen zu sehen ist, werden die substituierten Phenylringe zueinander verdreht, wenn zwei der drei Ringe mit mindestens zwei Methylgruppen substituiert sind.

Auch die berechneten Ratenkonstanten können miteinander verglichen werden. Die Fluoreszenzratenkonstante ist bei den drei substituierten Triarylboranen in derselben Größenordnung, nur die des TriPh ist kleiner. Damit ist auch die Fluoreszenzlebensdauer des TriPh deutlich höher als bei den anderen Molekülen. Der Unterschied bei den Phosphoreszenzratenkonstanten ist ebenfalls sehr gering. Die Lebensdauern der Phosphoreszenz liegen bei allen Molekülen im Sekundenbereich (DFT/MRCI).

Bei den Emissionswellenlängen kann festgestellt werden, dass diese ähnlich sind und um maximal 20 nm voneinander abweichen. Bei den Absorptionswellenlängen kann ein Trend für die Methylsubstituenten festgestellt werden. Das BisMesXyl, welches die meisten Methylgruppen besitzt, hat die größte Wellenlänge. Wenn nun Methylgruppen entfernt werden, wird die Absorption blauverschoben. Außerdem wird die Anregung in den  $S_4$  größer, wenn weniger Methylgruppen vorhanden sind, so dominiert diese Anregung beim TriPh.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Lumineszenzverhalten von vier verschiedenen Triarylboranen betrachtet, dabei wurden zwei verschiedene Methoden verwendet (DFT/MRCI und TDDFT) und deren Ergebnisse verglichen. Außerdem wurde der Einfluss der Methylgruppen auf das Lumineszenzverhalten untersucht.

Das Molekül BisMesXyl konnte am besten optimiert werden, hier konnte nur der  $T_4$ -Zustand nicht optimiert werden. Da während der Arbeit herausgekommen ist, dass die drei Moleküle BisMesXyl, BisXylTol und BisXylPh, mit den optimierten Strukturen, dasselbe Verhalten zeigen, kann das Molekül BisMesXyl als Beispiel für die drei Moleküle verwendet werden. Für die Moleküle wurde eine große Fluoreszenzrate ( $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) berechnet. Die berechneten ISC-Raten sind alle kleiner als die Fluoreszenzrate, eine Ausnahme ist der Übergang zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_2$ . Dieser Übergang weist eine ISC-Rate auf, die in der Größenordnung der Fluoreszenzrate liegt. Somit ist es möglich, dass dieser ISC-Prozess in Konkurrenz zur Fluoreszenz auftritt. Das bedeutet, dass sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz gemessen wird, welches durch das Experiment nachgewiesen werden konnte. Das Triphenylboran weist experimentell ein anderes Reaktionsverhalten auf als die anderen Moleküle. Auch die Rechnungen belegen, dass das Lumineszenzverhalten des Triphenylborans anders als die der drei anderen Moleküle ist. Durch den Ligand-nach-Ligand CT Charakter des  $S_1$ -Zustands wird die Fluoreszenz gelöscht, ein ISC-Übergang zum  $T_1$ -Zustand ist durch die geringe Überlappung der Schwingungswellenfunktionen unwahrscheinlich.

Ein Einfluss der Substitution kann zwischen dem TriPh und den anderen Molekülen erkannt werden. Sobald die Moleküle an zwei Ringen mindestens zwei Methylgruppen haben, verdrehen sich die Phenylringe zur Propellerstruktur von den optimierten Strukturen. Wie oben beschrieben weisen die Moleküle dann ein ganz anderes Lumineszenzverhalten auf, als wenn die Phenylringe nicht substituiert sind. Einen weiteren Einfluss der Substitution kann bei der Absorption erkannt werden. Durch die Methylgruppen wird das Absorptionsmaximum rotverschoben. Auch die Hauptanregung wird mit der Substitution verändert. Beim TriPh und beim BisXylPh ist die Hauptanregung sehr stark durch die Anregung in den  $S_4$  gegeben. Wenn das Molekül mehr Methylgruppen besitzt, wird die Anregung in den  $S_4$  schwächer und die Anregung in den  $S_1$  stärker. Bei den Fluoreszenz- und Phosphoreszenzraten konnte festgestellt werden, dass die Substitution keinen Einfluss auf die Raten hat. Diese befinden sich in der gleichen Größenordnung und auch die ISC-Raten zeigen dasselbe Verhalten.

Als letztes werden die Ergebnisse der beiden Methoden DFT/MRCI und TDDFT miteinander verglichen.

Die beiden Methoden zeigen schon bei den Energieprofilen leichte Unterschiede, die aber bei den LIPs größer werden. Bei DFT/MRCI werden die Triplettzustände so weit stabilisiert, dass sie alle unterhalb des  $S_1$ -Zustandes liegen. Beim Molekül BisMesXyl ist das am besten zu sehen. Bei den TDDFT-Rechnungen liegen nur drei Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ . Bei den anderen Molekülen ist das Verhalten zwischen TDDFT und DFT/MRCI nicht ganz so verschieden. Zwar liegen bei TDDFT auch nur fünf Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ -Zustandes, aber im Verlauf schneiden bei beiden Methoden der  $S_1$ -Zustand drei Triplettzustände.

Ein kleiner Unterschied ist bei den Ratenkonstanten zu verzeichnen. Beim BisMesXyl sind so gut wie alle ISC-Raten geringer als die Fluoreszenzrate, nur bei den DFT/MRCI-Ergebnissen hat der Übergang zwischen dem  $S_1$  und dem  $T_2$  eine ISC-Rate, die in der Größenordnung von der Fluoreszenzrate liegt. Dadurch kann dieser Übergang als Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz auftreten und somit Fluoreszenz und Phosphoreszenz auftreten.

Einen großen Unterschied besitzen die beiden Methoden bei der Berechnung der Phosphoreszenzraten. Die Ergebnisse mit DFT/MRCI sind viel kleiner als die TDDFT-Ergebnisse. Experimentell konnten keine genauen Phosphoreszenzlebensdauern gemessen werden.

Das größte Problem, welches im Laufe der Arbeit aufgetreten ist, ist, dass die Triplettichte unterhalb des  $S_1$ -Zustands mit sechs Triplettzuständen sehr hoch ist. Deshalb konnten nicht alle Triplettzustände optimiert werden, da es immer wieder zu konischen Durchschneidungen gekommen ist.

Interessant wäre es, wenn bei den substituieren Molekülen die höher liegenden Triplettzustände gefunden werden könnten und somit weitere ISC-Raten bestimmt werden können. Dadurch könnte der genaue Relaxationspfad der Moleküle beschrieben werden.

## Literatur

- [1] G. Turkoglu, M. E. Cinar, und T. Ozturk, „Triarylborane-Based Materials for OLED Applications,” *Molecules*, Vol. 22, Nr. 9, 2017.
- [2] T. Marder, *private Kommunikation*.
- [3] M. Brunner, „Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie,” *archiv.ub.uni – heidelberg.de/volltextserver/1923/5/05Theorie2000.pdf*, 2002.
- [4] J. Daintith, *A Dictionary of Chemistry*, 6. Aufl. Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [5] T. Furukawa, H. Nakanotani, M. Inoue, und C. Adachi, „Dual enhancement of electroluminescence efficiency and operational stability by rapid upconversion of triplet excitons in OLEDs,” *Scientific Reports*, Vol. 5, Nr. 8429, S. 1–8, 2015.
- [6] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, C.-Z. Ren-Wu, C.-Y. Yang, M.-J. Chiu, L.-K. Chu, H.-W. Lin, und C.-H. Cheng, „A New Molecular Design Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence for Highly Efficient Organic Light Emitting Diodes,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, Nr. 2, S. 628–634, 2016,
- [7] K. Masui, H. Nakanotani, und C. Adachi, „Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence,” *Organic Electronics*, Vol. 14, Nr. 11, S. 2721 – 2726, 2013.
- [8] G. H. Lee, D. Y. Kwon, und Y. S. Kim, „High-Efficiency Dicyanobenzene-Based Organic Light-Emitting Diodes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 621, Nr. 1, S. 1–7, 2015.
- [9] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*. Leipzig: Springer-Verlag, 2013.
- [10] E. K. U. Gross und R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*. New York: Springer-Verlag, 1995.
- [11] R. O. Jones und O. Gunnarsson, „The density functional formalism, its applications and prospects,” *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 61, S. 689–746, Jul 1989.
- [12] K. Burke, *The ABC of DFT*, Universität Kalifornien, 2007.

- [13] C. Fiolhais, F. Nogueira, und M. A. L. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [14] F. Nogueira, A. Castro, und M. A. L. Marques, *A Tutorial on Density Functional Theory*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2003, ch. 6, S. 218–256.
- [15] E. Runge und E. K. U. Gross, „Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 52, S. 997–1000, Mar 1984.
- [16] F. Furche und R. Ahlrichs, „Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, Nr. 16, S. 7433–7447, 2002.
- [17] S. Grimme und M. Waletzke, „A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 111, Nr. 13, S. 5645–5655, 1999.
- [18] S. Gräfe, „Elektronenkorrelation,”  
[https://www.ipc.uni-jena.de/downloads/Lehre/VFThCh/WS/vl\\_vfkap1.pdf](https://www.ipc.uni-jena.de/downloads/Lehre/VFThCh/WS/vl_vfkap1.pdf).
- [19] C. M. Marian, A. Heil, und M. Kleinschmidt, „The DFT/MRCI method,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, S. e1394, 2018.
- [20] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, und C. M. Marian, „Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 144, Nr. 3, S. 034104, 2016.
- [21] C. M. Marian, J. Föllner, M. Kleinschmidt, und M. Etinski, *Intersystem Crossing Processes in TADF Emitters*. Wiley-VCH, 2019, ch. 8, S. 257–296.
- [22] C. M. Marian, „Spin–orbit coupling and intersystem crossing in molecules,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Vol. 2, Nr. 2, S. 187–203, 2012.
- [23] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, und C. M. Marian, „Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene,” *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 23, Nr. 8, S. 824–833, 2002.
- [24] J. Tatchen und C. M. Marian, „On the performance of approximate spin–orbit Hamiltonians in light conjugated molecules: the fine-structure splitting of HC<sub>6</sub>H<sup>+</sup>, NC<sub>5</sub>H<sup>+</sup>, and NC<sub>4</sub>N<sup>+</sup>,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 313, Nr. 1, S. 351 – 357, 1999.

- [25] D. Danovich, C. M. Marian, T. Neuheuser, S. D. Peyerimhoff, und S. Shaik, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 102, Nr. 29, S. 5923–5936, 1998.
- [26] B. Schimmelpfennig, „Atomic spin-orbit Mean-Field Integral program AMFI” University of Stockholm, 1996.
- [27] S. M. Barnett und R. Loudon, „Sum rule for environmentally modified spontaneous emission rates,” *Quantum and Semiclassical Optics: Journal of the European Optical Society Part B*, Vol. 10, Nr. 4, S. 591, 1998.
- [28] S. Salzmann, V. Martinez-Junza, B. Zorn, S. E. Braslavsky, M. Mansurova, C. M. Marian, und W. Gärtner, „Photophysical Properties of Structurally and Electronically Modified Flavin Derivatives Determined by Spectroscopy and Theoretical Calculations,” *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 113, Nr. 33, S. 9365–9375, 2009, PMID: 19639947.
- [29] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, und C. M. Marian, „SPOCK.CI: A multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 124, Nr. 12, S. 124101, 2006.
- [30] M. Etinski, J. Tatchen, und C. M. Marian, „Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, Vol. 16, S. 4740–4751, 2014.
- [31] F. Dinkelbach, M. Kleinschmidt, und C. M. Marian, „Assessment of Interstate Spin–Orbit Couplings from Linear Response Amplitudes,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol. 13, Nr. 2, S. 749–766, 2017, PMID: 28045526.
- [32] „TURBOMOLE V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.”
- [33] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, und B. A. Hess, „Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene,” *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 23, Nr. 9, S. 895–910.
- [34] A. Schäfer, H. Horn, und R. Ahlrichs, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, Nr. 4, S. 2571–2577, 1992.

- [35] A. Schäfer, C. Huber, und R. Ahlrichs, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 100, Nr. 8, S. 5829–5835, 1994.
- [36] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, und R. Ahlrichs, „Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials,” *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 97, Nr. 1, S. 119–124, 1997.
- [37] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, und M. J. Frisch, „Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields,” *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, Nr. 45, S. 11 623–11 627, 1994.

## 7 Anhang

### 7.1 Geometriedaten von BisMesXyl

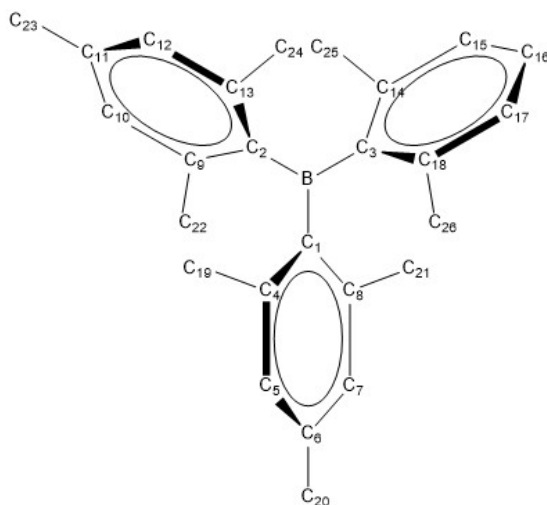


Abbildung 36: Schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen vom Bis-MesXyl (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Tabelle 18: Zusammenfassung der Bindungslängen (in nm), an den verschiedenen Minima vom BisMesXyl

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
B-C1	0.159	0.162	0.158	0.156	0.159	0.156	0.159	0.158
B-C2	0.159	0.158	0.158	0.159	0.156	0.159	0.159	0.159
B-C3	0.159	0.157	0.162	0.160	0.160	0.159	0.158	0.159
C1-C4	0.143	0.146	0.144	0.149	0.143	0.148	0.144	0.144
C1-C8	0.142	0.146	0.144	0.149	0.143	0.150	0.144	0.143
C4-C5	0.140	0.138	0.140	0.137	0.140	0.137	0.139	0.144
C4-C19	0.152	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150
C5-C6	0.140	0.142	0.140	0.143	0.140	0.144	0.141	0.139
C6-C7	0.140	0.141	0.140	0.142	0.140	0.142	0.140	0.140
C6-C20	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.151
C7-C8	0.140	0.139	0.140	0.138	0.140	0.138	0.140	0.144
C8-C21	0.152	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150
C2-C9	0.142	0.143	0.146	0.143	0.150	0.143	0.145	0.143
C2-C13	0.143	0.144	0.146	0.143	0.148	0.143	0.144	0.144
C9-C10	0.140	0.140	0.139	0.140	0.138	0.140	0.140	0.140
C9-C22	0.152	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.151	0.151
C10-C11	0.140	0.140	0.141	0.140	0.141	0.140	0.140	0.141
C11-C12	0.140	0.140	0.142	0.140	0.144	0.140	0.142	0.140

Tabelle 18: (Fortsetzung)

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
C11-C23	0.151	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151
C12-C13	0.140	0.140	0.138	0.140	0.137	0.140	0.139	0.140
C12-C24	0.152	0.151	0.150	0.151	0.150	0.151	0.151	0.151
C3-C14	0.143	0.144	0.144	0.143	0.143	0.143	0.146	0.143
C3-C18	0.143	0.144	0.144	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
C14-C15	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.150	0.141
C14-C25	0.152	0.151	0.151	0.151	0.151	0.151	0.144	0.151
C15-C16	0.139	0.140	0.140	0.140	0.139	0.140	0.138	0.139
C16-C17	0.139	0.140	0.140	0.139	0.139	0.139	0.142	0.139
C17-C18	0.143	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.141
C18-C26	0.152	0.151	0.151	0.151	0.151	0.151	0.151	0.151
C-H	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109
C-H (Me)	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110

Tabelle 19: Zusammenfassung der Winkel (in Grad) an den verschiedenen Minima vom BisMesXyl

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
B-C1-C4	121.0	121.5	122.8	122.2	120.8	122.5	121.5	123.1
B-C2-C9	121.0	122.8	121.5	120.9	121.4	120.9	121.8	121.9
B-C3-C14	120.9	120.8	122.7	121.6	120.9	121.7	121.6	121.5
C1-B-C2	120.0	117.8	118.3	120.3	121.5	120.3	119.9	119.6
C1-C4-C5	120.2	120.3	121.4	120.5	120.8	120.3	120.6	122.0
C1-C4-C19	122.6	119.9	120.9	120.2	121.4	120.3	121.7	122.5
C2-C9-C10	120.2	121.4	120.5	120.7	120.8	120.7	120.8	120.9
C2-C9-C22	122.7	121.0	119.8	121.6	119.7	121.7	121.6	122.1
C3-C14-C15	120.0	120.3	121.3	120.2	120.5	120.2	120.7	120.8
C3-C14-C25	122.7	122.5	121.1	122.3	121.7	122.4	121.9	121.9
C4-C5-C6	122.2	122.0	122.1	123.0	122.1	123.1	122.5	123.6
C5-C6-C7	117.5	118.5	116.9	117.6	117.3	117.6	117.3	114.6
C5-C6-C20	120.9	120.3	121.1	120.3	121.1	120.1	120.7	122.6
C6-C7-C8	122.2	121.8	123.0	122.7	122.6	122.6	122.2	124.0
C7-C8-C1	120.2	120.5	120.3	120.6	120.3	120.7	120.8	121.8
C7-C8-C21	117.2	119.7	117.0	119.3	117.2	119.4	117.6	115.5
C9-C10-C11	122.2	122.1	121.8	122.0	144.4	122.1	122.2	122.5
C10-C11-C12	117.5	117.0	118.5	117.3	117.5	117.3	117.2	117.0

Tabelle 19: (Fortsetzung)

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
C10-C11-C23	121.5	112.0	121.2	121.7	122.5	121.7	122.2	121.5
C11-C12-C13	122.2	123.0	122.1	122.5	123.3	122.5	122.6	122.3
C12-C13-C2	120.2	120.3	120.3	120.3	120.2	120.3	120.6	121.0
C12-C13-C24	117.3	117.2	119.7	117.4	118.8	117.4	117.6	117.4
C14-C15-C16	121.2	122.1	121.2	121.4	121.0	121.4	120.7	121.4
C15-C16-C17	119.3	118.6	118.6	119.2	119.2	119.2	118.8	118.7
C16-C17-C18	121.2	121.3	122.1	121.0	121.3	121.0	122.6	121.4
C17-C18-C3	120.0	121.3	120.3	120.6	120.1	120.6	120.7	120.8
C17-C18-C26	117.3	117.5	117.1	117.8	117.7	117.8	117.4	117.0

Tabelle 20: Zusammenfassung der verschiedenen Diederwinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima der Strukturen vom BisMesXyl

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
B-C1-C4-C5	179.4	-176.9	-175.8	-179.8	179.5	177.8	-178.7	-180.0
B-C1-C4-C9	0.30	1.2	6.9	2.6	0.6	0.7	2.2	1.4
B-C2-C9-C10	179.3	-176.1	-178.1	179.8	-174.2	179.9	180.0	178.3
B-C2-C9-C22	0.1	6.7	0.0	1.1	7.0	1.2	0.5	3.2
B-C3-C14-C15	179.2	176.7	-176.0	-179.8	179.5	-179.8	-178.5	179.5
B-C3-C14-C25	-0.1	0.30	7.3	2.0	0.7	2.0	2.0	0.9
C1-C4-C5-C6	1.6	-1.8	-0.8	-0.30	-0.2	0.30	-0.1	-0.2
C4-C5-C6-C20	178.1	0.1	179.8	179.1	179.3	-179.9	178.9	179.4
C6-C7-C8-C21	-179.3	-179.2	177.1	177.1	179.2	176.7	-179.9	177.1
C2-C9-C10-C11	1.4	-0.9	-1.6	-0.3	-3.0	-0.1	0.1	-0.5
C9-C10-C11-C23	-179.6	-179.4	-178.0	-179.0	-179.1	-179.2	-179.1	-178.9
C11-C12-C13-C24	-179.3	177.4	-179.4	179.2	178.1	179.4	178.7	179.3
C3-C14-C15-C16	1.4	-0.1	-0.9	0.8	0.2	0.8	-0.3	0.3
C16-C17-C18-C26	-179.3	176.0	176.7	178.8	179.4	179.0	178.2	178.1

## 7.2 Geometrische Daten vom BisXylTol

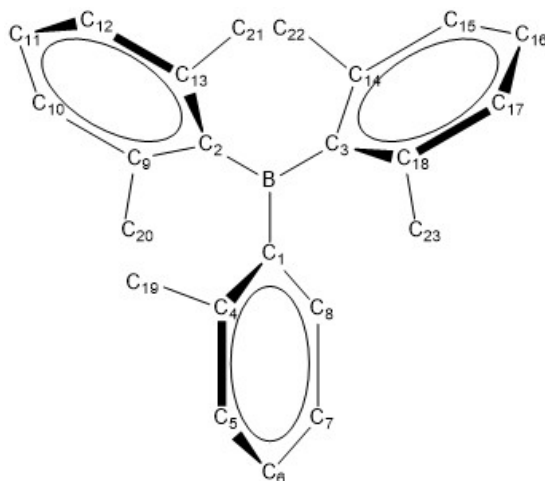


Abbildung 37: Schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen vom BisXylTol (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Tabelle 21: Darstellung der Bindungslängen (in nm) von BisXylTol

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
B-C1	0.158	0.155	0.157	0.158
B-C2	0.159	0.161	0.156	0.159
B-C3	0.159	0.160	0.160	0.157
C1-C4	0.143	0.145	0.144	0.143
C1-C8	0.141	0.143	0.142	0.142
C4-C5	0.140	0.140	0.140	0.140
C4-C19	0.151	0.151	0.151	0.151
C5-C6	0.140	0.140	0.140	0.140
C6-C7	0.140	0.140	0.140	0.140
C7-C8	0.140	0.139	0.139	0.139
C2-C9	0.142	0.148	0.151	0.143
C2-C13	0.142	0.144	0.146	0.143
C9-C10	0.140	0.140	0.139	0.140
C9-C20	0.152	0.149	0.149	0.151
C10-C11	0.139	0.139	0.139	0.140
C11-C12	0.139	0.142	0.144	0.139
C12-C13	0.140	0.139	0.138	0.140
C12-C21	0.152	0.150	0.151	0.151
C3-C14	0.142	0.143	0.142	0.150
C3-C18	0.142	0.143	0.142	0.150
C14-C15	0.140	0.140	0.140	0.139

Tabelle 21: (Fortsetzung)

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
C14-C22	0.152	0.151	0.151	0.150
C15-C16	0.139	0.139	0.139	0.142
C16-C17	0.139	0.139	0.139	0.142
C17-C18	0.140	0.140	0.140	0.137
C18-C23	0.152	0.151	0.151	0.150
C-CH	0.110	0.110	0.110	0.110
C-H (Me)	0.109	0.109	0.109	0.109

Tabelle 22: Zusammenfassung der verschiedenen Winkel (in Grad) an den Minima vom BisXylTol

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
B-C1-C4	125.6	125.8	124.7	125.0
B-C2-C9	120.6	121.1	120.7	121.7
B-C3-C14	121.3	122.3	121.0	122.1
C1-B-C2	121.1	120.6	123.1	121.0
C1-C4-C5	119.1	120.3	119.8	119.5
C1-C4-C19	122.6	121.2	121.4	122.4
C2-C9-C10	119.9	120.6	120.5	120.0
C2-C9-C20	122.6	119.7	119.8	122.3
C3-C14-C15	119.9	121.1	120.3	120.3
C3-C14-C23	122.3	121.3	121.6	119.8
C4-C5-C6	121.8	122.2	121.7	122.1
C5-C6-C7	119.6	118.5	119.3	119.2
C6-C7-C8	119.1	120.3	119.7	119.3
C7-C8-C1	122.5	123.1	122.7	123.0
C9-C10-C11	121.1	120.2	121.0	121.4
C10-C11-C12	119.4	120.3	119.4	119.3
C11-C12-C13	120.0	121.7	122.7	120.9
C12-C13-C2	118.4	119.9	119.7	120.5
C12-C13-C21	117.8	119.8	118.8	118.1
C14-C15-C16	121.1	121.0	120.0	121.8
C15-C16-C17	119.4	118.9	119.3	119.6
C16-C17-C18	121.1	121.8	121.2	121.9
C17-C18-C3	120.0	120.2	120.1	120.3
C17-C18-C26	117.6	117.1	118.1	119.6

### 7.3 Geometrische Daten für BisXylPh

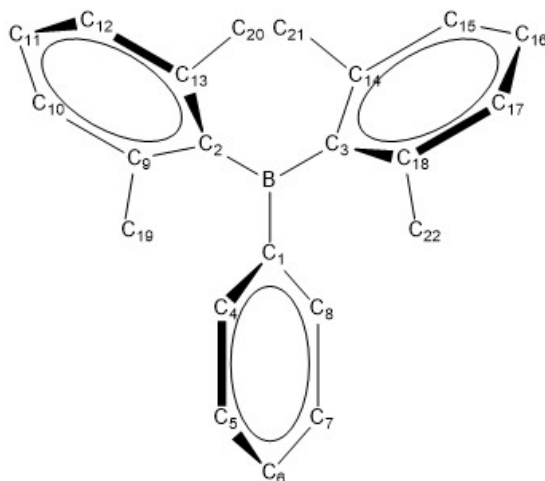


Abbildung 38: Schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen vom BisXylPh (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Tabelle 23: Zusammenfassung der Bindungslängen (in nm) an den verschiedenen Minima des Moleküls BisXylPh

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
B-C1	0.157	0.153	0.157	0.157
B-C2	0.159	0.162	0.157	0.160
B-C3	0.159	0.159	0.160	0.157
C1-C4	0.141	0.144	0.142	0.142
C1-C8	0.141	0.144	0.142	0.142
C4-C5	0.140	0.139	0.139	0.140
C5-C6	0.140	0.140	0.140	0.140
C6-C7	0.140	0.141	0.140	0.140
C7-C8	0.140	0.139	0.140	0.139
C2-C9	0.142	0.148	0.151	0.142
C2-C13	0.142	0.144	0.147	0.142
C9-C10	0.140	0.140	0.139	0.140
C9-C19	0.152	0.149	0.150	0.151
C10-C11	0.139	0.139	0.140	0.139
C11-C12	0.139	0.143	0.144	0.139
C12-C13	0.140	0.139	0.137	0.140
C12-C20	0.151	0.150	0.151	0.151
C3-C14	0.142	0.143	0.142	0.147
C3-C18	0.142	0.143	0.142	0.151
C14-C15	0.140	0.140	0.140	0.150

Tabelle 23: (Fortsetzung)

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
C14-C21	0.151	0.151	0.151	0.137
C15-C16	0.139	0.139	0.139	0.144
C16-C17	0.139	0.139	0.139	0.140
C17-C18	0.140	0.141	0.140	0.139
C18-C22	0.152	0.151	0.151	0.150
C-CH	0.110	0.110	0.110	0.110
C-H (Me)	0.109	0.109	0.109	0.109

Tabelle 24: Darstellung der Bindungswinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima vom BisXylPh

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
B-C1-C4	121.4	123.9	122.8	121.2
B-C2-C9	120.5	121.9	120.3	120.6
B-C3-C14	121.1	122.1	121.2	124.0
C1-B-C2	118.9	116.3	121.3	118.4
C1-C4-C5	121.6	122.7	122.2	122.1
C2-C9-C10	120.0	120.6	119.5	120.0
C2-C9-C19	122.7	119.6	120.3	121.8
C3-C14-C15	120.0	121.3	120.2	118.6
C3-C14-C21	121.1	121.3	121.5	121.6
C4-C5-C6	119.9	120.8	120.1	120.3
C5-C6-C7	119.8	118.3	119.3	119.3
C6-C7-C8	119.9	121.0	120.2	120.1
C7-C8-C1	126.6	122.5	122.1	122.2
C9-C10-C11	121.1	119.9	120.6	121.2
C10-C11-C12	119.4	120.6	119.4	119.3
C11-C12-C13	121.1	121.6	122.6	121.0
C12-C13-C2	120.0	119.5	118.5	120.3
C12-C13-C20	117.9	120.1	119.4	118.2
C14-C15-C16	121.1	121.0	120.9	122.6
C15-C16-C17	119.4	118.8	119.4	119.4
C16-C17-C18	121.1	121.9	121.1	120.6
C17-C18-C3	120.0	120.2	120.0	119.6
C-17C18-C22	117.3	116.7	118.3	120.0

## 7.4 Geometrische Daten für TriPh

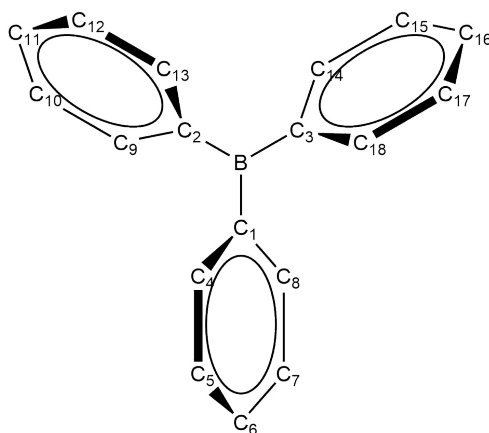


Abbildung 39: Schematische Darstellung mit beschrifteten Atomen vom TriPh (Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen)

Tabelle 25: Zusammenfassung der Bindungslängen (in nm) an den verschiedenen Minima vom TriPh

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>
B-C1	0.157	0.16	0.158
B-C2	0.157	0.148	0.158
B-C3	0.157	0.16	0.155
C1-C4	0.141	0.143	0.142
C1-C8	0.141	0.143	0.142
C4-C5	0.140	0.139	0.140
C5-C6	0.140	0.141	0.140
C6-C7	0.140	0.141	0.140
C7-C8	0.140	0.139	0.139
C2-C9	0.141	0.145	0.142
C2-C13	0.141	0.145	0.142
C9-C10	0.140	0.138	0.140
C10-C11	0.140	0.141	0.140
C11-C12	0.140	0.141	0.140
C12-C13	0.140	0.138	0.140
C3-C14	0.141	0.143	0.148
C3-C18	0.141	0.143	0.148
C14-C15	0.140	0.139	0.136
C15-C16	0.140	0.141	0.144
C16-C17	0.140	0.141	0.144
C17-C18	0.140	0.139	0.136
C-H	0.109	0.109	0.109

Tabelle 26: Darstellung der Bindungswinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima vom TriPh

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>
B-C1-C4	121.5	121.3	121.0
B-C2-C9	121.4	122.5	121.0
B-C3-C14	121.4	121.4	122.6
C1-B-C2	199.9	131.5	118.8
C1-C4-C5	121.7	121.2	122.0
C2-C9-C10	121.7	122.3	122.0
C3-C14-C15	121.7	121.2	122.4
C4-C5-C6	120.0	119.9	120.1
C5-C6-C7	119.7	120.2	119.4
C6-C7-C8	120.0	119.9	120.1
C7-C8-C1	121.7	121.2	122.0
C9-C10-C11	120.0	121.2	120.1
C10-C11-C12	119.7	118.3	119.4
C11-C12-C13	120.0	121.2	120.1
C12-C13-C2	121.7	122.3	122.0
C14-C15-C16	120.0	119.9	120.8
C15-C16-C17	119.7	120.2	118.8
C16-C17-C18	120.0	119.9	120.8
C17-C18-C3	121.7	121.2	122.4

Tabelle 27: Zusammenfassung der verschiedenen Diederwinkel (in Grad) an den verschiedenen Minima der Strukturen des Moleküls TriPh

	<b>GS</b>	<b>S1</b>	<b>T1</b>
B-C1-C4-C5	179.8	-179.7	-179.8
B-C2-C9-C10	179.1	-180.0	-179.6
B-C3-C14-C15	179.0	173.9	180.0
C1-C4-C5-C6	1.4	-3.8	1.2
C2-C9-C10-C11	1.5	0.0	1.2
C3-C14-C15-C16	1.4	3.7	0.1
C4-C1-B-C2	33.9	89.9	35.1
C8-C1-B-C3	33.9	89.3	36.6
C9-C2-B-C1	34.0	0.3	35.3
C13-C2-B-C3	34.3	-0.1	36.7
C14-C3-B-C2	33.3	-90.1	22.3
C18-C3-B-C1	33.5	-89.4	22.3

## 7.5 Orbitale der angeregten Zustände vom BisMesXyl

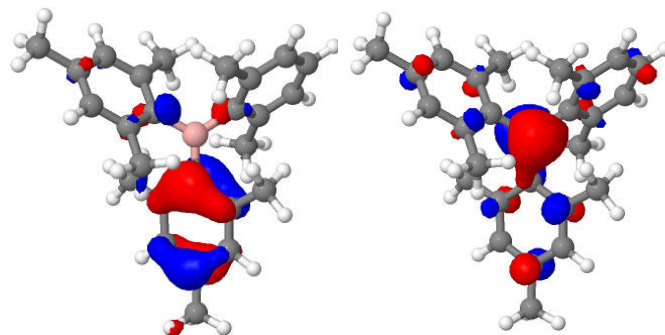


Abbildung 40: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T1-Struktur vom BisMesXyl

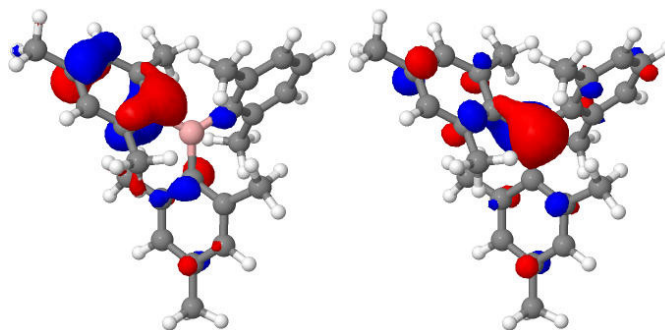


Abbildung 41: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T2-Struktur vom BisMesXyl

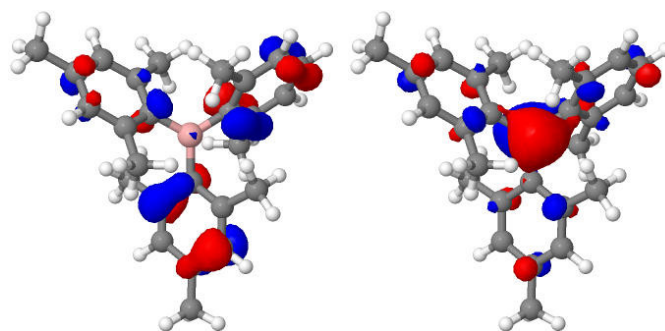


Abbildung 42: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T3-Struktur vom BisMesXyl

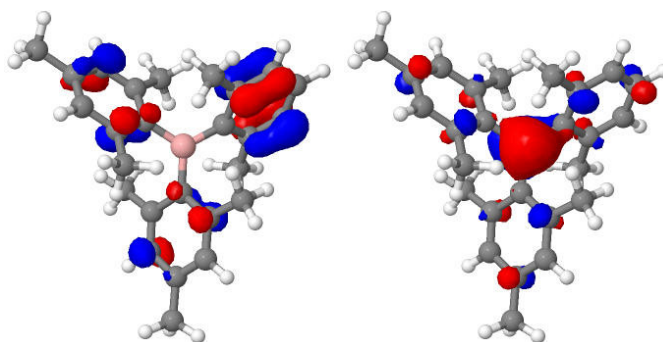


Abbildung 43: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T5-Struktur vom BisMesXyl

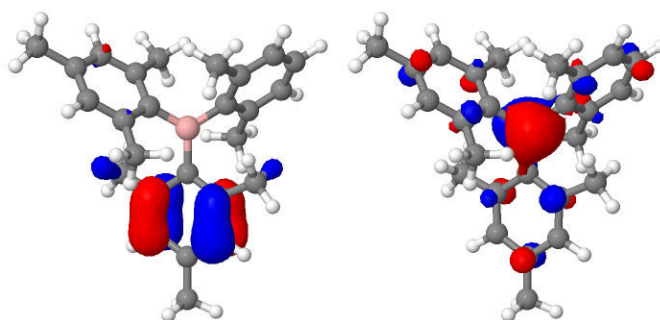


Abbildung 44: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T6-Struktur vom BisMesXyl

## 7.6 Orbitale der angeregten Zustände vom BisXylTol

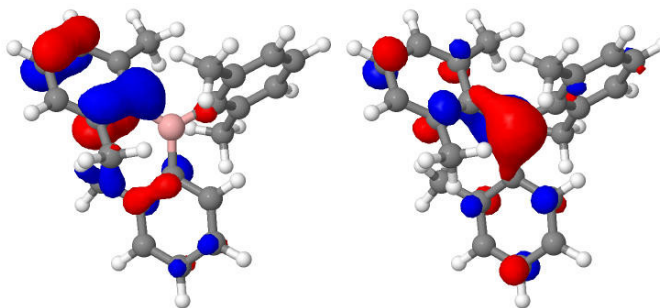


Abbildung 45: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T1-Struktur vom BisXylTol

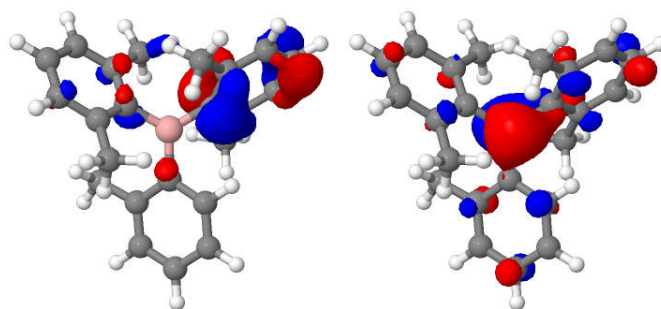


Abbildung 46: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T2-Struktur vom BisXylTol

### 7.7 Orbitale der angeregten Zustände vom BisXylPh

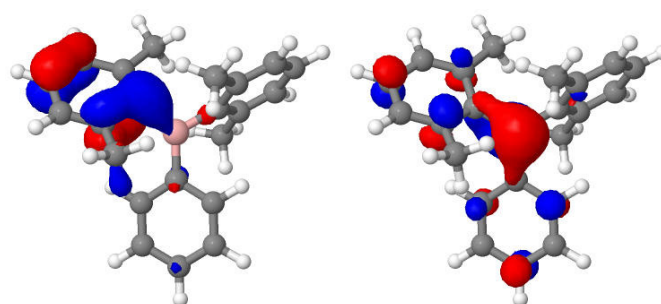


Abbildung 47: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T1-Struktur vom BisXylPh

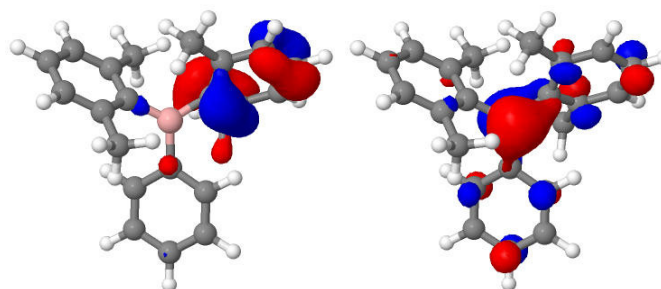


Abbildung 48: Darstellung der Orbitale HOMO (links) und LUMO (rechts) an der T2-Struktur vom BisXylPh

## 7.8 Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisMesXyl

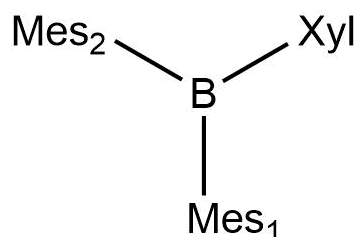


Abbildung 49: Schematische Darstellung des Moleküls BisMesXyl für die Anregungen

Tabelle 28: Anregungen vom BisMesXyl an der  $S_0$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
GS	0.00				
S1	3.83	HOMO $\rightarrow$ LUMO	88.3%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B	0.167
S2	3.90	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	80.7%	Mes1/Mes2/Xyl $\rightarrow$ B	0.125
S3	3.97	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	69.8%	Mes1/Mes2/Xyl $\rightarrow$ B	0.032
S4	4.01	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	63.%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B	0.060
S5	4.01	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	66.6%	Xyl $\rightarrow$ B	0.050
S6	4.39	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	79.3%	Xyl $\rightarrow$ B	0.000
T1	3.19	HOMO $\rightarrow$ LUMO	66.5%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B	
T2	3.23	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	63.%	Mes1/Mes2/Xyl $\rightarrow$ B	
T3	3.32	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	54.1%	Xyl $\rightarrow$ B	
T4	3.66	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	40.6%	Mes1/Mes2/Xyl $\rightarrow$ B	
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	25.%	Xyl $\rightarrow$ B	
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1	10.%	Xyl $\rightarrow$ Mes1/Xyl	
T5	3.70	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	37.7%	Xyl $\rightarrow$ B	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	24.4%	Mes1/Mes2/Xyl $\rightarrow$ B	
T6	3.71	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	58.%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B	

Tabelle 29: Anregungen vom BisMesXyl an der  $S_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.31			
S1	3.68	HOMO $\rightarrow$ LUMO	87.9%	Mes2 $\rightarrow$ B

Tabelle 29: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
S2	4.00	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	64.7%	Mes1/(Xyl) $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	19.7%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
S3	4.08	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	54.8%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	21.8%	Mes1 $\rightarrow$ B
S4	4.19	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	55.6%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	10.3%	Mes2 $\rightarrow$ Xyl
S5	4.27	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	56.6%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	10.1%	Mes2 $\rightarrow$ B
S6	4.61	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	78.3%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
T1	3.18	HOMO $\rightarrow$ LUMO	63.6%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	22.8%	Mes2 $\rightarrow$ Mes2
T2	3.32	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	70.8%	Mes1/(Xyl) $\rightarrow$ B
T3	3.48	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	52.2%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	12.8%	Mes1/(Xyl) $\rightarrow$ Mes1/Xyl
T4	3.73	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	63.0%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	10.7%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
T5	3.86	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	44.6%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	11.0%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	10.7%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ Mes1/Xyl
T6	4.05	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	52.6%	Mes2 $\rightarrow$ Xyl
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1	18.4%	Mes2 $\rightarrow$ Mes1/Xyl

Tabelle 30: Anregungen vom BisMesXyl an der  $S_2$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.30			
S1	3.68	HOMO $\rightarrow$ LUMO	87.9%	Mes1 $\rightarrow$ B
S2	3.99	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	71.2%	Mes2/(Xyl) $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	13.0%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
S3	4.08	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	62.0%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	15.8%	Mes2/(Xyl) $\rightarrow$ B
S4	4.18	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	65.7%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
S5	4.27	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	63.9%	Mes1 $\rightarrow$ B
S6	4.60	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	79.6%	Xyl/(Mes2) $\rightarrow$ B

Tabelle 30: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T1	3.18	HOMO $\rightarrow$ LUMO	63.1%	Mes1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	23.1%	Mes1 $\rightarrow$ Mes1
T2	3.31	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	71.4%	Mes2/(Xyl) $\rightarrow$ B
T3	3.48	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	57.6%	Xyl/(Mes2) $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	12.4%	Mes2/(Xyl) $\rightarrow$ Mes2/Xyl
T4	3.73	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	69.0%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+2	10.0%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ Mes2/Xyl
T5	3.84	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	58.1%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	10.9%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ Mes2/Xyl
T6	4.06	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	54.0%	Mes1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1	19.0%	Mes1 $\rightarrow$ Mes1

Tabelle 31: Anregungen vom BisMesXyl an der  $T_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.30			
S1	3.72	HOMO $\rightarrow$ LUMO	89.4%	Mes2 $\rightarrow$ B
S2	4.00	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	76.3%	Mes1 $\rightarrow$ B
S3	4.10	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	58.7%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	12.1%	Mes2 $\rightarrow$ B
S4	4.21	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	47.7%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	14.4%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
S5	4.22	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	68.6%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
S6	4.54	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	81.4%	Xyl $\rightarrow$ B
T1	2.90	HOMO $\rightarrow$ LUMO	68.8%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	13.9%	Mes2 $\rightarrow$ Mes2
T2	3.40	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	63.2%	Mes1 $\rightarrow$ B
T3	3.52	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	50.7%	Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	10.4%	Mes1 $\rightarrow$ Mes1/Xyl
T4	3.81	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	44.6%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	24.7%	Mes2 $\rightarrow$ B
T5	3.90	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	30.5%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	18.9%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	14.1%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B

Tabelle 31: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T6	3.92	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	42.2%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	11.0%	Mes2 $\rightarrow$ B

Tabelle 32: Anregungen vom BisMesXyl an der  $T_2$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.30			
S1	3.70	HOMO $\rightarrow$ LUMO	89.3%	Mes1 $\rightarrow$ B
S2	4.03	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	62.3%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
S3	4.09	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	45.1%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	18.6%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
S4	4.20	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	31.7%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	28.4%	Mes1 $\rightarrow$ B
S5	4.24	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	35.4%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	15.6%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	14.9%	Mes1 $\rightarrow$ B
S6	4.52	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	75.7%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
T1	2.88	HOMO $\rightarrow$ LUMO	68.4%	Mes1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	12.8%	Mes1 $\rightarrow$ Mes1
T2	3.39	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	53.2%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
$T_3$	3.53	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	44.6%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	10.7%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ Mes2/Xyl
T4	3.79	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	43.7%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	25.6%	Mes1 $\rightarrow$ B
T5	3.89	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	28.9%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	27.0%	Mes1 $\rightarrow$ B
T6	3.94	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	32.6%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	16.5%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	12.3%	Mes1 $\rightarrow$ B

Tabelle 33: Anregungen vom BisMesXyl an der T<sub>3</sub>-Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der S <sub>0</sub> -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.31			
S1	3.73	HOMO → LUMO	89.4%	Mes2 → B
S2	4.01	HOMO-1 → LUMO	76.5%	Mes1 → B
S3	4.11	HOMO-2 → LUMO	59.7%	Mes1/Xyl → B
		HOMO-5 → LUMO	11.6%	Mes2 → B
S4	4.22	HOMO-3 → LUMO	40.5%	Xyl/Mes1 → B
		HOMO-5 → LUMO	20.7%	Mes2 → B
S5	4.23	HOMO-3 → LUMO	29.2%	Xyl/Mes1 → B
		HOMO-5 → LUMO	28.1%	Mes2 → B
S6	4.55	HOMO-4 → LUMO	81.5%	Xyl → B
T1	2.90	HOMO → LUMO	69.2%	Mes2 → B
		HOMO → LUMO+1	14.1%	Mes2 → Mes2
T2	3.42	HOMO-1 → LUMO	64.3%	Mes1 → B
T3	3.53	HOMO-4 → LUMO	51.3%	Xyl → B
		HOMO-1 → LUMO+2	10.2%	Mes1 → Mes1/Xyl
T4	3.81	HOMO-2 → LUMO	45.6%	Mes1/Xyl → B
		HOMO-5 → LUMO	23.4%	Mes2 → B
T5	3.90	HOMO-5 → LUMO	28.1%	Mes2 → B
		HOMO-3 → LUMO	25.4%	Xyl/Mes1 → B
T6	3.94	HOMO-3 → LUMO	35.0%	Xyl/Mes1 → B
		HOMO-5 → LUMO	14.7%	Mes2 → B
		HOMO-2 → LUMO	14.3%	Mes1/Xyl → B

Tabelle 34: Anregungen vom BisMesXyl an der T<sub>5</sub>-Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der S <sub>0</sub> -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.21			
S1	3.83	HOMO → LUMO	83.4%	Mes1/Mes2 → B
S2	3.89	HOMO-1 → LUMO	76.2%	Xyl/Mes2 → B
S3	3.94	HOMO-2 → LUMO	64.5%	Xyl → B
S4	4.09	HOMO-4 → LUMO	33.5%	Mes1 → B
		HOMO-3 → LUMO	33.2%	Mes2 → B

Tabelle 34: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
S5	4.12	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	34.0%	Mes1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	30.3%	Mes2 $\rightarrow$ B
S6	4.45	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	66.3%	Xyl $\rightarrow$ B
T1	3.19	HOMO $\rightarrow$ LUMO	45.1%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	21.1%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
T2	3.21	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	39.7%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	21.6%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ B
T3	3.28	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	34.5%	Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	15.9%	Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	11.4%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ Xyl/Mes2
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	11.1%	Mes1/Mes2 $\rightarrow$ Mes1/Mes2
T4	3.71	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	35.8%	Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	27.7%	Xyl $\rightarrow$ B
T5	3.79	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	35.3%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	27.0%	Mes1 $\rightarrow$ B
T6	3.82	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	34.4%	Mes1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	24.2%	Mes2 $\rightarrow$ B

Tabelle 35: Anregungen vom BisMesXyl an der  $T_6$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.27			
S1	3.75	HOMO $\rightarrow$ LUMO	76.5%	Mes2 $\rightarrow$ B
S2	3.93	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	84.7%	Mes1 $\rightarrow$ B
S3	4.00	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	84.4%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
S4	4.10	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	70.8%	Xyl/Mes1 $\rightarrow$ B
S5	4.15	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	71.7%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B
S6	4.56	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	84.8%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
T1	3.30	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	56.1%	Mes1 $\rightarrow$ B
T2	3.35	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	52.5%	Xyl/Mes2 $\rightarrow$ B
T3	3.45	HOMO $\rightarrow$ LUMO	53.1%	Mes2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	10.9%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B

Tabelle 35: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T4	3.51	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	45.2%	Mes2/Xyl $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	16.0%	Mes2 $\rightarrow$ B
T5	3.80	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	59.1%	Xyl/Mes1 $\rightarrow$ B
T6	3.84	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	55.0%	Mes1/Xyl $\rightarrow$ B

## 7.9 Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisXylTol

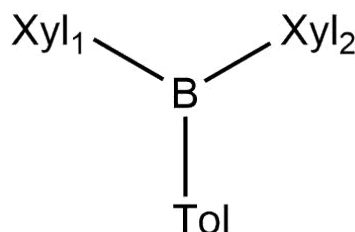


Abbildung 50: Schematische Darstellung des Moleküls BisXylTol für die Anregungen

Tabelle 36: Anregungen vom BisXylTol an der  $S_0$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
GS	0.00				
S1	3.93	HOMO $\rightarrow$ LUMO	52.9%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	0.101
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	26.6%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
S2	4.00	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	57.4%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	0.086
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	17.2%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
S3	4.03	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	61.7%	Xyl2 $\rightarrow$ B	0.044
S4	4.09	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	71.0%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	0.122
S5	4.14	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	45.4%	Tol $\rightarrow$ B	0.050
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	20.3%	Tol $\rightarrow$ B	
S6	4.57	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	55.8%	Tol $\rightarrow$ B	0.036
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	28.6%	Tol $\rightarrow$ B	

Tabelle 36: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
T1	3.26	HOMO $\rightarrow$ LUMO	30.1%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	14.3%	Xyl2 $\rightarrow$ B	
T2	3.32	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	37.0%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	20.4%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
T3	3.40	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	27.2%	Tol $\rightarrow$ B	
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	21.8%	Tol $\rightarrow$ B	
T4	3.71	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	32.4%	Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	26.6%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
T5	3.73	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	15.7%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	15.4%	Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	12.1%	Tol $\rightarrow$ B	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	10.9%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
T6	3.78	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	25.9%	Tol $\rightarrow$ B	
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	20.4%	Tol $\rightarrow$ B	
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	11.7%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	

Tabelle 37: Anregungen vom BisXylTol an der  $S_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.31			
S1	3.78	HOMO $\rightarrow$ LUMO	86.8%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S2	4.12	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	68.8%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S3	4.15	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	81.2%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S4	4.23	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	43.4%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	16.9%	Tol $\rightarrow$ B
S5	4.32	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	38.1%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	20.6%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S6	4.83	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	65.0%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	17.8%	Tol $\rightarrow$ B
T1	3.25	HOMO $\rightarrow$ LUMO	57.6%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	16.2%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1
T2	3.41	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	39.1%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	10.9%	Tol $\rightarrow$ B

Tabelle 37: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T3	3.60	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	25.3%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	13.1%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	12.7%	Xyl2 $\rightarrow$ Xyl2/Tol
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	12.2%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T4	3.82	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	44.0%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	15.1%	Tol $\rightarrow$ B
T5	3.87	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	25.3%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	18.0%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	17.9%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T6	4.04	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	34.7%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1	13.2%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	10.0%	Xyl2 $\rightarrow$ B

Tabelle 38: Anregungen vom BisXylTol an der  $T_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.40			
S1	3.84	HOMO $\rightarrow$ LUMO	88.9%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S2	4.12	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	35.1%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	23.4%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
S3	4.26	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	52.2%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	17.0%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
S4	4.35	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	39.4%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	20.9%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S5	4.39	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	30.5%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	23.4%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	15.6%	Tol $\rightarrow$ B
S6	4.81	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	56.9%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	23.1%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B
T1	3.01	HOMO $\rightarrow$ LUMO	69.4%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	11.0%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ Xyl1/Tol
T2	3.57	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	18.4%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	18.2%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B

Tabelle 38: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T2	3.57	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	11.3%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	10.1%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T3	3.72	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	28.7%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	13.2%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	12.2%	Xyl2 $\rightarrow$ Xyl2/Tol
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	10.6%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B
T4	3.81	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	48.9%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	14.8%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B
T5	4.05	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	36.7%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	16.4%	Tol/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	11.4%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
T6	4.09	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	36.6%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	19.1%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	10.3%	Xyl2 $\rightarrow$ Xyl2/Tol

Tabelle 39: Anregungen vom BisXylTol an der  $T_2$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.32			
S1	3.92	HOMO $\rightarrow$ LUMO	87.7%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S2	4.11	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	45.2%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	17.9%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	16.0%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S3	4.18	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	36.2%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	31.7%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S4	4.26	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	51.5%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	20.2%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S5	4.37	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	54.6%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	13.1%	Tol $\rightarrow$ B
S6	4.74	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	64.3%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	20.5%	Tol $\rightarrow$ B
T1	3.03	HOMO $\rightarrow$ LUMO	64.4%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	17.3%	Xyl2 $\rightarrow$ Xyl2

Tabelle 39: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T2	3.50	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	48.8%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	15.8%	Xyl1 $\rightarrow$ B
T3	3.64	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	29.7%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	23.4%	Tol $\rightarrow$ B
T4	3.83	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	58.5%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1	13.8%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T5	3.95	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	35.5%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	18.0%	Xyl1/Tol $\rightarrow$ B
T6	4.04	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	35.3%	Tol $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	25.7%	Tol $\rightarrow$ B

## 7.10 Anregungen an den verschiedenen Geometrien des BisXylPh

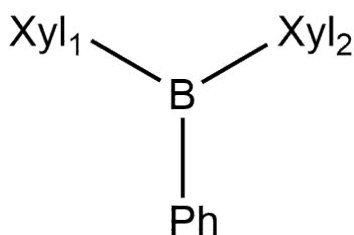


Abbildung 51: Schematische Darstellung des Moleküls BisXylPh für die Anregungen

Tabelle 40: Anregungen vom BisXylPh an der  $S_0$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
GS	0.00				
S1	3.95	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	67.9%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	0.137
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	21.1%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
S2	3.99	HOMO $\rightarrow$ LUMO	71.4%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B	0.001
S3	4.07	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	52.6%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	0.032
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	15.0%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
S4	4.15	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	84.5%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B	0.206
S5	4.20	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	66.0%	Ph $\rightarrow$ B	0.018

Tabelle 40: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
S6	4.69	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	82.0%	Ph $\rightarrow$ B	0.120
T1	3.32	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	40.6%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	19.1%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
T2	3.35	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	52.1%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B	
T3	3.45	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	54.5%	Ph $\rightarrow$ B	
T4	3.69	HOMO $\rightarrow$ LUMO	60.5%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B	
T5	3.73	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	38.8%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	19.1%	Xyl1/Xyl2 $\rightarrow$ B	
T6	3.79	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	68.2%	Ph $\rightarrow$ B	
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+3	12.1%	Ph $\rightarrow$ Xyl1/Xyl2/Ph	

Tabelle 41: Anregungen vom BisXylPh an der  $S_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.34			
S1	3.82	HOMO $\rightarrow$ LUMO	84.9%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S2	4.14	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	55.0%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	20.0%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
S3	4.20	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	54.5%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	18.2%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	11.7%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
S4	4.34	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	33.6%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	22.2%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
S5	4.45	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	59.5%	Ph $\rightarrow$ B
S6	4.95	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5	17.4%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+4	11.5%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl2
S7	4.99	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	75.6%	Ph $\rightarrow$ B
T1	3.39	HOMO $\rightarrow$ LUMO	50.0%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	22.3%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+3	10.3%	Xyl1 $\rightarrow$ Ph/Xyl2/Xyl1
T2	3.46	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	34.4%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	25.0%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	14.3%	Ph $\rightarrow$ B

Tabelle 41: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T3	3.69	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	51.2%	Ph $\rightarrow$ B
T4	3.84	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	49.6%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	12.7%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B
T5	3.99	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	66.0%	Ph $\rightarrow$ B
T6	4.10	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	25.4%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	16.2%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	10.0%	Xyl2/Xyl1 $\rightarrow$ B

Tabelle 42: Anregungen vom BisXylPh an der  $T_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.55			
S1	4.00	HOMO $\rightarrow$ LUMO	89.3%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S2	4.23	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	53.8%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	15.4%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S3	4.40	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	82.3%	Xyl2 $\rightarrow$ B
S4	4.51	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	56.3%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	12.8%	Xyl1 $\rightarrow$ B
S5	4.68	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	66.8%	Ph $\rightarrow$ B
S6	5.14	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	82.1%	Ph $\rightarrow$ B
T1	3.04	HOMO $\rightarrow$ LUMO	71.6%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	16.0%	Xyl1 $\rightarrow$ Xyl1/Ph
T2	3.86	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	27.5%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	21.9%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T3	3.89	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	33.6%	Xyl1 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	18.5%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	10.7%	Ph $\rightarrow$ B
T4	3.95	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	37.5%	Ph $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	15.9%	Xyl2 $\rightarrow$ B
T5	4.26	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	34.1%	Xyl2 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	24.2%	Ph $\rightarrow$ B
T6	4.28	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	43.9%	Ph $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	17.8%	Xyl2 $\rightarrow$ B

Tabelle 43: Anregungen vom BisXylPh an der T<sub>2</sub>-Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der S <sub>0</sub> -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.53			
S1	3.99	HOMO → LUMO	89.3%	Xyl2 → B
S2	4.22	HOMO-3 → LUMO	53.8%	Xyl2 → B
		HOMO-1 → LUMO	15.8%	Xyl1 → B
S3	4.38	HOMO-2 → LUMO	87.5%	Xyl1 → B
S4	4.47	HOMO-1 → LUMO	59.8%	Xyl1 → B
		HOMO-3 → LUMO	13.9%	Xyl2 → B
S5	4.65	HOMO-4 → LUMO	66.8%	Ph → B
S6	5.11	HOMO-5 → LUMO	82.3%	Ph → B
T1	3.04	HOMO → LUMO	71.1%	Xyl2 → B
		HOMO → LUMO+1	16.5%	Xyl2 → Xyl2/Ph
T2	3.84	HOMO-2 → LUMO	39.2%	Xyl1 → B
		HOMO-5 → LUMO	17.0%	Ph → B
T3	3.88	HOMO-3 → LUMO	54.5%	Xyl2 → B
		HOMO → LUMO+1	12.3%	Xyl2 → Xyl2/Ph
T4	3.93	HOMO-5 → LUMO	40.0%	Ph → B
		HOMO-2 → LUMO	15.1%	Xyl1 → B
T5	4.22	HOMO-1 → LUMO	47.3%	Xyl1 → B
T6	4.24	HOMO-4 → LUMO	58.7%	Ph → B
		HOMO-4 → LUMO+1	10.9%	Ph → Xyl2/Ph

### 7.11 Anregungen an den verschiedenen Geometrien des TriPh

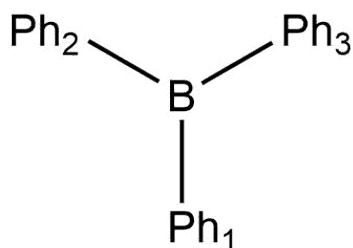


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Moleküls TriPh für die Anregungen

Tabelle 44: Anregungen vom TriPh an der S<sub>0</sub>-Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der S <sub>0</sub> -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart	f(L)
GS	0.00				
S1	4.18	HOMO-3 → LUMO	26.0%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	0.042
		HOMO-1 → LUMO	19.7%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
S2	4.18	HOMO-2 → LUMO	24.9%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	0.045
		HOMO → LUMO	20.8%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
S3	4.29	HOMO-4 → LUMO	57.2%	Ph1/Ph2/Ph3 → B	0.014
S4	4.40	HOMO → LUMO	46.1%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	0.371
		HOMO-2 → LUMO	28.6%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
S5	4.40	HOMO-1 → LUMO	47.3%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	0.368
		HOMO-3 → LUMO	27.5%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
S6	5.00	HOMO-5 → LUMO	82.1%	Ph1/Ph2/Ph3 → B	0.000
T1	3.44	HOMO → LUMO	46.8%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
		HOMO-2 → LUMO	10.8%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
T2	3.45	HOMO-1 → LUMO	46.3%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
		HOMO-3 → LUMO	10.7%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
T3	3.58	HOMO-5 → LUMO	46.3%	Ph1/Ph2/Ph3 → B	
		HOMO-1 → LUMO+2	10.3%	Ph2/Ph1/Ph3 → Ph1/Ph2	
T4	3.83	HOMO-3 → LUMO	46.3%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
		HOMO-1 → LUMO	13.2%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
T5	3.83	HOMO-2 → LUMO	46.5%	Ph2/Ph1/Ph3 → B	
		HOMO → LUMO	12.9%	Ph3/Ph1/Ph2 → B	
T6	3.90	HOMO-4 → LUMO	59.4%	Ph1/Ph2/Ph3 → B	

Tabelle 45: Anregungen vom TriPh an der S<sub>1</sub>-Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der S <sub>0</sub> -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.97			
S1	4.04	HOMO → LUMO	86.9%	Ph1/Ph3 → B/Ph2
S2	5.07	HOMO-4 → LUMO	71.4%	Ph2 → B/Ph2
		HOMO-5 → LUMO+2	12.6%	Ph2 → Ph2
S3	5.26	HOMO-3 → LUMO	84.3%	Ph1/Ph3 → B/Ph2
S4	5.29	HOMO-1 → LUMO	84.4%	Ph1/Ph3 → B/Ph2
S5	5.38	HOMO → LUMO+3	53.0%	Ph1/Ph3 → Ph1/Ph3
		HOMO-1 → LUMO+1	20.7%	Ph1/Ph3 → Ph1/Ph3

Tabelle 45: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
S6	5.43	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	86.1%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ B/Ph2
T1	3.91	HOMO $\rightarrow$ LUMO	86.1%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ B/Ph2
T2	4.22	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	86.0%	Ph2 $\rightarrow$ B/Ph2
T3	4.44	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	74.2%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+5	12.3%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
T4	4.57	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	87.4%	Ph2 $\rightarrow$ B/Ph2
T5	4.80	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5	41.5%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1	34.8%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
T6	5.05	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3	64.9%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+4	11.6%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	11.2%	Ph1/Ph3 $\rightarrow$ Ph1/Ph3

Tabelle 46: Anregungen vom TriPh an der  $T_1$ -Geometrie

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
GS	0.34			
S1	4.38	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	42.2%	Ph3 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	14.3%	Ph2/Ph1 $\rightarrow$ B
S2	4.38	HOMO $\rightarrow$ LUMO	79.3%	Ph3 $\rightarrow$ B
S3	4.47	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	60.1%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ B
S4	4.55	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	33.8%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	17.5%	Ph2/Ph1 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	15.7%	Ph3 $\rightarrow$ B
S5	4.60	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	47.9%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	29.5%	Ph2/Ph1 $\rightarrow$ B
S6	5.13	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	82.6%	Ph1/Ph2/Ph3 $\rightarrow$ B
T1	3.15	HOMO $\rightarrow$ LUMO	61.4%	Ph3 $\rightarrow$ B
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	12.3%	Ph3 $\rightarrow$ Ph3
T2	3.72	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	55.6%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	11.7%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ Ph3
T3	3.83	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	37.9%	Ph1/Ph2/Ph3 $\rightarrow$ B
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3	17.2%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ Ph1/Ph2

Tabelle 46: (Fortsetzung)

	$\Delta E$ zum GS der $S_0$ -Geometrie [eV]	MOs	Anteil	Anregungsart
T4	4.01	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	55.3%	Ph3 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	15.2%	Ph2/Ph1 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1	12.5%	Ph3 $\rightarrow$ Ph3
T5	4.11	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	58.8%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ B
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+3	10.0%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ Ph1/Ph2
T6	4.19	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	42.0%	Ph2/Ph1 $\rightarrow$ B
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	13.9%	Ph3 $\rightarrow$ B
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3	12.1%	Ph1/Ph2 $\rightarrow$ Ph1/Ph2