Theorie und Gasphasenexperimente zu Elektronenaffinitäten und angeregten Zuständen ausgesuchter polycyclischer Aromaten

Masterarbeit

vorgelegt von

Jan Meissner

aus Düsseldorf

zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität zu Düsseldorf

Juli 2021

Erstgutachter: Prof. Dr. Rainer Weinkauf
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Masterarbeit mit dem Thema „Theorie und Gasphasenexperimente zu Elektronenaffinitäten und angeregten Zuständen ausgesuchter polycyclischer Aromaten“ selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen erstellt habe. Wörtliche oder inhaltliche Stellen, sowie Abbildungen und Formeln, die aus anderen Werken entnommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

Jan Meissner

Unterschrift (Jan Meissner)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich bei Herr. Prof. Dr. Rainer Weinkauf bedanken für die Möglichkeit meine Masterarbeit in seinem Arbeitskreis zu schreiben und die gute fachliche Unterstützung bei all meinen Problemen und Fragen.
Ebenso gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Christel M. Marian, mit deren Hilfe ich eine Arbeit sowohl in der physikalischen Chemie als auch in der theoretischen Chemie verfassen konnte. Bei Fragen oder Problemen konnte ich immer nachfragen und wurde gut beraten.
Des Weiteren möchte ich mich bei Bernd Kosper für die Einarbeitung in die Anionen-PDPES bedanken. Außerdem möchte ich mich bei dem Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie bedanken, vor allem Jeremy Kaminski und Simon Metz die mir oft im Laufe der Masterarbeit geholfen haben.
Ich möchte mich auch bei meiner Familie bedanken, die mich seit Anbeginn meines Studiums unterstützt hat und mir dabei hilft meine Ausbildung ohne große Probleme abzuschließen.
An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Stefanie Schlachter bedanken, die mich während des Studium immer unterstützt hat.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Anionen-PDPES Spektren von N-Methylacridon (NMA) und N,N'-Dimethylchinacridon (NNM-QAC) aufgenommen und charakterisiert. Hierbei wurden die Elektronenaffinitäten und Übergangsenergien der drei niedrigsten angeregten Triplett- und Singulettzustände aus den Spektren abgeleitet. Die genaue Zuordnung der Übergänge im Spektrum konnte durch theoretische Rechnungen, die an beiden Molekülen durchgeführt wurden, bestimmt werden. Auf Grund der Tatsache, dass bei der Zuordnung der Peaks im Spektrum Schwingungsübergänge fälschlicher Weise als elektronische Übergänge gedeutet werden können, wurden Franck-Condon (FC) Spektren berechnet, um eine theoretische Abschätzung der Schwingungsmoden zu bekommen, die sich bei der Analyse als sehr wertvoll herausstellten. Diese simulierten Spektren, konnten mit dem gemessenen Spektrum verglichen werden, um eine überzeugende Aussage über die Lage der einzelnen Zustände zu treffen. Es wurden für beide Moleküle adiabatische Energien mit zusätzlicher Nullpunktsschwingungskorrektur (ZPVE) berechnet. Hierzu wurde DFT für die Geometrieoptimierung des Grundzustandes, TDDFT für die Geometrieoptimierung der angeregten Zustände und DFT/MRCI für die Berechnung der vertikalen Energien an diesen Geometrien verwendet.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung **iv**

Inhaltsverzeichnis **vii**

Abbildungsverzeichnis **x**

Tabellenverzeichnis **xi**

Abkürzungsverzeichnis **xii**

1 Einleitung **1**

2 Theorie **3**

2.1 Photodetachment Photoelektronenspektroskopie 3

2.1.1 Überblick der photophysikalischen Prozesse 3

2.1.2 Photodetachment 4

2.1.3 Anionen-Massenspektrometrie 5

2.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT) 6

2.2.1 Hybridfunktionale 9

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie 10

2.4 Konfigurationswechselwirkung (CI) 11

2.5 MRCI 12

2.6 DFT/MRCI-Verfahren 13

3 Apparativer Aufbau **15**

3.1 Überblick 15

3.2 Kammer 1 17

3.3 Kammer 2 18

3.4 Kammer 3 19

3.5 Kammer 4 19

3.6 Zeitlicher Ablauf der PDPES 19

4 Theoretische Methoden **21**

5 Ergebnisse **22**

5.1 N-Methylacridon (NMA) 22

5.1.1 Grundzustand 22

5.1.2 Vertikale Übergänge 23

5.1.3 Adiabatische Energien von angeregten Zuständen 26

5.1.4 Einfluss der Methylgruppe 28

5.1.5 Elektronenaffinität (EA) 29
5.1.6 Vergleich mit Spektrum 29
5.1.7 FC-Spektren 31
5.2 N,N'-Dimethylchinacridon (NM-QAC) 38
5.2.1 Grundzustand 38
5.2.2 Vertikale Übergänge 39
5.2.3 Adiabatische Energien 43
5.2.4 Elektronenaffinität (EA) 44
5.2.5 Vergleich mit Spektrum 45
5.2.6 FC-Spektren 47

6 Zusammenfassung und Fazit **55**

Literaturverzeichnis **56**

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chemische Struktur von Acridon (links) und N-Methylacridon (rechts) . 1

Abb. 2: Chemische Struktur von N,N'-Dimethylquinacridon 2

Abb. 3: Vereinfachte Darstellung von MO-Konfigurationen der elektronsichen Zustände S_0, T_1 und S_1, die in der PDPES erreicht werden können. Ausgehend vom D_0 kann durch das Entfernen eines Elektrons der jeweilige Zustand erreicht werden. 4

Abb. 4: Apparativer Aufbau der PDPES-Apparatur mit vier Kammern. Kammer 1: enthält die gepulste Düse, welche die Probe enthält und ein Metallring mit eingesteckten Spitzen für die Entladung. Kammer 2: befinden sich die Abzugseinheit für die Beschleunigung der Ionen (Anionenflugweg in blau). Kammer 3: Quadrupol/Linsen-System mit PSFE und Zylinderlinsensystem für die Lenkung des Ionenstrahls. Kammer 4: Detektion von Masse und Photoelektronen (gelb) 16

Abb. 5: Photo der Düse, die in Kammer 1 eingesetzt wird 17

Abb. 6: Skimmer der sich zwischen Kammer 1 und Kammer 2 befindet 18

Abb. 7: Abzugseinheit mit Blenden, die sich in Kammer 2 befindet 18

Abb. 8: Optimierter S_0 Zustand des neutralen NMA: a) Ansicht von oben, b) Blick von der Seite, Methylgruppe zeigt nach vorne, c) Blick auf die kurze Seite, Methylgruppe zeigt nach rechts. Hierbei ist die nicht-Planarität der Geometrie gut zu erkennen. 23

Abb. 9: Ausgewählte Orbitalbilder für das NMA, die für die ausgewählten MO-Konfigurationen der niedrigsten drei Singulett und Triplett Zustände benötigt werden. 24

Abb. 10: Differenzdichten der ersten beiden Singulettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte orange dargestellt 25

Abb. 11: Differenzdichten der erste beiden Triplettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte orange dargestellt 25

Abb. 12: DFT/MRCI-Energien von N-Methylacridon an optimierten Geometrien relativ zum S_0-Minimum. Hierbei sind die Singulett-Zustände durch durchgezogene Linien gekennzeichnet und Triplettzustände durch gestrichelte Linien. Alle $n\pi^*$-Zustände sind rot und alle $\pi\pi^*$-Zustände sind blau markiert. 26

Abb. 13: Vergleich der 0-0-Übergänge für die niedrigsten energetischen Zustände von NMA (links) und AC [REM13b] (rechts). Triplettzustände sind mit gestrichelten Linien markiert, Singulettzustände mit durchgezogenen Linien. $n\pi^*$ sind in rot und $\pi\pi^*$ in blau gekennzeichnet. 28
Abb. 14: Energie-Anionen-PDPES-Spektrum von Methylacridon bei einer der Wellenlänge von 212.91 nm. Die Peak Intensitäten bezüglich des S_0-Zustands sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Energie in der unteren Achse ist relativ zum S_0 gesetzt. Die obere Skala ist bezogen auf die Energie ausgehend vom Anionengrundzustand. Die gewählte Zuordnung der Zustände ist unter Berücksichtigung der berechneten 0-0-Übergangsenergien und FC-Spektren bestimmt worden. 30
Abb. 15: Das Photodetachment vom Anion-Grundzustand D_0 zum neutralen Grundzustand S_0 von NMA: a) Das experimentelle PDPES-Spektrum, aufgenommen mit einer Laserwellenlänge von 532.28 nm. b) Das FC-Spektrum für den D_0S_0 Übergang 32
Abb. 16: FC-Spektrum vom D_0S_1-Übergang 33
Abb. 17: FC-Spektrum vom D_0S_2-Übergang 34
Abb. 18: FC-Spektrum von dem D_0T_1-Übergang 34
Abb. 19: FC-Spektrum vom D_0T_2-Übergang 35
Abb. 20: Vergleich eines Auschnitts des gemessenen PDPES Spektrums a) und einem aus Franck-Condon zusammengestellten Simulationsspketrum b). Die x-Achse ist hierbei so verschoben, dass die beiden T_1-Peaks aufeinander liegen. Die Abstände sind jedoch unverändert. 36
Abb. 21: Optimierter Grundzustand von NNM-QAC in der bogenförmigen Geometrie: a) Ansicht von vorne, b) Ansicht von oben und c) Ansicht von der Seite und in der W-förmigen Geometrie d) Ansicht von vorne, e) Ansicht von oben und f) Ansicht von der Seite. 39
Abb. 22: Ausgewählte Orbitalbilder für das N,N'-Dimethylchinacridon, die für die ausgewählten MO-Konfigurationen der niedrigsten drei Singulett und Triplett Zustände benötigt werden. 40
Abb. 23: Differenzdichten der ersten drei Singulettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte Orange dargestellt 42
Abb. 24: Differenzdichten der ersten drei Triplettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte Blau und die Zunahme der Elektronendichte Orange dargestellt 42

Abb. 25: DFT/MRCI-Energien von N,N'-Dimethylchinacridon an optimierten Geometrien relativ zum S_0-Minimum. Hierbei sind die $\pi\pi^*$ blau und die $n\pi^*$ rot marktiert. Die durchgezogenen Linien stehen für die Triplett und die gestrichelten Linien für die Singulett Zustände 43
Abb. 26: Anionen-PDPES Energie Spektrum von NNM-QAC. Hierbei wurde das Spektrum mit einer Laserwellenlänge von 212.911 nm aufgenommen. Die Heizung wurde auf 269 °C justiert. Die untere Skala gibt die Energie des neutralen Moleküls an. Die Skala oben ist die Energie bezogen auf den Grundzustand des Anions. Die gewählte Zuordnung der angeregten Zustände folgt aus den adiabatischen Energien und den Franck-Condon Spektren 46
Abb. 27: Das Photodetachment vom Anion-Grundzustand D_0 zum neutralen Grundzustand S_0 von NMN-QAC: a) Das experimentelle PDPES-Spektrum, aufgenommen mit einer Laserwellenlänge von 212.911 nm. b) Das FC-Spektrum für den D_0S_0 Übergang 47
Abb. 28: FC-Spektrum vom D_0S_1-Übergang 48
Abb. 29: FC-Spektrum vom D_0S_2-Übergang 49
Abb. 30: FC-Spektrum vom D_0T_1-Übergang 50
Abb. 31: FC-Spektrum vom D_0T_2-Übergang 51
Abb. 32: FC-Spektrum vom D_0T_3-Übergang 51
Abb. 33: Vergleich eines Auschnitts des gemessenen PDPES Spektrums a) und einem aus Franck-Condon zusammengestellten Simulationsspketrum b). Die x-Achse ist hierbei so verschoben, dass die beiden T_1-Peaks aufeinander liegen. Die Abstände sind jedoch unverändert. 53

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausgewählte Anregungen und Übergänge von N-Methylacridon auf DFT-MRCI-Niveau mit dem R2016 Hamiltonoperator 25
Tab. 2: Energetische Lage ausgewählter angeregter Zustände von N-Methylacridon in unterschiedlich optimierten Geometrien 27
Tab. 3: Adiabatische und 0-0-Übergangsenergien der energetisch niedrigsten Singulett- und Triplettzustände von AC und NMA. Alle Werte sind in [eV] angegeben. 27
Tab. 4: Experimentelle und theoretische Elektronenaffinität (EA) von NMA. Alle Werte sind in meV angegeben. 29
Tab. 5: Berechnete 0-0 Energien der niedrigsten Singulett und Triplett Zustände mit den experimentell bestimmten Peakpositionen von NMA (in eV). . . 30
Tab. 6: Ausgewählte Anregungen und Übergänge von N-Methylacridon auf DFT-MRCI-Niveau an der Grundzustandsgeometrie mit dem R2016 Hamiltonoperator 41
Tab. 7: Energetische Lage ausgewählter angeregter Zustände von N,N'-Dimethylchinacridon in unterschiedlichen optimierten Geometrien 44
Tab. 8: Adiabatische Anregungsenergien von ausgewählten Singulett- und Triplettzuständen von N-Methylacridon und Acridon 44
Tab. 9: Adiabatische Anregungsenergien von ausgewählten Singulett- und Triplettzuständen von N-Methylacridon und Acridon 45
Tab. 10: Berechnete 0-0 Energien der niedrigsten Singulett und Triplett Zustände mit den experimentell bestimmten Peakpositionen von NMA (in eV). . . 45

Abkürzungsverzeichnis

AC Acridon

CI Configurational Interaction

CISD CI with Single and Double excitation

DFT Dichtefunktionaltheorie

NNM-QAC N,N'-Dimethylchinacridon

EA Elektronenaffinität

HF Hartree Fock

LDA Local density approximation

TDDFT Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

IVR Internal Vibrational Redistribution

VR Vibrational Relaxation

PDPES Photodetachment-Photoelektronen Spektroskopie

PSFE Post-Source focussing Einheit

MCP Mikrokanalplatte

MRCI Multireference Configuration Interaction

ISC Intersystem crossing

IC Internal Conversion

NMA N-Methylacridon

FC Franck-Condon

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO Lowest Occupied Molecular Orbital

KS Kohn-Sham

UV Ultraviolett

ZPVE Nullpunksschwingungsenergie

1 Einleitung

"Every problem solved is another revealed"[1]

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden die beiden Moleküle NMA und NNM-QAC hinsichtlich ihrer elektronischen Singulett und Triplett Zustände untersucht. Acidron ist ein Heteroaromat, welches der Gruppe der Xanthone zugeordnet wird. Zusammen mit Acridon's Derivaten wird Acridon in der Medizin als Wirkstoff [CDK11] und in der Molekularbiologie als Fluoreszenzsonde [SWA04] verwendet. Darüber hinaus ist eine Anwendung als Triplett Sensibilisator denkbar [ZJG11]. Die ISC Rate liegt im Bereich von 10^{11} s^{-1} [RM16] für den nach El-Sayed erlaubten Übergang von $S(\pi_H \pi_L^*)$ nach $T(n_0 \pi_L^*)$ [LE66; REM13b]. Generell befindet sich das ISC in aromatischen Ketonen in diesem Bereich, wie zum Beispiel bei Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon oder Antrhon [REM13a; Sat+04; Rai+14; Dam+78]. Ein Derivat von AC ist NMA, bei dem das Wasserstoffatom am Stickstoff mit einer Methylgruppe substituiert ist. Beide Strukturen sind in Abblidung 1 dargestellt. Bei dem Vergleich von AC und NMA stellt sich die Frage, inwiefern die Methylgruppe Einfluss auf die elektronischen Zustände hat.

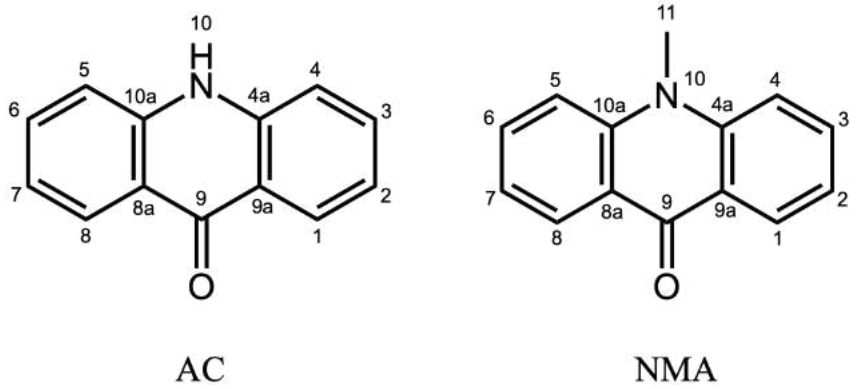


Abbildung 1: Chemische Struktur von Acridon (links) und N-Methylacridon (rechts)

Derivate von Chinacridone und Chinacridon selbst sind industriell photostabile organische Pigmente [HH18], die auch in Filmen zur Herstellung organischer Solarzellen genutzt werden [TKM84; Man87]. Ein Vorteil von NNM-QAC gegenüber der nichtmethylierten Variante ist, dass sie bei ca. 530 K in die Gasphase überführt werden kann. Chinacridon benötigt eine viel höhere Temperatur, die mit dem jetzigen Aufbau der Anlage nicht möglich ist. Die niedrige Verdampfungstemperatur liegt an den fehlenden Wasserstoffbrücken, die durch die Substitution der beiden Methylgruppe entstehen. Das bedeutet auch, dass NNM-QAC nicht leicht Kristalle bildet. Allgemein wird die Photophysik durch

[1] Heimerdinger (2010). Riot Games.

unterschiedliche Kristallstrukturen, Wasserstoffbrücken und exzitonischen Kopplungen weniger beeinflusst [Sch15].

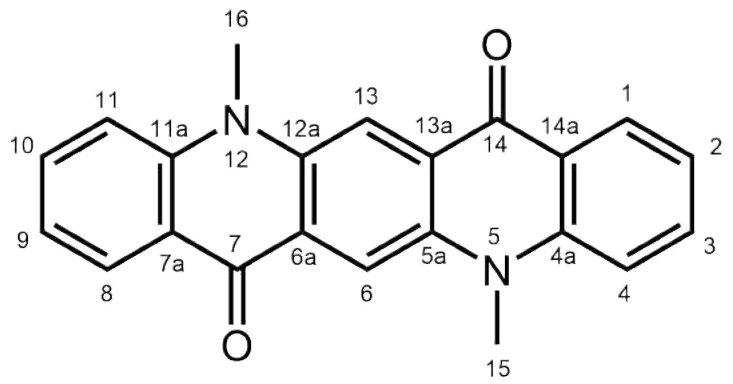


Abbildung 2: Chemische Struktur von N,N'-Dimethylquinacridon

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Singulett- und Triplettzustände der beiden neutralen Moleküle NMA und NNM-QAC. Aus diesem Grund wird die PDPES verwendet, da sie direkt Singulett und Triplettzustände messen kann. Für viele Moleküle sind die T_2 Positionen, nur aus dem Radikalanion möglich, was daran liegt, dass die Energiedifferenz zwischen T_1 und T_2 sehr klein ist. Für NMA in Cyclohexan konnte eine T_1-T_n Absorption von 1.9 eV gemessen werden, die jedoch für den T_1-T_2 Übergang viel zu groß ist [AK86]. Um die gemessenen Übergänge aus den PDPES Spektren einzuordnen, sind theoretische Rechnungen der Übergänge und Franck-Condon Spektren sinnvoll.

2 Theorie

2.1 Photodetachment Photoelektronenspektroskopie

Die PDPES ist ein Verfahren zur Bestimmmung von elektronischen Zuständen eines Moleküls. Hierbei werden durch hochenergetische Photonen ein Elektron aus einem Radikal-Anion entfernt. Durch den Detachmentprozess aus dem Radikal-Anion können Informationen erhalten werden, die bei einer gewöhnlicher Spektroskopie nicht gewonnen werden können. So können zum Beispiel Triplett-Zustände beobachtet werden.

2.1.1 Überblick der photophysikalischen Prozesse

Ein weit verbreitetes Mittel für einen Überblick der energetischen Situation und Strahlungsprozesse eines Moleküls ist das Jablonski-Diagramm. Es beschreibt schematisch die möglichen Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen. Wird ein Photon von einem Molekül absorbiert, ist es abhängig von der Energie des Photons in ein höheren elektronsichen Zustand überführt worden. Dieser Übergang verläuft hierbei unter Spinerhaltung. Die aufgenommene Energie kann zu einer photochemischen Reaktion führen oder zu einer Relaxationskaskade zur Abgabe der Energie durch Strahlung und/oder Wärme. Diese Relaxation in den Grundzustand kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Einer dieser Prozesse ist VR und IVR. Bei VR geben die angeregten Moleküle ihre Schwingungsenergie durch Stöße mit benachbarten Molekülen ab. In einer Lösung finden solche Stoßprozesse im Bereich von ca. 10^{13} s^{-1} statt. In der Gasphase, wo Stöße nur selten stattfinden, kann die Schwingungsenergie auf unterschiedliche Schwingungsmoden umverteilt werden (IVR). Durch die Anzahl der Freiheitsgrade ist diese Umverteilung besser, je größer das Molekül ist. Bei der IC handelt es sich um einen isoenergetischen Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität (z.B. $S_2 \rightarrow S_1$). Der Übergang erfolgt in der Regel in einen hohen schwingungsangeregten Zustand, des darunterliegenden elektronischen Zustands, der anschließend unter Energieabgabe durch VR oder IVR strahlungslos in den Grundzustand des jeweiligen Zustandes übergeht. Typischer Weise ist das IC vom S_2 zum S_1 so schnell, dass kaum Fluoreszenz aus dem S_2 zu beobachten ist. Bei dem ISC handelt es sich um einen isoenergetischen Übergang, bei dem sich die Multiplizität ändert. So ist ein Übergang vom Singulett- in den Triplettzustand ein Beispiel für ISC. Üblicherweise findet danach auch eine Relaxation durch VR/IVR in den Grundzustand des jeweiligen Zustandes statt. Die Fluoreszenz beschreibt einen Übergang durch spontane Emission von elektromagnetischer Strahlung unter Erhaltung der Spin-Multiplizität. In der Regel ist die

IC Rate von höheren angeregten Zuständen hoch, sodass eine Fluoreszenz hauptsächlich nur aus dem S_1 zu beobachten ist. Es gibt jedoch Ausnahmen, wie zum Beispiel das Azulen, was eine sehr langsame IC Rate für den $S_2 \rightarrow S_1$ Übergang besitzt. Hier wird eine Fluoreszenz aus dem S_2 beobachtet [BL55; VK56]. Neben der Fluoreszenz als strahlender Prozess gibt es die Phosphoreszenz, bei der sich bei dem Übergang die Spin-Multiplizität ändert. Dieser Prozess läuft typischer weise langsam ab. Die Lebensdauer liegt hierbei im Bereich von μs bis s.

2.1.2 Photodetachment

Bei dem Photodetachment Prozess wird ein Elektron durch Absorption eines Photons herausgelöst. Dieser beruht auf den Photoelektrischen Effekt, der im Jahr 1905 von A. Einstein erklärt wurde [Ein05]. Da bei dem Detachmentprozess in der PDPES ein Elektron aus dem Radikal-Anion entfernt wird, bleibt das neutrale Molekül zurück. Hierbei ist die OPOE-Regel zu beachten, welche besagt, dass ein Photon nur mit einem Elektron interagiert. Dieses Prinzip wurde 1984 von Cederbaum et. al. postuliert. Die Energie die benötigt wird, um ein Elektron von dem Molekül zu entfernen ist mindestens die Bindungsenergie des Elektrons. Je nachdem welches Elektron entfernt wird, befindet sich das neutrale Moleküle entweder im Grundzustand oder in einem angeregten Zustand. Das führt dazu, dass der erste Peak im Spektrum, der Übergang von dem Anion-Grundzustand in den neutralen Grundzustand ist, was genau der EA [MW+97] des Moleküls entspricht. Da das Radikal-Anion eine Gesamtspin-Quantenzahl von $\frac{1}{2}$ besitzt, hat es einen Dublett-Grundzustand. Daher ist es möglich durch das Entfernen eines Elektrons, Singulett- als auch Triplettzustände zu beobachten. Die vereinfachte Darstellung in Abbildung 3 zeigt Konfigurationen für den D_0, S_0, T_1 und S_1. Ausgehend von der D_0-Konfiguration mit einer Spin-Multiplizität von 2 können durch das Entfernen eines Elektrons, Singulett- als auch Triplettzustände erreicht werden (Abbildung 3).

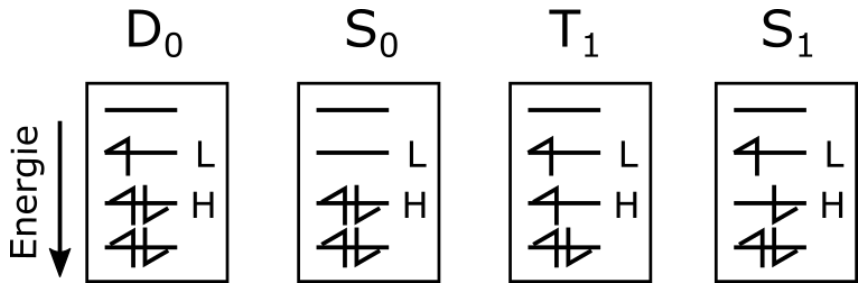


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung von MO-Konfigurationen der elektronsichen Zustände S_0, T_1 und S_1, die in der PDPES erreicht werden können. Ausgehend vom D_0 kann durch das Entfernen eines Elektrons der jeweilige Zustand erreicht werden.

In Praxis, wird für die Aufnahme eines Spektrums, die kinetische Energie der Photoelektronen mit Hilfe der Flugzeit gemessen. Die Umrechnung ist hierbei gegeben durch:

$$E_{kin} = \frac{m_e}{2}\left(\frac{x}{t}\right)^2 \tag{2.1.1}$$

, wobei E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen, m_e Masse des Elektrons, t die Flugzeit und x die Flugstrecke ist. Da die Flugzeit und die Energie keinen linearen zusammenhang haben, muss für die Umrechnung von Flugzeit-Intensität-spektrum zu Energie-Intensität-Spektrum flächenerhaltenden umgerechnet werden. Das führt dazu, dass Elektronen mit einer hohen kinetischen Energie die einen scharfen Peak abbildet, in dem Energiespektrum breiter werden. Unerwünschte Untergrundelektronen, welche bei einer hohen Flugzeit im Spektrum erscheinen werden gestaucht, sodass Sie im Energiespektrum eine sehr hohe Intensität besitzen.

2.1.3 Anionen-Massenspektrometrie

Konventionell beschäftigt sich ein großer Teil der Massenspektrometrie mit der Erzeugung und Analyse von Radikal-Kationen. Das liegt vor allem daran, dass die Anionen-Massenspektrometrie, wie sie im PDPES vorhanden ist nur Moleküle mit positiver Elektronenaffinität messen kann. Da es viele Moleküle gibt, die keine positive Elektronenaffinität besitzen ist diese Methode beschränkt. In der PDPES ist die
Anionen-Massenspektrometrie ein sehr wichtiges Mittel, da sie sicherstellt, dass zum Zeipunkt des Photodetachments nur das zu untersuchende Radikal-Anion getroffen wird. Mit Hilfe der Flugzeit der Ionen und der angelegten Spannung (Zuerst ohne PSFE) kann auf die Masse der Ionen bestimmt werden. Eine Abschätzung der Masse kann hierbei über die Formel

$$e \cdot U = \frac{m}{2}v^2 \tag{2.1.2}$$

gemacht werden. Hierbei ist U die angelegte Spannung, v die Geschwindigkeit der Ionen, m die Masse der Ionen und e die Elementarladung. Mit Hilfe des Massenspektrums, kann der Laser anschließend zeitlich justiert werden. Trifft der Laser die Ionen, kann das im Massenspektrum beobachtet werden, da die Intensität des Muttermassenpeaks kleiner wird.

2.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Möglichkeit, die elektronische Schrödingergleichung zu lösen und somit eine alternative Methode zu Hartree-Fock oder der CI. Den Urpsrung hat die DFT-Theorie in dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass sich die Eigenschaften eines N-Teilchen-Systems über die Elektronendichte ausdrücken lassen, welche wiederum nur von drei Koordinaten abhängt. Das ist im Vergleich zu wellenfunktionsbasierten Theorien, bei denen ein System mit N Elektronen von 3N Raumkoordinaten und N Spinkoordinaten abhängt, eine starke Abnahme der Dimensionen. Außerdem konnten Hohenberg und Kohn zeigen, dass die richtige Grundzustandsdichte für ein System diejenige ist, die die Gesamtenergie durch das Funktional $E[\rho(\vec{r})]$ minimiert [HK64]. Es existiert somit ein Funktional, welches mit Hilfe der Elektronendichte die Energie des Systems wiedergibt. Das Problem ist, dass das Funktional an sich unbekannt ist. [Rei13]

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{2.2.1}$$

Allgemein kann das Funktional in drei Teile aufgeteilt werden:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho] \tag{2.2.2}$$

Hierbei ist $T[\rho]$ das Funktional für die kinetische Energie, E_{eN} das Funktional für die Elektron-Kern Anziehung und E_{ee} das Funktional für die Elektron-Elektron Abstoßung. Das Funktional der Elektron-Kern Anziehung enthält die Coulombwechselwirkung, nur für eine verteilte Dichte, die hier über den Raum integriert wird. Hierbei ist Z_A die Ladung des Atomkerns und $|\vec{R}_A - \vec{r}|$ der Abstand zwischen der Dichte und dem Kern. Die Angabe der folgenden Formeln sind alle in Atomkoordinaten.

$$E_{eN}[\rho] = -\sum_{A}^{Kern} \int \frac{Z_A \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} d\vec{r} \tag{2.2.3}$$

Ein Teil der Elektron-Elektron Wechselwirkung ist die Coulombabstoßung der Elektrondichten. Da in der HF Theorie die Coulombwechselwirkung von Orbitalen über die Coulombintegrale J ausgedrückt werden, wird hier die Notation übernommen, auch wenn hier noch Dichten statt Orbitale verwendet werden. Diese Wechselwirkung kann somit mit dem Funktional

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} \tag{2.2.4}$$

beschrieben werden. Insgesamt fehlt jedoch noch der Energiebeitrag des antisymmetrischen Verhaltens von Elektronen, der bei der Hartree Fock Theorie durch die Slaterdeter-

minante gegeben ist.
Eine gute Näherung ist durch die KS-Dichtefunktionaltheorie gegeben. Hier wird ein Hamiltonoperator angenommen, der ein fiktives System nicht wechselwirkender Elektronen beschreibt. Da die Elektronen in diesem System nicht wechselwirken, entspricht das System einem fiktiven System, welches so gewählt wird, dass es die gleiche Gesamtelektronendichte wie das reale System besitzt. In diesem System werden Orbitale verwendet, was zu dem Ausdruck der kinetischen Energie führt:

$$\hat{T_S} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 \middle| \phi_i \right\rangle \tag{2.2.5}$$

Die Verknüpfung der Orbitale mit der Elektronendichte ist gegeben durch:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.2.6}$$

Allgemein ist das Energiefunktional der KS Dichtefunktionaltheorie aufgeteilt in das kinetische Funktional $T_S[\rho]$, dem in Gl. 2.2.3 beschriebenen Funktional für die Elektronen-Kern Abstoßung $E_{eN}[\rho]$, der in Gl. 2.2.4 beschriebenen Elektron-Elektron Abstoßung $J[\rho]$ und einem Funktional $E_{xc}[\rho]$. Das Funktional $E_{xc}[\rho]$ korrigiert zum einen die fehlende Beschreibung der antisymmetrischen Eigenschaft der Elektronen (Austausch) und zum anderen ein Korrekturterm für die Elektronenkorrelation.

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \tag{2.2.7}$$

Dieses Austauschkorrelationsfunktional ist in fast allen Systemen nicht bekannt und ist das, was sich als Näherung im Feld der DFT unterscheidet.
Wie bereits erwähnt basiert die KS-DFT auf die Verwendung von Orbitalen, was zu Gleichungen führt, die sehr ähnlich zu den HF Gleichungen sind. Statt einem Fockoperator wird hier der Einelektronoperator $\hat{h}_{KS}$ verwendet, um Orbitale zu erzeugen, die die folgende Eigenwertgleichung erfüllen müssen:

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{2.2.8}$$

Dieser Operator $\hat{k}_{KS}$ besitzt einen Teil für die kinetische Energie und ein effektives Potential, das Elektron i spürt.

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} dr' + V_{xc}(\vec{r}) \tag{2.2.9}$$

mit

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \tag{2.2.10}$$

Hierbei kann es sinnvoll sein, das Austausch-Korrelations-Potential in einen Austausch- und einen Korrelationsterm aufzuteilen.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \tag{2.2.11}$$

$$= \int \rho(\vec{r})\epsilon_x[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})\epsilon_c[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \tag{2.2.12}$$

LDA ist die einfachste Darstellung des Austauschkorrelationsfunktional. Hier wird die Austausch-Korrelations-Energie durch die eines uniformen Elektronengases mit der selben Ladungsdichte beschrieben. Die erste Annäherung des Funktionals wurde von Dirac im Jahr 1930 [Dir30] vorgeschlagen und mit dem Thomas-Fermi Modell [Tho27; Enr27] in der sogenannten Thomas-Fermi-Dirac Methode verwendet. [SFR07]

$$E_X^{LDA}[\rho] = C_X \int \rho^{4/3}(r)dr \tag{2.2.13}$$

mit der Konstante:

$$C_X = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \tag{2.2.14}$$

Eine Verallgemeinerung zu spinpolarisierten Systemen wurde von Barth und Hedin [BH72], sowie Rajagopal und Callaway [RC73] vorgeschlagen. Diese Näherung liefert gute Ergebnisse für nahezu konstante Ladungsdichten oder Ladungsdichte, bei denen die kinetische Energie einen deutlich höheren Anteil besitzt als der Austausch-Korrelationsterm. Chemische Bindungsstärken werden jedoch oft überschätzt, sodass die berechneten Bindungslängen meistens zu klein sind. Eine Verbesserung konnte durch die Generalized Gradient Approximations (GGA) erzielt werden, bei der das Funktional neben der Dichte auch von dem Gradienten der Dichte abhängt. Diese GGA [Per86; Bec88; LYP88b] führen zu besseren Ergebnissen und führten zu der Entwicklung von Hybridfunktionalen. [Jon15; Jen06]

2.2.1 Hybridfunktionale

Bei den Hybridfunktionalen wird das Austauschkorrelationsfunktional durch eine Beimischung des exakten Hartree-Fock-Austauschs erweitert. Auf Grund des Verhältnisses von Rechenleistung und Genauigkeit sind sie eine beliebte Wahl in der Quantenchemie und auch weit verbreitet. [SFR07]

BH-LYP

Das BH-LYP Hybridfunktional setzt sich zur Hälfte aus Hartree-Fock Austausch und zur anderen Hälfte aus einer Kombination von B88-Austausch und LDA Austausch sowie einem LYP Korrelationsterm zusammen. [Bec93b; LYP88a]

$$E_{xc}^{BHLYP} = \frac{1}{2}E_X^{HF} + \frac{1}{2}(E_X^{B88}[\rho] + E_X^{LDA}[\rho]) + E_C^{LYP} \tag{2.2.15}$$

B3-LYP

B3-LYP [Bec93a; LYP88a; Ste+94] gehört zu den beliebtesten Dichtefunktionalen in der Chemie [SFR07].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \tag{2.2.16}$$

Hierbei sind a, b und c semiempirische Koeffizienten, die durch eine geeignete Anpassung an experimentellen Daten bestimmt wurden (a = 0.20, b = 0.72 und c = 0.81 [Bec93a]).

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Da es sich bei der DFT um eine Theorie des elektronischen Grundzustands handelt, muss sie für die Behandlung von angeregten Zuständen erweitert werden. Die TDDFT ist eine zeitabhängige Erweiterung der DFT, welche auf dem Runge-Gross-Theorem basiert [RG84]. Dieses besagt, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der exakten zeitabhängigen Elektronendichte und dem zeitabhängigen externen Potential existiert. Ein Unterschied zur DFT besteht darin, dass das Variationsprinzip für die Gesamtenergie nicht verwendet werden kann, weil diese keine Erhaltungsgröße in zeitabhängigen Systemen darstellt. Ausgehend von den zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen kann ein nichthermitisches Eigenwertproblem abgeleitet werden, woraus die Anregungsenergien und Übergangsamplituden erhalten werden. [DH05; BA96; SSF98]

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \tag{2.3.1}$$

Hierbei ist ω die Diagonalmatrix der Anregungsenergien X und Y enthalten die Übergangsamplituden. Für ein Hybridfunktional sind die Matrizen A und B gegeben mit

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) - c_{HF}(ij|ab) + (1 - c_{HF})(ia|f_{xc}|jb) \tag{2.3.2}$$

und

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) - c_{HF}(ib|aj) + (1 - c_{HF})(ia|f_{xc}|bj) \tag{2.3.3}$$

wobei i und j die besetzten und a und b die unbesetzen Orbitale darstellen. ϵ ist die Orbitalenergie und f_{xc} der sogenannte Austauschkorrelationskern [DH05]. Der Faktor c_{HF} gibt den Anteil an HF Austausch an.

2.4 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Die Elektronenkorrelationsenergie ist definiert aus der Differenz der exakten Grundzustandsenergie ϵ_0 und der Hartree Fock Energie E_0.

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \tag{2.4.1}$$

Dieser fehlende Beitrag zu der HF Energie kommt dadurch zu Stande, dass die Elektronenabstoßung mit einer sog. mean field approximation genähert beschrieben wird. Die Elektronen korrelieren, was zu einer Senkung der Energie führt. Außerdem sind in dem Korrelationsterm auch die Fehler enthalten, die durch das Verwenden einer einzigen Slaterdeterminante entstehen. Für eine exakte Lösung wäre eine Linearkombination von unendlich vielen Slaterdeterminanten nötig. Bei der Konfigurationswechselwirkung wird eine Linearkombination von Slaterdeterminanten verwendet, sodass die Wellenfunktion die folgende Form erhält:

$$|\Phi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r \, |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} \, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + ... \tag{2.4.2}$$

Hierbei ist $|\Psi_0\rangle$ die Hartree Fock Wellenfunktion. Der erste Summenterm beschreibt alle möglichen Einfachanregungen, mit c_a^r als Koeffizient der Slaterdeterminante $|\Psi_a^r\rangle$, wobei a das besetzte und r das unbesetzte Orbital beschreibt. Es ist somit eine Summe über alle besetzten und virtuellen Orbitale. Die zweite Summe beschreibt analog alle Zweifachanregungs, der dritte Term wäre dann die Dreifachanregung usw. Alle N Elektronenanregungen, also alle möglichen Anregungen von allen Elektronen wird Full CI genannt und ist die exakte Lösung für die nicht relativistische Schrödinger Gleichung für den gewählten Basissatz. Werden nur Linearkombinationen mit Einfachanregung verwendet, so spricht man von CI singles (CIS), bei Zweifachanregung CI Singles Doubles (CISD) usw.
Die Koeffizienten c in Gleichung 2.4.2 werden so variiert, sodass ein Energieminimum erreicht wird. Hierbei wird der Hamiltonoperator in der Basis der Slaterdeterminanten ausgedrückt und anschließend diagonalisiert. Bei diesem Problem handelt es sich um ein Eigenwertproblem. [Pal74; GW99]

$$\mathcal{H}c = \epsilon \, c \tag{2.4.3}$$

Hierbei hat $\mathcal{H}$ die Form:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 \,|\, \mathcal{H} \,|\, \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 \,|\, \mathcal{H} \,|\, S \rangle & \langle \Psi_0 \,|\, \mathcal{H} \,|\, D \rangle & \cdots & \cdots \\ \langle S \,|\, \mathcal{H} \,|\, \Psi_0 \rangle & \langle S \,|\, \mathcal{H} \,|\, S \rangle & \langle S \,|\, \mathcal{H} \,|\, D \rangle & \cdots & \cdots \\ \langle D \,|\, \mathcal{H} \,|\, \Psi_0 \rangle & \langle S \,|\, \mathcal{H} \,|\, D \rangle & \langle D \,|\, \mathcal{H} \,|\, D \rangle & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \langle N \,|\, \mathcal{H} \,|\, N \rangle \end{pmatrix} \tag{2.4.4}$$

Hierbei sind die Funktionen der Einfachanregung mit $|S\rangle$ und die der Doppelanregung mit $|D\rangle$ abgekürzt. Für N Elektronen mit k Basissätzen gibt es

$$\binom{N}{1}\binom{2k-N}{1} = \left(\frac{N!}{1!(N-1)!}\right)\left(\frac{(2K-N)!}{(2K-N-1)!}\right) \tag{2.4.5}$$

Einfachanregungen. Diese Zahl wird sehr schnell, sehr groß. Die gesamte Zahl von Slaterdeterminanten ergibt sich durch: $\binom{2k-N}{N}$.
Der Rechenaufwand für größere Moleküle ist somit sehr hoch, weshalb eine Full CI Rechnung nur für sehr kleine Moleküle möglich ist [SO96].

2.5 MRCI

Die Multireferenz-CI ist eine Weiterentwicklung der SDCI zur Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen. Anstatt einer einzigen Referenzdeterminante, wird hier ein erweiterter Referenzraum betrachtet. So wird in einer vollständigen MRSCDI die Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich aller Referenzdeterminanten miteinbezogen. Anders als bei der SDCI, welche nicht größenkonsistent ist, hat das Multireferenzverfahren prinzipiell keine Probleme mit der Beschreibung von Bindungsbrüchen. Da der Rechenaufwand der Multireferenz-Verfahren sehr hoch ist, kann eine Konfigurationsselektion durchgeführt werden. Hierbei werden Referenzkonfigurationen verwendet, die für die gewünschten Zustände relevant sind. Bezüglich dieses Raumes können anschließend alle Einfach- und Zweifachanregungen erzeugt werden. Um eine Konfigurationsselektion auszuwählen, die relevant für die Rechnungen sind, werden störungstheoretische Abschätzungen verwendet.

2.6 DFT/MRCI-Verfahren

Ein Problem der Konfigurationswechselwirkung ist, dass die dynamische Korrelation bei der Verwendung von Hartree-Fock-Orbitalen als Einteilchenbasis schlecht beschrieben wird. Andererseits werden statische Korrelationseffekte bei naher Entartung von Konfigurationen recht gut erfasst, sodass hier oft nur eine kurze MRCI-Entwicklung ausreicht. Vorteil der Dichtefunktionaltheorie ist die gute Beschreibung von dynamischen Korrelationseffekten mit wenig Rechenaufwand. Bei dem DFT/MRCI-Verfahren werden beide Verfahren so kombiniert, dass die Vorteile sich ergänzen [GW99]. Also die kurzreichweitige dynamische Korrelation auf der Basis von DFT und langreichweitige statische Korrelationseffekte aus MRCI-Entwicklungen.
Zu Beginn wird ein Hamilton Operator mit Verwendung von Kohn-Sham Fockoperatoren konstruiert.

$$F_{ij}^{KS} = h_{ij} + (i|\nu_{xc}(\rho)|j) + \sum_k \overline{n}_k (ij||kk) \tag{2.6.1}$$

Die nicht verschwindenden Hamilton Matrixelemente können in drei Klassen unterschieden werden. a) Diagonalelemente $\left\langle \sigma\omega \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sigma\omega \right\rangle$

Die auftretenden Coulomb- und Austauschintegrale werden je nach Variante durch zwei bis drei empirisch angepasste Parameter modifiziert.

$$\left\langle \sigma\omega \middle| \hat{\mathcal{H}}^{DFT} - E^{DFT} \middle| \sigma\omega \right\rangle = \left\langle \sigma\omega \middle| \hat{\mathcal{H}} - E^{HF} \middle| \sigma\omega \right\rangle \tag{2.6.2}$$

$$- \sum_c^{n_x} \left(F_{cc}^{HF} - F_{cc}^{KS}\right) + \sum_a^{n_x} \left(F_{aa}^{HF} - F_{aa}^{KS}\right) \tag{2.6.3}$$

$$+ \frac{1}{n_x} \sum_a^{n_x} \sum_c^{n_x} p_J (aa|cc) - p[N_0](ac|ac) \tag{2.6.4}$$

Hierbei verweisen a und c auf die Zerstörung und Erzeugung von Elektronen. Die oben beschriebene Fitparameter sind p_J und $p[N_0]$.
b) Außerdiagonalelemente (verschiedene Konfigurationen) $\left\langle \sigma\omega \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sigma'\omega \right\rangle$
Hier werden die (ab initio) Matrixelemente mit einem Skalierungsfaktor versehen. Dadurch treten nur die Elemente zwischen energetisch eng benachbarten Konfigurationen auf. Das Doppeltzählen der dynamischen Korrelation wird verhindert, indem der Beitrag der energetisch hochliegenden Konfiguration gedämpft wird.
c) Außerdiagonalelemente (gleiche Konf., unterschiedlicher Spinanteil) $\left\langle \sigma\omega \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sigma'\omega' \right\rangle$
Diese Matrixelemente werden analog zum ab initio-Fall berechnet. In moderneren Varianten werden sie skaliert.

Zusätzlich wird eine Konfiguration $|\sigma\omega\rangle$ verworfen, wenn

$$E_{\sigma\omega} - E_{\sigma\omega}^{DFT} \approx \sum_{c}^{n_x} F_{cc}^{KS} - \sum_{a}^{n_x} F_{aa}^{KS} \geq E_{ref}^{max} + \partial E_{sel} \tag{2.6.5}$$

Durch die Eliminierung von Konfigurationen oberhalb des Schwellwertes wird der Rechenaufwand erheblich verkleinert. Hierbei ist ∂E_{sel} der Konfigurations Schwellwert. Eine weitere Möglichkeit, die auch in diesem Versuch verwendet wird, ist das Einfrieren von Orbitalen. Das bedeutet, dass die entsprechenden Orbitale in allen Determinanten besetzt bleiben, also für Anregungen nicht zur Verfügung stehen.
In dem R2016-Hamiltonoperator [LKM16], der in dieser Arbeit verwendet wurde, werden neue Parameter eingeführt. Zwei dieser Parameter befinden sich in dem Korrekturterm für Coulomb- (p_J) und Austauschintegralen (p_x). Für die Diagonalelemente mit gerader Anzahl an Elektronen gilt:

$$\sigma = \sigma' : \hat{\mathcal{H}}_{ww} - E^{DFT} = \hat{\mathcal{H}}_{ww}^{CI} - \sum_{i\in c} \left(F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS}\right) + \sum_{i\in a} \left(F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS}\right) \tag{2.6.6}$$

$$- \sum_{i,j\in a, i>j} p_J V_{iijj} - \sum_{i,j\in c, i>j} p_J V_{iijj} + \sum_{i\in a}\sum_{j\in c} p_J V_{iijj} \tag{2.6.7}$$

$$- \sum_{i\in a}\sum_{j\in c} \frac{p_x}{2} V_{iijj} - p_x \sum_{i,j\in o, i>j} V_{ijji}\eta_{ij}^{ji} \tag{2.6.8}$$

Außerdiagonalelemente mit gleicher Konfiguration und verschiedenem Spinanteil werden hier mit dem Parameter p_x skaliert.

$$\sigma \neq \sigma' : \hat{\mathcal{H}}_{ww} = (1 - p_x)\hat{\mathcal{H}}_{ww}^{CI} \tag{2.6.9}$$

Darüber hinaus wurden zwei Parameter für die Skalierung (p_1) und Dämpfung (p_2) der Außerdiagonalelemente verschiedenen Konfigurationen verwendet.

$$w \neq w' : \hat{\mathcal{H}}_{ww'} = \frac{p_1}{1 + (p_2\Delta E)^5 arctan(p_2\Delta E)^5}\hat{\mathcal{H}}_{ww}^{CI} \tag{2.6.10}$$

Hierbei ist ΔE die Energiedifferenz zwischen den Diagonalelementen der CSFs. Mit dem DFT/MRCI-Verfahren ist die Berechnung von elektronischen Anregungsenergie mit einer hohen Genauigkeit möglich. [LKM16; MHK19]

3 Apparativer Aufbau

3.1 Überblick

Die Apparatur zur Messung von Anionen-Photoelektronen-Photodetachment Spektren ist ein Spektrometer, das in den letzten Jahren mehrmals optimiert wurde. Viele der wichtigsten Komponenten sind bereits in den Dissertationen von Paul Konieczny und Stefan Voskötter [Kon17; Vos15] ausführlich beschrieben. Eine wichtige Änderung zu dem Vorgänger Aufbau ist die Anionen-Quelle, welche von Bernd Kosper entwickelt wurde. Insgesamt kann die gesamte Apparatur in vier Vakuum-Kammern aufgeteilt werden. In Kammer 1 befindet sich die Düse mit Probe und ein Ring mit eingesteckten Spitzen für die Entladung. Kammer 2-4 enthält das Anionen-Massenspektrometer. Hierbei befindet sich die Abzugseinheit in Kammer 2, das Ablenksystem, bestehend aus einem Quadrupol/Linsen-System, dem PSFE System und den zylindrischen Linsen in Kammer 2 und der Massendetektor in Kammer 3. In Kammer drei findet ebefalls der Photodetachment Prozess statt. Die dabei entstehenden Photoelektronen werden mit Hilfe von Mikro-Kanal-Platten detektiert. (Siehe Abbildung 4) Es wird ein modifizierter, nachverstärkter Piccolo Laser der Firma Innolas verwendet mit einer Pulsbreite von kleiner als 1 ns und einer Wellenlänge von 1064 nm, welcher von oben durch die Anlage am Detachmentort geführt wird. Dieser kann bis zur 5. Harmonischen (213 nm) vervielfacht werden. Hierbei erfolgt die Nachverstärkung durch zwei Nd:YAG-Stäbe.

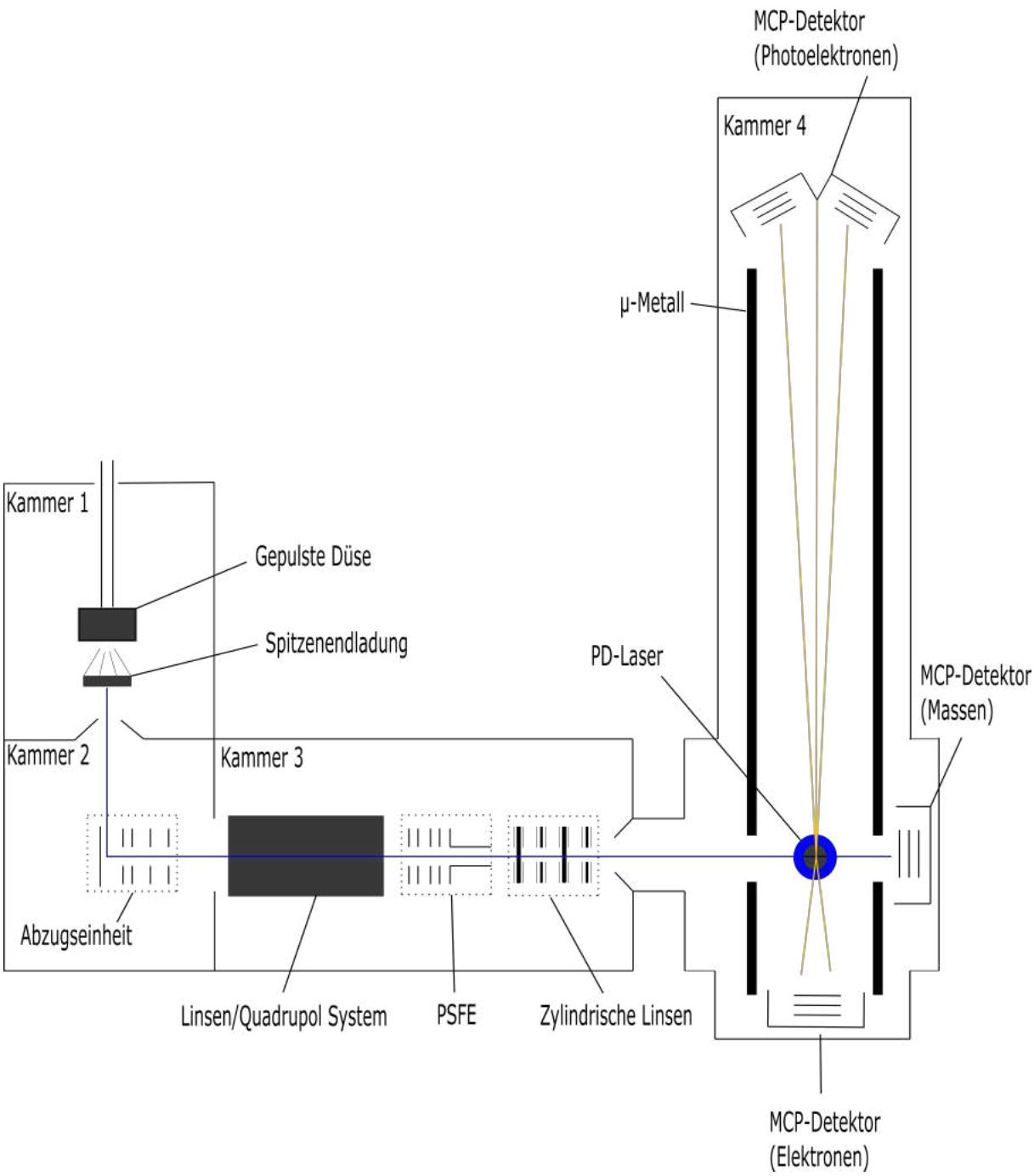


Abbildung 4: Apparativer Aufbau der PDPES-Apparatur mit vier Kammern. Kammer 1: enthält die gepulste Düse, welche die Probe enthält und ein Metallring mit eingesteckten Spitzen für die Entladung. Kammer 2: befinden sich die Abzugseinheit für die Beschleunigung der Ionen (Anionenflugweg in blau). Kammer 3: Quadrupol/Linsen-System mit PSFE und Zylinderlinsensystem für die Lenkung des Ionenstrahls. Kammer 4: Detektion von Masse und Photoelektronen (gelb)

3.2 Kammer 1

In Kammer 1 befindet sich das Einlasssystem, in dem schwingungsgekühlte Radikalanionen erzeugt werden. Sie besteht aus einer gepulsten Düse, welche das Trägergas Argon gepulst ins Hochvakuum einlässt. Hierbei ist ein Druck von ca. 10 bar eingestellt, sodass durch die Expansion ins Vakuum ein Überschallstrahl entsteht. Dieser Überschallstrahl hat zur Folge, dass eine Kühlung der Argon-Translationsfreiheitsgrade stattfindet. Gleichzeitig wird der Innenraum der Düse, in der sich die Probe befindet erhitzt, sodass ein Teil der Probe sublimiert und sich mit dem Argongas mischt. Diese Coexpansion von Argon und Analyt führt dazu, dass Argon Moleküle auf Probe-Moleküle stoßen und diese in den Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade abkühlen. Die Expansion erfolgt über ein kleines Loch am Ende der Düse, was normalerweise durch ein Stößel blockiert ist. Durch die elektromagnetische Spule wird dieser Stößel mit einer Frequenz von 10 Hz mechanisch angehoben, sodass das Loch frei wird. Da sich durch diesen Prozess die Spule erhitzt wird ein Messing Kühlblock verwendet mit einem internen Wasser Kühlgang. Für das Erwärmen der Probe ist eine umschließende Heizung angebracht, mit einem PT100 Temperatursensor, der die Temperatur innerhalb der Düse abschätzt.

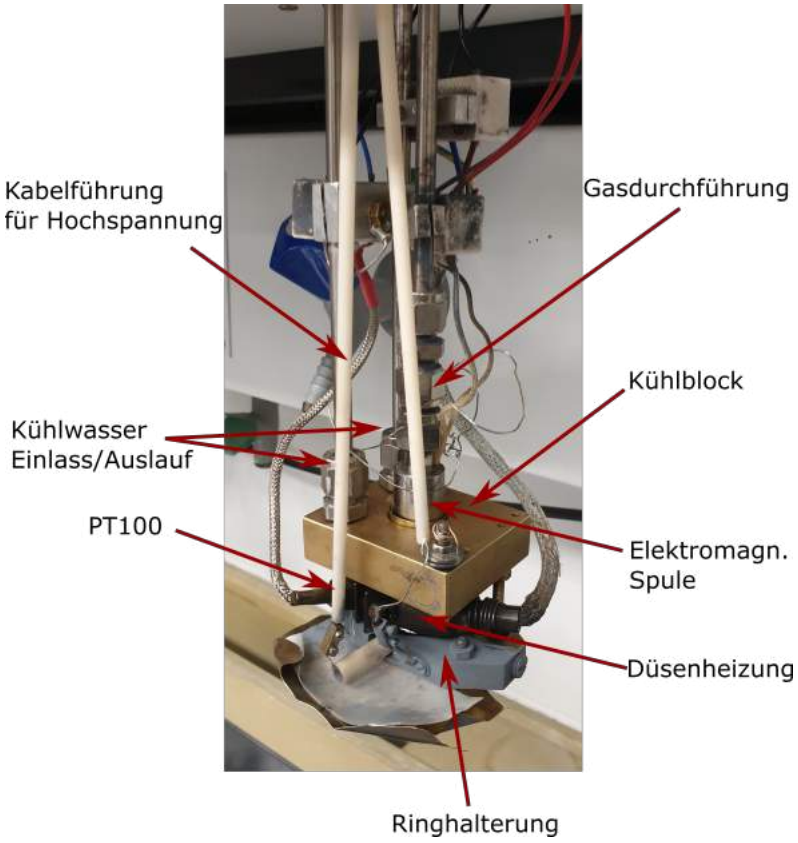


Abbildung 5: Photo der Düse, die in Kammer 1 eingesetzt wird

3.3 Kammer 2

Da sich durch die hohe Dichte in der Mitte des Überschallstrahls die kältesten Ionen befinden, wird ein Skimmer verwendet, der diese seperiert (Abbildung 6). Dieser befindet sich zwischen Kammer 1 und Kammer 2.

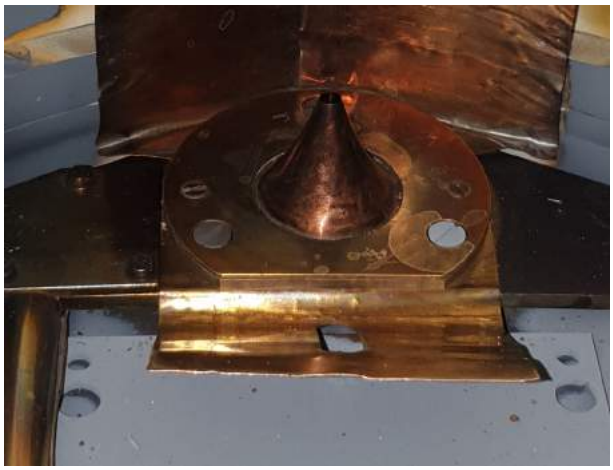


Abbildung 6: Skimmer der sich zwischen Kammer 1 und Kammer 2 befindet

In Kammer 2 befindet sich die Abzugseinheit, die die Ionen in die Richtung des Massendetektors beschleunigt. Hierbei wird an der ersten Blende eine Spannung von 614 V angelegt und an der zweiten eine abgeschwächte Spannung. Die Blenden, die sich dahinter befinden dienen der örtlichen Fokussierung. Wie auch die Düse werden die Blenden gepulst betrieben, um so eine Störung der Flugbahn zu verhindern.

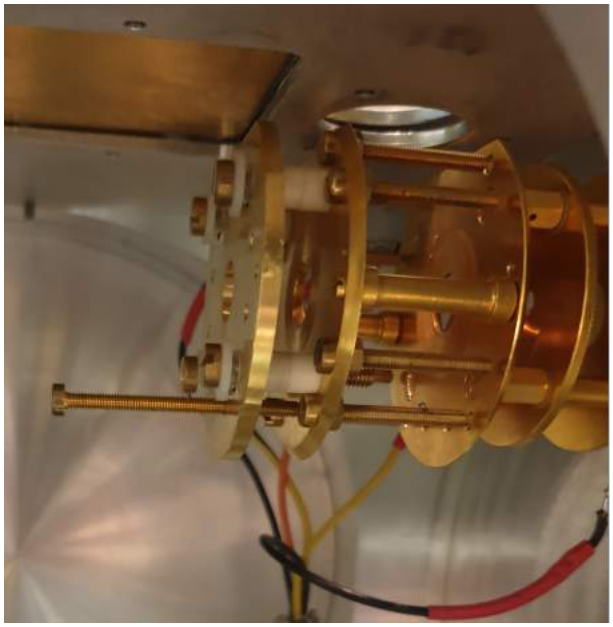


Abbildung 7: Abzugseinheit mit Blenden, die sich in Kammer 2 befindet

3.4 Kammer 3

In Kammer 3 befindet sich das Linsen/Quadrupol System, die PSFE und die zylindrischen Linsen. Das Ziel der Linsen und Quadrupole ist die Fokussierung des Ionenstrahls, sodass am Detachmentort genug Radikalanionen ankommen. Die PSFE, welche ausführlich in der Doktorarbeit von Stefam Vosskötter [Vos15] beschrieben ist, dient zur weiteren Erhöhung der Massentrennung. Hier werden die Radikal-Anionen nachbeschleunigt und zeitlich auf den Massendetektor fokussiert. Die Nachbeschleunigung erfolgt ebenfalls gepulst, um das erneute Abbremsen oder Beschleunigen nachdem die Ionen die Blenden verlassen haben zu verhindern. Die Zylinderlines, nach der PSFE, dienen zu einer weiteren Fokussierung der Ionen.

3.5 Kammer 4

Kammer 4 enthält neben dem Massendetektor zwei weitere MCP-Detektoren, die für die Messung der Photoelektronen erforderlich sind. Bei dem Detektor für die Photoelektronen handelt es sich um einen doppelten Einzelteilchendetektor. Der Laser wird senkrecht zu dem Ionenstrahl durch die Anlage geführt, was in Abbildung 4 durch den blauen Ring markiert ist. Mit Hilfe von drei Turbomolekularpumpen wird hier ein Vakuum von ca. 10^{-9} mbar gehalten. Innen befindet sich ein Aluminiumrohr, was doppelt mit einem μ-Metall abgeschirmt ist. Dieses soll vor äußeren elektrischen, sowie magnetischen Feldern abschirmen. Um Wasserablagerungen in der Anlage zu vermeiden, wird diese auf 60 °C erhitzt. Die kinetische Energie der Elektronen kann über die Flugzeit berechnet werden (Gl. 2.1.1).

3.6 Zeitlicher Ablauf der PDPES

Alle Prozesse bei der Aufnahme eines PDPES Spektrums müssen zeitlich abgestimmt sein. Hierfür wird ein Delaygenerator (Stanford Research Delay Generator Model G) verwendet, um zeitlich abgestimmte Signale an die einzelnen Komponenten zu schicken. Im Folgenden soll die Reihenfolge dieser Trigger zusammengefasst dargestellt werden.
Das erste Zeitschritt ist das Ansteuern der Düse, welche 100 μs nach dem elektrischen Signal öffnet. Die Öffnungsdauer beträgt ca. 800 μs, variiert jedoch abhängig davon, wie viele Analyt-Radikal-Anionen gebildet werden. Nach Öffnung der Düse, wird nach ca. 2 μs der Hochspannungpuls an den Spitzen angelgt, wodurch mit Hilfe des Argon Gases niederenergetische Elektronen erzeugt werden, die sich an die gekühlten Porbenmoleküle

anlagern. Die Ionenwolke bewegt sich durch den Skimmer in Kammer 2, wo nach 100 - 300 μs der Abzugspuls mit einer Länge von 3 - 6 μs angesprochen wird. Die Nachbeschleunigung mit der Post-Source, welche von der time-of-flight abhängt wird manuell so gestellt, dass im Massenspektrum die höchste Intensität zu beobachten ist. Das Triggern vom Laser ist ebenfalls abhängig von der time-of-flight. Damit der Laser jedoch zeitlich richtig in der Anlage ankommt, muss 110 μs vor dem Signal für die Abzugseinheit die Flashlamp des Lasers angesteuert werden. In der Praxis werden alle Zeiten manuell variiert, um ein optimales Spektrum zu erzeugen.

4 Theoretische Methoden

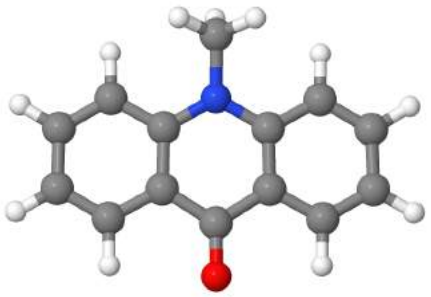
Für die Startgeometrie von N,N'-Dimethylchinacridon wurde das Programm Avogadro [Han+12] verwendet. Geometrieoptimierung von Grundzustand und angeregten Zuständen konnte mit den Programmen Turbomole [Ahl+07] und Gaussian [Fri+16] durchgeführt werden, wobei die Optimierung des Grundzustandes mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3-LYP Funktional [Bec93a; LYP88a; Ste+94] und dem def2-TZVP Basissatz [WA05; Wei06] für alle Atome berechnet wurde. Die angeregten Singulettzustände wurden mit TDDFT optimiert und die angeregten Triplettzustände mit TDDFT in der Tamm-Dancoff-Näherung. Für alle Geometrieoptimierungen wurde zusätzlich eine Frequenzanalyse durchgeführt, um sicherzustellen, das ein Minimum erreicht wurde. Für die Bestimmung der vertikalen Übergänge, wurde eine Kombination von DFT und MRCI [GW99; Kle+09] mit dem R2016-Hamiltonoperator[LKM16] verwendet. Da die DFT/MRCI- Hamiltonoperatoren für Orbitalenergien und Einteilchenwellenfunktionen aus
KS-DFT-Rechnungen mit dem BH-LYP Funktional [Bec93b; LYP88a] parametrisiert sind, muss eine Einzelpunktrechnung mit diesem Funktional durchgeführt werden. Bei allen DFT/MRCI Rechnungen wurden zwei Durchläufe gestartet, einmal mit einem Selektionsschwellenwert von 0.8 E_H und danach mit 1.0 E_H, wobei alle Orbitale mit Energien kleiner als -3 E_H und größer als +2 E_H eingefroren wurden. Darüber hinaus wurde maximal eine Doppelanregung aus den fünf höchsten besetzten in die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale ermöglicht. Insgesamt 21 Wurzeln für die angeregten Singulett Zustände und 20 Wurzeln für die angeregten Triplett Zustände. Zur Berechnung der Franck-Condon-Spektren wurde das „Vibes“-Programm [ETM11] verwendet. Hierbei wurden die folgenden Parameter benutzt: Temperatur 10 K, Anzahl der Punkte 65536, Integrationsintervall 300 fs und Dämpfung 5 cm^{-1}. Die Bilder der Molekülorbitale und Differenzdichten wurden alle mit dem Programm Jmol [tea16] erstellt.

5 Ergebnisse

5.1 N-Methylacridon (NMA)

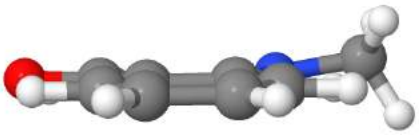
5.1.1 Grundzustand

Im Gegensatz zum Acridon, besitzt N-Methylacridon in einem planaren Aufbau keine C_{2v} Symmetrie, da durch die Methylgruppe nur eine Spiegelebene möglich ist. Diese Spiegelebene ist nur dann vorhanden, wenn die Methylgruppe richtig ausgerichtet ist, sodass eine leichte Drehung der Methylgruppe zu einer C_1-Symmetrie führt. In dem Paper von Rai-Constapel und Marian [REM13b] konnte für Acridon gezeigt werden, dass die Grundzustandsgeometrie mit C_{2v} symmetrie etwas stabiler ist als die ursprünglich von Bożyk u. a. [Bou+03] angenommene geknickte Geometrie mit C_s Symmetrie. Der optimierte Grundzustand von N-Methylacridon ist leicht geknickt und besitzt daher nur eine Spiegelebene. Um zu überprüfen, ob die planare Struktur, wie im Acridon energetisch günstiger ist, wurde hier eine weitere Rechnung mit der planaren Struktur durchgeführt. Bei NMA liegt die planare Stuktur mit einer Energiebarriere von 43.9 meV energetisch höher als die geknickte Variante. Diese nicht-Planarität lässt sich durch die Methylgruppe erklären. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe und die Wasserstoffatome an den Positionen 4 und 5 sind sehr nah (0.20 nm) und stoßen sich ab. Diese Abstoßung der Wasserstoffatome führt dazu, dass die Methylgruppe leicht aus der Ebene bewegt wird, was in Abbildung 8 c) gut zu erkennen ist. Um die nicht-Planarität zu beschreiben, wird ein Winkel definiert zwischen den drei Kohlenstoffatomen 8, 1 und 9 (siehe Nummerierung in Abbildung 1). Dieser Winkel ist kleiner als 1°. Um den Knick der Methylgruppe aus der Ebene abzuschätzen, wird hier der Winkel zwischen der C=O-Bindung der Carbonylgruppe und dem Stickstoffatom gewählt. Dieser beträgt 7°. Die Länge der C=O-Doppelbindung liegt mit 122 pm im Bereich von typischen C=O-Bindungslängen. Darüber hinaus sind die C–N-Bindungen deutlich kürzer als die C=C-Bindungen.



a)

b)



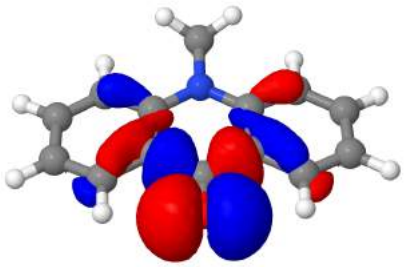
c)

Abbildung 8: Optimierter S_0 Zustand des neutralen NMA: a) Ansicht von oben, b) Blick von der Seite, Methylgruppe zeigt nach vorne, c) Blick auf die kurze Seite, Methylgruppe zeigt nach rechts. Hierbei ist die nicht-Planarität der Geometrie gut zu erkennen.

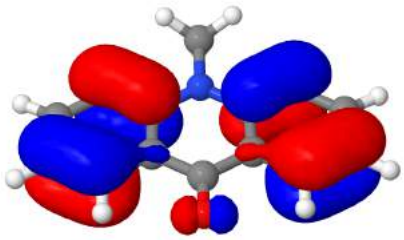
5.1.2 Vertikale Übergänge

Bei der optimierten Grundzustandgeometrie ist der erste Singulettzustände ein $\pi\pi^*$-Zustand. Dieser ist charakterisiert durch die Anregung von HOMO zum LUMO. Der zweite Singulettzustand ist ein $n\pi^*$-Zustand, welcher hauptsächlich über den HOMO-4 zu LUMO Übergang beschrieben wird. Hierbei liegt der S_1-Zustand bei 3.42 eV und der S_2 bei 3.59 eV relativ zu der Grundzustandsenergie. Bei den Triplettzuständen T_1 und T_2 ergibt sich die gleiche Reihenfolge. T_1 ist hauptsächlich ein $\pi\pi^*$-Zustand und T_2 ein $n\pi^*$-Zustand. Der T_3 ist ein $\pi\pi^*$-Zustand, der mit einem Anteil von 64 % einer Anregung vom HOMO-2 ins

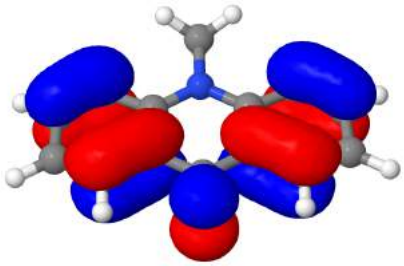
LUMO entspricht. Der T_1 ist mit 2.85 eV der energetisch niedrigste angeregte Zustand, gefolgt vom T_2 mit 3.42 eV. Der T_2 Zustand und der S_1 Zustand sind somit nahezu isoenergetisch.



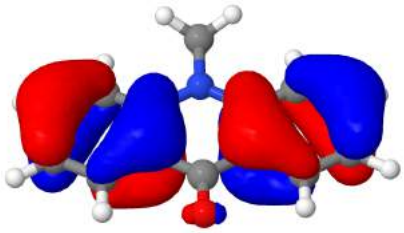
HOMO-4



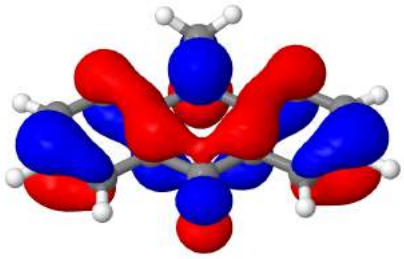
HOMO-3



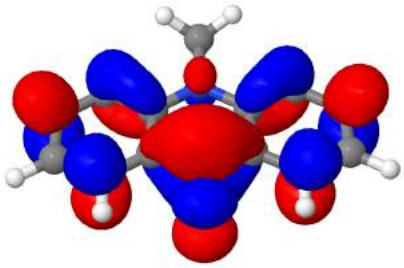
HOMO-2



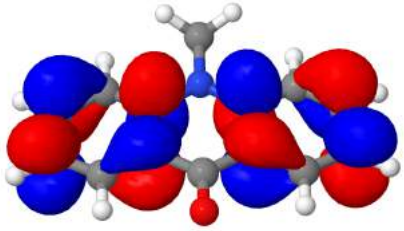
HOMO-1



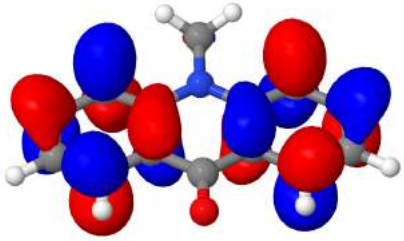
HOMO



LUMO



LUMO+1



LUMO+2

Abbildung 9: Ausgewählte Orbitalbilder für das NMA, die für die ausgewählten MO-Konfigurationen der niedrigsten drei Singulett und Triplett Zustände benötigt werden.

Tabelle 1: Ausgewählte Anregungen und Übergänge von N-Methylacridon auf DFT-MRCI-Niveau mit dem R2016 Hamiltonoperator

Zustand	Anregung Orbitale	Anteil [%]	Energie [eV]
$^1(\pi\pi^*)$	HOMO → LUMO	82	3.42
$^1(n_O\pi^*)$	HOMO-4 → LUMO	75	3.59
$^3(\pi\pi^*)$	HOMO → LUMO	84	2.85
$^3(n_O\pi^*)$	HOMO-4 → LUMO	68	3.42
$^3(\pi\pi^*)$	HOMO-2 → LUMO	64	3.60

$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$

Abbildung 10: Differenzdichten der ersten beiden Singulettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte orange dargestellt

$S_0 \rightarrow T_1$ $S_0 \rightarrow T_2$

Abbildung 11: Differenzdichten der erste beiden Triplettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte orange dargestellt

Diese vertikalen Übergangsenergien sind nicht direkt relevant für den Vergleich mit dem experimentellen Spektrum, da hierfür die adiabatischen Energien benötigt werden. Dennoch enthalten sie wertvolle Informationen über den Charakter der elektronischen Anregung und die ungefähre Größe der Singulett-Triplett Aufspaltung. Der energetische

Abstand der $n\pi^*$ Zustände (0.17 eV) ist deutlich kleiner als der Abstand der beiden $\pi\pi^*$ Zustände (0.57 eV).

5.1.3 Adiabatische Energien von angeregten Zuständen

Für die Bestimmung der adiabatischen Energien der angeregten Zustände wurden zuerst die angeregten Zustände mit Hilfe von TDDFT optimiert. Nach erfolgreicher Optimierung wurden für diese optimierten Geometrien jeweils eine DFT/MRCI Rechnung durchgeführt. Die berechneten Zustände sind in Abbildung (12) in Relation zum S_0 Minimum abgebildet.

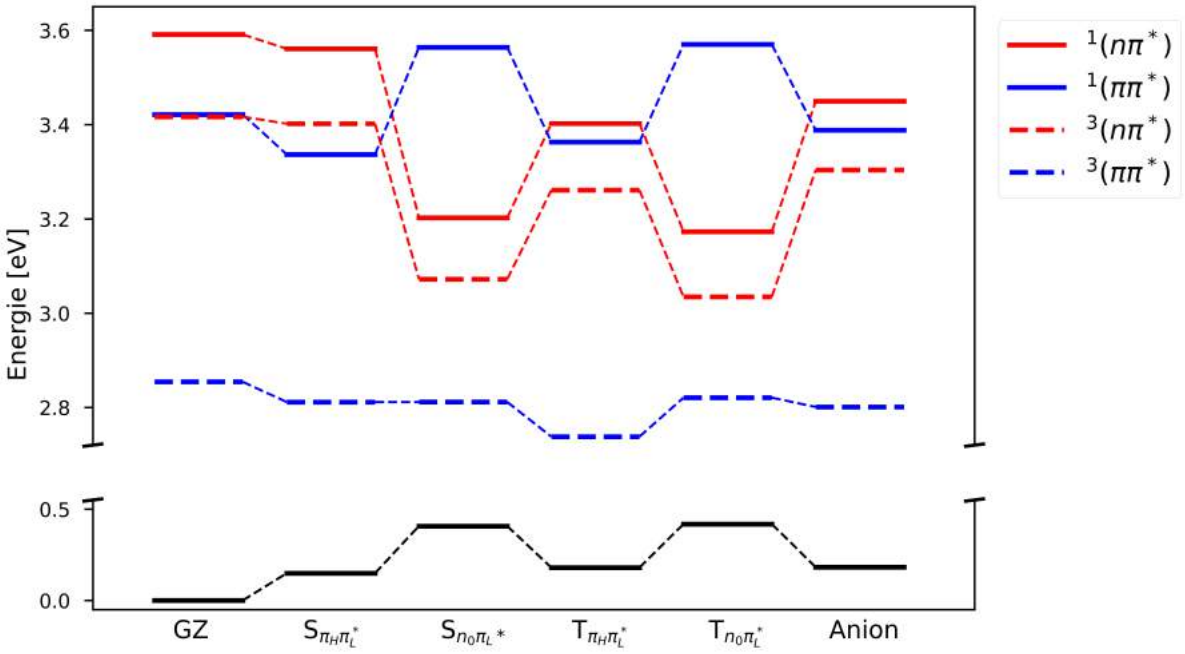


Abbildung 12: DFT/MRCI-Energien von N-Methylacridon an optimierten Geometrien relativ zum S_0-Minimum. Hierbei sind die Singulett-Zustände durch durchgezogene Linien gekennzeichnet und Triplettzustände durch gestrichelte Linien. Alle $n\pi^*$-Zustände sind rot und alle $\pi\pi^*$-Zustände sind blau markiert.

Die in Abbildung (12) dargestellten Singulett-Zustände sind durchgezogen und die Triplettzustände sind gestrichelt. Die $n\pi^*$-Zustände sind rot und die $\pi\pi^*$-Zustände blau markiert. Hier kann beobachtet werden, dass die Reihenfolge der Singulettzustände in der optimierten $S_{\pi\pi^*}$ und $S_{n\pi^*}$ Geometrie vertauschen. Darüber hinaus ist die Ähnlichkeit der angeregten Zustände in der $S_{n\pi^*}$ und der $T_{n\pi^*}$ Geometrie auffällig. In $n\pi^*$ Geometrien sind die $n\pi^*$-Zustände tendenziell energetisch abgesenkt und $\pi\pi^*$-Zustände erhöht. Für $\pi\pi^*$-Geometrien gilt genau das gleiche nur umgekehrt. Außerdem ist die Relaxationsenergie der $n\pi^*$- Zustände deutlich größer als die der $\pi\pi^*$-Zustände. Deshalb ist adiabatisch

der $^1n\pi^*$-Zustand und nicht der $^1\pi\pi^*$-Zustand der S_1. Die energetische Lage der Zustände an ausgewählten Geometrien ist in der Tabelle (2) zusammengefasst.

Tabelle 2: Energetische Lage ausgewählter angeregter Zustände von N-Methylacridon in unterschiedlich optimierten Geometrien

Geometrie	GZ E [eV]	S($\pi\pi^*$) E [eV]	S($n\pi^*$) E [eV]	T($\pi\pi^*$) E [eV]	T($n\pi^*$) E [eV]
$^1(\pi_H\pi_L^*)$	3.42	3.34	3.56	3.36	3.57
$^1(n_O\pi_L^*)$	3.59	3.56	3.20	3.40	3.17
$^3(\pi_H\pi_L^*)$	2.85	2.81	2.81	2.74	2.82
$^3(n_O\pi_L^*)$	3.42	3.40	3.07	3.26	3.03

Die adiabatischen Energien (Tabelle 3) zeigen im Vergleich von N-Methylacridon und Acridon das gleiche Verhalten. Die $n\pi^*$-Zustände sind im N-Methylacridon im Vergleich zu Acridon erhöht und die $\pi\pi^*$ energetisch niedriger. Die Werte für das Acridon wurden aus der Publikation von Rai-Constapel und Marian [REM13b] entnommen, bei denen sehr ähnliche Methoden verwendet wurden. Der einzige Unteschied liegt im DFT/MRCI Hamiltonoperator, bei dem die ursprüngliche Parametrisierung von Grimme und Waletzke [GW99] im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit verwendeten R2016 Hamiltonoperator liegt.

Tabelle 3: Adiabatische und 0-0-Übergangsenergien der energetisch niedrigsten Singulett- und Triplettzustände von AC und NMA. Alle Werte sind in [eV] angegeben.

Zustand	Konfiguration	AC [RM16]			NMA		
		E_{adia}	ΔZPVE	E_{0-0}	E_{adia}	ΔZPVE	E_{0-0}
S_1	$^1(n_O\pi_L^*)$	3.11	-0.11	3.00	3.20	-0.09	3.11
S_2	$^1(\pi_H\pi_L^*)$	3.41	-0.18	3.23	3.34	-0.13	3.21
T_1	$^3(\pi_H\pi_L^*)$	2.82	-0.15	2.67	2.74	-0.11	2.63
T_2	$^3(n_O\pi_L^*)$	3.01	-0.10	2.91	3.03	-0.08	2.95
T_3	$^3(\pi\pi^*)^a$	3.55	-0.23	3.32	3.67	-0.17	3.50

[a] Multikonfigurations-Zustand

Generell ist die energetische Lage der angeregten Zustände von AC und NMA ähnlich (Abbildung 13). Die Reihenfolge der Zustände ist in beiden Molekülen gleich. Der S_1 ist bei beiden Molekülen ein $n\pi^*$-Zustand und der S_2 bei beiden ein $\pi\pi^*$-Zustand. Analog gilt das gleiche bei den Triplettzuständen. Hier ist der energetisch niedrigste Triplettzustand ein $\pi\pi^*$-Zustand gefolgt von einem $n\pi^*$-Zustand und einem Multikonfigurationszustand. Des Weiteren sind die Nullpunktsschwingungsenergiedifferenzen (ΔZPVE) relativ groß und können daher bei dem Vergleich mit dem experimentellen Spektrum nicht vernachlässigt

werden. Sie sind negativ, da der Grundzustand stärker gebunden ist, als die angeregten Zustände. Darüber hinaus liegt bei beiden Molekülen der T_2 ($n\pi^*$) energetisch unter dem S_1 ($\pi\pi^*$), sodass nach El-Sayed eine schnelle ISC Rate von S_1 zu T_2 erwartet wird.[LE66]

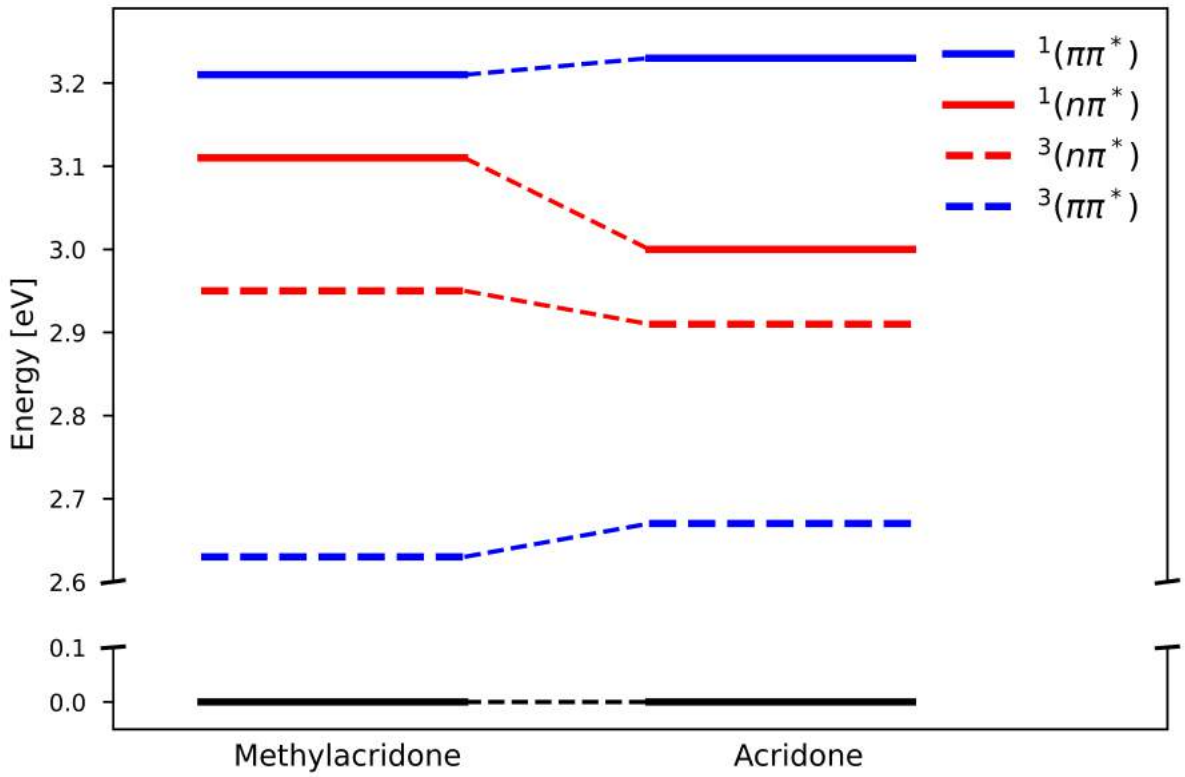


Abbildung 13: Vergleich der 0-0-Übergänge für die niedrigsten energetischen Zustände von NMA (links) und AC [REM13b] (rechts). Triplettzustände sind mit gestrichelten Linien markiert, Singulettzustände mit durchgezogenen Linien. $n\pi^*$ sind in rot und $\pi\pi^*$ in blau gekennzeichnet.

5.1.4 Einfluss der Methylgruppe

Im Folgenden soll ein Blick auf den Einfluss der Methylgruppe auf die Lage der angeregten Zustände geworfen werden. In Abbildung 13 sind die adiabatischen Energien der angeregten Zustände von Acridon und N-Methylacridon relativ zu der Grundzustandsenergie aufgetragen. Insgesamt scheint der Effekt der Methylgruppe zu sein, dass die $\pi\pi^*$-Zustände energetisch abgesenkt und die $n\pi^*$-Zustände energetisch erhöht werden. Die größte Differenz zwischen NMA und AC ergibt sich für den S_1 mit $n\pi^*$-Charakter. Die 0-0-Übergänge unterscheiden sich hier um 0.11 eV. Allgemein sind die Unterschiede jedoch relativ klein, was bedeutet, dass die photophysikalischen Eigenschaften beider Moleküle vermutlich sehr ähnlich sind. Der Effekt der Methylgruppe ist in polaren Lösungsmittel vermutlich stärker, da hier eine Wasserstoffbrücke weniger gebildet werden kann.

5.1.5 Elektronenaffinität (EA)

Für AC wurde in der Dissertation von Stefan Vosskötter [Vos15] ein experimenteller Wert von 522 ±5 meV ermittelt. Für NMA konnte aus den experimentellen Daten eine EA von 540±5 meV bestimmt werden. Hierbei wurde der Abstand zu dem ersten Peak (S_0) abgelesen, welches energetisch dem Übergang zwischen dem Radikal-Anion und dem S_0 entspricht. Wie zu erwarten unterscheiden sich die EA der beiden Moleküle nicht stark. Für eine theoretische Abschätzung der Elektronenaffinität wurde die Energiedifferenz zwischen den durch TDDFT optimierten Geometrien von Anion und neutralen NMA mit berücksichtigung der Nullpunksschwingungsenergie (ZPVE) berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Experimentelle und theoretische Elektronenaffinität (EA) von NMA. Alle Werte sind in meV angegeben.

	EA_{adia}	ΔZPVE	EA_{0-0}	EA_{exp}
Anion → GZ	491	+141	632	540 ±5

5.1.6 Vergleich mit Spektrum

Das in Abbildung 14 dargestellte Spektrum von NMA wurde aus zwei Messungen zusammengestellt. Für den Bereich, in dem sich der S_0 befindet, wurde eine Laserwellenlänge von 532.28 nm verwendet und für den hochenergetischen Abschnitt die Wellenlänge 212.91 nm. Beide Spektren wurden mit einer Innentemperatur von 160 °C aufgenommen. Streuphotonen an den Innenwänden des Spektrometers können Hintergrundelektronen erzeugen, die vor allem bei höheren Energien ein Rauschen im Spektrum bewirken. Diese Störelektronen, die nicht von dem zu untersuchenden Molekül stammen, werden darüber hinaus bei der flächenerhaltenden Umrechnung von Zeit- zu Energieschritten bei hohen Energien gestaucht, sodass elektronische Zustände, die theoretisch noch messbar wären im Untergrund verschwinden. Es ist nicht trivial, die angeregten Zustände zu den jeweiligen Peaks im experimentellen Spektrum zuzuordnen. Es können zum Beispiel auch Schwingungsprogressionen oder Anion angeregte Zustände beobachtet werden, sodass die Gefahr einer falschen Zuordnung besteht. Aufgrund dessen wird zum einen die energetische Lage der theoretisch berechneten Zustände verwendet und zusätzlich noch Franck-Condon Rechnungen (Abschnitt 5.1.7), die auch die Lage der Schwingungsmoden vorhersagt. Die Zurodnung des S_0 und T_1 ist hierbei trivial, da diese die ersten beiden Peaks sein müssen, wenn das richtige Molekül gemessen wird. Die Zuordnung der energetisch höheren angeregten Zustände ist in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben. Für die angeregten Zustände beträgt der absolute experimentelle Energiefehler ± 0.010 eV. Die relative Energiediffe-

renz ist sehr gering zwischen den angeregten Zuständen und hat nur ein Fehler von ± 0.005 eV.

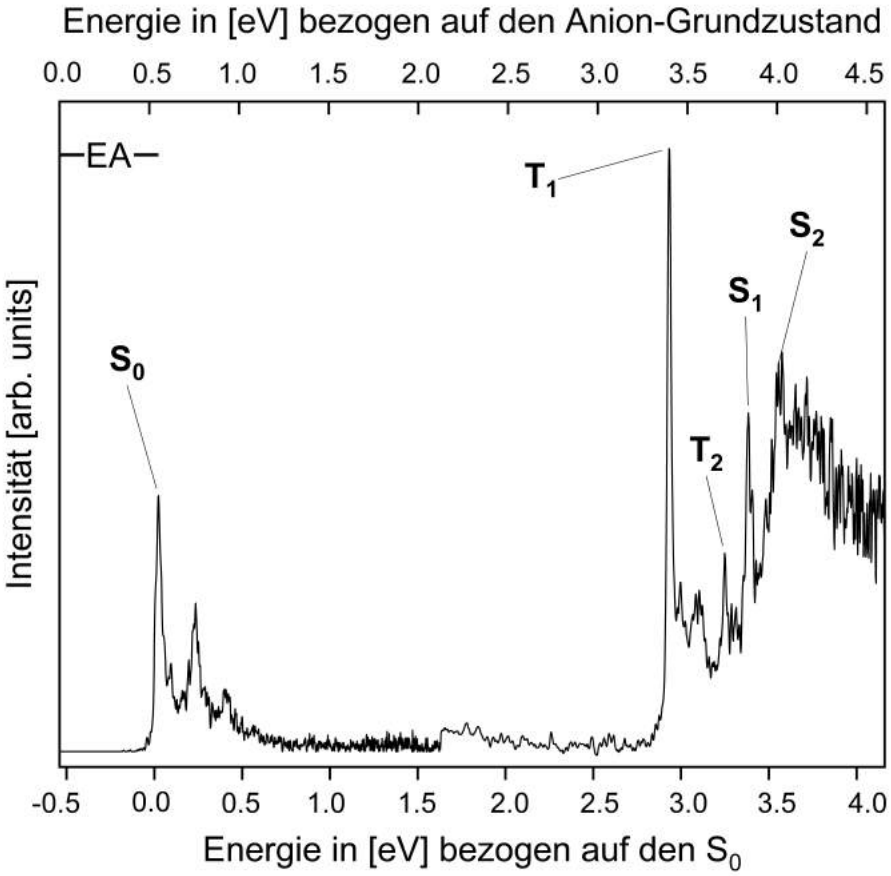


Abbildung 14: Energie-Anionen-PDPES-Spektrum von Methylacridon bei einer der Wellenlänge von 212.91 nm. Die Peak Intensitäten bezüglich des S_0-Zustands sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Energie in der unteren Achse ist relativ zum S_0 gesetzt. Die obere Skala ist bezogen auf die Energie ausgehend vom Anionengrundzustand. Die gewählte Zuordnung der Zustände ist unter Berücksichtigung der berechneten 0-0-Übergangsenergien und FC-Spektren bestimmt worden.

Tabelle 5: Berechnete 0-0 Energien der niedrigsten Singulett und Triplett Zustände mit den experimentell bestimmten Peakpositionen von NMA (in eV).

Zustand	Art	E_{0-0}	E_{exp}	$\Delta E_{exp-theo}$
S_1	$^1(n_O\pi^*)$	3.11	3.290	0.18
S_2	$^1(\pi\pi^*)$	3.21	3.440	0.23
T_1	$^3(\pi\pi^*)$	2.63	2.846	0.22
T_2	$^3(n_O\pi^*)$	2.95	3.156	0.21
T_3	$^3(\pi\pi^*)^a$	3.50	?	

[a] Multikonfigurationszustand

In Tabelle 5 sind die berechneten 0-0 Übergangsenergien mit den Peak Positionen aus dem experimentellen Spektrum zusammengefasst. Die relative experimentelle Position von T_1 beträgt 2.846 eV relativ zu dem S_0. Die Energiedifferenz zu dem berechneten Wert liegt bei 213 meV, was relativ groß ist. Bei dem Vergleich der Differenzen aller Zustände fällt auf, dass diese überall ungefähr 200 meV beträgt. Dies lässt auf ein systematischen Fehler schließen, welcher für $n\pi^*$ als auch für $\pi\pi^*$ Zustände gilt. Die energetische Lage in Gasphase ist für den S_1 experimentell bekannt und liegt bei 3.381 eV [MO00]. Allgemein sind die Intensitäten von Übergängen in PDPES-Spektren schwer zu interpretieren, da das Schwellengesetz von Wigner [EP48] vorhersagt, dass die Photodetachment-Wahrscheinlichkeit für einen Zustand abnimmt, je geringer die Photonenüberschussenergie wird. Im Photodetachment Prozess konkurieren alle Prozesse miteinander, sodass Intensitäten der höheren angeregten elektronischen Zustände systematisch zu klein sind. Die Intensitäten der $^1(n_O\pi^*)$ und $^3(n_O\pi^*)$ Zustände stimmen mit dieser Begründung nicht überein. Hier hat der Singulettzustand eine deutlich höhere Intensität, obwohl beide Zustände die gleiche Konfiguration haben. Eine mögliche Erklärung für die höhere Singulett Intensität, könnte eine Kopplung mit dem nahegelegenen S_2 Zustand sein. Für diese würde eine höhere Intensität erwartet werden, jedoch ist dieser Peak im Spektrum etwas breiter, wodurch das Integral in einem angemessenen Bereich vermutlich ähnlich zu dem von T_1 ist. Ein weiterer Punkt ist, dass die energetische Reihenfolge des $^1(\pi\pi^*)$ und $^1(n_O\pi^*)$ Zustandes bei der Grundzustandsgeometrie und der jeweiligen angeregten Zustandsgeometrie tauscht. Das bedeutet, dass in der Nähe des S_2 Minimums ein konischer Schnitt vorhanden ist, der eine sehr schnelle interne Konversion von S_2 auf S_1 ermöglicht. Ein solcher Prozess, nachdem das Elektron das Molekül verlassen hat, führt zu einer Verbreiterung der entsprechenden Struktur im PDPES-Spektrum.

5.1.7 FC-Spektren

Wie bereits in Abschnitt 5.1.6 erwähnt, ist eine Zuordnung einzelner Peaks schwierig, da Schwingungsprogressionen vorhanden sind und fälschlicherweise als echten elektronischen Übergang gedeutet werden könnten. Um dieses Problem zu umgehen, wurden für die berechneten angeregten Zustände Franck-Condon Spektren ausgehend von dem Anion Grundzustand erstellt. Hierbei wird angenommen, dass eine optimale Kühlung durch die Coexpansion mit dem Argongas als Trägergas stattfindet.

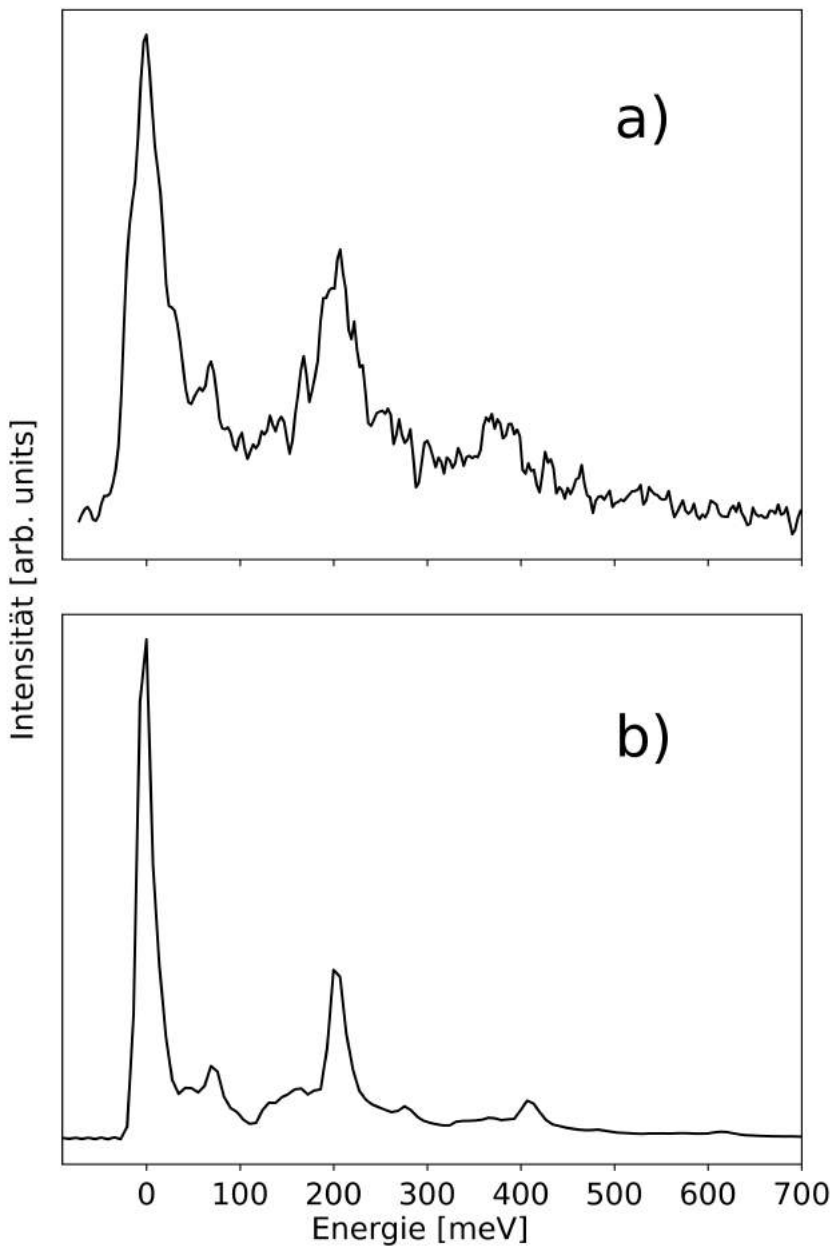


Abbildung 15: Das Photodetachment vom Anion-Grundzustand D_0 zum neutralen Grundzustand S_0 von NMA: a) Das experimentelle PDPES-Spektrum, aufgenommen mit einer Laserwellenlänge von 532.28 nm. b) Das FC-Spektrum für den D_0S_0 Übergang

Abbildung 15 a zeigt einen Ausschnitt des experimentellen Spektrums für den S_0-Zustand und Abbildung 15 b das berechnete Franck-Condon Spektrum für den Übergang vom Anion Grundzustand D_0 zu dem S_0. Hierbei sind die ersten Peaks auf null gesetzt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der Peakposition zu beobachten. Der einzige Unterschied besteht in der Breite der Peaks, was sich auf die Kühlung der Radikal-Anion zurückschließen lässt. Die Schwingung mit der höchsten Intensität und einer Energie von 1605 cm^{-1} (199 meV) wird der C=O Streckschwingung zugeordnet. Bei der Betrachtung der Geometrie von D_0 und S_0 ist auch ein signifikanter Abstandsunterschied der C=O-Bindung zu beob-

achten. Dieser beträgt 1.26 Å in der D_0- und 1.23 Å in der S_0-Geometrie. Der Peak bei 548 cm^{-1} (68 meV) kann einer Out-of-Plane Mode zugeordnet werden und der Peak bei 3274 cm^{-1} (406 meV) einer C-H-Schwingung.

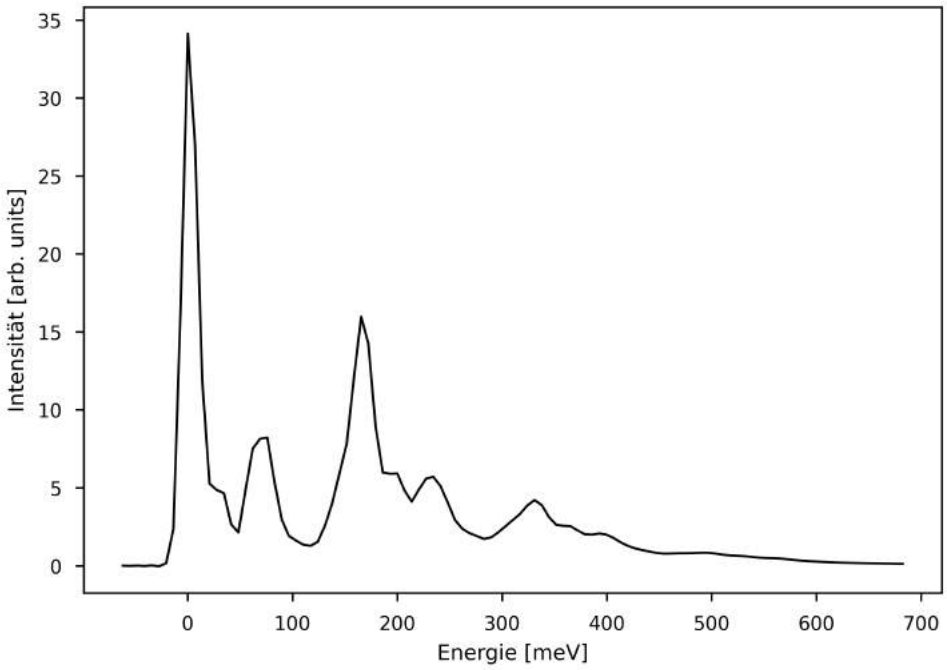


Abbildung 16: FC-Spektrum vom D_0S_1-Übergang

Bei dem D_0S_1 FC-Spektrum sind neben dem Hauptpeak, zwei intensive Schwingungsmoden zu beobachten. Eine symmetrische In-Plane Mode bei 605 cm^{-1} (75 meV) und eine weitere asymmetrische In-Plane Mode bei 1331 cm^{-1} (165 meV). Die Schwingung bei 165 meV liegt im experimentellen Spektrum in der Nähe vom S_2, sodass eine Zuordnung sehr schwierig ist.

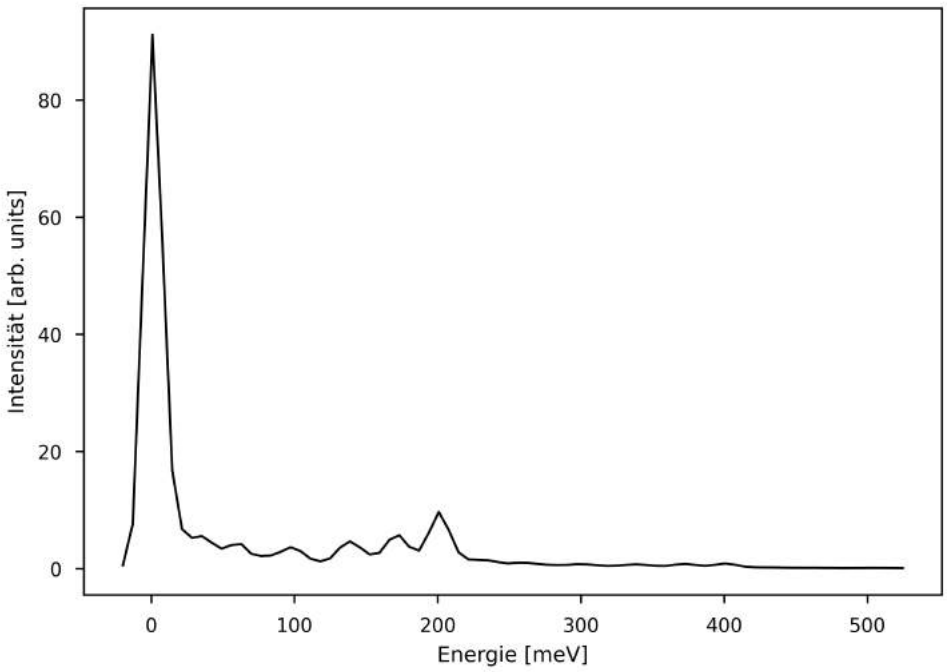


Abbildung 17: FC-Spektrum vom D_0S_2-Übergang

Bei dem D_0S_2 FC-Spektrum ist der Hauptpeak wie zu erwarten intensiv. Die intensivste Schwingung ist eine C=O-Schwingung bei 1612 cm^{-1} (200 meV). Anhand der Energie und der relativen Intensität ist hier eine Zuordnung im Spektrum bei dem Peak mit einer Energie von 3244 meV sinnvoll.

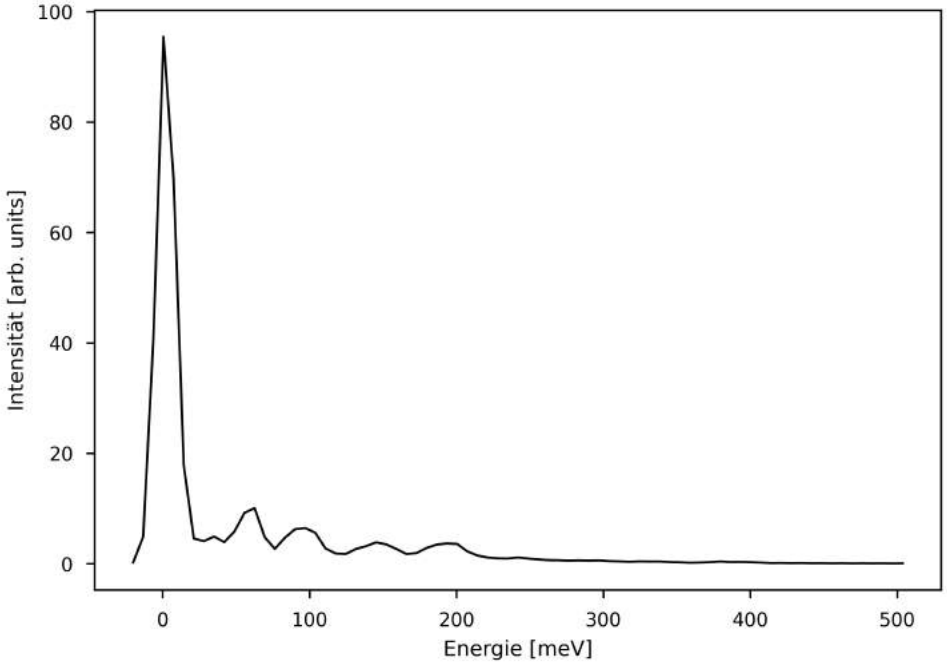


Abbildung 18: FC-Spektrum von dem D_0T_1-Übergang

Wie erwartet besitzt der T_1 eine hohe Intensiät, was sich durch Art und Geometrie des Zustandes gut erklären lässt. Die Geometrie des Anions ist sehr ähnlich zu der nach T_1 optimierten Geometrie. Der Peak im experimentellen Spektrum, bei einer Energie von 2802 meV, kann eindeutig dem $^3\pi\pi^*$-Zustand zugeordnet werden.

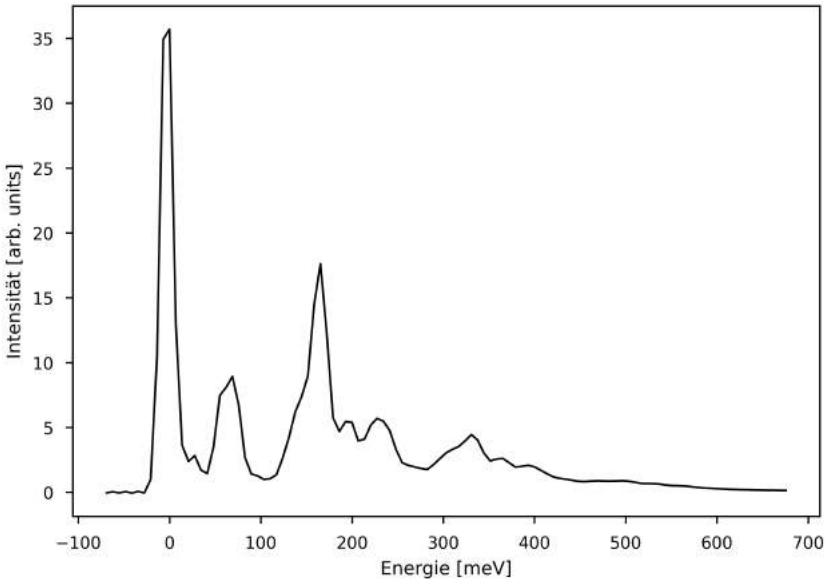


Abbildung 19: FC-Spektrum vom D_0T_2-Übergang

In dem FC-Spektrum vom D_0T_2-Übergang ist die Intensität des elektronischen 0-0-Übergang relativ klein. Die Schwingungsmoden bei 548 cm^{-1} (68 meV) und 1331 cm^{-1} (165 meV) können beide einer asymmetrischen In-Plane Ringschwingung zugeordnet werden. Durch die energetische Lage des T_2, liegt die intensivste Schwingung sehr nah am S_1, was auch die hohe Intensität des S_1-Zustands im experimentellen Spektrum erklärt. Um die Franck-Condon Spektren mit den experimentellen Spektrum zu vergleichen, werden die FC-Spektren auf die theoretisch berechnete Position bewegt. Diese zusammengestellte Simulation des Spektrums ist in Abbildung 20 dargestellt. Oben ist als Vergleich nochmal das experimentelle Spektrum mit Zuordnung der Peaks abgebildet.

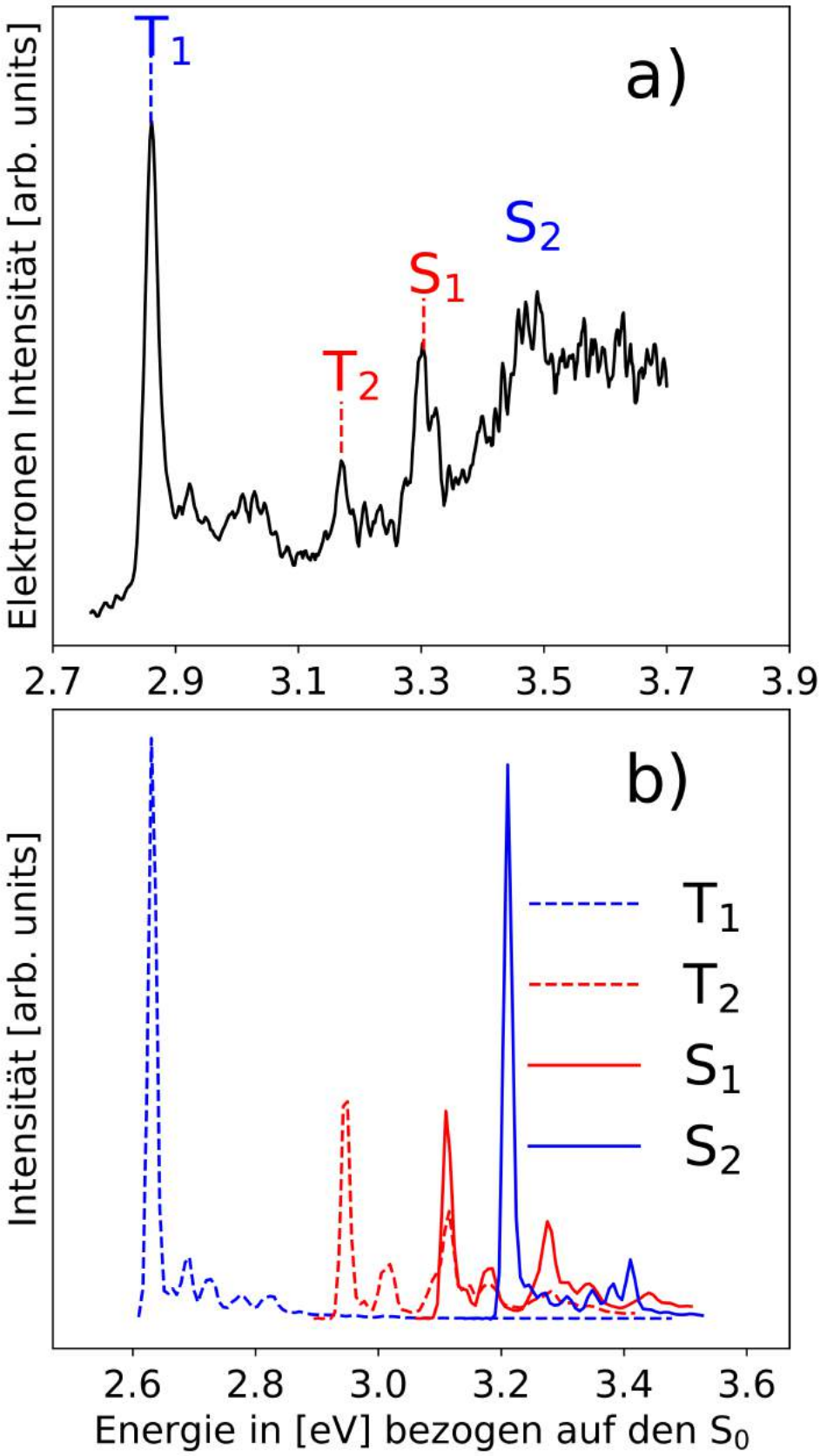


Abbildung 20: Vergleich eines Auschnitts des gemessenen PDPES Spektrums a) und einem aus Franck-Condon zusammengestellten Simulationsspketrum b). Die x-Achse ist hierbei so verschoben, dass die beiden T_1-Peaks aufeinander liegen. Die Abstände sind jedoch unverändert.

Das in Abbildung 20 dargestellte Kompositspektrum zeigt eine gute relative Übereinstimmung der Peakpositionen zwischen experimentellem Spektrum und Theorie. Wie schon erwähnt sind jedoch die absoluten Werte des theoretisch gerechneten Spektrums um ca. 200 meV Rotverschoben. Eine Zurodnung des S_2 zu einem bestimmten Peak wird hier auf Grund der Breite und Substruktur nicht vorgenommen. Insgesamt ist die gewählte Zuordnung der einzelnen Zustände durch die Rechnung der 0-0-Übergänge und den FC-Spektren überzeugend.

5.2 N,N'-Dimethylchinacridon (NM-QAC)

Für die Berechnungen von N,N'-Dimethylchinacridon wurden die gleichen Methoden verwendet wie bei dem N-Methylacridon. Prinzipiell ist NNM-QAC zwei mal NMA, welches über den mittlere Ring verknüpft ist. Daher tritt die Frage auf, ob es auch eine Ähnlichkeit bezüglich der angeregten Zustände gibt.

5.2.1 Grundzustand

Die optimierte Grundzustandsgeometrie ist wie bei NMA leicht geknickt. Im Gegensatz zu dem NMA besitzt NNM-QAC jedoch zwei Methylgruppen, die nach der Geometrieoptimierung beide in die gleiche Richtung zeigen, sodass der Knick bogenförmig aussieht (Abbildung 21 a). Neben der bogenförmigen Struktur, bei der beide Methylgruppen in eine Richtung zeigen, ist auch eine Geometrie denkbar, bei der die Methylgruppen in unterschiedliche Richtungen zeigen. Um das zu überprüfen, wurde zusätzlich eine Rechnung durchgeführt, bei der die Methylgruppen manuell in unterschiedliche Richtungen verzerrt werden. Diese verzerrte Startgeometrie wurde verwendet, sodass die Optimierung in das gewünschte W-förmige Minimum fällt (Abbildung 21 b). Diese Geometrie liegt energetisch 4 meV über der bogenförmigen Struktur. Sie ist energetisch sehr nah und nach einer DFT/MRCI Rechnung dieser zweiten Struktur, ist zu erkennen, dass die vertikalen Energien für die angeregten Zustände nahezu identisch sind. Aus diesem Grund werden nur die Eigenschaften der stabileren Form diskutiert. Um auch hier den Grad des Knicks abschätzen, wird hier ein Diederwinkel zwischen den vier Kohlenstoffatomen: 9, 7a, 4a und 3 definiert (Abbilgung 2). Dieser Winkel beträgt 4,4°. Für den Grad des Knickes der Methylgruppe, wird hier eine analoge Definition wie beim NMA verwendet. Der Winkel zwischen der C=O-Carbonylgruppe und dem Stickstoffatom beträgt auf beiden Seiten 6° (7° beim NMA). Die C=O-Bindungslänge beträgt 123 pm, was in dem Bereich von typischen C=O-Bidnungslängen liegt, ist jedoch im Vergleich zu NMA 1 pm länger.

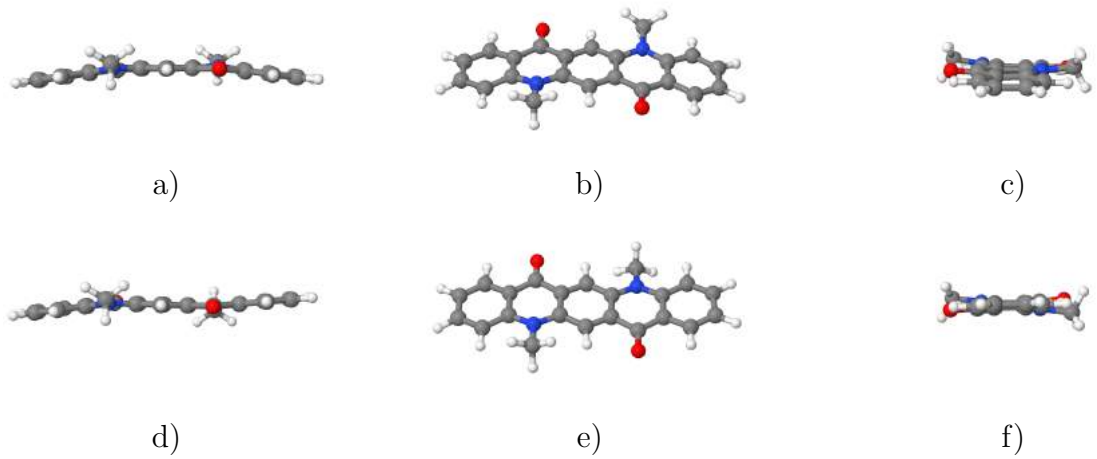
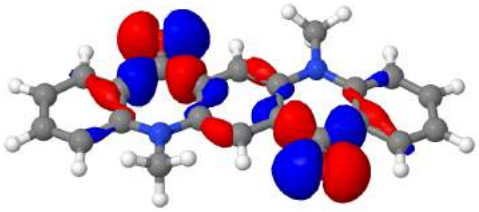


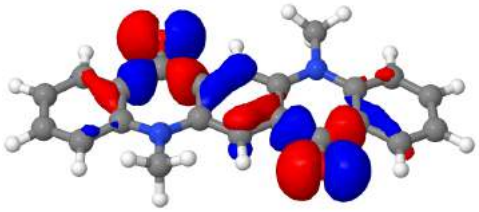
Abbildung 21: Optimierter Grundzustand von NNM-QAC in der bogenförmigen Geometrie: a) Ansicht von vorne, b) Ansicht von oben und c) Ansicht von der Seite und in der W-förmigen Geometrie d) Ansicht von vorne, e) Ansicht von oben und f) Ansicht von der Seite.

5.2.2 Vertikale Übergänge

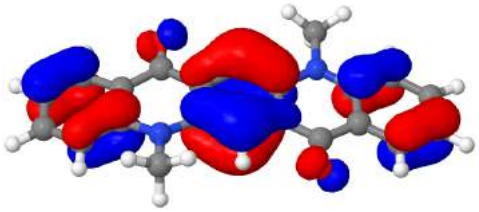
In Abbildung 22 sind die MO's dargestellt, welche hauptsächlich für die Beschreibung der drei energetisch niedrigsten Singulett und Triplettzustände benötigt werden. Auffällig sind bei den MO's die scheinbare Symmetrie um eine C_2-Rotationsachse, welche auf Grund der Knicke nicht vorhanden ist. Ein Beispiel sind die Orbitale HOMO-6 und HOMO-7 welche zum großen Teil aus der symmtrischen und antisymmetrischen Linearkombination der n_O-Orbitale bestehen. Auch wenn diese Symmetrie nur geringfügig verletzt ist, könnte man erwarten, dass die Symmetrieauswahlregeln einen Einfluss auf die Spektroskopischen Eigenschaften haben. Darüber hinaus ist die Elektron-Aufenthaltswahrscheinlichkeit im HOMO und LUMO in der Mitte des Moleküls am höchsten, während bei dem HOMO-1 und LUMO+1 die Beiträge an den äußeren Ringen höher ist. Diese Eigenschaft der Übergänge ist vor allem in den Differenzdichten (Abbildung 23 und 24), die die Abnahme der Elektronendichte (blau) und die Zunahme der Elektronendichte (Orange) für ein bestimmten Übergang darstellen.



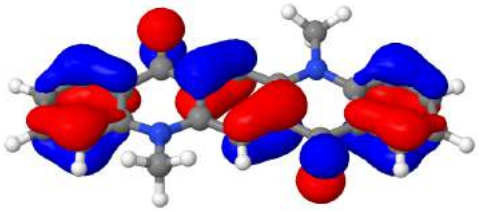
HOMO



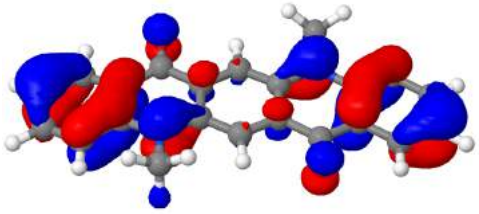
HOMO-1



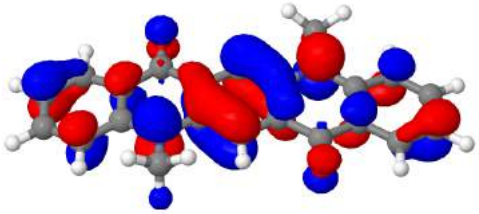
HOMO-4



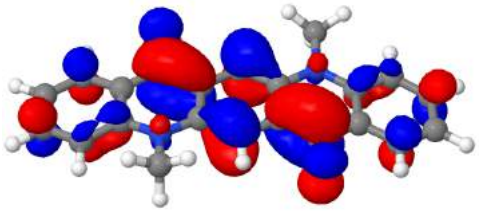
HOMO-5



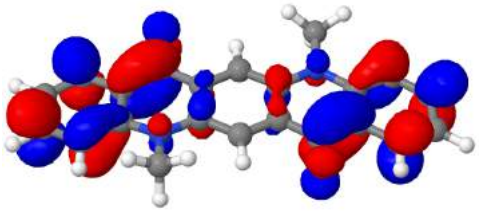
HOMO-6



HOMO-7



LUMO



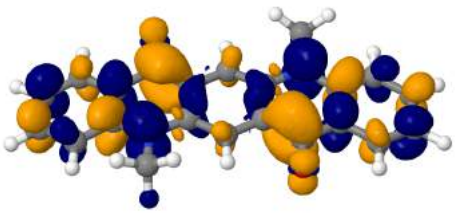
LUMO+1

Abbildung 22: Ausgewählte Orbitalbilder für das N,N'-Dimethylchinacridon, die für die ausgewählten MO-Konfigurationen der niedrigsten drei Singulett und Triplett Zustände benötigt werden.

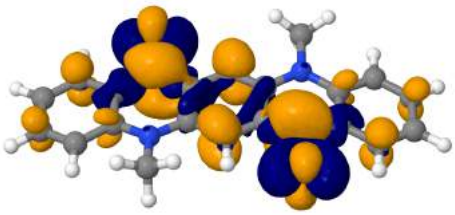
Bei der optimierten Grundzustandgeometrie ist der erste Singulettzustände ein $\pi\pi^*$-Zustand, der durch die Anregung HOMO zum LUMO charakterisiert ist und bei 2.61 eV liegt. Der zweite Singulettzustand ist ein $n\pi^*$-Zustand, der hauptsächlich über den HOMO-6 zu LUMO Übergang beschrieben wird. Dieser liegt energetisch bei 3.30 eV. Energetisch nah ist der S_3 mit 3.35 eV. Dieser Zustand hat einen stark gemischten Charakter, bei dem der $n\pi^*$-Übergang den größten Beitrag besitzt. Der erste Triplett Zustand ist ein $\pi\pi^*$-Zustand und liegt energetisch bei 2.09 eV. Darauf folgt der T_2 Zustand mit 2.84 eV. Dieser wird durch die beiden $\pi\pi^*$-Anregungen HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO und HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 beschrieben, wobei der Übergang aus dem HOMO-1 Orbital ein deutlich höheren Anteil besitzt. Bei dem T_3 handelt es sich wieder um einen Multikonfigurationsübergang. Hierbei hat der $n\pi^*$-Übergang aus dem HOMO-6 in das LUMO den größten Anteil. Die Anregungen und Energien sind in Tabelle (6) zusammengefasst. An dieser Stelle ist jedoch zu beachten, dass in der PDPES nur Zustände beobachtet werden können, welche durch die Anregung eines Elektrons durch ein Photon erzeugt werden können (OPOE Prinzip). Aus der energetischen Lage und Art der angeregten Zustände kann entnommen werden, dass unter dem S_1 nur der T_1 liegt. Dieser ist jedoch wie der S_1 ein $\pi\pi^*$-Übergang und somit El-Sayed verboten. Somit ist die ISC Rate vermutlich langsam, sodass eine starke Fluoreszenz aus dem S_1 zu erwarten ist. In der Tat hat NNM-QAC in DMSO eine effiziente Fluoreszenz mit einer relativ langen Lebensdauer von 18.8 ns. [Sch15]

Tabelle 6: Ausgewählte Anregungen und Übergänge von N-Methylacridon auf DFT-MRCI-Niveau an der Grundzustandsgeometrie mit dem R2016 Hamiltonoperator

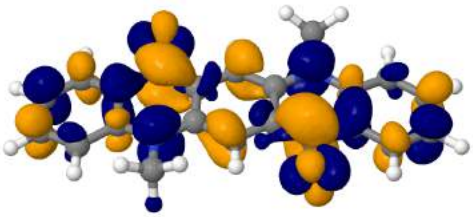
Zustand	Art	Anregung Orbitale	Anteil [%]	Energie [eV]
S_1	$\pi\pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO	82	2.61
S_2	$n\pi^*$	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO	61	3.30
	$n\pi^*$	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO+1	11	
S_3	$\pi\pi^*$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	49	3.35
	$\pi\pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	18	
	$n\pi^*$	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO	11	
T_1	$\pi\pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO	84	2.09
T_2	$\pi\pi^*$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	52	2.84
	$\pi\pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	28	
T_3	$n\pi^*$	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO	28	3.12
	$\pi\pi^*$	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	19	
	$\pi\pi^*$	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	14	



$S_0 \rightarrow S_1$

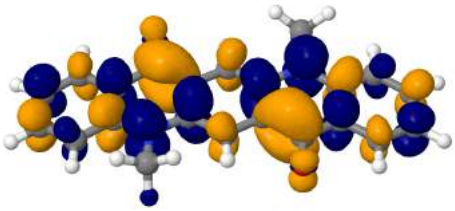


$S_0 \rightarrow S_2$

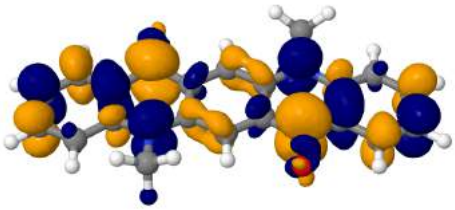


c) $S_0 \rightarrow S_3$

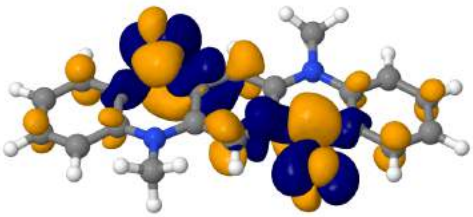
Abbildung 23: Differenzdichten der ersten drei Singulettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte blau und die Zunahme der Elektronendichte Orange dargestellt



$S_0 \rightarrow T_1$



$S_0 \rightarrow T_2$



c) $S_0 \rightarrow T_3$

Abbildung 24: Differenzdichten der ersten drei Triplettzustände. Hierbei ist die Abnahme der Elektronendichte Blau und die Zunahme der Elektronendichte Orange dargestellt

5.2.3 Adiabatische Energien

Für die Bestimmung der adiabatischen Energien der angeregten Zustände werden zuerst die angeregten Zustände mit Hilfe von TDDFT optimiert. Nach erfolgreicher Optimierung wurden für diese optimierten Geometrien jeweils eine DFT/MRCI Rechnung durchgeführt. Die berechneten Zustände sind in Abbildung 25 in Relation zum S_0 Minimum abgebildet.

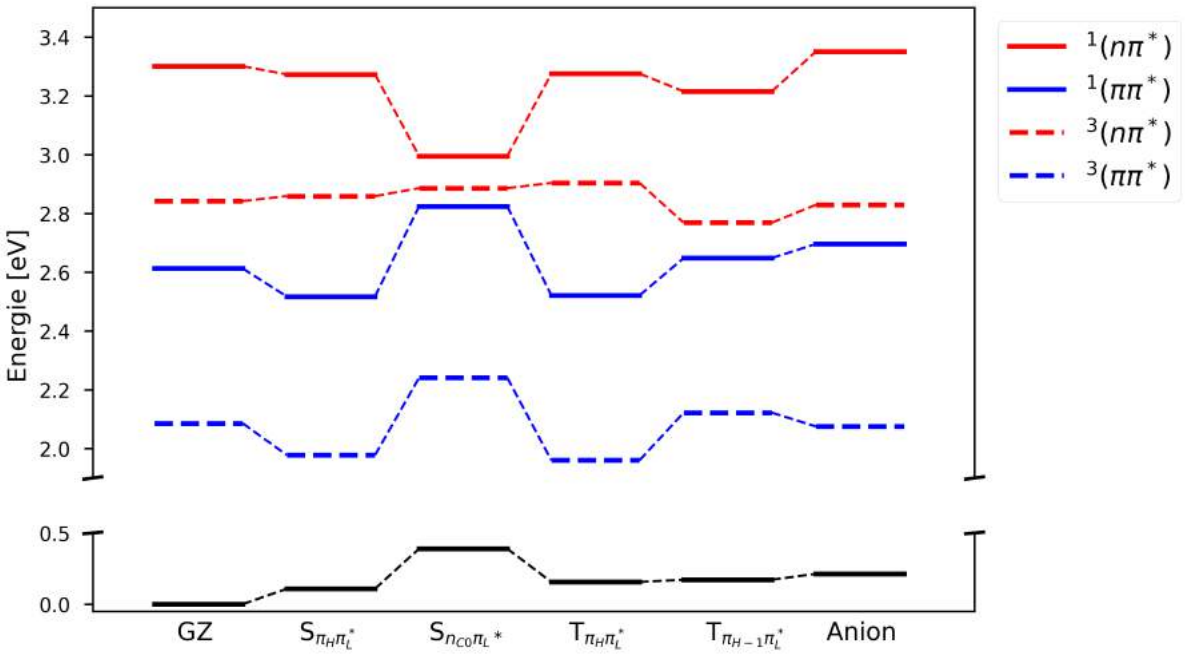


Abbildung 25: DFT/MRCI-Energien von N,N'-Dimethylchinacridon an optimierten Geometrien relativ zum S_0-Minimum. Hierbei sind die $\pi\pi^*$ blau und die $n\pi^*$ rot marktiert. Die durchgezogenen Linien stehen für die Triplett und die gestrichelten Linien für die Singulett Zustände

Die in Abbildung 25 dargestellten Singulett und Triplett Zustände sind energetisch relativ zum S_0 Minimum abgebildet. Die gestrichelten Linien verknüpfen Zustände gleicher Art. Zusätzlich ist hier das gleiche Phänomen zu beobachten, wie bei dem NMA. In der $n\pi^*$-Geometrie sind die $n\pi^*$-Zustände energetische abgesenkt und $\pi\pi^*$-Zustände erhöht. Für die $\pi\pi^*$ Geometrien gilt genau das gleiche nur umgekehrt. Außerdem ist hier auch die Relaxationsenergie des $n\pi^*$-Zustandes deutlich größer als die der $\pi\pi^*$-Zustände. Insgesamt ist die Differenz zwischen der Vertikalen und der adiabatischen Energie bei dem $^1n\pi^*$-Zustand am größten.

Tabelle 7: Energetische Lage ausgewählter angeregter Zustände von N,N'-Dimethylchinacridon in unterschiedlichen optimierten Geometrien

Geometrie	GZ E [eV]	S($\pi_H\pi_L^*$) E [eV]	S($n_{CO}\pi_L^*$) E [eV]	T($\pi_H\pi_L^*$) E [eV]	T($\pi_{H-1}\pi_L^*$) E [eV]
$^1(\pi_H\pi_L^*)$	2.61	2.41	2.44	2.37	2.48
$^1(n_{CO}\pi_L^*)$	3.30	3.17	2.61	3.12	3.04
$^3(\pi_H\pi_L^*)$	2.09	1.87	1.85	1.80	1.95
$^3(\pi_{H-1}\pi_L^*)$	2.84	2.75	2.50	2.75	2.60

Die adiabatischen und 0-0-Energien sind in Tabelle 8 aufgelistet. Hierbei ist der $\pi_H\pi_L^*$-Triplett Zustand der energetisch niedrigste mit 1.96 eV für die adiabatische Energie und 1.90 eV für den 0-0-Übergang. Dahinter liegt der $\pi_H\pi_L$-Singulett Zustand mit 2.52 für die adiabatische Energie und 2.44 eV für den 0-0-Übergang. Der $^1n_{CO}\pi_L^*$-Zustand liegt adiabatisch bei 2.99 eV und der 0-0-Übergang bei 2.92. Bei diesen drei Übergängen liegt die Nullpunktsschwigungsdifferenz bei durchschnittlich 0.07 eV. Eine deutlich Abweichung von dieser Differenz ist bei dem $^3\pi_{H-1}\pi_L^*$ Zustand zu beobachten. Diese ist hier mit 0.12 eV deutlich höher. Die adiabatische Energie liegt hier bei 2.77 eV und der 0-0-Übergang bei 2.65 eV.

Tabelle 8: Adiabatische Anregungsenergien von ausgewählten Singulett- und Triplettzuständen von N-Methylacridon und Acridon

Geometrie	ΔE_{adia}[eV]	ΔZPVE [eV]	0-0 Energie [eV]
$^1(\pi_H\pi_L^*)$	2.52	0.08	2.44
$^1(n_{CO}\pi_L^*)$	2.99	0.07	2.92
$^3(\pi_H\pi_L^*)$	1.96	0.06	1.90
$^3(\pi_{H-1}\pi_L^*)$	2.77	0.12	2.65

Die Energiedifferenz des 0-0-Übergangs zwischen dem T_1 und T_2 beträgt 0.75 eV. Diese Energiedifferenz ist vermutlich zu klein, um den T_2 mit Methoden, wie der T_1-T_n Absorption zu beobachten.

5.2.4 Elektronenaffinität (EA)

Für eine theoretische Abschätzung der Elektronenaffinität wurde auch hier die Energiedifferenz zwischen den durch TDDFT optimierten Geometrien von Anion und neutralen NNM-QAC mit berücksichtigung der Nullpunksschwingungsenergie (ZPVE) berechnet

(Tabelle 9). Für die experimentelle Bestimmung der EA wird hier genau wie bei NMA die Energie bis zum ersten Peak (S_0) gewählt.

Tabelle 9: Adiabatische Anregungsenergien von ausgewählten Singulett- und Triplettzuständen von N-Methylacridon und Acridon

	EA_{adia}	ΔZPVE	EA_{0-0}	EA_{exp}
Anion $\rightarrow$ GZ	1.336	0.103	1.439	1.325

Die Abweichung Theorie und Experiment liegt durch die Nullpunksschwingungskorrektur bei 114 meV, was untypisch ist, da normalerweise die EA von der Theorie unterschätzt wird.

5.2.5 Vergleich mit Spektrum

Die Auswertung und somit Zuordnung der angeregtem Zustände im Spektren erfolgt analog zu der von NMA. Hierzu werden die berechneten 0-0–Übergängsenergien und Franck-Condon Spektren verwendet. Das PDPES-Spektrum von N,N'-Dimethylchinacridon wurde mit einer Laserwellenlänge von 212.911 nm aufgenommen. Die Heizung wurde auf 269 °C justiert.

Tabelle 10: Berechnete 0-0 Energien der niedrigsten Singulett und Triplett Zustände mit den experimentell bestimmten Peakpositionen von NMA (in eV).

Zustand	Art	E_{adia}	E_{0-0}	$E_{exp.}$	E_{exp}-E_{theo}
S_1	$\pi\pi^*$	2.52	2.44	2.572	0.13
S_2	$n_O\pi^*$	2.99	2.92	3.200	0.28
T_1	$\pi\pi^*$	1.96	1.90	2.110	0.21
T_2	$\pi\pi^*$	2.77	2.65	2.926	0.27
T_3	$n_O\pi^*$	2.93	2.86	-	-

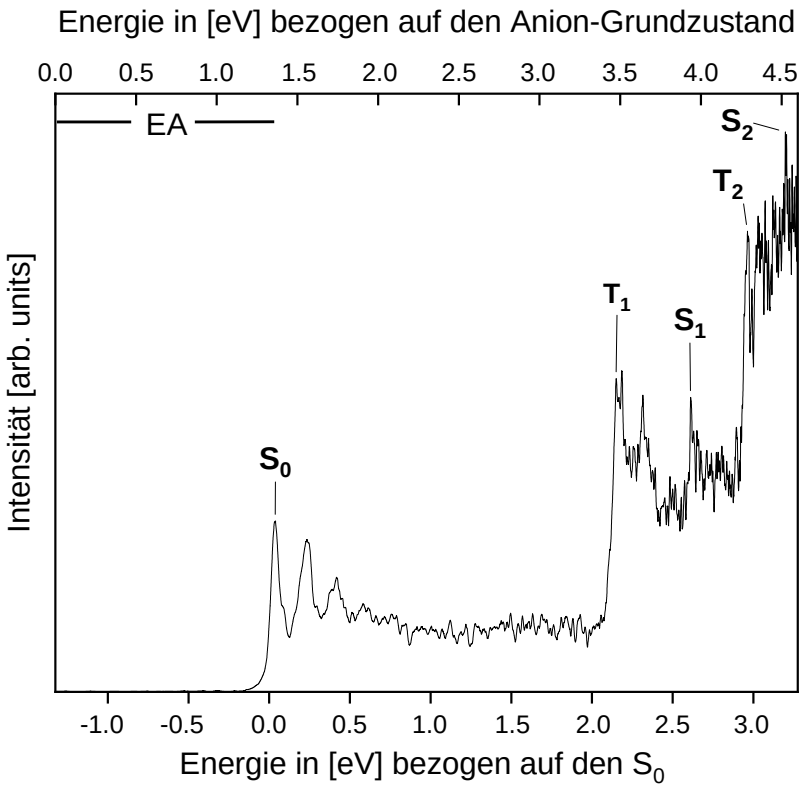


Abbildung 26: Anionen-PDPES Energie Spektrum von NNM-QAC. Hierbei wurde das Spektrum mit einer Laserwellenlänge von 212.911 nm aufgenommen. Die Heizung wurde auf 269 °C justiert. Die untere Skala gibt die Energie des neutralen Moleküls an. Die Skala oben ist die Energie bezogen auf den Grundzustand des Anions. Die gewählte Zuordnung der angeregten Zustände folgt aus den adiabatischen Energien und den Franck-Condon Spektren

Eine sehr interessante Beobachtung, die hier gemacht werden kann ist, dass die Abweichung von theoretisch berechneten Werten und Experiment bei ca. 200 meV liegen. Diese Abweichung ist somit in dem gleichen Bereich, wie die von NMA, was auf einen systematischen Fehler deutet. Der Grund für diese Abweichung ist jedoch unklar. Die Zuordnung von S_0 und T_1 ist hier relativ eindeutig. Für den S_1 wurde von Dr. Carsten Schulz ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen, von dem ein Auschnitt im Kompositspektrum (Abbildung 33) abgebildet ist.

5.2.6 FC-Spektren

Um die Detachmentwahrscheinlichkeit abschätzen zu können, wird hier wieder die optimierte Anionengeometrie und die Geometrie des optimieren neutralen Grundzustands verwendet, um die FC-Spektren zu erstellen. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Intensitäten im experimentellen Spektrum aus den selben Gründen wie in Abschnitt 5.1.6 abweichen können.

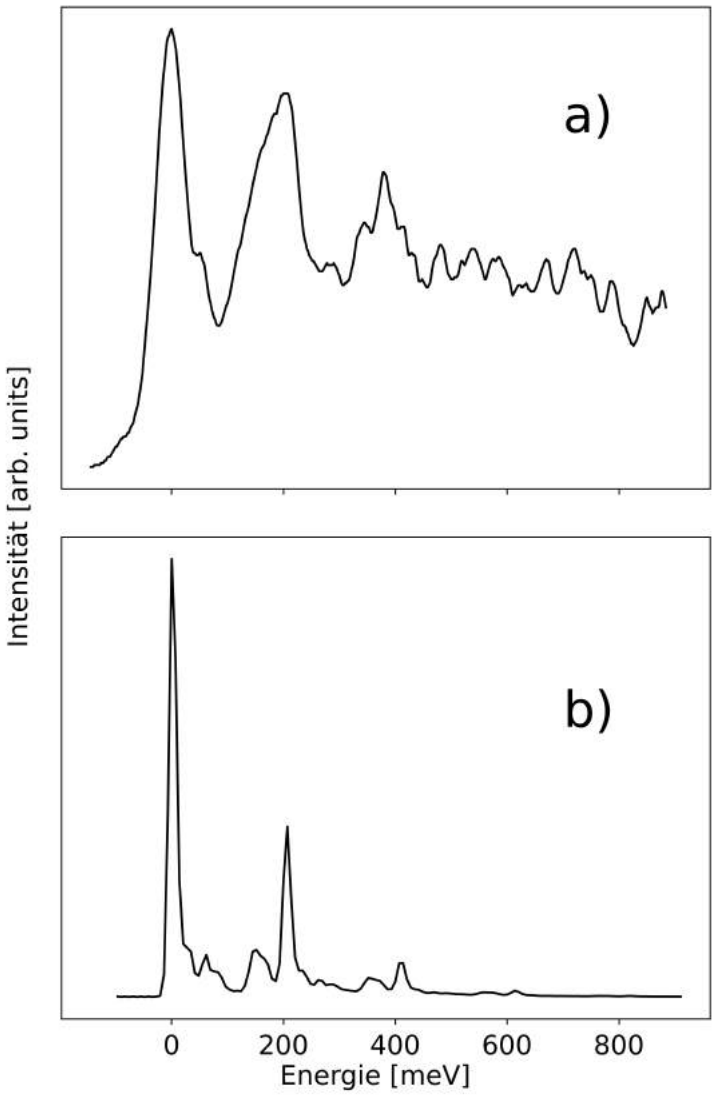


Abbildung 27: Das Photodetachment vom Anion-Grundzustand D_0 zum neutralen Grundzustand S_0 von NMN-QAC: a) Das experimentelle PDPES-Spektrum, aufgenommen mit einer Laserwellenlänge von 212.911 nm. b) Das FC-Spektrum für den D_0S_0 Übergang

Abbildung 27 a) zeigt ein Auschnitt des experimentellen Spektrums für den S_0-Zustand und das berechnete FC-Spektrum für den Übergang vom Anion Grundzustand D_0 zu dem S_0 (Abbildung 27 b).

Anders als bei dem Vergleichspektrum von NMA, bei dem für den S_0 ein Spektrum mit der zweiten Harmonischen (532 nm) aufgenommen wurde, ist hier ein Auschnitt des experimentellen Spektrums der fünften Harmonischen (213 nm) zu beobachten. Da die herausgestoßenen Elektronen für die Abbildung des S_0 in der fünften harmonischen eine hohe Überschussenergie besitzen, ist dieser Zustand in dem Spektrum dementsprechend schlechter aufgelöst. Trotzdem ist die Übereinstimmung der Schwingungsprogressionen relativ gut. Die Schwingung mit der höchsten Intensität und einer Energie von 1669 cm^{-1} (207 meV) kann einer C=O-Streckschwingung zugeordnet werden. Bei der Betrachtung der Geometrie von D_0 und S_0 ist auch ein eindeutiger Abstandsunterschied der C=O-Bindung zu beobachten. Diese beträgt 1.25 Å in der D_0- und 1.23 Å in der S_0-Geometrie. Dieser Übergang ist sehr gut mit NMA zu vergleichen, wo ein sehr ähnliches FC-Spektrum erzeugt wurde. Der Peak bei 3331 cm^{-1} (413 meV) kann einer C-H-Schwingung zugeordnet werden.

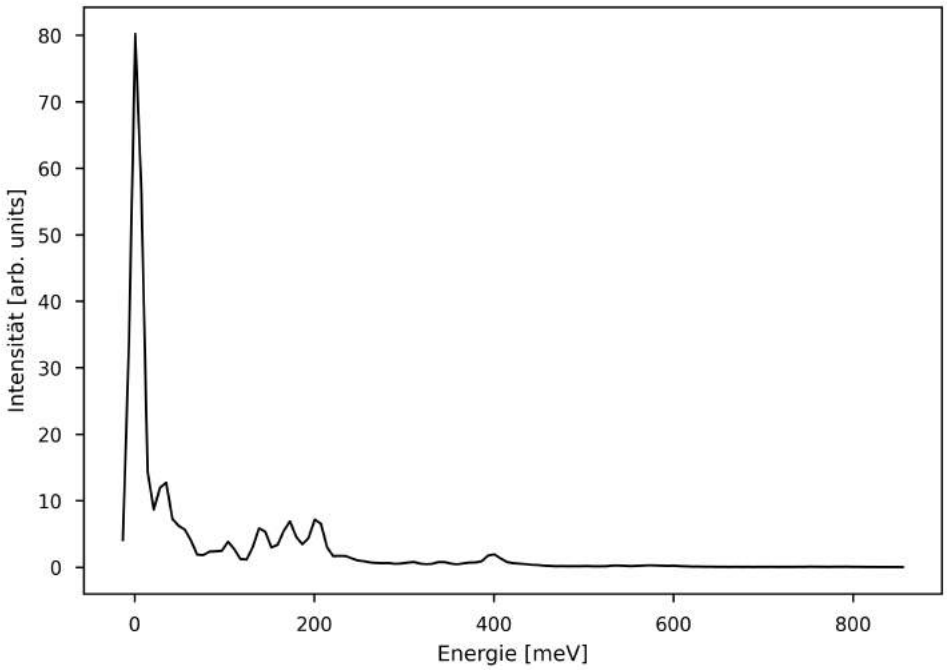


Abbildung 28: FC-Spektrum vom D_0S_1-Übergang

Bei dem S_1 handelt es sich um ein $\pi\pi^*$-Zustand, dessen 0-0 Bande im FC-Spektrum (Abbildung 28) eine relativ hohe Intensität besitzt. Die Intensitäten der Übergänge in angeregte Schwingungszustände sind sehr klein, sodass sie im experimentellen Spektrum nicht vom Untergrund zu unterscheiden sind. Auf Grund der Intensität und der energetischen Position des berechneten 0-0-Übergangs wurde hier eine Zuordnung zu dem Peak bei 2.572 eV (Bezogen auf den S_0) gewählt. Hinzu kommt, dass sich keine Schwingungen vom T_1 in dem relativen Abstand befinden und der T_2 energetisch höher liegt als der S_1.

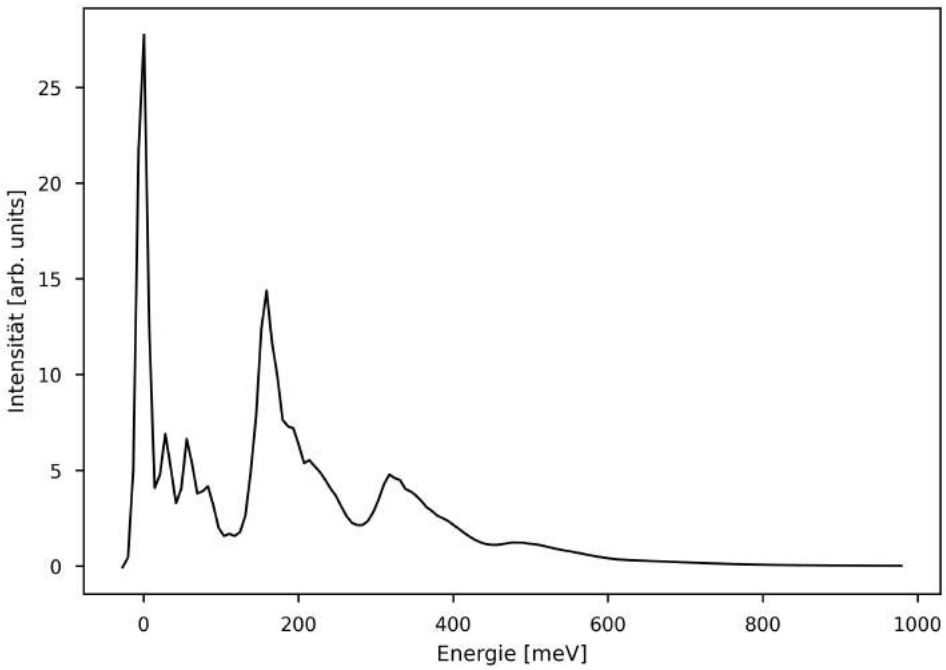


Abbildung 29: FC-Spektrum vom D_0S_2-Übergang

Das FC-Spektrum des D_0S_2 Übergangs ist in Abbildung 29 abgebildet. Der S_2 ist ein $n\pi^*$-Zustand, der eine intensive Schwigung bei 1274 cm^{-1} (158 meV) besitzt. Diese kann einer asymmetrischen In-Plane Ringschwingung zugeordnet werden. In dem experimentellen Spektrum ist in diesem Bereich, nach Berücksichtigung der relativen Zuordnungen, ein Peak bei 3.200 eV zu beobachten. Diese Zuordnung ist jedoch nicht so eindeutig wie für die anderen Zustände, da sich der Peak kaum vom Untergrund unterscheiden lässt.

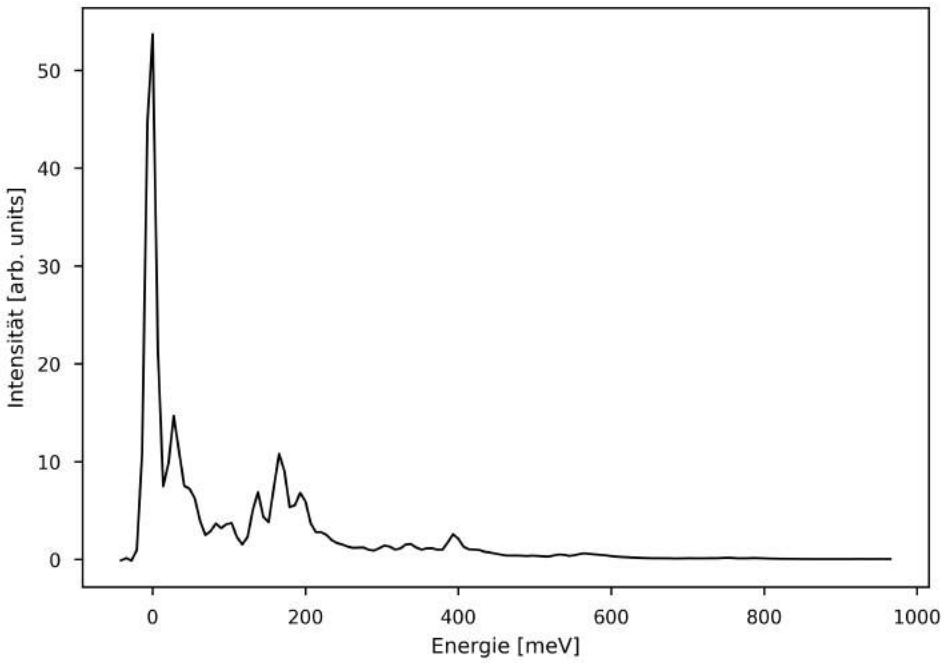


Abbildung 30: FC-Spektrum vom D_0T_1-Übergang

In Abbildung 30 ist das FC-Spektrum des $D_0 \rightarrow T_1$ Übergangs dargestellt. Die Schwigungsprogression von diesem Zustand kann im experimentellen Spektrum zugeordnet werden. Hierbei hervorzuheben sind die Schwigungen bei 27 meV (218 cm^{-1}), 165 meV (1331 cm^{-1}) und 393 meV (3170 cm^{-1}). In energetischer Reihenfolge ist die erste Schwingung eine Out-of-Plane Schwingung der Ringe, die zweite eine In-Plane Schwingung der Ringe und die dritte eine C–H-Schwingung an den äußeren Ringen.

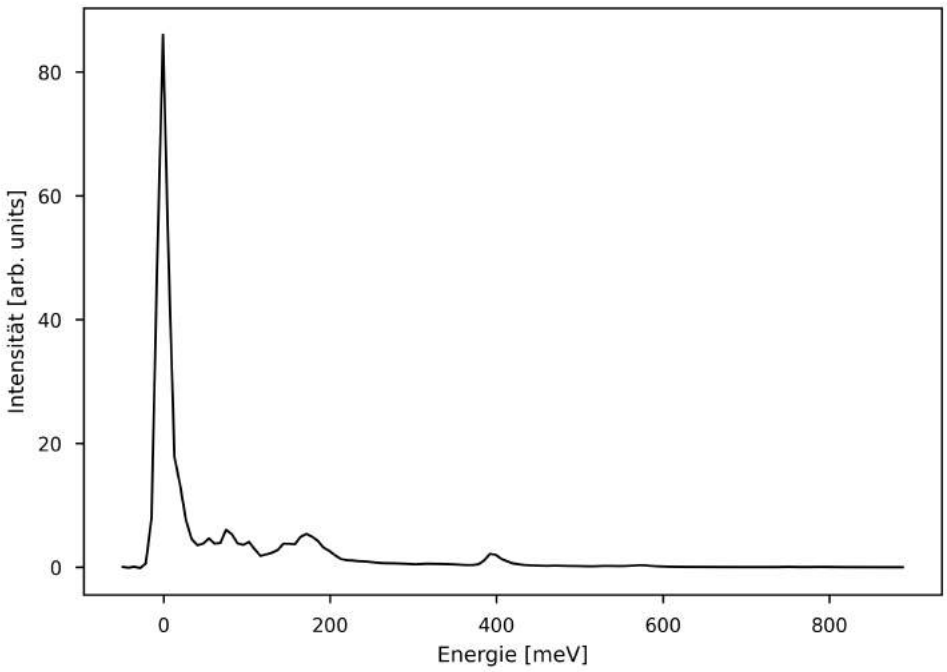


Abbildung 31: FC-Spektrum vom D_0T_2-Übergang

Bei dem T_2 handelt es sich hauptsächlich um einen $\pi\pi^*$-Zustand, der in dem FC-Spektrum in Abbildung 31 eine mit dem T_1 vergleichbar hohe Intensität besitzt. Auf Grund der Intensität und der berchneten 0-0-Energie des Zustands ist hier eine Zuordnung zu dem Peak bei 2.926 eV sinnvoll.

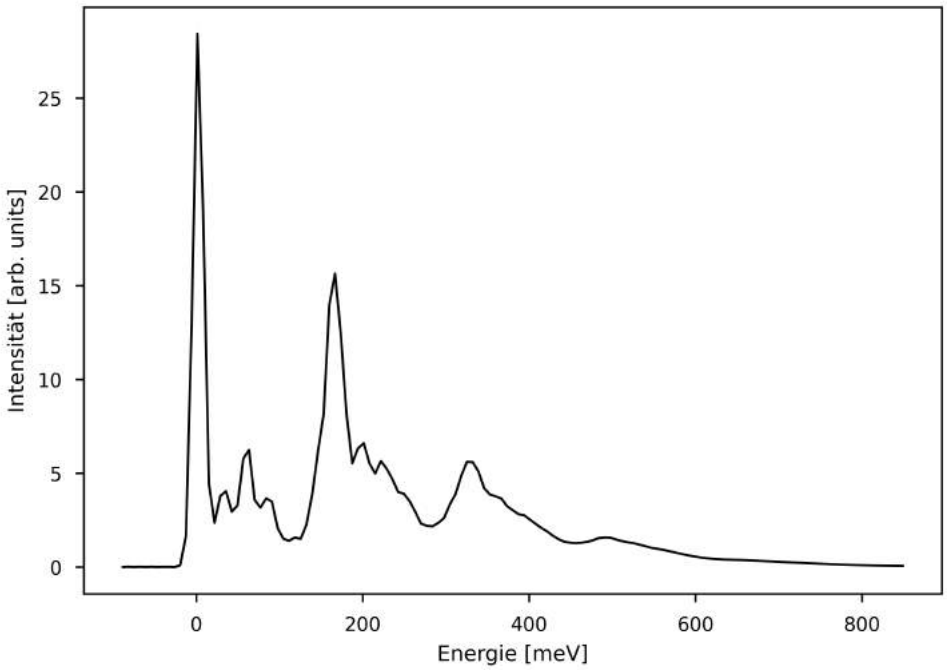


Abbildung 32: FC-Spektrum vom D_0T_3-Übergang

Der Multikonfigurationszustand T_3 liegt energetisch zwischen dem T_2 und S_2. Jedoch ist hier eine Zuordnung schwierig, da in dem Bereich kein eindeutiger Peak vorhanden ist. Das FC-Spektrum in Abbildung 32 hat eine intensive Schwingung bei 193 meV (1557 cm^{-1}), die einer weiteren C=O-Schwingung zugeordnet werden kann. Allgemein ist die Intensität des 0-0 Übergangs klein, dies ist der Grund für die schwere Zuordnung des elektronischen Zustands im experimentellen Spektrums.

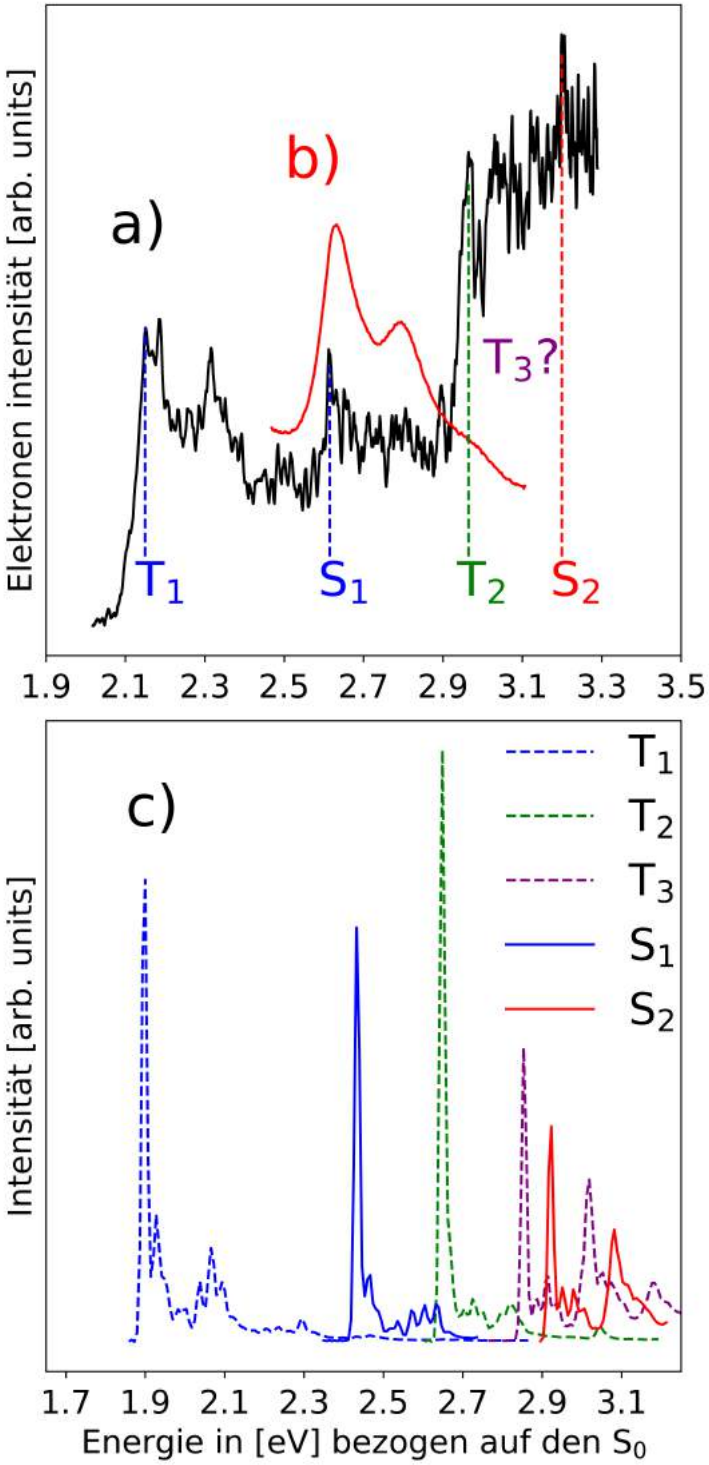


Abbildung 33: Vergleich eines Auschnitts des gemessenen PDPES Spektrums a) und einem aus Franck-Condon zusammengestellten Simulationsspketrum b). Die x-Achse ist hierbei so verschoben, dass die beiden T_1-Peaks aufeinander liegen. Die Abstände sind jedoch unverändert.

In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt des experimentellen Spektrums a) und ein aus FC-Spektren zusammengestellte Simulation c) dargestellt. Die x-Achse ist hierbei so verschoben, dass die beiden T_1-Peaks aufeinander liegen. Darüber hinaus wurde das UV/VIS-SPektrum von NNM-QAC b) ebenfalls in das obere Diagramm gesetzt. Somit ist die Zuordnung des S_1 richtig, da dieser mit der Peakposition im UV/VIS-Spektrum übereinstimmt. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass die Temperatur bei Aufnahme des UV/VIS-Spektrums 535 K betrug. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass das Spektrum hot-bands enthält. In der PDPES wird angenommen, dass durch die Kühlung eine Temperatur von weniger als 100 K erreicht wird und somit die Anregung aus dem Anion-Schwingungsgrundzustand erfolgt. Insgesamt ist die Zuordnung mit Hilfe der 0-0-Übergänge und der FC-Spektren sehr überzeugend. Die relativen energetischen Abstände sind sehr nah beieinander. Nur die Zuordnung des T_3 ist problematisch. Es ist jedoch eine Erklätung dafür, dass zwischen dem T_2 und S_2 kein Loch im Spektrum zu beobachten ist.

6 Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit wurden erfolgreich PDPES-Spektren von NMA und NNM-QAC aufgenommen. Eine überzeugende Zuordnung der Peaks im Spektrum ist jedoch nur mit Hilfe von theoretischen Rechnungen möglich, die weitere Informationen zu der energetischen Position der angeregten Zustände liefert. Aus diesem Grund wurden für die beiden Moleküle jeweils der Grundzustand und die niedrigsten angeregten Zustände im Vakuum optimiert, um die Lage der 0-0-Übergänge zu bestimmen. Zusätzlich wurden FC-Spektren dieser Zustände ausgehend von der Anionengeometrie berechnet, um die Schwingungsprogression mit der im experimentellen Spektrum zu vergleichen. Für NMA konnte experimentell eine EA von 540 meV gemessen werden. Die theoretisch berechnete EA liegt bei 632 meV. Anders als bei dem Acridon, führt die Substitution durch eine Methylgruppe bei dem NMA zu einem nicht-planarem Grundzustand. Hierbei wurde zusätzlich die Energie in einer planaren Geomtrie berechnet, welche 43.9 meV darüber liegt. Bei den angeregten Zuständen scheint der Effekt der Methylgruppe zu sein, dass die $\pi\pi^*$-Zustände energetisch abgesenkt und die $n\pi^*$-Zustände energetisch erhöht werden. Im direkten Vergleich von experimentellen Spektrum und simuliertem Spektrum fällt auf, dass die Peaks ab dem T_1 alle um ca. 200 meV rotverschoben sind. Die relativen Abstände stimmen jedoch sehr gut überein. Darüber hinaus ist die Übereinstimmung der Schwigungsprogression zwischen Experiment und Theorie vor allem bei dem S_0 sehr gut. Für das NNM-QAC konnte experimentell eine EA von 1325 meV. Der theoretische Wert wird ähnlich wie bei dem NMA überschätzt und liegt bei 1439 meV. Neben dem optimierten Grundzustand, bei dem beide Methylgruppen nach oben zeigen, wurde ein weiteres lokales Minimum gefunden, bei dem die Methylgruppen in unterschiedliche Richtugnen zeigen. Die Energie liegt energetisch 4 meV darüber und die vertikalen Energien an beiden Geometrien sind nahezu identisch. Bei dem Vergleich zwischen dem experimentellen Spektrum und dem simulierten Spektrum ist eine sehr ähnliche Rotverschiebung von 200 meV zu beobachten. Für diese systematische Abweichung gibt es jedoch keine eindeutige Erklärung. Die relatven Abstände stimmen auch hier sehr gut überein und die Lage der Schwingungspositionen ist sehr überzeugend. Um die Glaubwürdigkeit der Zuordnung des S_1 im experimentellen Spektrums zu unterstützen, wurde ein Vergleich mit einem UV/VIS-Spektrum gemacht, der die Position des S_1 wiedergibt. Insgesamt konnte mit diesen Hilfsmitteln eine überzeugende Zuordnung der Peaks zu den elektronisch angeregten Zuständen getroffen werden.

Literatur

[Ahl+07] R Ahlrichs u. a. „TURBOMOLE V7.0 2015 und V5.10 2008, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007“. In: *TURBOMOLE GmbH, since* 2011 (2007), S. 1989–2007.

[AK86] K A Abdullah und T J Kemp. „Solvatochromic effects in the fluorescence and triplet-triplet absorption spectra of xanthone, thioxanthone and N-methylacridone“. In: *J. Photochem.* 32 (1986), S. 49–57.

[BA96] Rüdiger Bauernschmitt und Reinhart Ahlrichs. „Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory“. In: *Chemical Physics Letters* 256.4-5 (1996), S. 454–464.

[Bec88] A. D. Becke. „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior“. In: *Phys. Rev. A* 38 (6 Sep. 1988), S. 3098–3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098.

[Bec93a] Axel D Becke. „Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange“. In: *J. Chem. Phys* 98.7 (1993), S. 5648–5654.

[Bec93b] Axel D. Becke. „A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories“. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 1372–1377. DOI: 10.1063/1.464304.

[BH72] Ulf von Barth und Lars Hedin. „A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i“. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5.13 (Juli 1972), S. 1629–1642.

[BL55] Michael Beer und HC Longuet-Higgins. „Anomalous light emission of azulene“. In: *J. Chem. Phys.* 23.8 (1955), S. 1390–1391.

[Bou+03] A Boużyk u. a. „Theoretical interpretation of electronic absorption and emission transitions in 9-acridinones“. In: *Spectrochim. Acta Part A: Mol.Biomol. Spectr.* 59.3 (2003), S. 543–558.

[CDK11] Grzegorz Cholewiński, Krystyna Dzierzbicka und Aleksander M Kołodziejczyk. „Natural and synthetic acridines/acridones as antitumor agents: their biological activities and methods of synthesis“. In: *Pharmacological Reports* 63.2 (2011), S. 305–336.

[Dam+78] Donald E Damschen u. a. „Intersystem crossing kinetics of aromatic ketones in the condensed phase“. In: *J. Phys. Chem.* 82.21 (1978), S. 2268–2272.

[DH05] Andreas Dreuw und Martin Head-Gordon. „Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules“. In: *Chem. Rev.* 105.11 (2005), S. 4009–4037.

[Dir30] P. A. M. Dirac. „Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom“. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (1930), S. 376–385. DOI: 10.1017/S0305004100016108.

[Ein05] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322.6 (Jan. 1905), S. 132–148. DOI: 10.1002/andp.19053220607.

[Enr27] Fermi Enrico. „Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprieta dell'Atomo“. In: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607 (1927).

[EP48] Wigner E.P. „On the Behavior of Cross Sections Near Tresholds“. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), S. 1002–1009.

[ETM11] Mihajlo Etinski, Jörg Tatchen und Christel M Marian. „Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates“. In: *J. Chem. Phys.* 134.15 (2011), S. 154105-1-154105–9.

[Fri+16] M. J. Frisch u. a. *Gaussian˜16 Revision C.01.* Gaussian Inc. Wallingford CT. 2016.

[GW99] Stefan Grimme und Mirko Waletzke. „A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods“. In: *J. Chem. Phys.* 111.13 (1999), S. 5645–5655.

[Han+12] Marcus D Hanwell u. a. „Avogadro: an advancedd semantic chemical editor, visualization, and analysis platform“. In: *J. Cheminformatics* 4.1 (2012), S. 1–17.

[HH18] W Herbst und K Hunger. *Industrial Organic Pigments.* Wiley-VCH/Wiley-VCH GmbH, 2018. ISBN: -139783527326082.

[HK64] Pierre Hohenberg und Walter Kohn. „Inhomogeneous electron gas“. In: *Phys. Rev.* 136.3B (1964), B864.

[Jen06] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. ISBN: 0470011874.

[Jon15] R. O. Jones. „Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future“. In: *Rev. Mod. Phys.* 87 (3 Aug. 2015), S. 897–923.

[Kle+09] Martin Kleinschmidt u. a. „Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-β-carotenes and β-carotene“. In: *J. Chem. Phys.* 130.4 (2009), S. 044708.

[Kon17] Paul Leo Konieczny. „Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie und Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie an konjugierten molekularen Systemen“. Diss. Universitäts-und Landesbibliothek der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2017.

[LE66] S K Lower und M A El-Sayed. „The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules“. In: *Chem. Rev.* 66.2 (1966), S. 199–241.

[LKM16] Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt und Christel M. Marian. „Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian“. In: *J. Chem. Phys.* 144.3 (2016), S. 034104.

[LYP88a] C Lee, W Yang und RG Parr. „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour“. In: *Phys. Rev. B* 37.2 (1988), S. 785–789.

[LYP88b] Chengteh Lee, Weitao Yang und Robert G. Parr. „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density“. In: *Phys. Rev. B* 37 (2 Jan. 1988), S. 785–789.

[Man87] Yokoyama M. Manabe K. Kusabayashi S. „Long-life Organic Solar Cell Fabrication Using Quinacridone Pigment“. In: *Chem. Lett.* 16.4 (1987), S. 609–612.

[MHK19] Christel M Marian, Adrian Heil und Martin Kleinschmidt. „The Dft/Mrci Method“. In: *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci* 9.2 (2019), e1394.

[MO00] Masaaki Mitsui und Yasuhiro Ohshima. „Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and its Hydrated Clusters I. Electronic Spectroscopy“. In: *J. Phys. Chem. A* 104.38 (2000), S. 8638–8648.

[MW+97] Alan D McNaught, Andrew Wilkinson u. a. *IUPAC: Compendium of Chemical Terminology.* Bd. 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.

[Pal74] Josef Paldus. „Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems“. In: *J. Chem. Phys.* 61.12 (1974), S. 5321–5330.

[Per86] John P. Perdew. „Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas“. In: *Phys. Rev. B* 33 (12 Juni 1986), S. 8822–8824. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822.

[Rai+14] Vidisha Rai-Constapel u. a. „Chimeric behavior of excited thioxanthone in protic solvents: II. Theory“. In: *J. Phys. Chem. A* 118.50 (2014), S. 11708–11717.

[RC73] A. K. Rajagopal und J. Callaway. „Inhomogeneous Electron Gas“. In: *Phys. Rev. B* 7 (5 März 1973), S. 1912–1919. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.1912.

[Rei13] Joachim Reinhold. „Quantitative Theorie der Mehrelektronensysteme“. In: *Quantentheorie der Moleküle*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, S. 223–284. ISBN: 978-3-658-09410-2. DOI: 10.1007/978-3-658-09410-2_4.

[REM13a] Vidisha Rai-Constapel, Mihajlo Etinski und Christel M Marian. „Photophysics of xanthone: a quantum chemical perusal“. In: *J. Phys. Chem. A* 117.19 (2013), S. 3935–3944.

[REM13b] Vidisha Rai-Constapel, Mihajlo Etinski und Christel M. Marian. „Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal“. In: *J. Phys. Chem.* 117.19 (2013), S. 3935–3944.

[RG84] Erich Runge und E. K. U. Gross. „Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems“. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (12 März 1984), S. 997–1000.

[RM16] Vidisha Rai-Constapel und Christel M Marian. „Solvent tunable photophysics of acridone: a quantum chemical perspective“. In: *Rsc Advances* 6.22 (2016), S. 18530–18537.

[Sat+04] H Satzger u. a. „Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: new insight into the intersystem crossing kinetics“. In: *J. Phys. Chem. A* 108.46 (2004), S. 10072–10079.

[Sch15] Karsten Schulz. „Nachweis langlebiger, photoaktivierter Zustände in organischen Festkörpern mit Hilfe der Fluoreszenz-und der Mehrfarben-Photoelektronen-

Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen“. Ph. D. thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Heinrich-Heine-Universität, 2015.

[SFR07] Sérgio Filipe Sousa, Pedro Alexandrino Fernandes und Maria Joao Ramos. „General performance of density functionals“. In: *J. Phys. Chem. A* 111.42 (2007), S. 10439–10452.

[SO96] Attila Szabo und Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.* Dover Publication Inc., 1996.

[SSF98] R Eric Stratmann, Gustavo E Scuseria und Michael J Frisch. „An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules“. In: *J. Chem. Phys.* 109.19 (1998), S. 8218–8224.

[Ste+94] Philip J Stephens u. a. „Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields“. In: *J. Phys. Chem.* 98.45 (1994), S. 11623–11627.

[SWA04] J Anthony Smith, Richard M West und Malcolm Allen. „Acridones and quinacridones: novel fluorophores for fluorescence lifetime studies“. In: *Journal of fluorescence* 14.2 (2004), S. 151–171.

[tea16] Jmol development team. *Jmol.* Version 14.6.4. 7. Okt. 2016. URL: http://jmol.sourceforge.net/.

[Tho27] L. H. Thomas. „The calculation of atomic fields“. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (1927), S. 542–548.

[TKM84] Masahito Tomida, Shigekazu Kusabayashi und Yokoyama Masaaki. „Organic Solar Cell Fabrication Using Quinacridone Pigments“. In: *Chem. Lett.* 19.9 (1984), S. 1305–1308.

[VK56] Gorthi Viswanath und Michael Kasha. „Confirmation of the anomalous fluorescence of azulene“. In: *J. Chem. Phys.* 24.3 (1956), S. 574–577.

[Vos15] Stefan Vosskötter. „Hochauflösende Radikal-Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie von konjugierten Aromaten: Simultane Spektroskopie von Singulett- und Triplett-Zuständen“. Ph. D. thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Heinrich-Heine-Universität, 2015.

[WA05] Florian Weigend und Reinhart Ahlrichs. „Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and

assessment of accuracy“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7.18 (2005), S. 3297–3305.

[Wei06] Florian Weigend. „Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8.9 (2006), S. 1057–1065.

[ZJG11] Jianzhang Zhao, Shaomin Ji und Huimin Guo. „Triplet–triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields“. In: *RSC Adv.* 1 (6 2011), S. 937–950.