

Zum Mechanismus des Intersystem Crossings in 9-Fluorenon und anderen aromatischen Ketonen

Masterarbeit
vorgelegt von Simon Metz

September 2020
durchgeführt am
Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät
Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel Marian
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Gilch

Hiermit erkläre ich, dass ich die Masterarbeit mit dem Thema „Zum Mechanismus des Intersystem Crossings in 9-Fluorenon und anderen aromatischen Ketonen“ 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.

Unterschrift (Simon Metz)

Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit werden die photophysikalischen Eigenschaften von 9-Fluorenon, Anthron und Benzophenon, drei sehr ähnlich aufgebauten aromatischen Ketonen, quantenchemisch untersucht. Dabei werden besonders die Ratenkonstanten des Intersystem Crossing diskutiert und mit experimentellen Werten verglichen. Zusätzlich werden Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten und die dazugehörigen Emissionsspektren berechnet. Des Weiteren wird der Einfluss der Umgebung, durch Rechnungen mit implizitem sowie explizitem Lösungsmittel, auf die Moleküle Fluorenon und Anthron behandelt.

Die berechneten Werte und Spektren zeigen dabei große Übereinstimmung mit experimentellen Daten, in sowohl den vorhandenen Trends als auch den Größen der Werte. Dabei besitzt Fluorenon eine deutlich kleinere ISC Ratenkonstanten als die beiden anderen untersuchten Ketone.

Abstract

In this work the photophysical properties of 9-Fluorenone, Anthrone and Benzophenone, three very similar structured ketones, were investigated. In particular the Intersystem crossing rate constants are discussed and compared to experimental values. In addition fluorescence and phosphorescence rate constants and the associated emissions spectra are calculated. For the molecules Fluorenone and Anthrone the influence of the environment is investigated through calculations with implicit and explicit solvents.

The calculated values and spectra show great agreement with the experimental values in both the existing trend and the size of the values. It can be shown that Fluorenone has a significantly smaller ISC rate constant than the other two examined ketones.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian für die Möglichkeit meine Masterarbeit in ihrem Arbeitskreis zu schreiben sowie die gute fachliche Betreuung und die Unterstützung bei allen Problemen und Fragen bedanken. Ebenso gilt mein Dank dem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. Peter Gilch.

Des Weiteren gilt mein Dank dem ganzen Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie für die gute Arbeitsatmosphäre sowie die freundliche Unterstützung bei allen Fragen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die kontinuierliche Unterstützung und Ermutigung während meines Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Dichtefunktionaltheorie	3
2.2 Hybridfunktionale	5
2.2.1 PBE0-Funktional	5
2.2.2 BH-LYP-Funktional	5
2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	6
2.3.1 Tamm-Dancoff-Näherung (TDA)	7
2.4 DFT/MRCI	7
2.5 Spin-Bahn-Kopplung	9
2.6 (r)ISC Ratenkonstanten	11
2.7 Spin-vibronische Kopplungen	12
2.8 Emissionsratenkonstanten	13
2.9 Lösungsmittelleffekte durch PCM	13
3 Methoden	15

4	Ergebnisse	16
4.1	Vakuum	16
4.1.1	Absorptionsverhalten	16
4.1.1.1	Fluorenon	16
4.1.1.2	Anthron	19
4.1.1.3	Benzophenon	22
4.1.2	Emission und ISC	24
4.1.2.1	Fluorenon	25
4.1.2.2	Anthron	29
4.1.2.3	Benzophenon	32
4.2	Einfluss der Umgebung	35
4.2.1	Absorptionsverhalten	35
4.2.1.1	Fluorenon	35
4.2.1.2	Anthron	38
4.2.2	Emission und ISC	40
4.2.2.1	Fluorenon	40
4.2.2.2	Anthron	44
5	Zusammenfassung und Fazit	47
	Literaturverzeichnis	49
A	Anhang	i
A.1	Fluorenon	i
A.1.1	Vakuum	i
A.1.2	Lösungsmittel	vi
A.2	Anthron	ix
A.2.1	Vakuum	ix
A.2.2	Lösungsmittel	xiv
A.3	Benzophenon	xviii

Abbildungsverzeichnis

1.1	Chemische Struktur der drei in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.	2
2.1	Schematische Darstellung des Hohlraums eines kleinen Moleküls.	14
4.1	Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Fluorenon	17
4.2	Experimentelles Absorptionsspektrum in Cyclohexan und berechnete Absorptionsspektren von Fluorenon in Vakuum. Region der ersten beiden angeregten Singulett-Zustände ist vergrößert	19
4.3	Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Anthrons	20
4.4	Berechnetes Absorptionsspektrum und experimentelles Absorptionsspektrum von Anthron in Ether.	21
4.5	Differenzdichten der ersten beiden Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Benzophenon.	22
4.6	Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Benzophenons	23
4.7	Absorptionsspektren von Benzophenon	24
4.8	Interpolierter Pfad zwischen dem Übergangszustand (0), der $^3n\pi^*$ -Optimierung von Fluorenon, und der optimierten Struktur nach Auslenkung (1).	26
4.9	Berechnete ISC Ratenkonstanten für Fluorenon in Vakuum.	28
4.10	Berechnetes Fluoreszenzspektrum von Fluorenon bei 77 K zusammen mit experimentellem Spektrum in Toluol.	28
4.11	Seitenansicht der $^1n\pi^*$ -Geometrie des Anthrons im Vakuum.	29
4.12	Berechnete Ratenkonstanten für Anthron in Vakuum	30
4.13	Berechnetes Phosphoreszenzspektrum von Anthron in Vakuum und experimentelles Spektrum in Methylcyclohexan bei 77 K.	32
4.14	Berechnete Ratenkonstanten für Benzophenon in Vakuum	34
4.15	Emmisionsspektren von Benzophenon.	35

4.16	n-Orbitale an der S_0 -Geometrie von Fluorenon mit explizitem Methanol	36
4.17	Energien der ersten beiden Singulett und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	37
4.18	Berechnetes Absorptionsspektrum von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.	38
4.19	Berechnete Absorptionsspektren von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln.	39
4.20	Optimierte $^1n\pi^*$ -Geometrie von Fluorenon mit zwei expliziten Methanol Molekülen	41
4.21	ISC Ratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	43
4.22	Optimierte $^3\pi\pi^*$ -Geometrie von Anthron in Butyronitril	44
4.23	Berechnetes Phosphoreszenzspektrum ausgehend vom $^3n\pi^*$ und experimentelles Spektrum in Butyronitril bei 77 K.	46
A.1	Adiabatische Energien des R2016 Hamilton-Operators an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Fluorenon.	iii
A.2	Adiabatische Energien des Original Hamilton-Operators an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Fluorenon.	iv
A.3	Molekülorbitale an der $^1\pi\pi^*$ -Geometrie des Fluorenon	iv
A.4	Molekülorbitale an der $^1n\pi^*$ -Geometrie des Fluorenon	v
A.5	Molekülorbitale an der $^3\pi\pi^*$ -Geometrie des Fluorenon	v
A.6	Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Fluorenon in Methanol . .	viii
A.7	Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Anthron.	xi
A.8	Molekülorbitale an der S_1 -Geometrie des Anthron	xii
A.9	Molekülorbitale an der T_1 -Geometrie des Anthron	xii
A.10	Molekülorbitale an der T_2 -Geometrie des Anthron	xiii
A.11	Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Anthron in Benzol.	xvii
A.12	Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Benzophenon in Vakuum.	xxi
A.13	Molekülorbitale an der S_1 -Geometrie des Benzophenon	xxi
A.14	Molekülorbitale an der T_1 -Geometrie des Benzophenon	xxii
A.15	Molekülorbitale an der T_2 -Geometrie des Benzophenon	xxii

Tabellenverzeichnis

4.1	Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände, für den R2016 und Original Hamilton-Operator, an der Grundzustandsgeometrie von Fluorenon	17
4.2	Singulett-Zustände mit hohen Oszillatorstärken, von Fluorenon, für die Rechnung mit dem R2016 Hamilton-Operator	18
4.3	Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Anthron	20
4.4	Singulett-Zustände mit hohen Oszillatorstärken von Anthron	21
4.5	Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Benzophenon.	23
4.6	Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Fluorenon für die beiden Hamilton-Operatoren.	25
4.7	Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Anthron in Vakuum.	29
4.8	Geometrieparameter der Geometrien angeregter Zustände von Anthron in Vakuum.	30
4.9	Adiabatische Energie und beteiligte Orbitale an den optimierten angeregten Zuständen von Benzophenon.	33
4.10	Energien des ersten angeregten Singulett-Zustands und der ersten beiden Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln.	39
4.11	Adiabatische Energien der niedrigsten Zustände von Fluorenon mit Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie in verschiedenen Lösungsmitteln	42
4.12	Berechnete ISC und rISC Ratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.	42

4.13	Berechnete und experimentelle Fluoreszenzratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.	44
4.14	Geometrieparameter der Geometrien angeregter Zustände von Anthron in Benzol und Butyronitril.	45
4.15	Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln	45
4.16	Berechnete ISC Ratenkonstanten von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln bei 300 K und 77 K.	45
4.17	Emissionsratenkonstanten von Anthron in verschiedenen Lösungsmittel	46
A.1	Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon	i
A.2	Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des Singulett $n\pi^*$ -Zustandes von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien	ii
A.3	Ersten vier Singulett und Triplett-Zustände an der Geometrie des ersten $\pi\pi^*$ -Singulettts von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien	ii
A.4	Ersten vier Singulett und Triplett-Zustände an der Geometrie des Triplett $\pi\pi^*$ -Zustandes von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien	iii
A.5	Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.	vi
A.6	Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Singulett $\pi\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	vi
A.7	Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Singulett $n\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	vii
A.8	Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Triplett $\pi\pi^*$ -Zustands von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	vii

A.9	Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Triplett $n\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln	viii
A.10	Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron	ix
A.11	Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S_1 -Geometrie von Anthron.	x
A.12	Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_1 -Geometrie von Anthron.	x
A.13	Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_2 -Geometrie von Anthron.	xi
A.14	Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in Benzol	xiv
A.15	Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in BuCN	xv
A.16	Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S_1 -Geometrie von Anthron in Benzol und BuCN.	xv
A.17	Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_1 -Geometrie von Anthron in Benzol und BuCN.	xvi
A.18	Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_2 -Geometrie von Anthron in Benzol.	xvi
A.19	Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Benzophenon.	xviii
A.20	Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S_1 -Geometrie von Benzophenon.	xix
A.21	Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_1 -Geometrie von Benzophenon.	xix
A.22	Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T_2 -Geometrie von Benzophenon.	xx

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
arb. u.	arbitrary unit
BH-LYP	Becke-half-and-half-Lee-Yang-Parr
BuCN	Butyronitril
CT	Charge transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EP	1:1 Mischung von Diethylether und Isopentan
HOMO	highest occupied molecular orbital
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MCH	Methylcyclohexan
MRCI	multireference configuration interaction
MeOH	Methanol
OLED	organic light emitting diode
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof
PCM	polarizable continuum model
R2016	2016 neu parametrisierter Hamilton-Operator für DFT/MRCI

rISC	reverse Intersyste Crossing
SOMF	spin-orbit mean-field approximation
SPOCK	Spin-Orbit-Coupling-Kit
TADF	thermally activated delayed fluorescence
TDA	Tamm-Dancoff-Approximation
TDDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
THF	Tetrahydrofuran
ZPE	Nullpunktschwingungsenergie

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden einige aromatische Ketone hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Bei den untersuchten Molekülen handelt es sich um 9-Fluorenol, Benzophenon und Anthron. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem strahlungslosen und Spin-verbotenen Übergang von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand. Dieser Prozess wird Interkombination (engl. Intersystem Crossing, ISC) genannt und spielt eine wichtige Rolle in der Photochemie. Die Ratenkonstante, mit der der erste angeregte Triplett-Zustand populiert oder depopuliert wird ist essenziell für die Funktionen von z.B. organischen Chromophoren.^[1] Ein schnelles ISC zur Population des niedrigsten Triplett-Zustands ist z.B. für Phosphoreszenzemitter in organischen Leuchtdioden (OLED) wichtig. Während eine schnelle Depopulation des Triplett-Zustands durch reverse Intersystem Crossing (rISC) eine tragende Rolle in Molekülen mit einer thermisch aktivierten Fluoreszenz (TADF) spielt. Aufgrund der vielen verschiedenen Anwendungen des ISC ist es wichtig zu verstehen, welche Faktoren einen Einfluss auf diese Art von Übergang haben. Schon lange bekannt sind die Regeln von El-Sayed, welche besagen, dass die Ratenkonstante eines strahlungslosen Übergangs groß ist, wenn sich bei dem Übergang die Orbitaltypen ändern. Demnach ist zum Beispiel der $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ Übergang schneller als der $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ Übergang.^[2]

Generell ist das ISC in aromatischen Ketonen wie Benzophenon, Xanthon^[3,4], Thioxanthon^[5] oder Anthron^[6] sehr schnell und liegt meist in der Größenordnung von 10^{11} s^{-1} . Lediglich Fluorenol zeigt aus dieser Gruppe von Ketonen eine um fast drei Größenordnungen kleinere ISC Ratenkonstante.^[7] All diese Moleküle besitzen einen sehr ähnlichen Aufbau, ihr Grundgerüst ist aus zwei, über Ketogruppen verknüpfte Phenylringe, zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich lediglich in der zweiten Verbrückung der Phenylringe. Bei Benzophenon sind die beiden Ringe nur über die Ketogruppe verbunden, während Fluorenol eine Einfachbindung zwischen den Ringen besitzt. Die Ringe sind bei Anthron, Xanthon und Thioxanthon alle über

ein zusätzliches Brückenatom verknüpft. Bei Anthron handelt es sich dabei um ein Kohlenstoffatom, bei Xanthon ist es ein Sauerstoffatom und bei Thioxanthon ein Schwefelatom.

Über Fluorenon existieren etliche experimentelle Paper, die den Charakter der

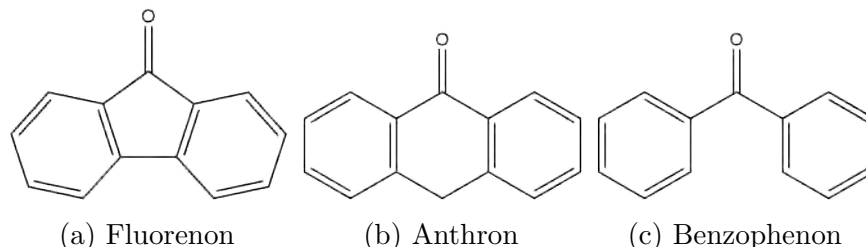


Abbildung 1.1: Chemische Struktur der drei in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.

niedrigsten angeregten Zustände, das ISC und die Emission in verschiedenen Lösungsmitteln behandeln. Fluorenon zeigt dabei aufgrund von nah beieinander liegenden Zuständen unterschiedlicher Art eine starke Lösungsmittelabhängigkeit, sowohl was Emissionquantenausbeute als auch ISC Ratenkonstante betrifft.^[7-9] Der Charakter des niedrigsten Singulett-Zustands wird dabei kontrovers diskutiert, letztendlich wird in den meisten Veröffentlichungen davon ausgegangen, dass dieser in der Gasphase und unpolaren Lösungsmitteln $n\pi^*$ -Charakter und in polaren Umgebungen $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt.^[7,9-11]

Benzophenon wird mit seinem schnellem ISC und einer Triplett-Quantenausbeute von nahe 1 als Prototypmolekül für das Verständnis der Photochemie von aromatischen Ketonen gesehen. Aus diesem Grund ist es sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht worden.^[12] Unklar ist dabei der Mechanismus des ISC, es wird ein direkter und ein indirekter Mechanismus diskutiert. Beim direkten Mechanismus findet das ISC zwischen dem S_1 ($n\pi^*$) und dem T_1 ($n\pi^*/\pi\pi^*$) statt.^[12-15] Beim indirekten Mechanismus läuft das ISC in den T_2 ($\pi\pi^*$) und von dort kommt es zu einer schnellen inneren Konversion (engl. internal conversion, IC) in den T_1 .^[16-18]

Für Anthron hingegen existieren nur wenige experimentelle Daten der photophysikalischen Eigenschaften, was unter anderem damit zusammenhängt, dass Anthron eine photoinduzierte Isomerisationsreaktion zu Anthranol eingeht.^[19,20] Nach Damschen et al. liegt die Ratenkonstante für das ISC in Anthron ungefähr im Bereich von 10^{11} s^{-1} und damit in einer ähnlichen Größenordnung wie beim Benzophenon.^[6]

2 Theorie

2.1 Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird, im Gegensatz zur Hartree-Fock-Methode, nicht die Wellenfunktion sondern die Elektronendichte genutzt. Die Grundidee der frühen Modelle von Thomas und Fermi war es, die Anzahl der Variablen zu reduzieren, die benötigt werden, um ein System zu beschreiben. Sie nutzten allein die Elektronendichte, welche nur von den drei Raumrichtungen abhängt, um die Eigenschaften eines N-Teilchen-Systems auszudrücken.^[21,22] Das Funktional der Elektronendichte wird dabei in folgende drei Terme aufgeteilt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.1)$$

Der erste Term, $T[\rho]$, ist das Funktional für die kinetische Energie, $E_{eN}[\rho]$ ist das Funktional der Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen und der letzte Term, $E_{ee}[\rho]$, ist das Funktional der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Wie Hohenberg und Kohn in ihrem ersten Theorem zeigten, ist die Grundzustandsfunktion eindeutig durch ein Funktional der Elektronendichte beschrieben.^[23] Daraus folgt, dass durch die Grundzustandsdichte die Grundzustandsenergie und andere elektronischen Eigenschaften des Grundzustands bestimmbar sind. Das exakte Funktional zur Beschreibung der Dichte konnte jedoch nicht gefunden werden, weshalb teilweise drastische Näherungen nötig sind. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das Variationsprinzip für die Elektronendichte gilt:

$$E[\rho] \leq E_0 \quad (2.2)$$

Es besagt, dass die berechnete Grundzustandsenergie immer größer oder gleich der wahren Energie ist und folglich das Energiefunktional bezüglich ρ minimiert werden

mus. Heutzutage wird in der DFT der Kohn-Sham-Formalismus benutzt, bei dem man von einem Hartree-Fock ähnlichen Ansatz ausgeht. Es wird ein System nicht-wechselwirkender Elektronen eingesetzt, welches die gleiche Grundzustandsdichte wie das System wechselwirkender Elektronen besitzt. Dieses System, mit N Elektronen, hat als Grundzustandsfunktion nur noch eine Slater-Determinante, bestehend aus N Einelektronenfunktionen, den Kohn-Sham-Orbitalen ψ_k . Die Grundzustandsdichte und die kinetische Energie können in einem solchen System wie folgt beschrieben werden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N e |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.3)$$

$$T_s[\rho] = \sum_k \int \psi_k^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right] \psi_k(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2.4)$$

Das ermöglicht die Berechnung des Funktionals der kinetischen Energie nicht mit der Dichte, sondern mit den Orbitalen. Dies geschieht allerdings mit einem Fehler, der korrigiert werden muss. Dazu wird das Austauschkorrelationsfunktional $E_{XC}[\rho]$ genutzt. Darin geht die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie $T[\rho]$ und der kinetischen Energie des genäherten Systems $T_s[\rho]$, sowie die Differenz zwischen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{ee}[\rho]$ und der Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$ ein.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.5)$$

Mit diesem Austauschkorrelationsfunktional wird das Energiefunktional zu:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

Für das Austauschkorrelationsfunktional gibt es verschiedene Lösungsansätze. Einer davon ist die sogenannte lokale Dichtenäherung (LDA). Dabei hängt das Austauschkorrelationspotenzial von einer lokalen Dichte $\rho(\vec{r})$ ab. Eine genauere Beschreibung liefert das gradientenkorrigierte Dichtefunktional (GGA), in der die räumliche Ände-

rung der Elektronendichte am Punkt r mit eingeht. Dies geschieht über folgenden Gradienten:

$$\nabla\rho = \frac{\delta\rho}{\delta\vec{r}} \quad (2.7)$$

Dadurch lassen sich Inhomogenitäten der Ladungsverteilung deutlich besser beschreiben. ^[22,24–26]

2.2 Hybridfunktionale

Hybridfunktionale sind die genauesten Dichtefunktionale für quantenchemische Berechnungen. Bei ihnen wird das Austauschkorrelationsfunktional durch eine Beimischung des exakten Hartree-Fock-Austauschs erweitert. Das einfachste Hybridfunktional hat die allgemeine Form:

$$E_{\text{XC}}^{\text{hyb}} = aE_{\text{X}}^{\text{exact}} + (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{GGA}} + E_{\text{C}}^{\text{GGA}} \quad (2.8)$$

Solche Funktionale haben den Vorteil, dass beim Hartree-Fock-Austausch die Selbstwechselwirkung nicht mit berücksichtigt wird. ^[24,27]

2.2.1 PBE0-Funktional

Das PBE0-Funktional beruht auf dem PBE-Funktional und vermischt dieses mit 25% exaktem Hartree-Fock-Austausch. ^[28]

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = E_{\text{XC}}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4}(E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{x}}^{\text{PBE}}) \quad (2.9)$$

2.2.2 BH-LYP-Funktional

Als zweites Hybridfunktional wird in dieser Arbeit, bei den DFT/MRCI-Rechnungen, das BH-LYP Funktional verwendet. Dieses setzt sich zur Hälfte aus Hartree-Fock Austausch und zur anderen Hälfte aus einer Kombination von B88-Austausch, LDA-Austausch und einem LYP Korrelationsterm zusammen. ^[29]

$$E_{\text{XC}}^{\text{BHLYP}} = \frac{1}{2}E_{\text{X}}^{\text{HF}} + \frac{1}{2}(E_{\text{X}}^{\text{B88}}[\rho] + E_{\text{X}}^{\text{LDA}}[\rho] + E_{\text{C}}^{\text{LYP}}) \quad (2.10)$$

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) kann als eine Erweiterung der DFT verstanden werden, wodurch es möglich ist, angeregte Zustände zu berechnen. Wie schon die zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie basiert TDDFT nicht auf der Wellenfunktion und der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung, sondern auf der Einteilchen-Elektronendichte $\rho(r, t)$. Im bisherigen Ansatz wurden im externen Potential die Einflüsse von äußeren Feldern nicht explizit berücksichtigt.^[24] Bei TDDFT wird nun die zeitliche Veränderung der Elektronendichte unter Einfluss eines äußeren Potentials untersucht. Die Grundlage dieser Theorie ist das Runge-Gross-Theorem, welches ein zeitabhängiges Analogon zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ist. Es besagt, dass ein eins-zu-eins Zusammenhang zwischen der exakten zeitabhängigen Elektronendichte $\rho(r, t)$ und dem zeitabhängigen externen Potential $V(r, t)$ existiert. Mit dem externen Potential kann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst und die Eigenschaften des Systems erhalten werden.

Durch einen Dichtematrix-Formalismus können die Anregungsenergien über eine linear zeitabhängige Reaktion, der zeitunabhängigen Grundzustandsdichte, auf ein zeitabhängiges externes elektronisches Potential bestimmt werden. Am Ende dieser Formulierung wird eine nichthermitische Eigenwertgleichung, die TDDFT Gleichung, erhalten:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Die Matrixelemente der Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{B} sind gegeben durch:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{XC}|jb) \quad (2.12)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) + (ia|f_{XC}|bj) \quad (2.13)$$

Generell lässt sich feststellen, dass TDDFT sehr nützlich für große Molekülsysteme ist. Allerdings werden bei der Berechnung der Anregungsenergie von Charge-Transfer-Übergängen diese aufgrund der falschen asymptotischen Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkung oft deutlich unterschätzt.^[22,30,31]

2.3.1 Tamm-Dancoff-Näherung (TDA)

Die Tamm-Dancoff-Näherung für die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie ist eine Methode zur Berechnung von angeregten Zuständen und liefert sehr ähnliche, für Moleküle mit Triplettinstabilitäten sogar bessere Ergebnisse als TDDFT. Zusätzlich wird im Vergleich zu TDDFT der Rechenaufwand verringert. Durch Vernachlässigen einiger Elemente in der nichthermiteschen Eigenwertgleichung (Gleichung 2.13) fällt die Matrix \mathbf{B} weg und es wird eine hermitesche Eigenwertgleichung, mit der halben Dimension von TDDFT, erhalten:^[30,32]

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \quad (2.14)$$

2.4 DFT/MRCI

Zur Bestimmung der Elektronenstruktur von Grund- und angeregten Zustand, müssen sowohl dynamische als auch statische Korrelationseffekte berücksichtigt werden. Die dynamische Korrelation beschreibt den Einfluss, den die Bewegung eines Elektrons auf die Bewegung der anderen Elektronen besitzt. Die statische Korrelation hingegen wird durch die Umlagerung von Elektronen in Zustände mit offenen Schalen und quasi-Entartungen erzeugt. Beispiele für solche Zustände sind generell angeregte Zustände. Eine bekannte ab initio Methode zur genauen Berechnung der statischen Korrelation ist die MRCI Methode (eng. multi-reference configuration interaction). Ein Vorteil hierbei ist die große Bandbreite an Anwendungen, z.B. elektronische Anregung oder Bindungsbruch. Allerdings steigt der Rechenaufwand mit Zunahme der korrelierenden Elektronen massiv an. Weshalb hierbei Orbitale eingefroren werden, die nahe am Kern liegen. Auch energetisch sehr hoch liegende virtuelle Orbitale werden verworfen. Indem sich die Korrelationsenergie als Linearkombination verschiedener Konfigurationszustände zusammenstellt, berücksichtigt die MRCI Methode, dass angeregte Zustände nicht nur durch eine Elektronenkonfiguration beschrieben werden können. Die CI Wellenfunktion kann als Referenzdeterminante $|\Psi_0\rangle$ mit Anregungen ausgedrückt werden. Im einfachsten Fall werden dabei nur Einfachanregungen berücksichtigt. Dies ist zwar rechentechnisch wenig aufwändig, aber durch Einfachanregungen werden keine Korrelationseffekte beschrieben. Außerdem können keine Doppelanregungen der Grundzustandsdeterminante bestimmt werden.

Aus diesen Gründen werden in den meisten Fällen auch Doppelanregungen mit einbezogen:

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_a^{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.15)$$

Die erste Summe beschreibt die einfache Anregung eines Elektrons aus dem besetzten Orbital φ_a ins unbesetzte virtuelle Orbital φ_r . Die zweite Summe beschreibt dementsprechend eine Doppelanregung.^[33–35]

Die dynamische Korrelation hingegen kann viel besser durch die Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden. Weshalb diese beiden Methoden kombiniert werden. Da bei MRCI allerdings auch die dynamische Korrelation beachtet wird, muss, um eine Doppelzählung zu verhindern, die Hamilton-Matrix parametrisiert werden. Die Matrixelemente werden dabei im DFT/MRCI Ansatz in drei Klassen aufgeteilt. Die Diagonalelemente mit gleichem Raum- und Spin-Teil, sowie die Außerdiagonalelemente mit gleichem Raum aber unterschiedlichem Spin-Teil. Die dritte Korrektur ist für Außerdiagonalelemente zwischen Konfiguration, die sich in ein oder zwei Elektronen unterscheiden. Diese Terme werden für die unterschiedlich parametrisierten Hamilton-Operatoren teilweise anders korrigiert. So ist die Korrektur von Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung, welche in die Diagonalterme mit eingeht, im Original Hamilton-Operator wie folgt:

$$\Delta E_{\text{coul}} - \Delta E_{\text{exch}} = \frac{1}{n_{\text{exc}}} \sum_{i \in c}^{n_{\text{exc}}} \sum_{i \in a}^{n_{\text{exc}}} (p_J V_{ijij} - p[N_O] V_{ijji}) \quad (2.16)$$

wobei V_{ijij} und V_{ijji} Coulomb- bzw. Austausch-ähnliche Integrale, p ein Skalierungsfaktor für diese und n_{exc} die Anzahl der Anregungen sind. Außerdem werden die Außerdiagonalelemente mit einer einfach oder zweifachen Differenz der Besetzungszahlen, korrigiert:

$$\langle \omega w | \hat{\mathcal{H}}^{\text{DFT}} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{\mathcal{H}} | \omega' w' \rangle p_1 \cdot e^{-p_2 \cdot \Delta E_{\omega w'}^4} \quad (2.17)$$

Für den 2016 neu parametrisierten Hamilton-Operator gibt es andere Korrekturen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{coul} - \Delta E_{exch} = p_j & \left(- \sum_{i,j \in ci > j}^{n_{exc}} V_{ijij} - \sum_{i,j \in a}^{i > j} V_{ijij} + \sum_{i \in c}^{n_{exc}} \sum_{j \in a}^{n_{exc}} V_{ijij} \right) \\ & - p_x \left(\frac{1}{2} \sum_{i \in c}^{n_{exc}} \sum_{j \in a}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{i,j \in o}^{i > j} V_{ijji} \eta_{ij}^j \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\langle \omega w | \hat{\mathcal{H}}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{\mathcal{H}} | \omega' w' \rangle \frac{p_1}{1 + (p_2 \cdot \delta \epsilon^5) \cdot \arctan(p_2 \cdot \delta \epsilon^5)} \quad (2.19)$$

Zusätzlich zu diesen beiden Korrekturtermen gibt es eine Korrektur für Außerdiagonalelemente mit gleichem Raum-Teil aber anderem Spin-Teil:

$$\langle \omega w | \hat{\mathcal{H}}^{DFT} | \omega' w \rangle = \langle \omega w | \hat{\mathcal{H}} | \omega' w \rangle (1 - p_x) \quad (2.20)$$

Die Parameter in dem R2016 Hamilton-Operator wurden auf eine große Anzahl an organischen Molekülen gefittet. Der statistische Fehler bei Vergleichen mit Experimenten war dabei nicht größer als 0.2 eV. [34–37]

2.5 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung kommt natürlicherweise in der Dirac-Theorie, einer voll relativistischen Einteilchen Theorie für Spin 1/2 Systeme, vor. Dabei koppelt der Spin eines Teilchens mit dem Bahndrehimpuls, durch den $\frac{Z}{r^3}$ Einelektronenterm, in Abhängigkeit der vierten Potenz der Kernladungszahl Z . Die Berücksichtigung dieser Wechselwirkung führt dazu, dass energetische Zustände nicht mehr reine Spin-Zustände sind und ermöglicht somit einen Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. [1,38]

Wie oben erwähnt taucht die Spin-Bahn-Kopplung in der Dirac-Theorie für ein Einteilchensystem auf. Zur Berechnung von Mehrteilchensystemen muss der Hamilton-Operator erweitert werden. In relativistischen Theorien kann kein instantaner Prozess angenommen werden, sodass eine endliche Geschwindigkeit des Übergangs einbezogen werden muss. Dies geschieht über den Verzögerungs- bzw. Retardations-Term. Außerdem wird ein magnetischer Wechselwirkungsterm, zuerst eingeführt von Gaunt, berücksichtigt. Zusammen werden diesen beiden Terme als Breit-Wechselwirkung

bezeichnet. Durch Einbeziehen dieser Wechselwirkung wird ein vierkomponentiger Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator erhalten, welcher sich in einen spin-abhängigen und einen spin-freien Teil, den skalarrelativistischen, aufteilen lässt.^[1] Bei leichten Atomen, vor allem bei Elementen der ersten und zweiten Reihe, ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung ($s_i \cdot l_i$) der einzelnen Elektronen i kleiner als die gegenseitige Kopplung der Bahndrehimpulse ($l_i \cdot l_j$) bzw. Spinmomente ($s_i \cdot s_j$) verschiedener Elektronen. Dann koppelt der Gesamt-Bahndrehimpuls \mathbf{L} und der Gesamtspin \mathbf{S} zum Gesamt-Drehimpuls \mathbf{J} . Der Gesamt-Bahndrehimpuls und der Gesamtspin setzen sich dabei vektoriell aus den einzelnen Bahndrehimpulsen bzw. Spins zusammen. Diese Kopplung wird LS-Kopplung oder Russel-Saunders-Kopplung genannt. Bei schweren Atomen tritt die jj -Kopplung auf, wo die Spin-Bahn-Wechselwirkung für das einzelne Elektron, im Vergleich zu den Wechselwirkungen verschiedener Elektronen, groß ist. Es koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins jedes Elektrons zu seinem Gesamtdrehimpuls j_i . Diese Gesamtdrehimpulse der Elektronen setzen sich dann wiederum vektoriell zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} zusammen.^[39] Der am meisten genutzte Hamilton-Operator für die Spin-Bahn-Kopplung ist der Breit-Pauli Operator:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S0}^{BP} = & \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{r}_{iI} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i \\ & - \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\hat{r}_{ij}^3} (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_i) \cdot (\hat{s}_i + 2s_j) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hierbei bezeichnen i und j Elektronen, I den Kern mit seiner Kernladung Z , m_e ist die Masse eines Elektrons und c ist die Lichtgeschwindigkeit. Der erste Teil der Gleichung beschreibt die Wechselwirkung der spin-magnetischen Momente von Elektron i mit dem magnetischen Moment, welches durch das Umkreisen des Kerns I , entsteht. Der zweite Term ist ein Zweielektronenterm und setzt sich aus dem „Spin-same-orbit“ Term und dem „Spin-other-orbit“ Term zusammen. Trotz seiner großen Beliebtheit kann es bei der Benutzung des Breit-Pauli Operators mit Variationsmethoden zu Problemen kommen, da er nach unten nicht beschränkt ist.^[1]

Spin-Bahn Operatoren, wie der Breit-Pauli Operator, enthalten ein- und zweielektronenterme, welche gerade in große Molekülen zu Problemen mit dem benötigten Speicher und der Rechenzeit führen. Deshalb wird oft die Spin-Bahn Mean-Field-

Näherung (SOMF) benutzt, wobei die zweielektronen Beiträge ähnlich wie in der Hartree-Fock Theorie gemittelt werden.^[40]

2.6 (r)ISC Ratenkonstanten

Typischerweise sind die Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwischen zwei Zuständen in organischen Molekülen im Vergleich zu ihrer Energiedifferenz klein. In solchen Fällen gilt die Goldene Regel von Fermi für die Ratenkonstante k von nichtstrahlenden Prozessen:

$$k = 2\pi \sum_f |\mathcal{H}_{if}^{(1)}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.22)$$

Dabei wird ein Anfangszustand i über ein Störungsoperator $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ mit einer Reihe an Endzuständen f gekoppelt. Die δ -Funktion sorgt für einen Energieerhalt während des nichtstrahlenden Prozesses. Für den Fall, dass die Spin-vibronischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden, kann die ISC Ratenkonstante eines Anfangs besetzten vibronischen Zustandes in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_k |\langle \Psi_{S_a}, \{v_{aj}\} | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \Psi_{S_b}^{\alpha}, \{v_{bk}\} \rangle|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (2.23)$$

In der Condon-Näherung werden nur direkte Spin-Bahn-Kopplungen berücksichtigt, dadurch können die elektronischen und vibronischen Beiträge zur ISC Ratenkonstante getrennt werden:^[1,41]

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S_a | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | T_b^a \rangle|_{q_0}^2 \sum_k |\langle \{v_{aj}\} | \{v_{bk}\} \rangle|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (2.24)$$

Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten wird angenommen, dass die molekularen Schwingungen des elektronischen Zustandes über eine Boltzmann-Verteilung besetzt werden.^[42]

2.7 Spin-vibronische Kopplungen

Es existieren einige Beispiele für heteroaromatische Moleküle bei denen El-Sayed verbotene $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ Übergänge eine fast genauso große ISC Ratenkonstante haben, wie El-Sayed erlaubte Übergänge. In solchen Fällen ist es notwendig, über die Condon-Näherung hinaus zu gehen. Ähnlich wie bei der Herzberg-Teller Erweiterung der vibronischen Wechselwirkungen wird angenommen, dass die elektronischen Spin-Bahn Matrixelemente linear von den Kernpositionen abhängen. Dadurch kann die Spin-Bahn-Kopplung in Form einer Taylor-Reihe in Abhängigkeit der Kernkoordinaten einer Referenzgeometrie \mathbf{q}_0 , z.B. der Geometrie des Ausgangszustands, ausgedrückt werden. Durch Abbrechen der Taylor-Reihe nach dem linearen Term wird die ISC Ratenkonstante durch eine Summe von drei Beiträgen bestimmt, einem direkten (k_{ISC}^{dir}), einem gemischten direkt-vibronischen ($k_{ISC}^{dir/vib}$) und einem vibronischen Kopplungsterm (k_{ISC}^{vib}). Der erste Term ist ähnlich zu Gleichung 2.24, die beiden anderen sind gegeben durch:

$$k_{ISC}^{dir/vib} = \frac{4\pi}{\hbar Z} \langle \mathbf{T}_b^k | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \mathbf{S}_a \rangle |_{\mathbf{q}_0} \sum_{j,k} e^{-\beta E_j} \langle \{v_{bk}\} | \{v_{aj}\} \rangle \quad (2.25)$$

$$\times \langle \{v_{bk}\} | \mathbf{b}^\dagger \mathbf{Q}_s | \{v_{aj}\} \rangle \delta(E_{aj} - E_{bk})$$

$$k_{ISC}^{vib} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_{j,k} e^{-\beta E_j} | \langle \{v_{bk}\} | \mathbf{b}^\dagger \mathbf{Q}_s | \{v_{aj}\} \rangle |^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (2.26)$$

Der Vektor \mathbf{Q}_s enthält die Normalmoden Koordinaten des elektronischen Singulett-Zustands und \mathbf{b}^\dagger ist der adjungierte Vektor mit den Ableitungen erster Ordnung der Kopplungen:

$$b_m = \frac{\partial \langle \mathbf{T}_b^k | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \mathbf{S}_a \rangle}{\partial (\mathbf{Q}_s)_m} \quad (2.27)$$

Bis auf einen Faktor 1/3, welcher die Entartung der drei Triplet Sublevel berücksichtigt, wird für das rISC ein ähnlicher Ausdruck erhalten.^[41,43]

2.8 Emissionsratenkonstanten

Ausgehend von Fermis Goldener Regel kann die Fluoreszenzratenkonstante durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$k_F = \frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} (E_i - E_f)^3 |\langle f | \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (2.28)$$

Wenn die Energiedifferenz in Wellenzahlen und das Dipolmoment ($\mu_{el} = \langle f | \vec{r} | i \rangle$) in atomaren Einheiten angegeben wird, beträgt der Vorfaktor $\frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} = 2.0261 \cdot 10^{-6}$.^[44] Aus der Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkung (MRSOCI) ergibt sich für die Phosphoreszenzratenkonstante ($k_{P,\zeta}$) der individuellen Sublevel des niedrigsten Triplett-Zustands folgende Gleichung:

$$k_{P,\zeta} = \frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} (E_{T_1} - E_{S_0})^3 |\mu_{el}(T_{1,\zeta} \rightarrow S_0)|^2 \quad (2.29)$$

In organischen Molekülen ist die Aufspaltung der Triplett Sublevel sehr klein, sodass oberhalb einer Temperatur von 0K der Durchschnitt der Phosphoreszenzratenkonstante der einzelnen Sublevel als Phosphoreszenzratenkonstante für das Molekül angenommen werden kann:^[37]

$$\bar{k}_p = \frac{1}{3} (k_{p,x} + k_{p,y} + k_{p,z}) \quad (2.30)$$

2.9 Lösungsmittelleffekte durch PCM

Da die Umgebung eines Moleküls durch die Stabilisierung bzw. Destabilisierung von Zuständen einen großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften haben kann, muss ein Modell benutzt werden, dass diese Effekte berücksichtigt. Ein Ansatz dafür ist die Beschreibung des Lösungsmittels über ein makroskopisches Kontinuummodell, welches hier durch ein „polarizable continuum model“ (PCM) geschieht. Die Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkungen sind auf die elektrostatischen Beiträge limitiert und es wird nur der elektronische Grundzustand des gelösten Moleküls berücksichtigt. Dabei wird das gelöste Molekül in einen Hohlraum (Kavität) eines dielektrischen Mediums, welches das Lösungsmittel imitiert, gesetzt. Dieser Hohlraum wird durch überlappende Kugeln auf den Atomen des gelösten Moleküls erzeugt. Die Größe dieser Kugeln wird über den van-der-Waals Radius der Atome bestimmt.

Teilweise wird die entstehende Oberfläche durch weitere Kugeln, die nicht auf Atome zentriert sind, geglättet. Die dadurch erzeugte Oberfläche wird „solvent excluding surface“ (SES) genannt. Während die Oberfläche auf denen die Lösungsmittelzentren den minimalen Abstand dazu haben „solvent accessible surface“ (SAS) genannt wird.^[45]

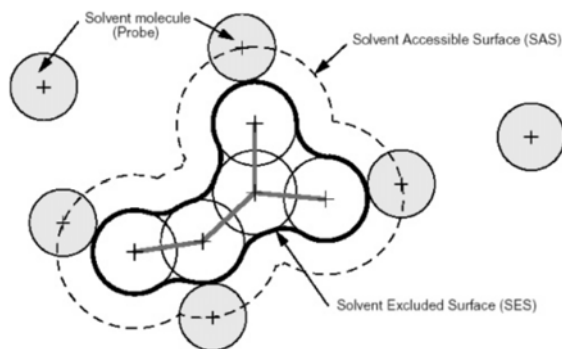


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Hohlräume eines kleinen Moleküls.^[45]

Innerhalb der Kavität wird die Dielektrizitätskonstante auf 1, wie in Vakuum, gesetzt, während sie außerhalb den Wert des Lösungsmittels annimmt. Dabei werden zwei verschiedene Werte eingesetzt. Zum einen die statische und zum anderen die dynamische Dielektrizitätskonstante. Die dynamische Dielektrizitätskonstante beschreibt zum Beispiel die Antwort auf eine sehr schnelle Änderung der Elektronendichte nach Photonenabsorption des gelösten Moleküls. Bei Benutzung von TDDFT zur Untersuchung von elektronischer Anregung entspricht die dynamische Dielektrizitätskonstante dem Quadrat des Brechungsindex des Lösungsmittels.^[46,47]

3 Methoden

Die Startgeometrien der drei Moleküle wurden mit Hilfe des Programms „avogadro“^[48] erzeugt. Die Geometrieoptimierungen im Vakuum wurden unter Verwendung des „TURBOMOLE“-Programms^[49] durchgeführt. Zur Optimierung der Geometrien in Lösungsmitteln wurde „Gaussian16“^[50] mit dem Polarizable Continuum Model (PCM)^[51] genutzt. Dabei wurde für die Optimierung der Grundzustände die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[52], für die angeregten Singulett-Zustände die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)^[53] und für die angeregten Triplett-Zustände zusätzliche die Tamm-Dancoff-Näherung (TDA/TDDFT) verwendet. Als Funktional diente das PBE0-Hybridfunktional^[28] mit dem def2-TZVP Basissatz. Zur Berechnung der Energie der Zustände an den optimierten Geometrien wurde eine Kombination aus DFT und MRCI^[34,54] verwendet, dabei wurde hauptsächlich der 2016 neu parametrisierte Hamilton-Operator (R2016)^[36] und ein Selektionsschwellenwert von 1.0 verwendet. Lediglich die DFT/MRCI in Vakuum vom Fluorenon wurden zum Vergleich zusätzlich mit dem Original Hamilton-Operator^[34] gerechnet. Für die parametrisierten DFT/MRCI Hamilton-Operatoren ist das BH-LYP Funktional^[29], das einzige implementierte Funktional.

Die effektiven Einelektronen Spin-Bahn Integrale wurde mit SOMF und die Spin-Bahn Matrixelemente mit SpockCI erzeugt.^[37,40,55] Zur Berechnung der ISC und rISC Ratenkonstante sowie der Frank-Condon-Spektren wurde das „VIBES“-Programm^[56] benutzt.

4 Ergebnisse

4.1 Vakuum

Zuerst wurden die drei Ketone Fluorenon, Anthron und Benzophenon im Vakuum untersucht, dabei wurden für das Fluorenon sowohl der Original als auch der R2016 Hamilton-Operator verwendet. Um sich für einen der beiden zu entscheiden, wurden, wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben, die adiabatischen Energien des niedrigsten angeregten Singulett- und Triplett-Zustands mit experimentellen Werten verglichen. Basierend auf den Ergebnissen dieses Vergleichs wurde für Anthron und Benzophenon nur noch mit dem R2016 Hamilton-Operator gerechnet.

4.1.1 Absorptionsverhalten

Zur Untersuchung des Absorptionsverhalten wurden die Grundzustandsgeometrien der drei Moleküle optimiert. An diesen Geometrien wurden anschließend DFT/MRCI Rechnungen durchgeführt und daraus ein Absorptionsspektrum erzeugt.

4.1.1.1 Fluorenon

Der Grundzustand des Fluorenons ist planar und C_{2v} -symmetrisch, mit der C_2 -Achse durch die C=O Doppelbindung. Die Länge dieser Doppelbindung liegt mit 121 pm im Bereich einer typischen C=O Carbonylbindung. Die Bindungen zwischen den aromatischen Kohlenstoffen sind alle etwa 139 pm lang. Die Brückenbindung zwischen den beiden Phenylringen ist 148 pm und die Bindungen von den Ringen zum Carbonylkohlenstoff ist 149 pm lang.

An der optimierten Grundzustandsgeometrie ist der erste angeregte Singulett (S_1) ein $n\pi^*$ -Zustand, der durch die Anregung des HOMO-3 zum LUMO charakterisiert ist. Der zweite angeregte Singulett (S_2) ist ein $\pi\pi^*$ -Zustand, mit dem größten Anteil

durch den HOMO zu LUMO Übergang. Bei der Berechnung mit dem R2016 Hamilton-Operator sind die beiden Zustände quasi entartet, sie weisen einen Energieunterschied von ca. 180 cm^{-1} auf. Für die Berechnung mit dem Original Hamilton-Operator, ist der $n\pi^*$ deutlich abgesenkt und die Energiedifferenz liegt bei ca. 1800 cm^{-1} . Bei den Triplett-Zuständen ergibt sich für beide Operatoren die umgekehrte Reihenfolge, der erste Triplett ist der $\pi\pi^*$ -Zustand und der zweite der $n\pi^*$. Dabei liegt die Energiedifferenz beim R2016 Hamilton-Operator bei ca. 2400 cm^{-1} und beim Original Hamilton-Operator bei 800 cm^{-1} . Die beteiligten Orbitale der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände sind in Abbildung 4.1 abgebildet.

Tabelle 4.1: Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände, für den R2016 und Original Hamilton-Operator, an der Grundzustandsgeometrie von Fluorenon

	Sym.	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm^{-1}]	
			R2016	Original		R2016	Original
S_1	A_2	HOMO-3→LUMO	0.81	0.78	$n\pi^*$	26216	24615
S_2	B_2	HOMO →LUMO	0.80	0.84	$\pi\pi^*$	26398	26431
T_1	B_2	HOMO →LUMO	0.79	0.79	$\pi\pi^*$	21883	22026
T_2	A_2	HOMO-3→LUMO	0.81	0.81	$n\pi^*$	24300	22838

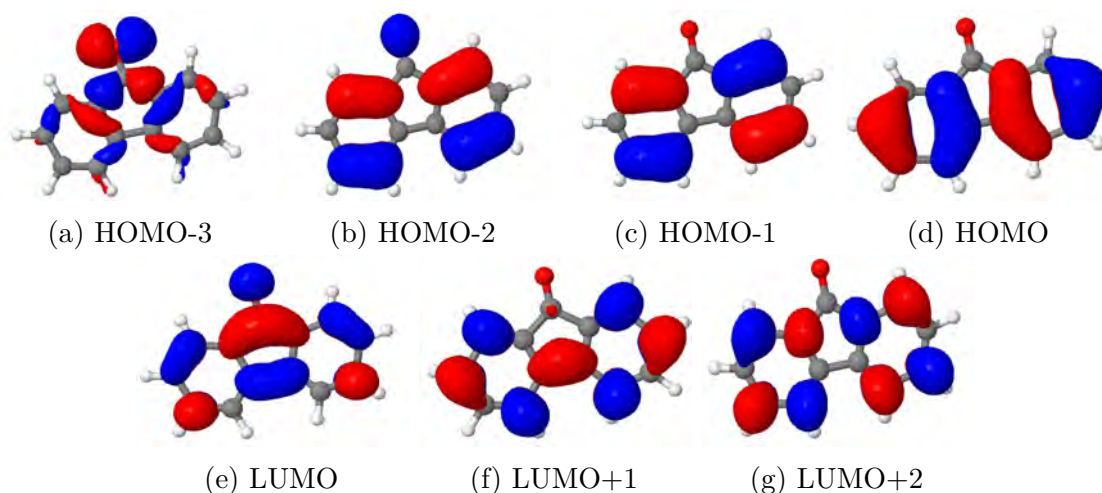


Abbildung 4.1: Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Fluorenon

Anhand der DFT/MRCI-Rechnungen wurde für beide Hamilton-Operatoren ein Absorptionsspektrum berechnet. Diese sind in Abbildung 4.2 zusammen mit einem experimentellen Spektrum in Cyclohexan dargestellt. Beide berechneten Spektren

besitzen ihren höchsten Peak bei ca. 250 nm, wobei dieser im Spektrum des R2016 Hamilton-Operators leicht rotverschoben ist. Das experimentelle Absorptionsspektrum in Cyclohexan weist seinen intensivsten Peak bei ca. 260 nm auf und besitzt, im Gegensatz zu den berechneten Spektren, eine Schulter bei ca. 250 nm. Da im Experiment keine Daten unterhalb von 200 nm vorliegen, ist es nicht möglich, diesen Teil des Spektrums zu vergleichen. Der vergrößerte Bereich der Abbildung zeigt die Region der beiden ersten angeregten Singulett-Zustände. Die Lage der berechneten Bande stimmt dabei sehr gut mit der im Experiment überein. Die $n\pi^*$ -Bande ist im Experiment sehr schwach und wird von der $\pi\pi^*$ -Bande überlagert. Dadurch kann auch aus dem Absorptionsspektrum nicht geschlossen werden, welcher der beiden Singulett-Zustände letztendlich niedriger liegt. In den berechneten Spektren ist der $n\pi^*$ -Zustand gar nicht zu erkennen, da er eine Oszillatorstärke nahe 0 besitzt. In Tabelle 4.2 sind die Zustände mit hohen Oszillatorstärken für den R2016 Hamilton-Operator aufgelistet. Den intensivsten Peak besitzt der S_5 , welcher ein B_2 -symmetrischer $\pi\pi^*$ -Zustand ist. Der Großteil der anderen intensiven Peaks stammt von A_1 -symmetrischen $\pi\pi^*$ -Zuständen.

Tabelle 4.2: Singulett-Zustände mit hohen Oszillatorstärken, von Fluorenon, für die Rechnung mit dem R2016 Hamilton-Operator

Zustand	Symmetrie	Oszillatorstärke	Energie [eV (nm)]
S_5	B_2	1.31386	4.98 (249)
S_6	A_1	0.14557	5.07 (245)
S_{12}	A_1	0.05661	6.12 (203)
S_{13}	A_1	0.52933	6.19 (200)
S_{15}	A_1	0.11062	6.32 (196)
S_{18}	B_2	0.34971	6.66 (186)
S_{19}	A_1	0.06310	6.70 (185)

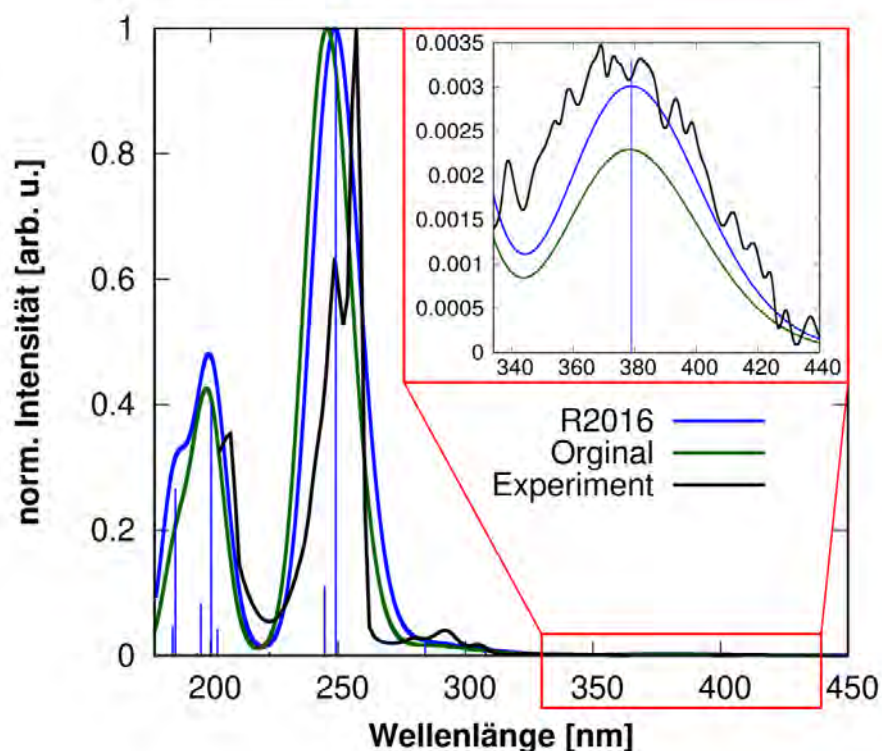


Abbildung 4.2: Experimentelles Absorptionsspektrum in Cyclohexan^[57] und berechnete Absorptionsspektren von Fluoren in Vakuum. Region der ersten beiden angeregten Singulett-Zustände ist vergrößert

4.1.1.2 Anthron

Wie auch beim Fluoren ist die optimierte Grundzustandsgeometrie des Anthrons im Vakuum planar und C_{2v} -symmetrisch. Auch hier verläuft die zweizählige Drehachse durch die C=O Doppelbindung. Die Bindungslängen im Anthron sind sehr ähnlich zu denen von Fluoren und unterscheiden sich um maximal 2 pm. Die Carbonylbindung ist z.B. in Anthron 1 pm länger. Die zusätzliche Bindung zwischen dem Brückenkohlenstoff und den Phenylringen ist 150 pm lang.

An der Grundzustandsgeometrie von Anthron besitzen sowohl der erste angeregte Singulett als auch der erste Triplett $n\pi^*$ -Charakter. Der zweite Triplett liegt etwa 1000 cm^{-1} darüber und hat $\pi\pi^*$ -Charakter und wird hauptsächlich durch den HOMO-2 nach LUMO bestimmt. Bei den ersten beiden Singulett-Zuständen ist der energetische Abstand deutlich größer, der zweite Singulett-Zustand liegt etwa 5200 cm^{-1} über dem S_1 und wird durch den HOMO nach LUMO Übergang charakterisiert. Da der erste Singulett, mit $n\pi^*$ -Charakter, und der zweite Triplett, mit

$\pi\pi^*$ -Charakter, recht nahe beieinander liegen ($\Delta E=670\text{ cm}^{-1}$), ist zu vermuten, dass es zwischen diesen beiden Zuständen zu einem schnellen ISC kommen könnte. Im Vergleich zu den Zustandsenergien am Grundzustand von Fluorenon liegen die Zustände vom Anthron deutlich über denen von Fluorenon. Dies ist auch am blauverschobenen Absorptionsspektrum (Abbildung 4.4) zu erkennen.

Tabelle 4.3: Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Anthron

Zustand	Symmetrie	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S ₁	A ₂	HOMO-4→LUMO	0.79	nπ*	28909
S ₂	A ₁	HOMO →LUMO	0.68	ππ*	34116
T ₁	A ₂	HOMO-4→LUMO	0.79	nπ*	27185
T ₂	A ₁	HOMO-2→LUMO HOMO-1→LUMO+2	0.67 0.11	ππ* ππ*	28238

Die beteiligten Orbitale an den niedrigsten Zuständen unterscheiden sich kaum von denen am Fluorenon, das n-Orbital (HOMO-4) zum Beispiel bleibt nahezu identisch. Lediglich die Energien und damit die Reihenfolge der Orbitale ändert sich. So ist zum Beispiel das HOMO des Fluorenon äquivalent zum HOMO-1 des Anthrons. Die Molekülorbitale sind ebenfalls sehr ähnliche zu denen vom verwandten Xanthon.^[3]

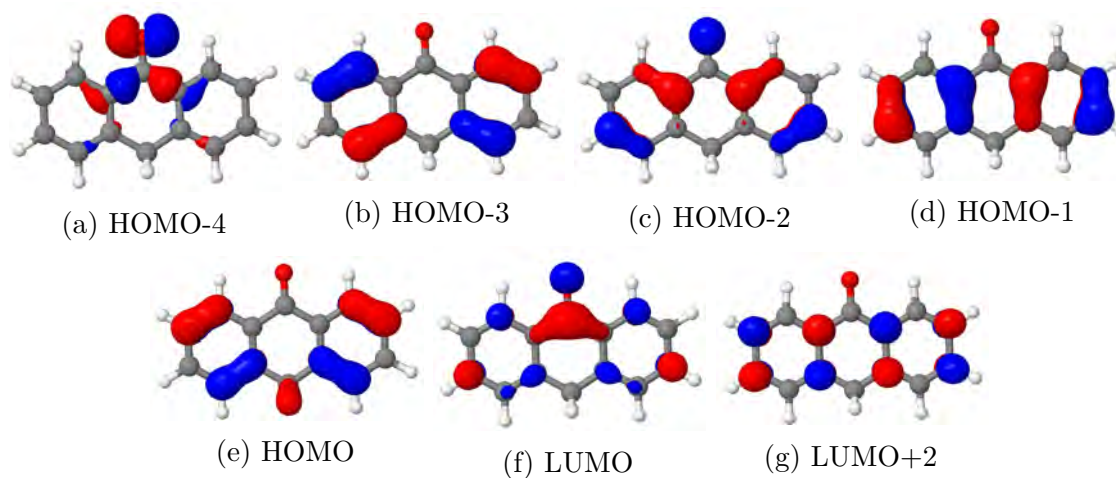


Abbildung 4.3: Molekülorbitale an der S₀-Geometrie des Anthrons

Das Absorptionsspektrum von Anthron zeigt einige Ähnlichkeiten zu dem vom Fluoren, bei beiden sind die intensivsten Peaks im Bereich von ca. 250 bzw. 200 nm. Allerdings liegt bei Anthron der Übergang mit der höchsten Oszillatorstärke bei 193 nm.

Tabelle 4.4: Singulett-Zustände mit hohen Oszillatorstärken von Anthron

Zustand	Symmetrie	Oszillatorstärke	Energie [eV (nm)]
S ₄	B ₂	0.47416	4.77 (260)
S ₅	A ₁	0.08731	4.99 (248)
S ₉	A ₁	0.19543	5.69 (218)
S ₁₁	B ₂	0.47708	5.98 (207)
S ₁₅	B ₂	0.94217	6.42 (193)
S ₂₀	A ₁	0.11995	6.99 (177)

Zum Vergleich mit einem Experiment wurde die Intensität eines experimentellen Spektrums in Diethylether auf die Intensität des Peaks bei 260 nm im berechneten Spektrum normiert. Dies ist in Abbildung 4.4 dargestellt, dabei zeigen das berechnete Spektrum im Vakuum und das experimentelle Spektrum in Ether sowohl von der Form als auch von der Lage eine gute Übereinstimmung.

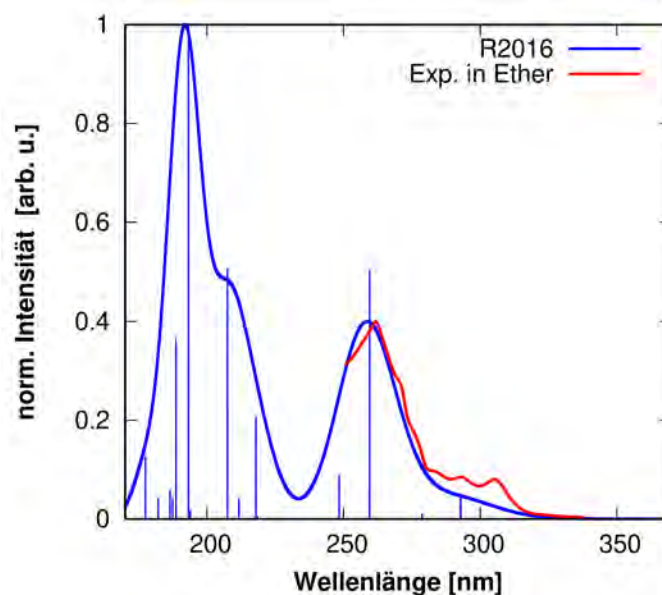


Abbildung 4.4: Berechnetes Absorptionsspektrum in Vakuum und experimentelles Absorptionsspektrum von Anthron in Ether.^[58]

4.1.1.3 Benzophenon

Im Gegensatz zu den zwei anderen aromatischen Ketonen ist der Grundzustand von Benzophenon nicht planar. Durch das Wegfallen der zweiten Brücke zwischen den Phenylringen und der sterischen Wechselwirkung der Wasserstoffe an dieser Position, verdrehen sich die Ringe. Der Diederwinkel zwischen den beiden Phenylringen beträgt im Grundzustand 52.4° . Trotzdem ändern sich die Bindungslängen im Vergleich zu den anderen beiden Molekülen. Wie schon in den anderen beiden Molekülen, sind die Bindungen in den beiden aromatischen Ringen alle etwa 139 pm lang. Die C=O Doppelbindung ist in diesem Fall mit 121 pm genauso lang wie im Fluorenon.

An der Grundzustandsgeometrie des Benzophenons besitzt der erste angeregte Singulett-Zustand $n\pi^*$ -Charakter und wird hauptsächlich durch den Übergang vom HOMO-4 zum LUMO definiert. Wie in Tabelle 4.5 zu erkennen ist, mischt der $\pi\pi^*$ Übergang vom HOMO zum LUMO mit in diesen Zustand. Beim ersten Triplett-Zustand mischen diese beiden Übergänge fast zum gleichen Teil, den etwas höheren Anteil hat aber der HOMO zu LUMO Übergang. Auch der zweite Triplett ist ein gemischter $n\pi^*-\pi\pi^*$ Zustand, allerdings mit größeren Anteil vom $n\pi^*$. Die Differenzdichten der beiden Zustände (Abbildung 4.5) haben aufgrund dessen, dass die gleichen Orbitale beteiligt sind, sehr große Ähnlichkeiten. In ihrer Energie liegen diese beiden Triplett-Zustände trotzdem fast 4500 cm^{-1} auseinander. In der Nähe vom zweiten Triplett befindet sich ein weiteres Triplett, welches reinen $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt. Der S_1 liegt an der Grundzustandsgeometrie energetisch zwischen den beiden ersten Triplett-Zuständen.

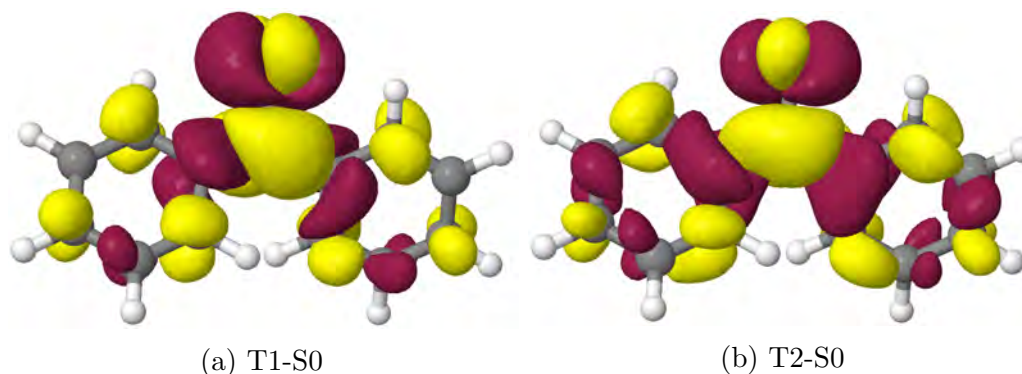
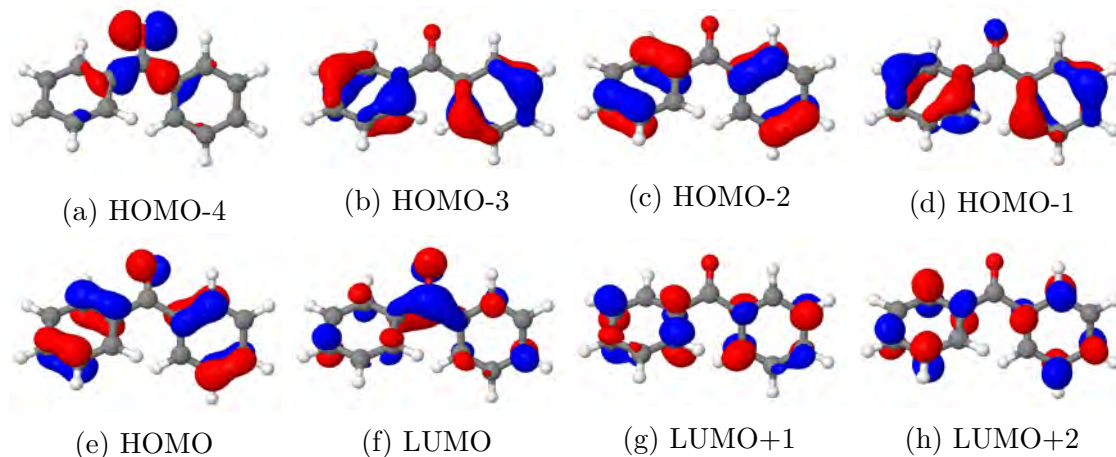


Abbildung 4.5: Differenzdichten der ersten beiden Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Benzophenon.

Tabelle 4.5: Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von Benzophenon.

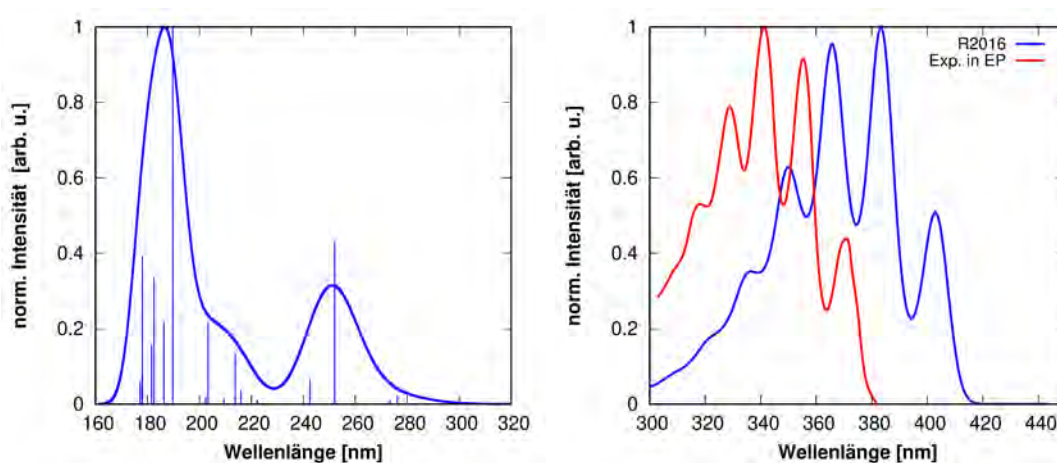
Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S_1	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.60	$n\pi^*$	28616
	HOMO \rightarrow LUMO	0.19	$\pi\pi^*$	
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.45	$\pi\pi^*$	36204
	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	0.12	$\pi\pi^*$	
T_1	HOMO \rightarrow LUMO	0.40	$\pi\pi^*$	25703
	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.34	$n\pi^*$	
T_2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.36	$n\pi^*$	30189
	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.17	$\pi\pi^*$	
T_3	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.49	$\pi\pi^*$	30235
	HOMO \rightarrow LUMO+2	0.17	$\pi\pi^*$	

Die Molekülorbitale, die an den niedrigen angeregten Zuständen von Benzophenon beteiligt sind, (Abbildung 4.6) weisen große Ähnlichkeiten zu denen von Fluorenon und Anthron auf. Es ändern sich jedoch die Energien und damit die Reihenfolge der Zustände, das HOMO des Benzophenon entspricht z.B. dem HOMO-2 vom Fluorenon. Auch ist das n-Orbital im Benzophenon das HOMO-4, während es im Fluorenon das HOMO-3 ist. Es scheint allerdings, dass die Brücke zwischen den beiden Phenylringen keinen großen Einfluss auf die Molekülorbitale der Moleküle hat.

Abbildung 4.6: Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Benzophenons

In Abbildung 4.7a ist das gesamte berechnete Absorptionsspektrum von Benzophenon dargestellt. Im Vergleich zu den anderen beiden Molekülen ist der höchste Peak

weiter blauverschoben. Ähnlich wie im Anthron gibt es jedoch auch hier einen zweiten hohen Peak im Bereich von ca. 260 cm^{-1} . Da der größte Teil des Spektrums im sehr kurzwelligen UV-Gebiet liegt, gibt es kaum experimentelle Absorptionsspektren die diesen Bereich abdecken, sodass hier keinen Vergleich gezogen werden kann. Abbildung 4.7b zeigt die berechnete schwingungsaufgelöste Absorption des ersten Singulett-Zustands im Vergleich mit einem Experiment in einer 1:1 Mischung von Diethylether und Isopentan (EP). Die Form der beiden Spektren stimmt dabei nahezu perfekt überein. Lediglich die Intensität der beiden höchsten Peaks ist vertauscht. Das experimentelle Spektrum ist dabei blauverschoben, was sich zumindest zum Teil durch die Vernachlässigung einer Lösungsumgebung erklären lässt, da die Energie von $n\pi^*$ -Zuständen mit steigender Polarität typischerweise ansteigt.



(a) Berechnetes Absorptionsspektrum von Benzophenon. (b) Berechnete Absorption des S_1 von Benzophenon, mit experimentellem Spektrum in EP bei 77 K.^[59]

Abbildung 4.7: Absorptionsspektren von Benzophenon

4.1.2 Emission und ISC

Für die Berechnung der ISC, der Emissions Ratenkonstante sowie der Emissionsspektren ist es notwendig die beteiligten angeregten Zustände zu optimieren. Im Fall des Fluorenon wurde daher versucht, die zwei niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände zu optimieren. Da bei beiden anderen Molekülen der zweite Singulett sehr weit über den übrigen Zuständen liegt, wurde dort jeweils der erste Singulett und die ersten beiden Triplett-Zustände optimiert.

4.1.2.1 Fluorenon

Die beiden optimierten Singulett-Zustände des Fluorenons sind sich in ihrer Energie und Geometrie sehr ähnlich. Wie auch die Geometrie des $\pi\pi^*$ -Triplets sind beiden Singulett-Zustände planar. Alle drei Geometrien unterscheiden sich in nur wenigen Bindungslängen, z.B. in der C=O Doppelbindung. Für die verschiedenen Hamilton-Operatoren ändert sich die Reihenfolge der Singulett-Zustände. Bei den Rechnungen mit dem R2016 Hamilton-Operator besitzt der erste angeregte Singulett-Zustand $\pi\pi^*$ -Charakter, der zweite Singulett ist dementsprechend der $n\pi^*$ -Zustand. Die beiden Zustände sind allerdings fast entartet und besitzen eine Differenz von 0.045 eV (362 cm^{-1}). Beim Original Hamilton-Operator ist die Reihenfolge umgekehrt, dort hat der erste angeregte Singulett-Zustand $n\pi^*$ -Charakter. Außerdem ist die energetische Lücke zwischen den beiden Zuständen mit 0.15 eV (1210 cm^{-1}) größer.

Tabelle 4.6: Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Fluorenon für die beiden Hamilton-Operatoren.

	Adiabatische Energie [eV (cm^{-1})]		Mit ZPE [eV (cm^{-1})]		Experiment ^[7] [cm^{-1}]
	R2016	Original	R2016	Original	
$^1n\pi^*$	2.96 (23844)	2.75 (22185)	2.85 (22981)	2.64 (21323)	23209
$^1\pi\pi^*$	2.91 (23482)	2.90 (23395)	2.85 (23022)	2.84 (22934)	
$^3\pi\pi^*$	2.31 (18600)	2.33 (18775)	2.22 (17920)	2.24 (18095)	18640 ± 250
$^3n\pi^*$	2.75 (22214)	2.58 (20793)			

Bei der Optimierung des $n\pi^*$ -Triplets wurde ein planarer Übergangszustand erhalten. Sobald dieser entlang der imaginären Mode ausgelenkt wurde und von dort neu optimiert wird, läuft die Rechnung in eine Kreuzung mit dem niedrigeren $\pi\pi^*$ -Triplet. Dies wurde anhand eines interpolierten Pfades (Abbildung 4.8) zwischen dem Übergangszustand und der erhaltenen Geometrie nach der Optimierung gezeigt. Dabei kommt es sehr nah an der Struktur des Übergangszustandes zu einer Kreuzung zwischen den Triplet-Zuständen. Da die beiden Triplet-Zustände sehr nah beieinander liegen, könnte diese Instabilität und der Bruch der Symmetrie durch einen pseudo-Jahn-Teller Effekt erzeugt werden.^[60] Für die Berechnung der ISC Ratenkonstante in den $n\pi^*$ -Triplet wurden deshalb die benötigten Frequenzen und die Energie des $^3n\pi^*$ an der $^1n\pi^*$ -Geometrie benutzt.

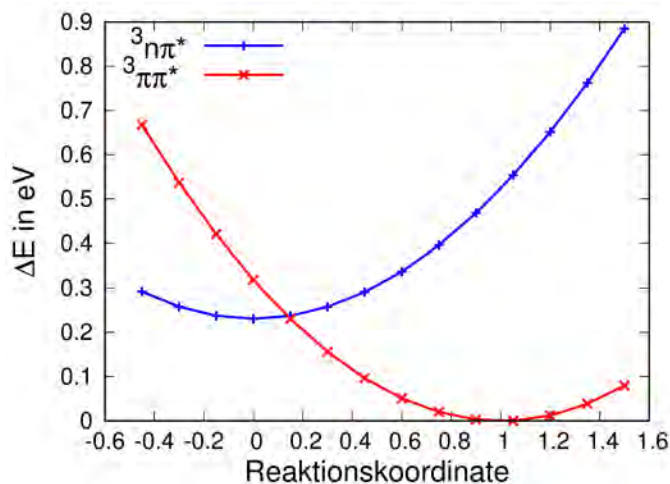


Abbildung 4.8: Interpolierter Pfad zwischen dem Übergangszustand (0), der ${}^3n\pi^*$ -Optimierung von Fluorenon, und der optimierten Struktur nach Auslenkung (1).

Da die Nullpunktschwingungsenergien (ZPE) für den Grundzustand und die angeregten Zustände deutlich unterschiedlich sind, spielt diese durchaus eine Rolle und sollte beim Vergleich der Energien mit experimentellen Werten berücksichtigt werden. Der Grundzustand besitzt eine höhere Nullpunktschwingungsenergie als die anderen Zustände, sodass die Energiedifferenz des Nullpunktschwingungsniveaus kleiner ist als die Energie aus der DFT/MRCI Rechnung. Die adiabatischen Energien der DFT/MRCI Rechnungen mit und ohne Nullpunktschwingungskorrektur sind in Tabelle 4.6 gezeigt. Bei Berücksichtigung wechselt die Reihenfolge der Singulett-Zustände beim R2016 Hamilton-Operator, diese liegen dann noch näher beieinander und unterscheiden sich um 40 cm^{-1} . Beim Original Hamilton-Operator hingegen bleibt die Reihenfolge der Zustände erhalten und der energetische Abstand wird größer.

Um sich für weitere Rechnungen für einen Hamilton-Operator zu entscheiden, werden die Energien der Zustände mit einem Experiment in der Gasphase verglichen. Der experimentelle Wert für den niedrigsten Singulett-Zustand liegt in Vakuum nach Soep et al. bei 23208.5 cm^{-1} .^[7] Nach Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie beträgt die Abweichung des R2016-Werts 228 cm^{-1} . Beim Original Hamilton-Operator wird der Experimentellen Wert um 1886 cm^{-1} unterschätzt. Für den Triplett wurde im Experiment eine Energie von $18640 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Auch hier sind die berechneten Werte in beiden Fällen kleiner, die Abweichung vom

Original Hamilton-Operator ist in diesem Fall mit 545 cm^{-1} etwas kleiner als die Abweichung des R2016 Hamilton-Operator (720 cm^{-1}). Aufgrund der Tatsache, dass die Abweichung beim Singulett-Zustand für den R2016 Hamilton-Operator deutlich kleiner ist und die beiden Singulett-Zustände, wie im Experiment zu beobachten, sehr nahe beieinander liegen wird dieser für die weiteren DFT/MRCI Rechnungen verwendet.^[7,61] Generell scheint der Original-Hamiltonoperator die Energien der $n\pi^*$ -Zustände zu unterschätzen.

Da sich die beiden Singulett-Zustände energetisch sehr nahe sind, ist davon auszugehen, dass bei einer Anregung beide Zustände populiert werden. Deshalb wurde ausgehend von beiden, ISC Ratenkonstanten in die darunterliegenden Triplett-Zustände berechnet. Dabei wurden zwei schnelle Ratenkonstanten gefunden. Wie vorher erwartet, sind es die nach El-Sayed erlaubten Übergänge zwischen dem $^1n\pi^*$ - und dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand, sowie die zwischen dem $^1\pi\pi^*$ und dem $^3n\pi^*$ -Zustand. Für den Übergang zwischen dem $^1\pi\pi^*$ und dem $^3n\pi^*$ wurde bei Raumtemperatur eine Ratenkonstante von $2.06 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Diese ist damit eine Größenordnung höher als die Ratenkonstante zwischen dem $^1n\pi^*$ und $^3\pi\pi^*$ ($4.96 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Bei 77 K wird die Ratenkonstante für den Übergang von $^1\pi\pi^*$ nach $^3n\pi^*$ kleiner und es wurde ein Wert von $9.38 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Ratenkonstante des anderen Übergangs wird ebenfalls kleiner und liegt bei $3.96 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Diese Ratenkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Lebensdauer des ersten Singulett-Zustandes in Gasphase von $10 \pm 5 \text{ ns}$, gemessen von Soep et al.^[7] Dies entspricht einer ISC Ratenkonstante zwischen $2 \cdot 10^9$ und $6.66 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Zur Untersuchung der Emission von Fluorenon wurden die Ratenkonstanten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ausgerechnet. Anhand der DFT/MRCI Rechnung an der optimierten Geometrie des S_1 -Zustands wurde die Fluoreszenzratenkonstante von Fluorenon in Vakuum berechnet. Diese ist mit $2.86 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ etwa 2 Größenordnungen kleiner als das Intersystem Crossing. Dadurch ist zu erklären, warum die Fluorezenzquantenausbeute von reinem Fluorenon sehr klein ist.^[11]

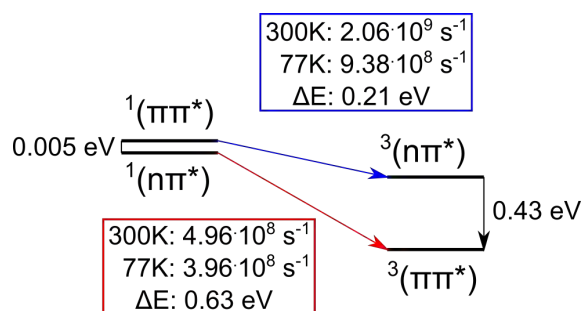
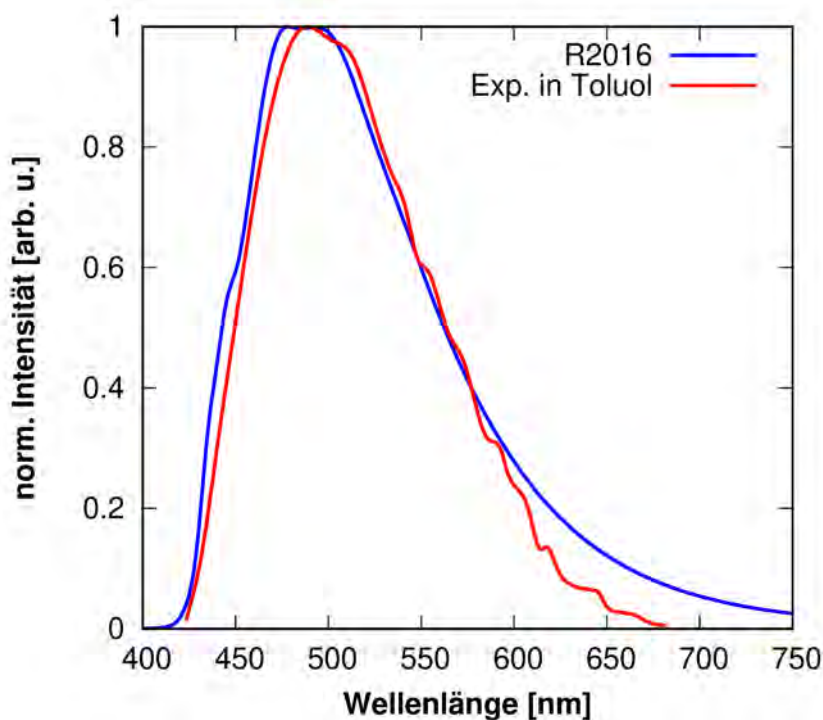


Abbildung 4.9: Berechnete ISC Ratenkonstanten für Fluorenon in Vakuum.

In Abbildung 4.10 ist das berechnete Fluoreszenzspektrum mit einem Spektrum in Toluol verglichen. Die Phosphoreszenzratenkonstante ist mit 0.0165 s^{-1} so klein, dass sie bei der Deaktivierung der angeregten Zustände keine Rolle spielen wird, wahrscheinlicher wäre bei einer Ratenkonstante in dieser Größenordnung eine strahlungslose Deaktivierung des T_1 . Dies stimmt gut mit experimentellen Beobachtungen überein, denn selbst bei 4 K ist keine Phosphoreszenz von Fluorenon bekannt.^[7]

Abbildung 4.10: Berechnetes Fluoreszenzspektrum von Fluorenon bei 77 K zusammen mit experimentellem Spektrum in Toluol.^[62]

4.1.2.2 Anthron

Im Gegensatz zum Fluorenon hat der erste Triplett-Zustand im Anthron $n\pi^*$ -Charakter und liegt mit seiner Energie deutlich über der des ersten Triplett im Fluorenon. Der zweite Triplett-Zustand besitzt $\pi\pi^*$ -Charakter und liegt etwa 1200 cm^{-1} über dem ersten Triplett im Anthron. Der erste Singulett liegt wiederum nur knapp über dem zweiten Triplett und hat $n\pi^*$ -Charakter. Bei Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie wird die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen etwas größer (siehe Tabelle 4.7). Auch wenn die Energiedifferenz zwischen den Zuständen recht klein ist, stimmt die Reihenfolge der Zustände nicht mit der überein, die Kobayashi et al. für Anthron in Benzol postulierten. Sie schätzten den T_2 aufgrund von Beobachtungen im Benzophenon auch für Anthron über dem S_1 ein.^[9]

Tabelle 4.7: Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Anthron in Vakuum.

Zustand	Adiabatische Energie [eV (cm^{-1})]	Mit Nullpunktschwingungskorrektur [eV (cm^{-1})]
S $n\pi^*$	3.22 (25959)	3.14 (25285)
T $n\pi^*$	3.04 (24519)	2.96 (23874)
T $\pi\pi^*$	3.19 (25690)	3.04 (24492)

Im Gegensatz zu den Zuständen im Fluorenon sind die angeregten Zustände vom Anthron nicht mehr planar. Dabei sind sowohl das Brückenkohlenstoff als auch die beiden Phenylringe nicht mehr in der ehemaligen Molekülebene. Die Phenylringe knicken dabei in die entgegengesetzte Richtung des Brückenatoms ab. Beispielhaft ist in Abbildung 4.11 die Geometrie des $n\pi^*$ -Singulett gezeigt.

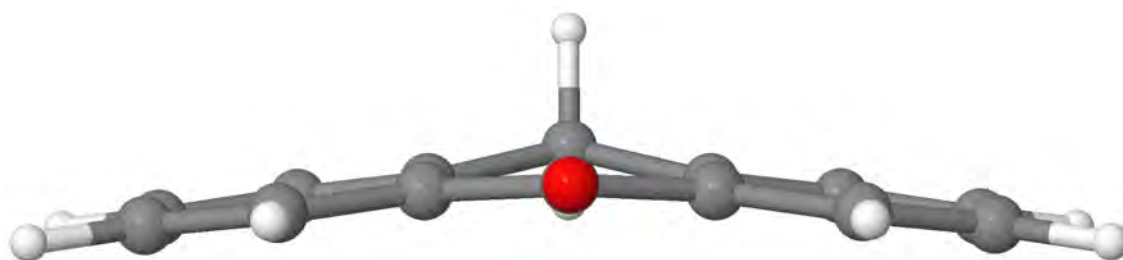


Abbildung 4.11: Seitenansicht der $^1n\pi^*$ -Geometrie des Anthrons im Vakuum.

Tabelle 4.8: Geometrieparameter der Geometrien angeregter Zustände von Anthron in Vakuum.

Geometrie	Winkel	Diederwinkel
$^1n\pi^*$	173.4°	5.8°
$^3n\pi^*$	171.7°	7.6°
$^3\pi\pi^*$	175.5°	3.3°

Als Maß für die Verdrehung des Moleküls wird der Winkel zwischen dem Brückenkohlenstoff und der Carbonylgruppe, sowie der Diederwinkel eines Phenylrings zu der Carbonylgruppe definiert. Bei Betrachtung dieser Parameter an den Geometrien der angeregten Zustände fällt auf, dass die Geometrie des $n\pi^*$ -Triplett die am stärksten geknickte ist, während der $\pi\pi^*$ -Triplett die flachste Struktur besitzt.

Anthron besitzt eine sehr schnelle ISC Ratenkonstante für den Übergang zwischen dem ersten Singulett, dem $^1n\pi^*$ -Zustand, und dem zweiten Triplett, dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand. Sie beträgt im Vakuum $7.25 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und ist damit zwei bis drei Größenordnungen höher als die entsprechende Ratenkonstante im Fluorenon. Die Ratenkonstante zeigt dabei kaum einen Temperatureinfluss und liegt bei 77 K mit $5.42 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung. Damschen et al. haben eine Aufbauzeit der Triplett-Triplett Absorption von Anthron in Benzol und Dioxan von weniger als 10 ps gemessen.^[6] Dies entspricht einer ISC Ratenkonstante in der Größenordnung von 10^{11} s^{-1} . Das ISC in den ersten Triplett ist mit einer Ratenkonstante von $1.07 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner und wird bei der Depopulation des S_1 keine Rolle spielen.

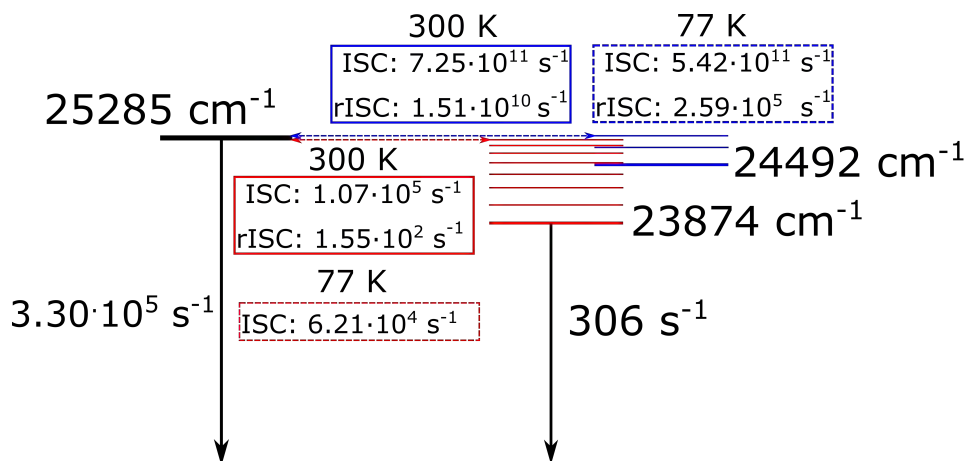


Abbildung 4.12: Berechnete Ratenkonstanten für Anthron in Vakuum

Der umgekehrte Übergang vom T_2 in den S_1 (rISC) hat bei 300 K eine Ratenkonstante von $1.51 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und ist ebenfalls sehr schnell. Damit ist es wahrscheinlich, dass das rISC zum Teil mit der internen Konversion (IC) vom T_2 in den T_1 konkurriert. Bei 77 K ist die Ratenkonstante mit $2.59 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner und dieser Prozess wird nur zu einem sehr geringen Teil stattfinden. Das rISC aus dem T_1 dagegen ist deutlich langsamer und wird kaum mit Schwingungsrelaxationen konkurrieren können. Bei 77 K ist die Ratenkonstante so klein, dass das VIBES-Programm beim ausgerechneten Probleme bekommt und einen negativen Wert anzeigt.

Zur Untersuchung des photophysikalischen Verhaltens von Anthron wurden zusätzlich die Emissionsratenkonstanten bestimmt. Für die Fluoreszenzratenkonstanten ergibt sich ein Wert von $3.30 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Da die ISC Ratenkonstanten in den $^3\pi\pi^*$ deutlich schneller ist, wird die Fluoreszenz nicht zu beobachten sein. Nach der internen Konversion vom T_2 ($^3\pi\pi^*$) in den T_1 ($^3n\pi^*$), kann es von dort zu einem strahlenden Übergang in den Grundzustand kommen (Phosphoreszenz) oder ein erneutes rISC in einen Singulett Zustand. Bei Raumtemperatur ist die Ratenkonstante für das rISC in den $^1n\pi^*$, mit 155 s^{-1} etwa halb so groß wie die Ratenkonstante für die Phosphoreszenz (306 s^{-1}). Vor Allem in Lösungsmittel bei Raumtemperatur wird aufgrund von strahlungsloser Deaktivierung trotzdem keine Phosphoreszenz zu beobachten sein. Bei 77 K in Methylcyclohexan wird der Prozess der strahlungslosen Deaktivierung allerdings verlangsamt, somit sind Phosphoreszenzspektren von Anthron bekannt (Abbildung 4.13). Das berechnete Spektrum spiegelt das experimentelle Spektrum in Methylcyclohexan sehr gut wider. In beiden Spektren besitzt der energetisch zweitgrößte Peak die höchste Intensität. Außerdem ist in beiden die gleiche Schwingungsrelaxation zu erkennen.

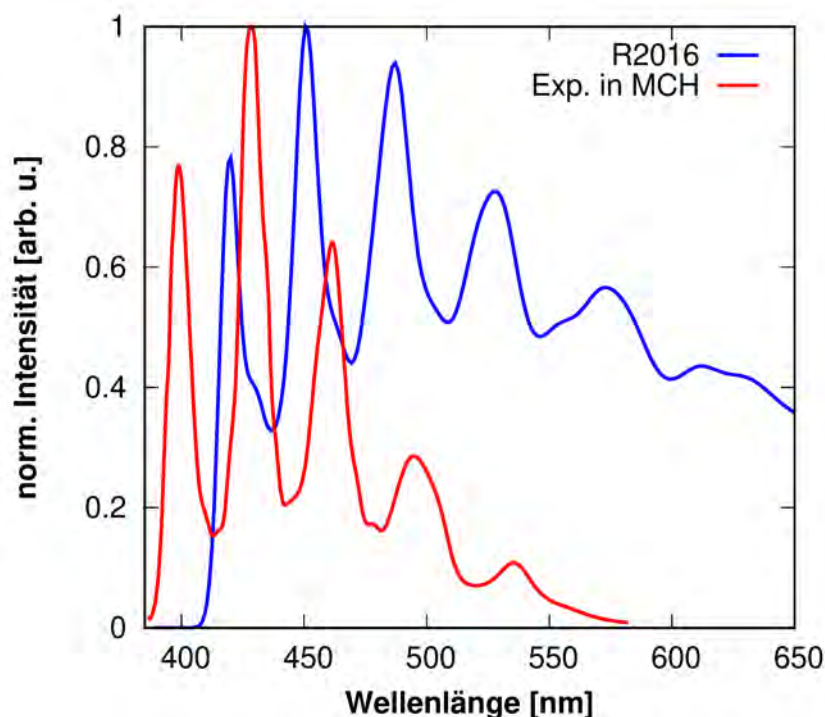


Abbildung 4.13: Berechnetes Phosphoreszenzspektrum von Anthron in Vakuum und experimentelles Spektrum in Methylcyclohexan bei 77 K.^[63]

4.1.2.3 Benzophenon

Während bei den anderen beiden Molekülen die Zustände eindeutig durch $\pi\pi^*$ - oder $n\pi^*$ -Übergänge definiert sind, besitzen die Zustände im Benzophenon einen stark gemischten Charakter. Der niedrigste angeregte Zustand, der T_1 , ist dabei hauptsächlich durch den $\pi\pi^*$ -Übergang vom HOMO zum LUMO charakterisiert. Aber auch der $n\pi^*$ -Übergang, vom HOMO-4 zum LUMO ist mit 34% an diesem Zustand beteiligt. Beim S_1 und T_2 hat jeweils der $n\pi^*$ -Übergang den größten Anteil, auch wenn es beim T_2 nur etwa 35% sind. Energetisch liegt der S_1 etwa 500 cm^{-1} unterhalb des zweiten Triplett-Zustands, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen ist.^[64–66]

An den Geometrien der angeregten Zustände sind die Phenylringe weniger zueinander verdreht als an der Grundzustandsgeometrie. So beträgt der Diederwinkel zwischen den beiden Ringen an der S_1 -Geometrie 39.9° , an der T_1 -Geometrie 45.2° und an der T_2 -Geometrie 36.6° .

Benzophenon besitzt durch die starke Mischung von $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Charakter der Triplett-Zustände zwei schnelle ISC Übergänge aus dem ersten Singulett. Bei 300 K liegt die Ratenkonstante zwischen S_1 und T_1 bei $2.98 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, während die Ratenkonstante zwischen dem S_1 und T_2 bei $2.41 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ liegt. Experimentelle ISC Ratenkonstanten in unpolaren Lösungsmittel liegen in der gleichen Größenordnung. In Tetrachlormethan wurde eine Ratenkonstante von $8.6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ gemessen^[67], während die Ratenkonstante in *iso*-Octan bei $6.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ liegt.^[68] Zusätzlich wurden für Benzophenon weiterführende Rechnungen mit Vibronischen Kopplungen durchgeführt. Durch Mitberücksichtigung dieser Kopplungen, steigt die ISC Ratenkonstante in den T_1 auf $6.12 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ an, während die ISC Ratenkonstante in den T_2 nur leicht auf $2.90 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ansteigt.

Tabelle 4.9: Adiabatische Energie und beteiligte Orbitale an den optimierten angeregten Zuständen von Benzophenon.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]	Mit ZPE [cm^{-1}]
S_1	HOMO-4→LUMO	0.60	$n\pi^*$	25212	24536
	HOMO →LUMO	0.19	$\pi\pi^*$		
T_1	HOMO →LUMO	0.47	$\pi\pi^*$	22712	22030
	HOMO-4→LUMO	0.34	$n\pi^*$		
T_2	HOMO-4→LUMO	0.35	$n\pi^*$	25725	24780
	HOMO-1→LUMO	0.25	$\pi\pi^*$		
	HOMO →LUMO	0.18	$\pi\pi^*$		

Ausgehend von den Geometrien der Triplett-Zustände wurden das rISC berechnet, dabei ist nur die Ratenkonstante aus dem T_2 groß. Sie ist mit $3.87 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ sogar größer als die des ISC in diesen Zustand. Dieser Prozess muss allerdings mit der internen Konversion in den T_1 konkurrieren, sodass sehr schnell zum größten Teil der erste Triplett populiert wird. Obwohl die Fluoreszenzratenkonstante, mit $5.26 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, etwa halb so groß ist wie die des ISC, ist eine schwache prompte Fluoreszenz zu beobachten. Des Weiteren kann bei Raumtemperatur eine verzögerte Emission gemessen werden. Diese wird einer verzögerten Fluoreszenz zugeschrieben.^[69] Da das rISC aus dem T_1 bei 300 K, mit $3.84 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, deutlich größer ist als die Phosphoreszenzratenkonstante (73.9 s^{-1}) kann der S_1 wieder besetzt werden und so eine verzögerte Fluoreszenz stattfinden. In Abbildung 4.15b ist ein experimentelles Spektrum zusammen mit dem berechneten Fluoreszenzspektrum abgebildet. Das berechnete Fluoreszenzspektrum stimmt dabei gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Der höchste Peak des

berechneten Spektrum ist um etwa 75 nm rotverschoben. Bei 77 K ist die Ratenkonstante für das rISC aus dem T_1 kleiner, sodass eine verzögerte Besetzung des S_1 unwahrscheinlich wird. Dadurch, dass auch strahlungslose Prozesse bei niedrigen Temperaturen ebenfalls langsamer werden, ist eine Phosphoreszenz möglich. In Abbildung 4.15a ist ein experimentelles Phosphoreszenzspektrum in Methylcyclohexan mit dem berechneten Spektrum in Vakuum verglichen. Dabei ist zu erkennen, dass die Form der Spektren sehr ähnlich sind, allerdings ist das experimentelle Spektrum um etwa 45 nm (0.24 eV Energiedifferenz der beiden höchsten Peaks) blauverschoben.

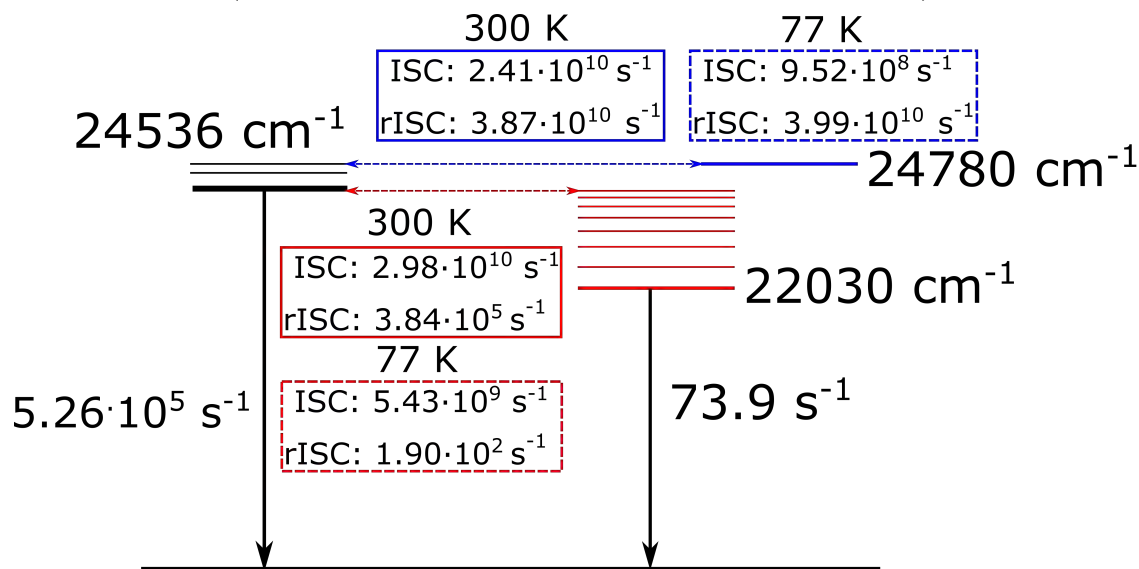
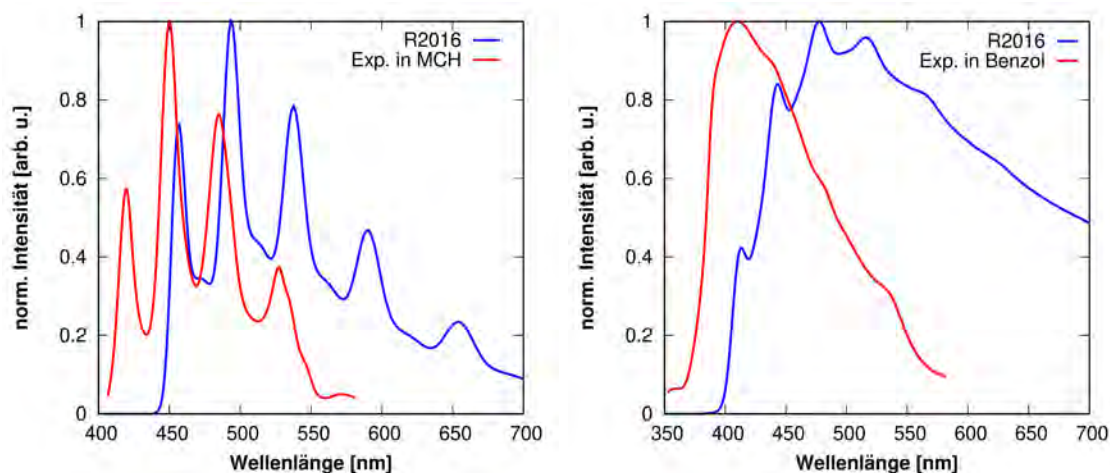


Abbildung 4.14: Berechnete Ratenkonstanten für Benzophenon in Vakuum



(a) Berechnetes Phosphoreszenzspektrum von Benzophenon, mit experimentellem Spektrum in Methylcyclohexan bei 77 K.^[69] (b) Berechnetes Fluoreszenzspektrum von Benzophenon, mit experimentellem Spektrum in Benzol bei Raumtemperatur.^[69]

Abbildung 4.15: Emmissionsspektren von Benzophenon.

4.2 Einfluss der Umgebung

Die Umgebungseinflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften wurden für Fluoren und Anthron, durch Benutzung impliziter Lösungsmittel, untersucht.

4.2.1 Absorptionsverhalten

4.2.1.1 Fluoren

Um den Einfluss der Umgebung auf Fluoren zu diskutieren wurde das Molekül in verschiedenen Lösungsmittel optimiert. Als Lösungsmittel mit der niedrigsten Polarität wurde Cyclohexan ($\epsilon=2.0165$) verwendet. Mit Tetrahydrofuran ($\epsilon=7.4257$) wurde ein weiteres unpolares Lösungsmittel benutzt. Die höchste Polarität der simulierten impliziten Lösungsmitteln besitzt Acetonitril ($\epsilon=35.688$). Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken auf die Eigenschaften des Fluorens zu bestimmen, werden in der Umgebung des Carbonyl-Sauerstoffs zwei explizite Methanolkoleküle (Abbildung 4.16) gesetzt und zusätzlich mit implizitem Methanol ($\epsilon=32.613$) gerechnet. Da Acetonitril und Methanol eine sehr ähnliche Polarität besitzen, sollte der Effekt der Wasserstoffbrückenbildung durch Vergleich der Ergebnisse sehr gut erkennbar sein.

Die optimierten Grundzustandsgeometrien in den drei impliziten Lösungsmittel sind nahezu identisch mit der Grundzustandsgeometrie in Vakuum. Beim Vergleich der MRCI Rechnungen fällt allerdings auf, dass die Mitberücksichtigung der Ladungsfelder einen großen Einfluss auf die Energien der Zustände besitzt. Dabei werden die $n\pi^*$ -Zustände mit steigender Polarität in ihrer Energie angehoben und die $\pi\pi^*$ -Zustände abgesenkt. Der niedrigste ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand wird zum Beispiel bei der Berechnung in Cyclohexan um 464 cm^{-1} abgesenkt. In THF wird die Energie des Zustands um weitere 520 cm^{-1} niedriger, in ACN nochmal 210 cm^{-1} . Durch diese Verschiebung der Zustände kommt es dazu, dass der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand schon in Cyclohexan der niedrigste Singulett-Zustand ist. Bei den Triplett-Zustände wird die Lücke zwischen den ersten beiden Zustände deutlich größer. Der Einfluss der Umgebung auf die Energien der vier Zustände ist gut in Abbildung 4.17 zu sehen. Durch die immer größer werdende Energielücke zwischen den $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zustände lässt sich vermuten, dass die Umgebung einen starken Einfluss auf die Ratenkonstante des ISC in Fluorenon haben wird.

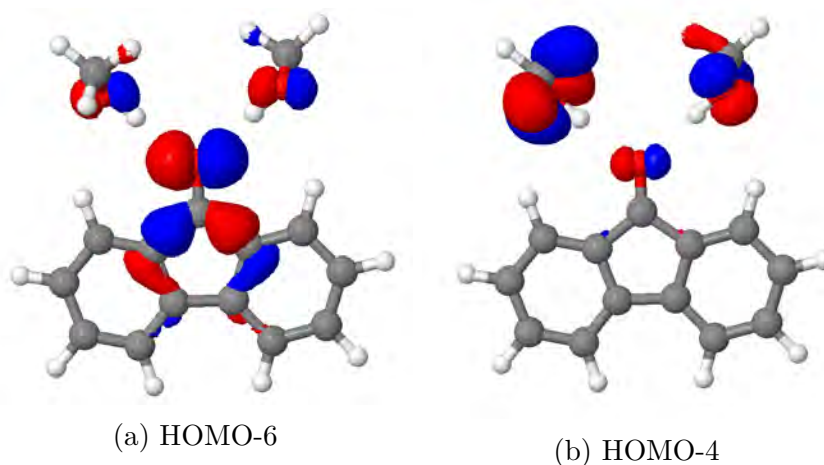


Abbildung 4.16: n-Orbitale an der S_0 -Geometrie von Fluorenon mit explizitem Methanol

An der Geometrie mit explizitem Methanol beträgt der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom von Fluorenon und den beiden Methanolmolekülen 285 pm . Der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ Winkel beträgt für eins der beiden Methanolmoleküle 178° und für das andere 179.2° .

Auffällig ist, dass sich die Energien der Zustände im Vergleich zur Rechnung mit Acetonitril noch einmal massiv ändern. Es ist eine signifikante Aufspaltung der beiden untersten Singulett Zustände zu erkennen. Der $^1\pi\pi^*$ und $^1n\pi^*$ Zustand weisen eine Energiedifferenz von fast 5800 cm^{-1} auf. Außerdem rutschen zwei weitere nah beieinander liegende $^3\pi\pi^*$ -Zustände unterhalb des $^3n\pi^*$, sodass dieser der T_4 wird. Die beteiligten Orbitale sind in fast allen Fällen die gleichen wie bei der Rechnung in implizitem Lösungsmittel, lediglich bei den $n\pi^*$ -Zustände kommt es zu einer Beimischung eines Charge-Transfer Übergangs vom Methanol zum Fluorenon. Diese sind durch die Anregung vom HOMO-6 zum LUMO und vom HOMO-4 zum LUMO charakterisiert. Beim HOMO-6 (Abbildung 4.16a) ist ein Großteil der Elektronendichte auf dem Fluorenonsauerstoff und nur kleine Anteile auf den Methanolsauerstoffen. Beim HOMO-4 (Abbildung 4.16b) ist es genau anders herum, dort ist der Hauptteil der Elektronendichte auf den Sauerstoffatomen der Methanalmolekülen lokalisiert.

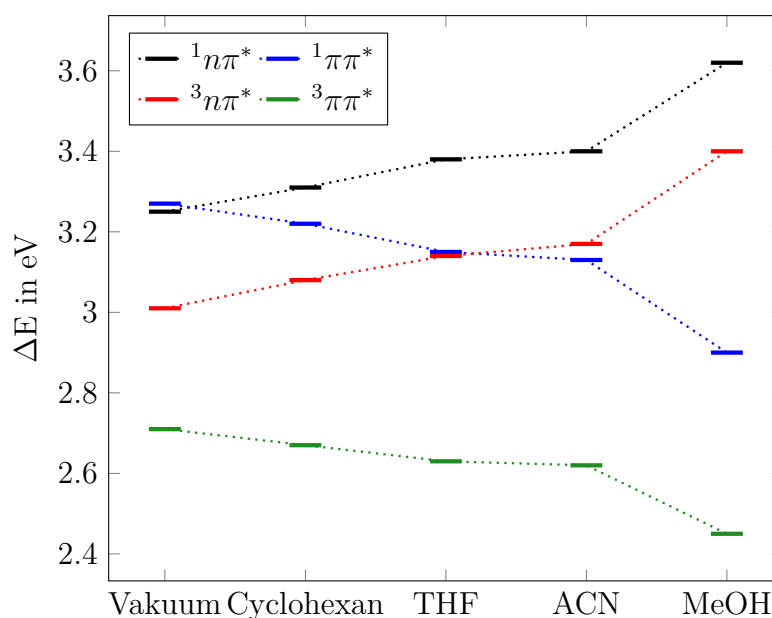


Abbildung 4.17: Energien der ersten beiden Singulett und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Für jedes dieser Lösungsmittel wurde ein Absorptionsspektrum berechnet, diese sind zusammen mit dem Spektrum im Vakuum in Abbildung 4.18 dargestellt. Zusätzlich zu der Rotverschiebung der $\pi\pi^*$ -Zustände ist dort zu erkennen, dass der niedrigste $^1\pi\pi^*$ -Zustand mit steigender Polarität an Intensität verliert und der Übergang zum

zweitem $^1\pi\pi^*$ -Zustand stärker wird.

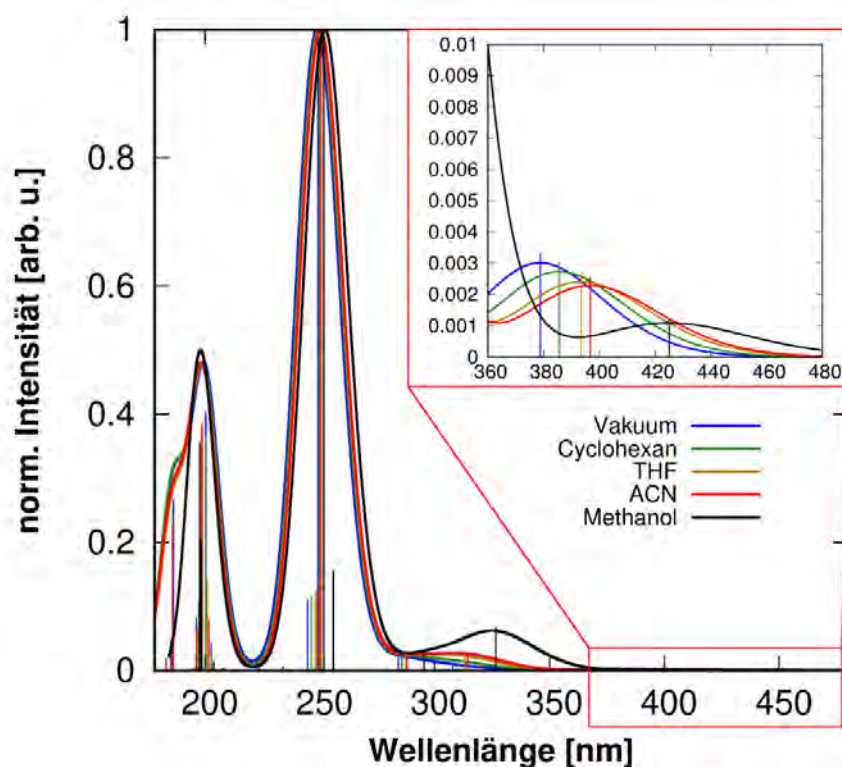


Abbildung 4.18: Berechnetes Absorptionsspektrum von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.

4.2.1.2 Anthron

Anthron wurde in zwei verschiedenen impliziten Lösungsmitteln berechnet um den Einfluss der Umgebung auf das ISC zu untersuchen. Dabei wird Benzol ($\epsilon=2.2706$) als unpolares und Butyronitril ($\epsilon=24.291$) als polares Lösungsmittel verwendet.

Wie auch im Vakuum ist der Grundzustand des Anthrons in Benzol und Butyronitril planar, auch die Bindungslängen der drei Geometrien unterscheiden sich kaum. Allerdings kommt es aufgrund des Ladungsfeldes dazu, dass sich die Energie der Zustände ändern. Generell werden, wie schon im Fluorenon, die $\pi\pi^*$ -Zustände weiter abgesenkt und die $n\pi^*$ -Zustände stärker angehoben je polarer das Lösungsmittel ist. So wird zum Beispiel der erste Singulett ($^1n\pi^*$) in Benzol um ca. 500 cm^{-1} angehoben, wohingegen der zweite Singulett ($^1\pi\pi^*$) um etwa 300 cm^{-1} abgesenkt

wird. Durch diesen Effekt kommt es dazu, dass im Butyronitril, anders als in Vakuum bzw. Benzol, der niedrigste Triplett, an der S_0 -Geometrie, $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt. Der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand liegt dort 370 cm^{-1} unterhalb des ${}^3n\pi^*$ -Zustands.

Tabelle 4.10: Energien des ersten angeregten Singulett-Zustands und der ersten beiden Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln.

Zustand	Symmetrie	Energie [cm^{-1}]		
		Vakuum	Benzol	Butyronitril
${}^1n\pi^*$	A_2	28921	29418	30067
${}^3n\pi^*$	A_2	27174	27764	29229
${}^3\pi\pi^*$	A_1	28228	28292	28859

Die Absorptionsspektren in Abbildung 4.19 spiegeln den Trend ebenfalls wider. Es ist außerdem zu erkennen, dass die niedrigsten Zustände mit steigender Polarität an Intensität zulegen.

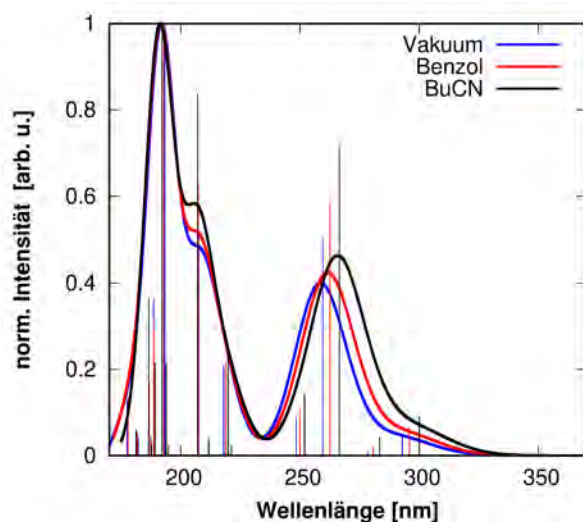


Abbildung 4.19: Berechnete Absorptionsspektren von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln.

4.2.2 Emission und ISC

4.2.2.1 Fluorenon

Die optimierten Geometrien von Fluorenon in den impliziten Lösungsmitteln sind wie im Vakuum alle planar und unterscheiden sich nur durch kleine Bindungslängenveränderungen von ungefähr einem Pikometer. Auch bei der Optimierung des $^1\pi\pi^*$ mit explizitem Methanol kommt es kaum zu Veränderungen des Fluorenons. An der $^1\pi\pi^*$ -Geometrie ändern sich im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie allein die Abstände und Winkel der Methanol-Moleküle. So wird der Abstand der Sauerstoffatome in beiden Fällen etwa 13 pm kürzer und der O–H...O Winkel ändert sich auf 177.4° . An der $^3\pi\pi^*$ -Geometrie verkleinert sich der O–H...O Winkel im Vergleich zur $^1\pi\pi^*$ -Geometrie und beträgt dort in beiden Fällen 175.9° . Mit explizitem Methanol konnte kein $^3n\pi^*$ -Zustand optimiert werden. Allerdings liegt dieser vermutlich mit seiner Energie sehr weit über dem $^1\pi\pi^*$, sodass die ISC Ratenkonstante zwischen den beiden Zustände sehr klein sein sollte und für die Betrachtung der photophysikalischen Eigenschaften des Fluorenons keine Rolle spielt. Mit TDDFT konnte auch kein reiner $^1n\pi^*$ gefunden werden, es war lediglich möglich einen Charge-Transfer Zustand zu optimieren. Bei dieser Geometrie (Abbildung 4.20) bleibt eins der beiden Methanolmoleküle in einer ähnlichen Anordnung, wie an den anderen Geometrien, mit einem O...O Abstand von 281 pm und einem O–H...O Winkel von 172.6° . Das andere Methanol-Molekül rückt näher an das Fluorenon heran und der Wasserstoff der Hydroxygruppe knickt ab, sodass es zu einem O...O Abstand von 230 pm und einem Winkel von 82.4° kommt. Durch dieses Annähern ändert sich auch der Winkel, mit dem die Carbonylgruppe zu den Phenylringen steht, sodass das Fluorenon nicht mehr symmetrisch ist. An diesem Zustand ist die Elektronendichte fast gleichmäßig auf dem Carbonylsauerstoff und dem Methanolmolekül verteilt.

Wie schon im Vakuum werden für Fluorenon die ISC Ratenkonstanten von den beiden niedrigsten Singulett-Zuständen in die beiden niedrigsten Triplett-Zustände berechnet. Die Ratenkonstanten von Übergängen zwischen Zuständen gleichem Charakters sind, wie schon in Vakuum, aufgrund ihrer Größe zu vernachlässigen.

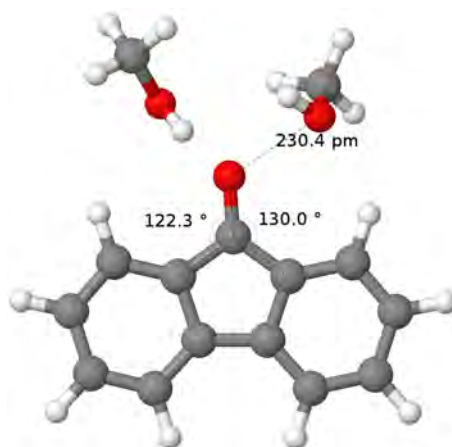


Abbildung 4.20: Optimierte ${}^1n\pi^*$ -Geometrie von Fluorenon mit zwei expliziten Methanol Molekülen

Beim Übergang vom ${}^1n\pi^*$ in den ${}^3\pi\pi^*$ liegt die Energie des Triplets für jedes Lösungsmittel unterhalb der des Singulets. Außerdem steigt die Energiedifferenz der Zustände mit erhöhter Polarität an. Beim anderem Übergang ist der Singulett in Vakuum und Cyclohexan noch über dem Triplett-Zustand, aber mit steigender Polarität tauschen die Zustände die energetische Reihenfolge und der Triplett liegt über dem Singulett-Zustand. Die Ratenkonstanten sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Beide berechneten Ratenkonstanten werden kleiner je polarer das Lösungsmittel ist. Zusätzlich ist die Ratenkonstante zwischen dem ${}^1\pi\pi^*$ und ${}^3n\pi^*$ temperaturabhängig. Im Cyclohexan beträgt der Unterschied der Ratenkonstanten von 300 K und 77 K zwei Größenordnungen. Dadurch, dass in THF und ACN der Singulett-Zustand unterhalb des Triplett-Zustands liegt, werden die Ratenkonstanten bei 77 K so klein, dass dieser Übergang keinen Einfluss auf die Deaktivierung der angeregten Zustände des Fluorenon haben wird. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ratenkonstanten die Biczók und Bérces 1988 publizierten.^[8] Sie postulierten ebenfalls eine temperaturunabhängige und eine temperaturabhängige Ratenkonstante, welche beide mit steigender Polarität des Lösungsmittel kleiner werden. Sie konnten dabei die temperaturabhängige Ratenkonstante in polaren Lösungsmitteln, wie Aceton und Acetonitril, nicht mehr beobachten.

Tabelle 4.11: Adiabatische Energien der niedrigsten Zustände von Fluorenon mit Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie in verschiedenen Lösungsmitteln

	Vakuum	Cyclo	THF	ACN	Methanol
$^1\pi\pi^*$	23021	22523	21891	21607	19782
$^1n\pi^*$	22981	24208	24422	24638	27466
$^3\pi\pi^*$	17920	17608	17242	17068	15880
$^3n\pi^*$	21351	22377	22831	23060	

Für Methanol ist die berechnete ISC Ratenkonstante noch eine Größenordnung kleiner als die Ratenkonstante in Acetonitril, dies widerspricht der Beobachtung von Biczók in einer späteren Arbeit. Dort wird für alkoholische Lösungen eine ähnliche ISC Ratenkonstante wie für aprotische Lösungsmittel mit einer ähnlichen Polarität gemessen. Trotzdem werden die photophysikalischen Effekte von Fluorenon in protischen Lösungsmitteln durch Interne Konversion dominiert.^[70]

Das rISC konnte nur für den $^3n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi^*$ Übergang berechnet werden, da das VIBES-Programm bei den anderen Rechnungen negative Ratenkonstanten ausgibt. Es ist aber davon auszugehen, dass diese Ratenkonstanten sehr klein sind. Die Ratenkonstante zwischen dem $^3n\pi^*$ und $^1\pi\pi^*$ liegt in Cyclohexan bei 300 K mit $5.19 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung wie der Übergang vom Singulett in den Triplett. Bei 77 K ist die Ratenkonstante für das rISC dann mit $4.88 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner. In THF und ACN werden die Ratenkonstanten für das rISC noch größer und liegen bei 77 K auch in der gleichen Größenordnung wie bei 300 K.

Tabelle 4.12: Berechnete ISC und rISC Ratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$k_{ISC} [\text{s}^{-1}]$				$k_{rISC} [\text{s}^{-1}]$	
	$^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$		$^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$		$^3n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi^*$	
	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
Vakuum	$4.96 \cdot 10^8$	$3.96 \cdot 10^8$	$2.06 \cdot 10^9$	$9.38 \cdot 10^8$	$3.13 \cdot 10^5$	$1.01 \cdot 10^0$
Cyclohexan	$1.16 \cdot 10^8$	$1.10 \cdot 10^8$	$7.80 \cdot 10^8$	$8.00 \cdot 10^6$	$5.19 \cdot 10^8$	$4.88 \cdot 10^5$
THF	$4.60 \cdot 10^7$	$4.27 \cdot 10^7$	$2.05 \cdot 10^7$	$2.89 \cdot 10^0$	$1.94 \cdot 10^9$	$7.22 \cdot 10^8$
ACN	$2.75 \cdot 10^7$	$2.50 \cdot 10^7$	$1.75 \cdot 10^6$	$6.14 \cdot 10^0$	$1.97 \cdot 10^9$	$1.34 \cdot 10^9$
MeOH	$3.13 \cdot 10^6$	$4.87 \cdot 10^6$				

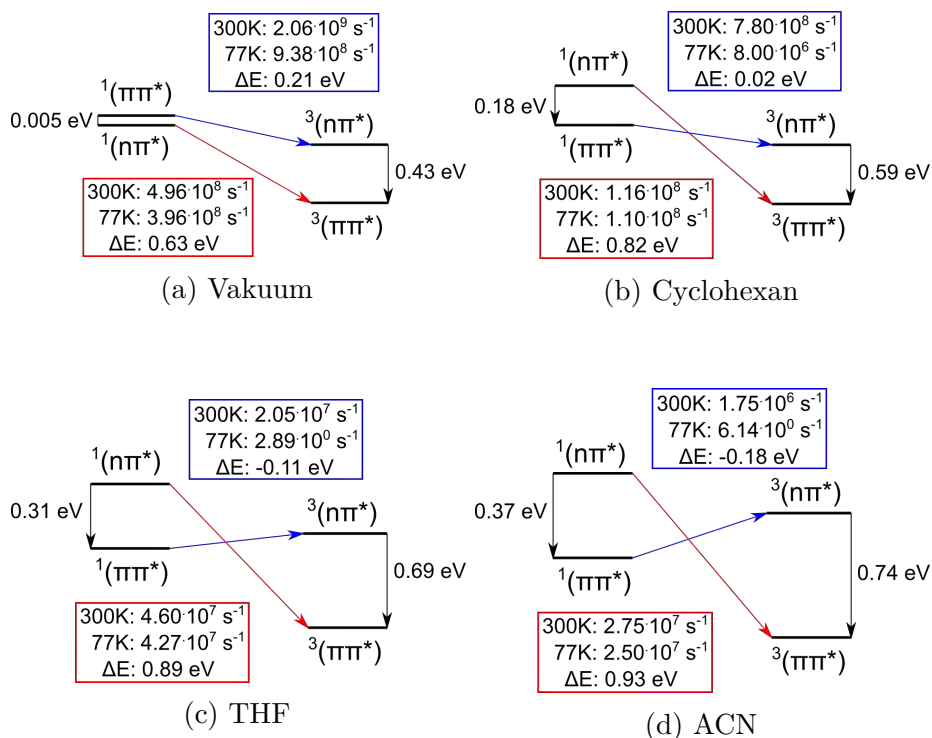


Abbildung 4.21: ISC Ratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Fluoreszenzratenkonstanten wurde ebenfalls in allen Lösungsmitteln ausgerechnet (Tabelle 4.13). Der aus Experimenten bekannte Trend, dass die Ratenkonstante mit steigender Polarität kleiner wird, konnte dabei verifiziert werden. Auch stimmen die Werte mit den experimentellen Fluoreszenzratenkonstanten von Biczók und Bérces überein.^[8] Trotzdem steigt die Quantenausbeute mit erhöhter Polarität des Lösungsmittel.^[8,11] Dies ist dadurch zu erklären, dass die ISC Ratenkonstante mit steigender Polarität stärker abnimmt als die Fluoreszenzratenkonstante.

Tabelle 4.13: Berechnete und experimentelle Fluoreszenzratenkonstanten von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.

Rechnung		Experiment ^[8]	
Lösungsmittel	k_f [s ⁻¹]	Lösungsmittel	k_f [s ⁻¹]
Vakuum	$2.86 \cdot 10^6$	Methylcyclohexan	$3.7 \pm 0.9 \cdot 10^6$
Cyclohexan	$2.49 \cdot 10^6$	Toluol	$3.2 \pm 0.3 \cdot 10^6$
THF	$2.09 \cdot 10^6$	THF	$2.4 \pm 0.3 \cdot 10^6$
ACN	$1.93 \cdot 10^6$	ACN	$1.7 \pm 0.2 \cdot 10^6$
Methanol	$7.53 \cdot 10^5$		

4.2.2.2 Anthron

Aufgrund von Problemen bei der Optimierung des $^3\pi\pi^*$ mit den bisher genutzten Methoden, wurde dieser Zustand in Benzol ohne TDA optimiert. In Butyronitril wurde nicht das PBE0 sondern das BH-LYP Dichtefunktional zur Optimierung verwendet. Da die Energien aber alle durch DFT/MRCI berechnet wurden, können die Ergebnisse trotzdem verglichen werden.

Die angeregten Zustände des Anthrons in Benzol sind von der Geometrie sehr ähnlich zu denen im Vakuum. Die Winkel und Diederwinkel der einzelnen Geometrien ändern sich maximal um 0.3° im Vergleich zur ihren Gegenstücken im Vakuum. Auch die $^1n\pi^*$ -Geometrie in Butyronitril ändert sich nicht signifikant im Vergleich zu der im Vakuum bzw. Benzol. Die beiden Triplett-Geometrien in BuCN weisen jedoch große Veränderungen im Vergleich zu denen im Vakuum auf. Die $^3n\pi^*$ -Geometrie ist deutlich weiter abgelenkt und beim $^3\pi\pi^*$ wird durch eine unterschiedliche Ausrichtung der Phenylringe sogar die C_s -Symmetrie gebrochen (Abbildung 4.22). Anders als bei den Rechnungen in Vakuum und Benzol besitzt der niedrigste Triplett in Butyronitril $\pi\pi^*$ -Charakter. Der $^3n\pi^*$ liegt allerdings nur ca. 130 cm^{-1} darüber.

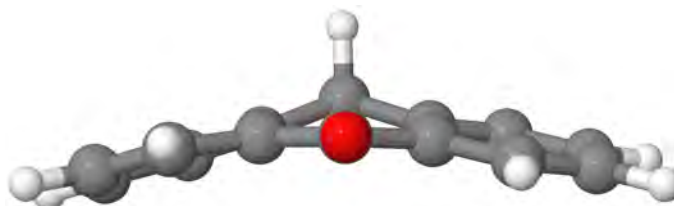
Abbildung 4.22: Optimierte $^3\pi\pi^*$ -Geometrie von Anthron in Butyronitril

Tabelle 4.14: Geometrieparameter der Geometrien angeregter Zustände von Anthron in Benzol und Butyronitril.

Geometrie	Benzol		BuCN	
	Winkel	Diederwinkel	Winkel	Diederwinkel
$^1n\pi^*$	173.7°	5.5°	173.6°	5.6°
$^3n\pi^*$	172.0°	7.3°	169.6°	9.8°
$^3\pi\pi^*$	175.6°	3.3°	169.2°	11.5° / 7.2°

Die ISC Ratenkonstanten in Benzol ändern sich im Vergleich zum Vakuum nur wenig, die schnelle Ratenkonstante zwischen $^1n\pi^*$ und $^3\pi\pi^*$ wird bei 300 K zwar kleiner, bleibt aber in der gleichen Größenordnung. Bei 77 K ist die Ratenkonstante größer als bei 300 K und damit auch größer als in Vakuum bei 77 K. Die Ratenkonstante des schnelle Übergangs bleibt auch mit Butyronitril als Lösungsmittel in der gleichen Größenordnung ist allerdings wie schon im Benzol kleiner als im Vakuum. Die Ratenkonstante des rISC vom $^3\pi\pi^*$ zum $^1n\pi^*$ wird im Benzol bei 300 K zwei Größenordnungen kleiner und bei 77 K kann sie mit dem VIBES-Programm nicht berechnet werden. In Butyronitril wird dieser Übergang im Vergleich zur Rechnung mit Benzol wieder eine Größenordnung schneller.

Tabelle 4.15: Adiabatische Energien der optimierten Zustände von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln

Zustand	Energie in eV (cm^{-1})		
	Vakuum	Benzol	BuCN
S $n\pi^*$	3.22 (25959)	3.29 (26544)	3.39 (27355)
T $n\pi^*$	3.04 (24519)	3.12 (25149)	3.20 (25826)
T $\pi\pi^*$	3.19 (25690)	3.20 (25771)	3.19 (25700)

Tabelle 4.16: Berechnete ISC Ratenkonstanten von Anthron in verschiedenen Lösungsmitteln bei 300 K und 77 K.

	$k_{ISC} [\text{s}^{-1}]$				$k_{rISC} [\text{s}^{-1}]$	
	$^1n\pi^* - ^3n\pi^*$		$^1n\pi^* - ^3\pi\pi^*$		$^3\pi\pi^* - ^1n\pi^*$	
	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
Vakuum	$1.07 \cdot 10^5$	$6.24 \cdot 10^4$	$7.25 \cdot 10^{11}$	$5.42 \cdot 10^{11}$	$1.51 \cdot 10^{10}$	$2.59 \cdot 10^5$
Benzol	$8.51 \cdot 10^4$	$6.30 \cdot 10^4$	$4.98 \cdot 10^{11}$	$6.09 \cdot 10^{11}$	$3.49 \cdot 10^8$	
BuCN	$6.94 \cdot 10^5$	$6.92 \cdot 10^5$	$1.69 \cdot 10^{11}$	$1.71 \cdot 10^{11}$	$2.40 \cdot 10^9$	$2.10 \cdot 10^5$

Anhand der Tabelle 4.17 ist zu erkennen, dass sowohl die Fluoreszenzratenkonstanten als auch die Phosphoreszenzratenkonstanten mit steigender Polarität des Lösungsmittels leicht ansteigt. Dies kann hauptsächlich damit erklärt werden, dass die Energie des emittierenden Zustands ansteigt. In Abbildung 4.23 ist das berechnete Spektrum mit einem experimentellen Spektrum in Butyronitril dargestellt. Die Lage der Peaks ist dabei in beiden Spektren nahezu identisch, lediglich die Intensitäten der einzelnen Peaks weisen Unterschiede auf.

Tabelle 4.17: Emissionsratenkonstanten von Anthron in verschiedenen Lösungsmittel

	Fluoreszenz		Phosphoreszenz	
	Ratenkonstante [s ⁻¹]	Wellenlänge [cm ⁻¹]	Ratenkonstante [s ⁻¹]	Wellenlänge [cm ⁻¹]
Vakuum	3.30·10 ⁵	25959	306	24519
Benzol	4.07·10 ⁵	26544	365	25149
BuCN	7.39·10 ⁵	27355	415	25826

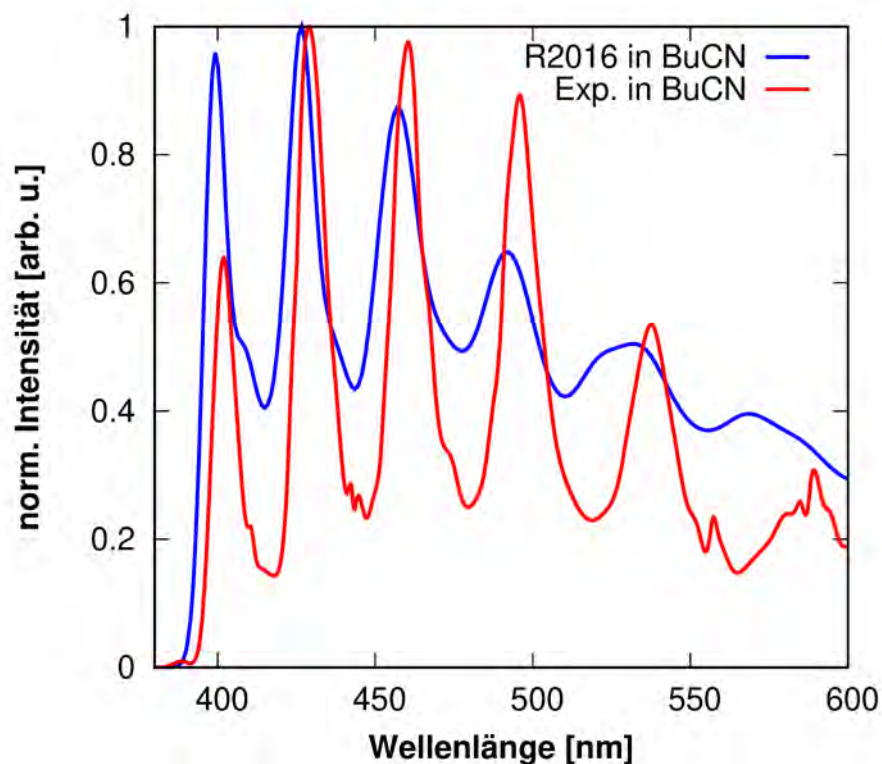


Abbildung 4.23: Berechnetes Phosphoreszenzspektrum ausgehend vom ${}^3n\pi^*$ und experimentelles Spektrum in Butyronitril von Anthron bei 77 K.^[71]

5 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es aromatische Ketone hinsichtlich ihres ISC Mechanismus quantenchemisch zu untersuchen. Dabei wurden von den drei untersuchten Molekülen, 9-Fluorenon, Anthron und Benzophenon jeweils der Grundzustand und die niedrigsten angeregten Zustände im Vakuum optimiert. Zusätzlich wurden Rechnungen für Fluorenon und Anthron in impliziten Lösungsmitteln durchgeführt. Die erhaltenen ISC Ratenkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit Experimenten. Auch das Emmisionsverhalten der drei Moleküle konnte gut beschrieben werden.

Für Fluorenon konnte ein großer Einfluss der Umgebung auf das ISC nachgewiesen werden. Durch steigende Polarität des Lösungsmittels wird die Energielücke zwischen den Zuständen deutlich größer und die damit zusammenhängende ISC Ratenkonstante kleiner. Auch tauschen $^1\pi\pi^*$ und $^3n\pi^*$ die Reihenfolge, was zu einer Verstärkung des Effekts führt. In Anthron ist ein solches Verhalten ebenfalls erkennbar, allerdings in einem kleineren Ausmaß. Generell ist die Ratenkonstante des ISC in Fluorenon 2-3 Größenordnungen kleiner als bei anderen aromatischen Ketonen. Da die an dem ISC beteiligten Zustände in Fluorenon und Anthron sehr ähnlich sind, ist dadurch kein großer Unterschied in der ISC Ratenkonstante zu erwarten. Eine weitere mögliche Erklärung wäre das Energielückengesetz, welches besagt, dass die ISC Ratenkonstante mit steigender Energiedifferenz der beteiligten Zustände exponentiell abfällt. Zwar besitzt Fluorenon eine größere Energielücke zwischen den Singulett und Triplett Zuständen, allerdings ist dieser Effekt nicht stark genug um einen vergleichbaren Einfluss auf die ISC Ratenkonstante zu haben. Eine mögliche Erklärung für den großen Unterschied ist die Planarität des Fluorenon und seiner angeregten Zustände. Zwar ist der Grundzustand von Anthron auch planar, aber an den Geometrien der angeregten Zustände sind die Phenylringe aus der Ebene gedreht und können so ein ISC begünstigen. Die Planarität könnte zu eher parallelen Potentialflächen und somit zu fehlenden Kreuzungen führen, die dadurch das ISC beeinträchtigen.^[7] McGarry et al. untersuchten den Effekt der Planarität für verschiedene Benzophenonderivate.

Dabei zeigt das Benzophenon eine leicht sinkende ISC Ratenkonstante mit einem kleiner werdenden „out-of-plane“ Winkel der beiden Phenylringe und damit steigender Planarität.^[72]

Für die Bevölkerung des ersten Triplett-Zustands von Benzophenon, gibt es in der Literatur eine große Debatte. Es wird ein direkter Pfad vom S_1 zum T_1 und ein indirekter Pfad über den T_2 diskutiert. In dieser Arbeit wurden die Ratenkonstanten mit Hilfe von Spin-Vibronischen Kopplungen ausgerechnet. Die erhaltenden Ratenkonstanten sind beide in der Größenordnung von 10^{10} s^{-1} , wobei die Ratenkonstante in den T_1 etwas größer ist. Anhand dessen lässt sich vermuten, dass beide Mechanismen stattfinden werden, der direkte Mechanismus allerdings bevorzugt ist. Interessant wäre die Änderung der beiden Mechanismen in Lösungsmittel und auch ein mögliche Beteiligung des dritten niedrigen Triplett mit reinem $\pi\pi^*$ -Charakter müsste weiter untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Christel M. Marian. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *WIREs Comput Mol Sci*, 2(2):187–203, jul 2011.
- [2] M. A. El-Sayed. Spin—orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. *J. Chem. Phys.*, 38(12):2834–2838, jun 1963.
- [3] Vidisha Rai-Constapel, Mihajlo Etinski, and Christel M. Marian. Photophysics of xanthone: A quantum chemical perusal. *J. Phys. Chem. A*, 117(19):3935–3944, may 2013.
- [4] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber, and P. Gilch. Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: new insight into the intersystem crossing kinetics. *J. Phys. Chem. A*, 108(46):10072–10079, 2004.
- [5] Vidisha Rai-Constapel, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Peter Gilch, and Christel M. Marian. Chimeric behavior of excited thioxanthone in protic solvents: II. theory. *J. Phys. Chem. A*, 118(50):11708–11717, dec 2014.
- [6] Donald E. Damschen, Charles D. Merritt, David L. Perry, Gary W. Scott, and Larry D. Talley. Intersystem crossing kinetics of aromatic ketones in the condensed phase. *J. Phys. Chem.*, 82(21):2268–2272, oct 1978.
- [7] Benoît Soep, Jean-Michel Mestdagh, Marc Briant, Marc-André Gaveau, and Lionel Poisson. Direct observation of slow intersystem crossing in an aromatic ketone, fluorenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(33):22914–22920, 2016.
- [8] Laszlo Biczok and Tibor Berces. Temperature dependence of the rates of photophysical processes of fluorenone. *J. Phys. Chem.*, 92(13):3842–3845, jun 1988.

- [9] T. Kobayashi and S. Nagakura. Picosecond time-resolved spectroscopy and the intersystem crossing rates of anthrone and fluorenone. *Chem. Phys. Lett.*, 43(3):429–434, nov 1976.
- [10] R Zwarich and A Bree. A study of the excited electronic states of 9-fluorenone. *J. Mol. Spectrosc.*, 52(3):329–343, sep 1974.
- [11] Y Matsushita, T Ichimura, and T Hikida. Photochemical and photophysical processes in the molecular cluster of fluorenone. *Chem. Phys. Lett.*, 360(1-2):65–71, jul 2002.
- [12] Lucilla Favero, Giovanni Granucci, and Maurizio Persico. Surface hopping investigation of benzophenone excited state dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(15):10499–10506, 2016.
- [13] M. A. El-Sayed and R. Leyerle. Low field zeeman effect and the mechanism of the $s_1 \rightarrow t_1$ nonradiative process. *J. Chem. Phys.*, 62(4):1579–1580, feb 1975.
- [14] Nobuaki Ohmori, Toshinori Suzuki, and Mitsuo Ito. Why does intersystem crossing occur in isolated molecules of benzaldehyde, acetophenone, and benzophenone? *J. Phys. Chem.*, 92(5):1086–1093, mar 1988.
- [15] Gloria Spighi, Marc-André Gaveau, Jean-Michel Mestdagh, Lionel Poisson, and Benoît Soep. Gas phase dynamics of triplet formation in benzophenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20):9610–9618, 2014.
- [16] Stéphane Aloïse, Cyril Ruckebusch, Lionel Blanchet, Julien Réhault, Guy Buntinx, and Jean-Pierre Huvenne. The benzophenone $s_1(n,\pi^*) \rightarrow t_1(n,\pi^*)$ states intersystem crossing reinvestigated by ultrafast absorption spectroscopy and multivariate curve resolution. *J. Phys. Chem. A*, 112(2):224–231, jan 2008.
- [17] Marco Marazzi, Sebastian Mai, Daniel Roca-Sanjuán, Mickaël G. Delcey, Roland Lindh, Leticia González, and Antonio Monari. Benzophenone ultrafast triplet population: Revisiting the kinetic model by surface-hopping dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(4):622–626, jan 2016.
- [18] Dumitru-Claudiu Sergentu, Rémi Maurice, Remco W. A. Havenith, Ria Broer, and Daniel Roca-Sanjuán. Computational determination of the dominant triplet

- population mechanism in photoexcited benzophenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(46):25393–25403, sep 2014.
- [19] J.C. Scaiano, Carolyn W.B. Lee, Yuan L. Chow, and Gonzalo E. Buono-Core. Laser flash studies of the photochemistry of anthrone. *Journal of Photochemistry*, 20(4):327–334, jan 1982.
- [20] R.W. Redmond and J.C. Scaiano. Re-examination of the photochemistry of anthrone in solution: evidence for highly reactive self-quenching. *J. Photochem. Photobiol., A*, 49(1-2):203–217, sep 1989.
- [21] Reiner M. Dreizler and Eberhard K. U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 1990.
- [22] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, nov 1964.
- [24] C Fiolhais. *A primer in density functional theory*. Springer, Berlin New York, 2003.
- [25] Á. Nagy. Density functional. theory and application to atoms and molecules. *Phys. Rep.*, 298(1):1–79, may 1998.
- [26] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3):689–746, jul 1989.
- [27] Dmitriij Rappoport and Filipp Furche. Theoretische chemie 2008. *Nachr. Chem.*, 57(3):305–311, mar 2009.
- [28] C. Adamo, M. Cossi, and V. Barone. An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 493(1-3):145–157, dec 1999.
- [29] Axel D. Becke. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372–1377, jan 1993.

- [30] Andreas Dreuw and Martin Head-Gordon. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev.*, 105(11):4009–4037, nov 2005.
- [31] M.A.L. Marques and E.K.U. Gross. TIME-DEPENDENT DENSITY FUNCTIONAL THEORY. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55(1):427–455, jun 2004.
- [32] So Hirata and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 314(3-4):291–299, dec 1999.
- [33] Isaiah Shavitt. The history and evolution of configuration interaction. *Mol. Phys.*, 94(1):3–17, may 1998.
- [34] Stefan Grimme and Mirko Waletzke. A combination of kohn-sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, 111(13):5645–5655, oct 1999.
- [35] Adrian Heil. *Development and Implementation of New DFT/MRCI Hamiltonians for Odd and Even Numbers of Electrons*. PhD thesis, Institut für Theoretische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, sep 2019.
- [36] Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt, and Christel M. Marian. Redesign of the DFT/MRCI hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 144(3):034104, jan 2016.
- [37] Martin Kleinschmidt, Jörg Tatchen, and Christel M Marian. Spock. ci: A multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules. *J. Chem. Phys.*, 124(12):124101, 2006.
- [38] Gleb Baryshnikov, Boris Minaev, and Hans Ågren. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chem. Rev.*, 117(9):6500–6537, apr 2017.
- [39] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [40] Martin Kleinschmidt, Jörg Tatchen, and Christel M. Marian. Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene. *J. Comput. Chem.*, 23(8):824–833, apr 2002.

- [41] Mihajlo Etinski, Vidisha Rai-Constapel, and Christel M. Marian. Time-dependent approach to spin-vibronic coupling: Implementation and assessment. *J. Chem. Phys.*, 140(11):114104, mar 2014.
- [42] Donald F. Heller, Karl F. Freed, and William M. Gelbart. Dependence of radiationless decay rates in polyatomic molecules upon the initially selected vibronic state: General theory and application. *J. Chem. Phys.*, 56(5):2309–2328, mar 1972.
- [43] Christel M. Marian, Jelena Föllner, Martin Kleinschmidt, and Mihajlo Etinski. Intersystem crossing processes in TADF emitters. In *Highly Efficient OLEDs*, pages 257–296. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, oct 2018.
- [44] Susanne Salzmann, Victor Martinez-Junza, Björn Zorn, Silvia E. Braslavsky, Madina Mansurova, Christel M. Marian, and Wolfgang Gärtner. Photophysical properties of structurally and electronically modified flavin derivatives determined by spectroscopy and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 113(33):9365–9375, aug 2009.
- [45] Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, 105(8):2999–3094, aug 2005.
- [46] Maurizio Cossi and Vincenzo Barone. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 115(10):4708–4717, sep 2001.
- [47] Maurizio Cossi, Giovanni Scalmani, Nadia Rega, and Vincenzo Barone. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *J. Chem. Phys.*, 117(1):43–54, jul 2002.
- [48] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.*, 4(1), aug 2012.
- [49] TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

- [50] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 16 Revision A.03, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [51] Giovanni Scalmani, Michael J. Frisch, Benedetta Mennucci, Jacopo Tomasi, Roberto Cammi, and Vincenzo Barone. Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model. *J. Chem. Phys.*, 124(9):094107, mar 2006.
- [52] Malte Von Arnim and Reinhart Ahlrichs. Performance of parallel turbomole for density functional calculations. *Journal of computational chemistry*, 19(15):1746–1757, 1998.
- [53] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.*, 117(16):7433–7447, oct 2002.
- [54] Martin Kleinschmidt, Christel M. Marian, Mirko Waletzke, and Stefan Grimme. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini- β -carotenes and β -carotene. *J. Chem. Phys.*, 130(4):044708, jan 2009.
- [55] Martin Kleinschmidt and Christel M. Marian. Efficient generation of matrix elements for one-electron spin-orbit operators. *Chem. Phys.*, 311(1-2):71–79, apr 2005.

- [56] Mihajlo Etinski, Jörg Tatchen, and Christel M Marian. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *J. Chem. Phys.*, 134(15):154105, 2011.
- [57] Xiuwen Zhou, Tomasz A. Wesolowski, Gloria Tabacchi, Ettore Fois, Gion Calzaferri, and André Devaux. First-principles simulation of the absorption bands of fluorenone in zeolite l. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(1):159–167, 2013.
- [58] Nobuaki Kanamaru and Saburo Nagakura. The photoinduced isomerization of anthrone to anthranol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39(6):1355–1355, jun 1966.
- [59] Akira Kuboyama, Ryuichi Yamazaki, Sanae Yabe, and Yoshio Uehara. The $n \rightarrow \pi^*$ bands of phenyl carbonyl compounds, α -diketones, and quinones at low temperatures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42(1):10–15, jan 1969.
- [60] Isaac B. Bersuker. Pseudo-jahn–teller effect—a two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids. *Chem. Rev.*, 113(3):1351–1390, jan 2013.
- [61] Thiemo Gerbich, Jörg Herterich, Juliane Köhler, and Ingo Fischer. Time-domain study of the s3 state of 9-fluorenone. *J. Phys. Chem. A*, 118(8):1397–1402, feb 2014.
- [62] László Biczók, Tibor Bérces, and Haruo Inoue. Effects of molecular structure and hydrogen bonding on the radiationless deactivation of singlet excited fluorenone derivatives†. *J. Phys. Chem. A*, 103(20):3837–3842, may 1999.
- [63] R. Snyder and A. C. Testa. Reversible phosphorescence quenching of some aromatic ketones. *J. Phys. Chem.*, 83(23):3041–3044, nov 1979.
- [64] M. Batley and D.R. Kearns. The second triplet state of benzophenone. *Chem. Phys. Lett.*, 2(6):423–425, oct 1968.
- [65] S. Dym and Robin M. Hochstrasser. Spin–orbit coupling and radiationless transitions in aromatic ketones. *J. Chem. Phys.*, 51(6):2458–2468, sep 1969.
- [66] Sohshi Yabumoto, Shin Sato, and Hiro o Hamaguchi. Vibrational and electronic infrared absorption spectra of benzophenone in the lowest excited triplet state. *Chem. Phys. Lett.*, 416(1-3):100–103, nov 2005.

- [67] Naoto Tamai, Tsuyoshi Asahi, and Hiroshi Masuhara. Intersystem crossing of benzophenone by femtosecond transient grating spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 198(3-4):413–418, oct 1992.
- [68] Hiroshi Miyasaka, Kazuhiro Morita, Kenji Kamada, and Noboru Mataga. Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on photoreduction process of excited benzophenone with N,N-dimethylaniline in acetonitrile solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63(12):3385–3397, dec 1990.
- [69] R.E. Brown, L.A. Singer, and J.H. Parks. Prompt and delayed fluorescence from benzophenone. *Chem. Phys. Lett.*, 14(2):193–195, may 1972.
- [70] László Biczók, László Jicsinszky, and Henry Linschitz. Solvent-dependent radiationless transitions in fluorenone: A probe for hydrogen bonding interactions in the cyclodextrin cavity. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 18(3):237–245, 1994.
- [71] Jacek Dobkowski, Alexandr Gorski, Michał Kijak, Mariusz Pietrzak, Kipras Redekas, and Mikas Vengris. Combined picosecond time-resolved UV–vis and NMR techniques used for investigation of the excited state intramolecular triplet–triplet energy transfer. *J Phys Chem A*, 123(32):6978–6985, jul 2019.
- [72] Peter F. McGarry, Charles E. Doubleday, Chung-Hsi Wu, Heinz A. Staab, and Nicholas J. Turro. UV–vis absorption studies of singlet to triplet intersystem crossing rates of aromatic ketones: effects of molecular geometry. *J. Photochem. Photobiol., A*, 77(2-3):109–117, jan 1994.

A Anhang

A.1 Fluorenon

A.1.1 Vakuum

Tabelle A.1: Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon

	Sym.	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm^{-1}]	
			R2016	Original		R2016	Original
S_1	A2	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.81	0.78	$n\pi^*$	26216	24615
S_2	B2	HOMO \rightarrow LUMO	0.80	0.84	$\pi\pi^*$	26398	26431
S_3	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.59	0.57	$\pi\pi^*$	32487	32469
		HOMO \rightarrow LUMO+1	0.23	0.24	$\pi\pi^*$		
S_4	A1	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.56	0.52	$\pi\pi^*$	35192	35060
		HOMO \rightarrow LUMO+2	0.13	0.13	$\pi\pi^*$		
T_1	B2	HOMO \rightarrow LUMO	0.79	0.79	$\pi\pi^*$	21883	22026
T_2	A2	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.81	0.81	$n\pi^*$	24300	22838
T_3	A1	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.72	0.70	$\pi\pi^*$	27562	27756
T_4	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.63	0.65	$\pi\pi^*$	29086	29347
		HOMO \rightarrow LUMO+1	0.19	0.17	$\pi\pi^*$		

Tabelle A.2: Ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des Singulett $n\pi^*$ -Zustandes von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien

	Sym.	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm^{-1}]	
			R2016	Original		R2016	Original
S ₀						1811	1659
S ₁	A2	HOMO-3→LUMO	0.80	0.77	$n\pi^*$	23844	22185
S ₂	B2	HOMO →LUMO	0.86	0.84	$\pi\pi^*$	25146	24992
S ₃	B2	HOMO-1→LUMO	0.64	0.62	$\pi\pi^*$	31977	31872
		HOMO →LUMO+1	0.18	0.19	$\pi\pi^*$		
S ₄	A1	HOMO-2→LUMO	0.62	0.58	$\pi\pi^*$	34894	34776
T ₁	B2	HOMO →LUMO	0.83	0.82	$\pi\pi^*$	20892	21004
T ₂	A2	HOMO-3→LUMO	0.81	0.81	$n\pi^*$	22214	20793
T ₃	A1	HOMO-2→LUMO	0.77	0.75	$\pi\pi^*$	25269	25498
T ₄	B2	HOMO-1→LUMO	0.73	0.73	$\pi\pi^*$	28886	29141

Tabelle A.3: Ersten vier Singulett und Triplett-Zustände an der Geometrie des ersten $\pi\pi^*$ -Singulett von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien

	Sym.	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm^{-1}]	
			R2016	Original		R2016	Original
S ₀						3393	3248
S ₁	B2	HOMO →LUMO	0.87	0.85	$\pi\pi^*$	23482	23395
S ₂	A2	HOMO-3→LUMO	0.79	0.77	$n\pi^*$	26137	24423
S ₃	B2	HOMO-1→LUMO	0.57	0.56	$\pi\pi^*$	32095	31918
		HOMO →LUMO+1	0.25	0.25	$\pi\pi^*$		
S ₄	A1	HOMO-2→LUMO	0.58	0.54	$\pi\pi^*$	35592	35458
		HOMO →LUMO+2	0.11	0.11	$\pi\pi^*$		
T ₁	B2	HOMO →LUMO	0.86	0.86	$\pi\pi^*$	18689	18878
T ₂	A2	HOMO-3→LUMO	0.81	0.79	$n\pi^*$	24413	22939
T ₃	A1	HOMO-2→LUMO	0.75	0.73	$\pi\pi^*$	27498	27794
T ₄	B2	HOMO-1→LUMO	0.50	0.52	$\pi\pi^*$	29429	29757
		HOMO →LUMO+1	0.35	0.34	$\pi\pi^*$		

Tabelle A.4: Ersten vier Singulett und Triplett-Zustände an der Geometrie des Triplett $\pi\pi^*$ -Zustandes von Fluorenon. Angegeben sind die Adiabatischen Energien

	Sym.	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm ⁻¹]	
			R2016	Original		R2016	Original
S ₀						3472	3345
S ₁	B2	HOMO →LUMO	0.87	0.85	$\pi\pi^*$	23687	23645
S ₂	A2	HOMO-3→LUMO	0.79	0.77	$n\pi^*$	26678	24967
S ₃	B2	HOMO-1→LUMO	0.55	0.54	$\pi\pi^*$	32256	32079
		HOMO →LUMO+1	0.26	0.27	$\pi\pi^*$		
S ₄	A1	HOMO-2→LUMO	0.57	0.54	$\pi\pi^*$	35742	35613
		HOMO →LUMO+2	0.12	0.12	$\pi\pi^*$		
T ₁	B2	HOMO →LUMO	0.87	0.87	$\pi\pi^*$	18600	18775
T ₂	A2	HOMO-3→LUMO	0.81	0.79	$n\pi^*$	24930	23416
T ₃	A1	HOMO-2→LUMO	0.74	0.72	$\pi\pi^*$	28128	28384
T ₄	B2	HOMO-1→LUMO	0.45	0.46	$\pi\pi^*$	29678	29970
		HOMO →LUMO+1	0.41	0.40	$\pi\pi^*$		

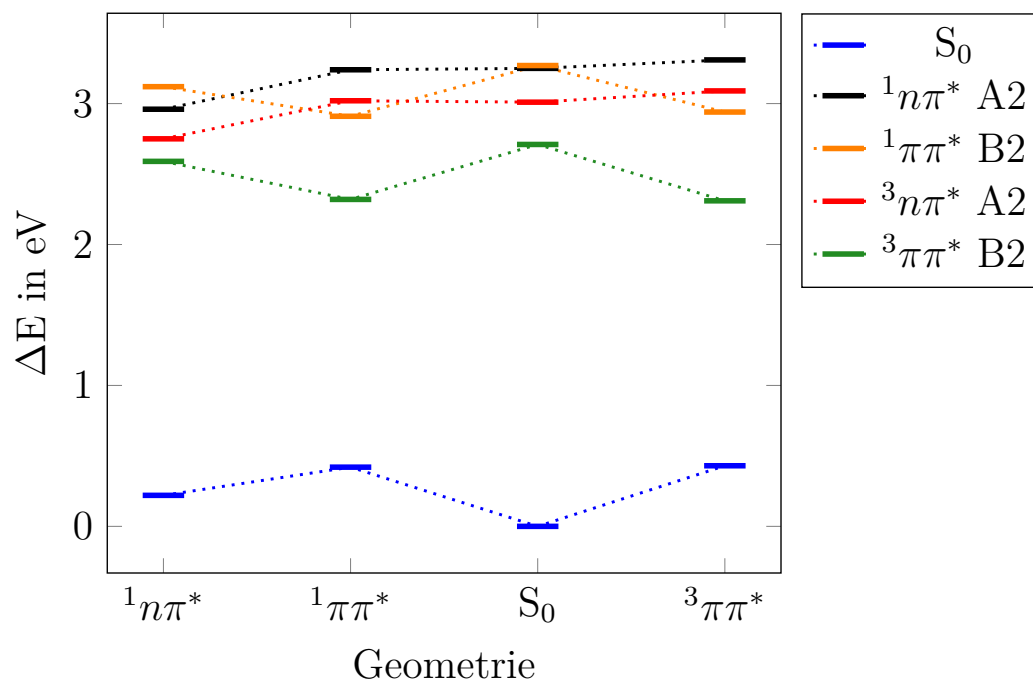


Abbildung A.1: Adiabatische Energien des R2016 Hamilton-Operators an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Fluorenon.

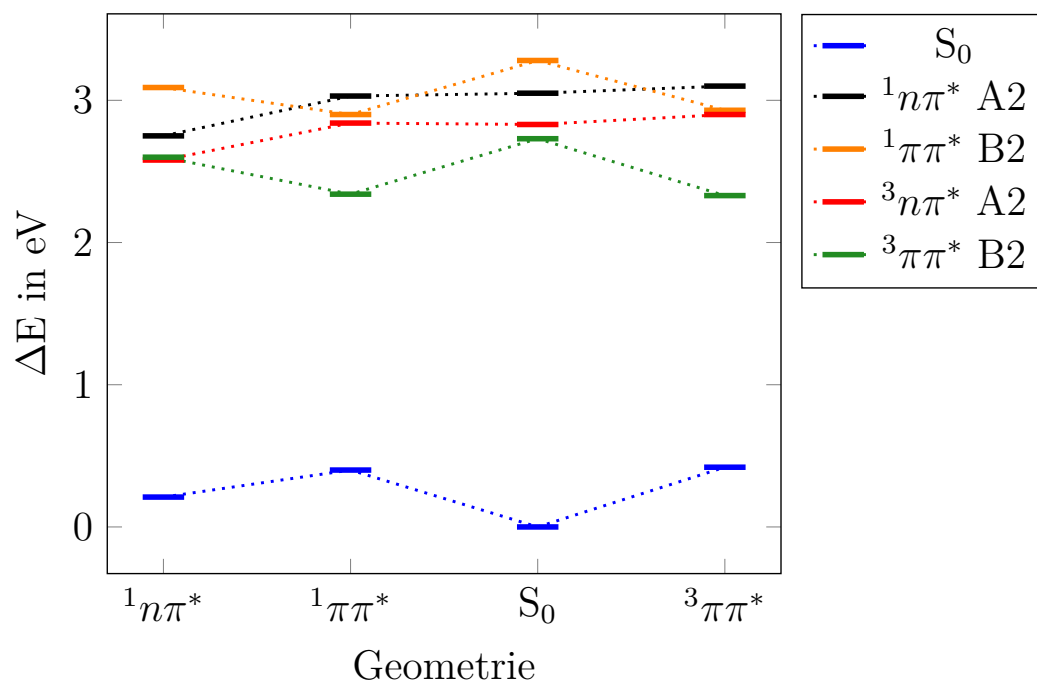


Abbildung A.2: Adiabatische Energien des Original Hamilton-Operators an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Fluorenon.

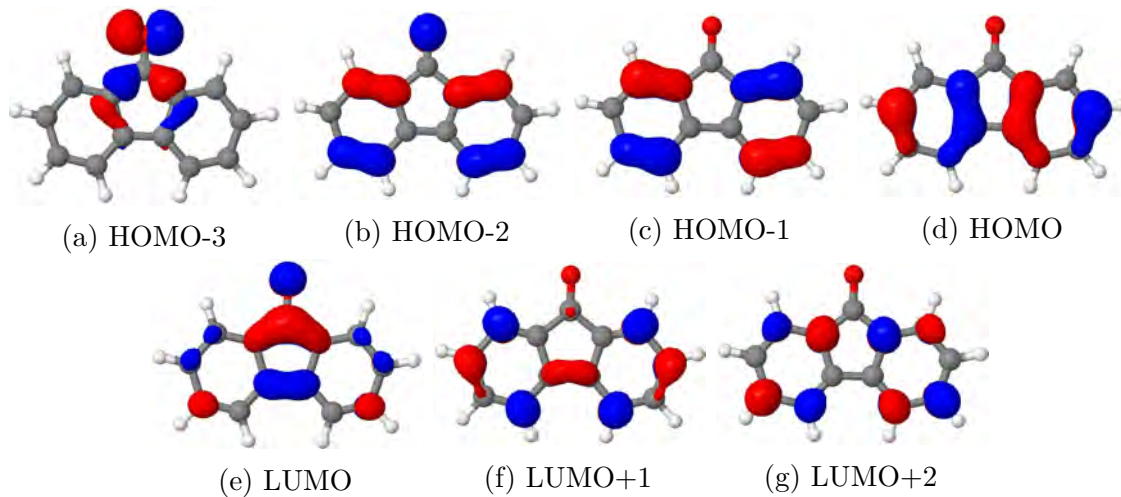
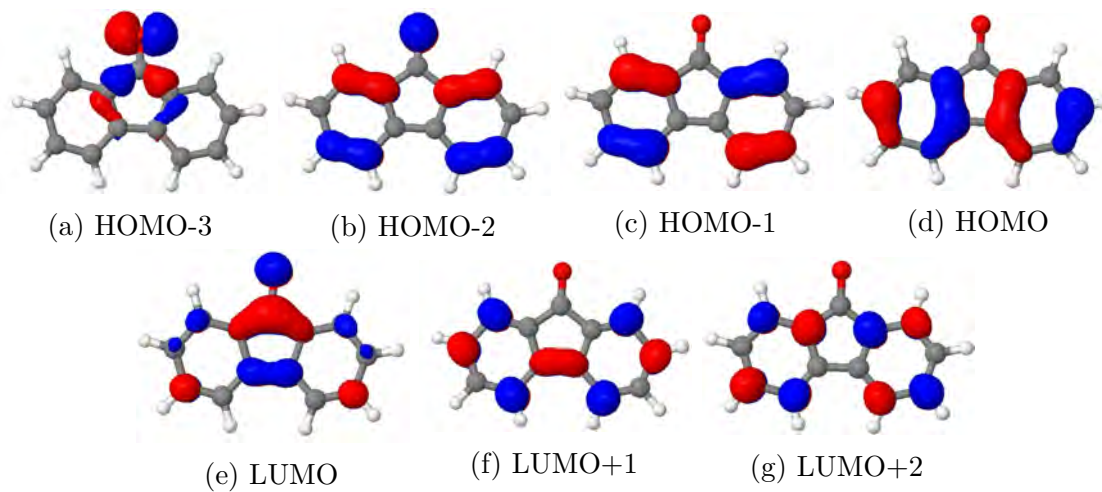
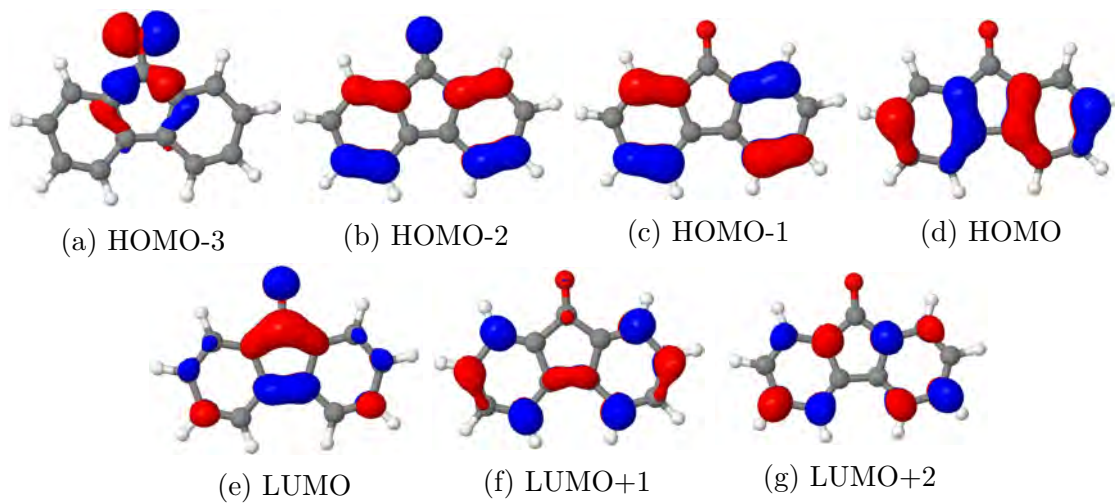


Abbildung A.3: Molekülorbitale an der $1\pi\pi^*$ -Geometrie des Fluorenon

Abbildung A.4: Molekülorbitale an der ${}^1n\pi^*$ -Geometrie des FluorenonAbbildung A.5: Molekülorbitale an der ${}^3\pi\pi^*$ -Geometrie des Fluorenon

A.1.2 Lösungsmittel

Tabelle A.5: Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln.

Zustand	Symmetrie	Energie [cm^{-1}]				
		Vakuum	Cyclo	THF	ACN	MeOH
$^1\pi\pi^*$	B2	26398	25931	25411	25201	23354
$^1n\pi^*$	A2	26216	26691	27219	27424	29166
$^1\pi\pi^*$	B2	32487	32223	31921	31801	30479
$^1\pi\pi^*$	A1	35192	35005	34794	34709	33773
$^3\pi\pi^*$	B2	21883	21575	21232	21091	19756
$^3n\pi^*$	A2	24300	24802	25356	25572	27453
$^3\pi\pi^*$	A1	27562	27447	27310	27246	26713
$^3\pi\pi^*$	B2	29086	28790	28426	28268	26765

Tabelle A.6: Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Singulett $\pi\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Zustand	Symmetrie	Vakuum	Cyclo	THF	ACN	MeoH
S_0		3393	3343	3251	3189	3373
$^1\pi\pi^*$	B2	23482	22940	22287	21998	20043
$^1n\pi^*$	A2	26137	26620	27119	27291	30318
$^1\pi\pi^*$	B2	32095	31793	31425	31245	30039
$^1\pi\pi^*$	A1	35592	35345	35033	34875	34007
$^3\pi\pi^*$	B2	18689	18333	17883	17683	16385
$^3n\pi^*$	A2	24413	24940	25469	25657	28877
$^3\pi\pi^*$	A1	27498	27409	27220	27110	27065
$^3\pi\pi^*$	B2	29429	29145	28723	28516	27193

Tabelle A.7: Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Singulett $n\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Zustand	Symmetrie	Vakuum	Cyclo	THF	ACN	MeOH
S_0		1811	1557	1239	1095	9566
$^1\pi\pi^*$	B2	25146	24448	23659	23328	30707
$^1n\pi^*$	A2	23844	24424	25053	25293	27976
$^1\pi\pi^*$	B2	31977	31461	30870	30623	38304
$^1\pi\pi^*$	A1	34894	34480	34011	33810	41504
$^3\pi\pi^*$	B2	20892	20308	19666	19388	27154
$^3n\pi^*$	A2	22214	22817	23460	23703	26651
$^3\pi\pi^*$	A1	25269	25237	25145	25082	33037
$^3\pi\pi^*$	B2	28886	28306	27616	27322	34937

Tabelle A.8: Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Triplett $\pi\pi^*$ -Zustands von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Zustand	Symmetrie	Vakuum	Cyclo	THF	ACN	MeOH
S_0		3472	3419	3324	3270	3356
$^1\pi\pi^*$	B2	23687	23161	22530	22251	20257
$^1n\pi^*$	A2	26678	27104	27547	27702	30461
$^1\pi\pi^*$	B2	32256	31970	31607	31438	30198
$^1\pi\pi^*$	A1	35742	35495	35185	35038	34093
$^3\pi\pi^*$	B2	18600	18250	17843	17660	16369
$^3n\pi^*$	A2	24930	25379	25851	26026	28983
$^3\pi\pi^*$	A1	28128	27930	27667	27532	27356
$^3\pi\pi^*$	B2	29678	29395	29011	28822	27366

Tabelle A.9: Adiabatische Energien der ersten vier Singulett- und Triplett-Zustände an der Geometrie des optimierten Triplett $n\pi^*$ -Zustand von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Zustand	Symmetrie	Cyclo	THF	ACN
S_0		1687	1307	1135
$^1\pi\pi^*$	B2	24499	23673	23332
$^1n\pi^*$	A2	24366	25010	25260
$^1\pi\pi^*$	B2	31576	30954	30693
$^1\pi\pi^*$	A1	34546	34044	33821
$^3\pi\pi^*$	B2	20425	19725	19433
$^3n\pi^*$	A2	22775	23424	23673
$^3\pi\pi^*$	A1	25247	25169	25117
$^3\pi\pi^*$	B2	28421	27695	27388

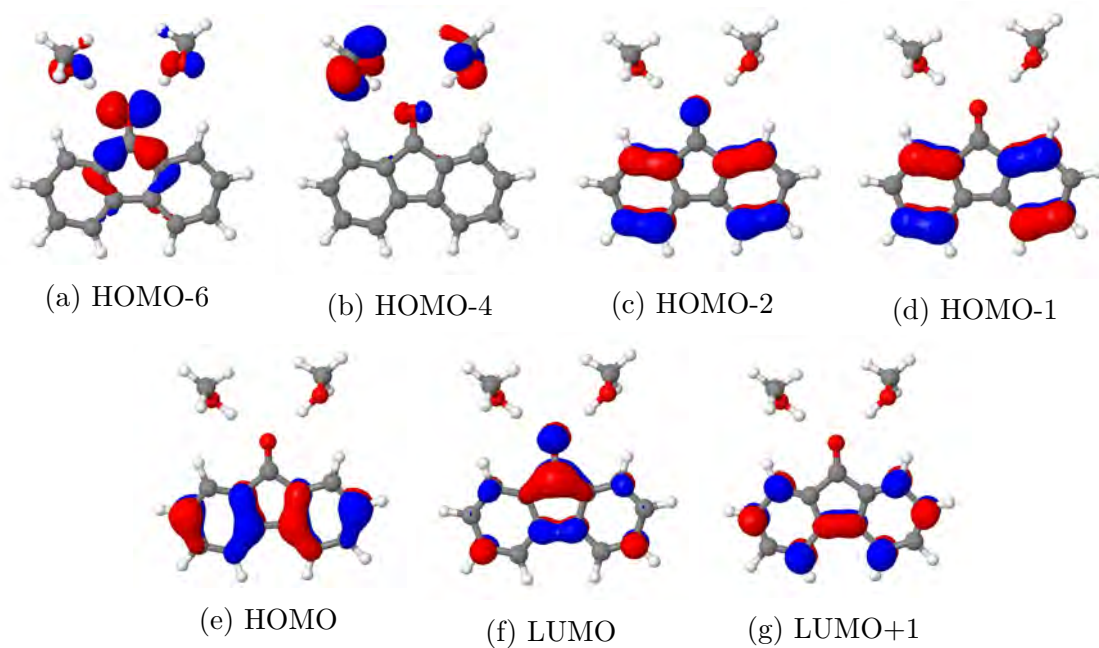


Abbildung A.6: Molekülorbitale an der S_0 -Geometrie des Fluorenon in Methanol

A.2 Anthron

A.2.1 Vakuum

Tabelle A.10: Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron

Zustand	Symmetrie	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S_1	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.79	$n\pi^*$	28909
S_2	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.68	$\pi\pi^*$	34116
S_3	B2	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.42	$\pi\pi^*$	35862
		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.15	$\pi\pi^*$	
S_4	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.69	$\pi\pi^*$	38506
		HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.15	$\pi\pi^*$	
S_5	A1	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.83	$\pi\pi^*$	40242
T_1	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.79	$n\pi^*$	27185
T_2	A1	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.67	$\pi\pi^*$	28238
		HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0.11	$\pi\pi^*$	
T_3	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.54	$\pi\pi^*$	29645
T_4	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.73	$\pi\pi^*$	30727
T_5	B2	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.51	$\pi\pi^*$	32785
		HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0.12	$\pi\pi^*$	

Tabelle A.11: Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S₁-Geometrie von Anthron.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				2685
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.77	nπ*	25969
S ₂	HOMO →LUMO	0.70	ππ*	35064
S ₃	HOMO-3→LUMO	0.43	ππ*	36368
	HOMO-2→LUMO	0.25	ππ*	
S ₄	HOMO-2→LUMO	0.57	ππ*	38111
	HOMO-3→LUMO	0.23	ππ*	
T ₁	HOMO-4→LUMO	0.77	nπ*	24648
T ₂	HOMO-1→LUMO	0.77	ππ*	26127
T ₃	HOMO-2→LUMO	0.64	ππ*	30265
	HOMO-1→LUMO+2	0.11	ππ*	
T ₄	HOMO →LUMO	0.75	ππ*	31905

Tabelle A.12: Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₁-Geometrie von Anthron.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				2807
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.76	nπ*	25890
S ₂	HOMO →LUMO	0.69	ππ*	35228
S ₃	HOMO-3→LUMO	0.43	ππ*	36445
	HOMO-1→LUMO	0.26	ππ*	
S ₄	HOMO-1→LUMO	0.55	ππ*	38366
	HOMO-3→LUMO	0.23	ππ*	
T ₁	HOMO-4→LUMO	0.75	nπ*	24529
T ₂	HOMO-2→LUMO	0.76	ππ*	26297
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.61	ππ*	30590
	HOMO-2→LUMO+2	0.11	ππ*	
T ₄	HOMO →LUMO	0.74	ππ*	32084

Tabelle A.13: Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₂-Geometrie von Anthron.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				4389
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.77	nπ*	26134
S ₂	HOMO-2→LUMO	0.64	ππ*	36061
S ₃	HOMO-1→LUMO	0.47	ππ*	37170
	HOMO-3→LUMO	0.25	ππ*	
S ₄	HOMO →LUMO	0.71	ππ*	37511
	HOMO-2→LUMO	0.10	ππ*	
T ₁	HOMO-4→LUMO	0.77	nπ*	24953
T ₂	HOMO →LUMO	0.73	ππ*	25701
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.72	ππ*	30512
	HOMO →LUMO+1	0.11	ππ*	
T ₄	HOMO-2→LUMO	0.70	ππ*	32973

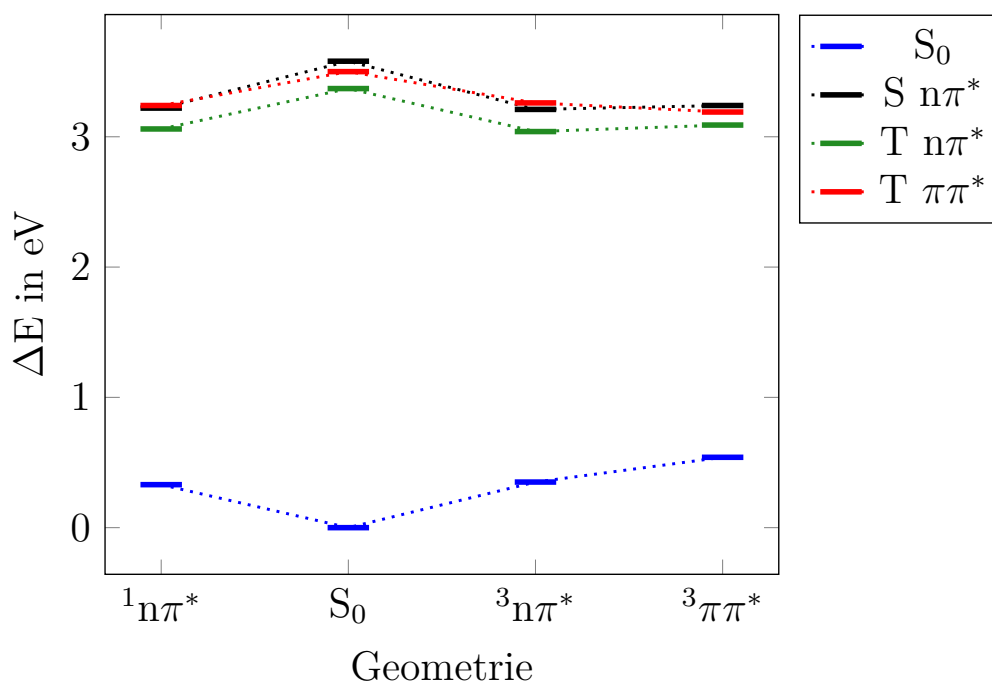
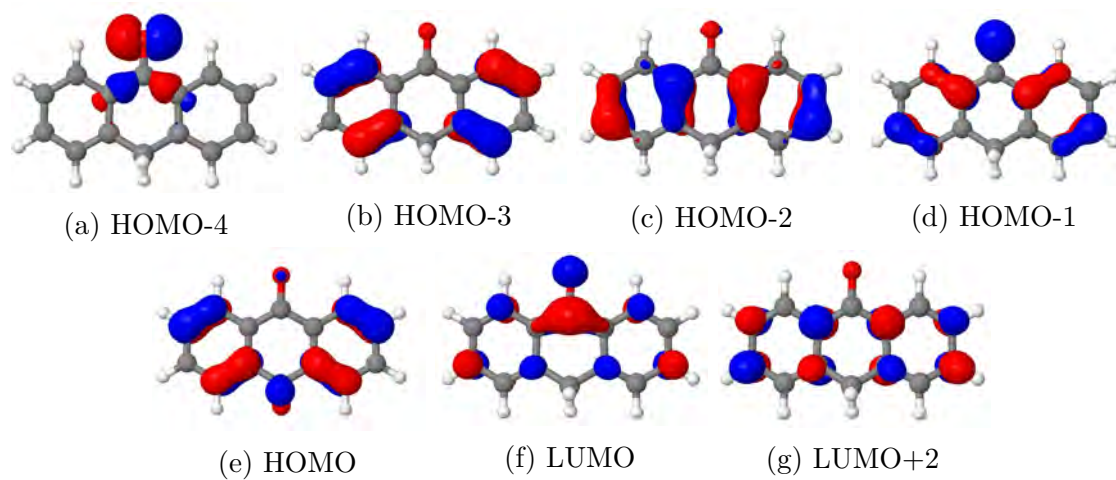
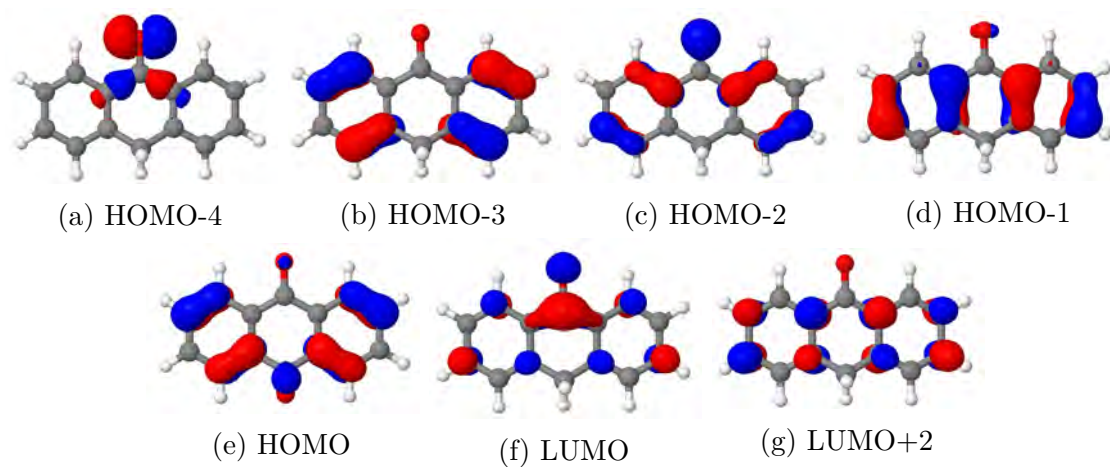


Abbildung A.7: Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Anthron.

Abbildung A.8: Molekülorbitale an der S_1 -Geometrie des AnthronsAbbildung A.9: Molekülorbitale an der T_1 -Geometrie des Anthrons

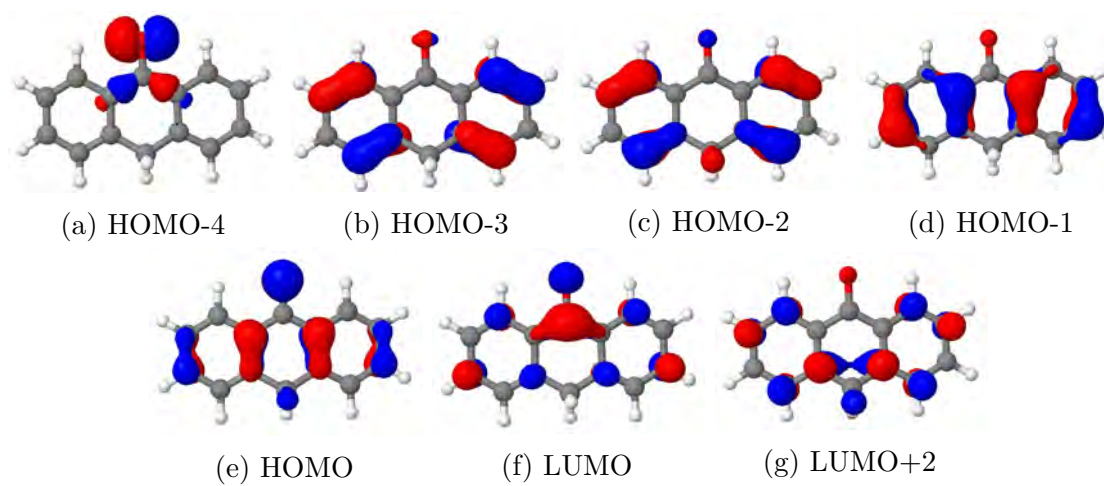


Abbildung A.10: Molekülorbitale an der T_2 -Geometrie des Anthrons

A.2.2 Lösungsmittel

Tabelle A.14: Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in Benzol

Zustand	Symmetrie	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S_1	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.80	$n\pi^*$	29418
S_2	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.70	$\pi\pi^*$	33794
S_3	B2	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.41	$\pi\pi^*$	35626
		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.19	$\pi\pi^*$	
S_4	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.65	$\pi\pi^*$	38074
		HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.19	$\pi\pi^*$	
S_5	A1	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.83	$\pi\pi^*$	40017
T_1	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.80	$n\pi^*$	27764
T_2	A1	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.68	$\pi\pi^*$	28292
		HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0.11	$\pi\pi^*$	
T_3	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.55	$\pi\pi^*$	29521
		HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.10	$\pi\pi^*$	
T_4	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.75	$\pi\pi^*$	30359
T_5	B2	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.52	$\pi\pi^*$	32525
		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.13	$\pi\pi^*$	

Tabelle A.15: Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Anthron in BuCN

Zustand	Symmetrie	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S_1	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.80	$n\pi^*$	30067
S_2	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.72	$\pi\pi^*$	33333
S_3	B2	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.38	$\pi\pi^*$	35285
		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.26	$\pi\pi^*$	
S_4	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.58	$\pi\pi^*$	37518
		HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.26	$\pi\pi^*$	
S_5	A1	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.84	$\pi\pi^*$	39701
T_1	A1	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.70	$\pi\pi^*$	28859
		HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0.11	$\pi\pi^*$	
T_2	A2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.83	$n\pi^*$	29229
T_3	B2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.57	$\pi\pi^*$	29787
		HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.12	$\pi\pi^*$	
T_4	A1	HOMO \rightarrow LUMO	0.78	$\pi\pi^*$	30262
T_5	B2	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.53	$\pi\pi^*$	32610
		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.15	$\pi\pi^*$	

Tabelle A.16: Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S_1 -Geometrie von Anthron in Benzol und BuCN.

Zustand	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm^{-1}]	
		Benzol	BuCN		Benzol	BuCN
S_0					2315	1785
S_1	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.79	0.80	$n\pi^*$	26544	27355
S_2	HOMO \rightarrow LUMO	0.72	0.75	$\pi\pi^*$	34362	33379
S_3	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.40	0.36	$\pi\pi^*$	35750	34802
	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.30	0.37	$\pi\pi^*$		
S_4	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.53	0.46	$\pi\pi^*$	37432	36491
	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.28	0.35	$\pi\pi^*$		
T_1	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.78	0.77	$n\pi^*$	25246	26010
T_2	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.79	0.79	$\pi\pi^*$	26187	26158
T_3	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.66	0.65	$\pi\pi^*$	29732	28967
T_4	HOMO \rightarrow LUMO	0.78	0.80	$\pi\pi^*$	31101	29988

Tabelle A.17: Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₁-Geometrie von Anthron in Benzol und BuCN.

Zustand	Orbitale	Anteile		Art	Energie [cm ⁻¹]	
S ₀					2334	1763
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.77	0.76	nπ*	26498	27322
S ₂	HOMO →LUMO	0.72	0.75	ππ*	34447	33530
S ₃	HOMO-3→LUMO	0.40	0.36	ππ*	35755	34747
	HOMO-1→LUMO	0.30	0.37	ππ*		
S ₄	HOMO-1→LUMO	0.52	0.44	ππ*	37602	36682
	HOMO-3→LUMO	0.28	0.35	ππ*		
T ₁	HOMO-4→LUMO	0.76	0.69	nπ*	25149	25826
T ₂	HOMO-2→LUMO	0.78	0.78	ππ*	26337	26393
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.62	0.57	ππ*	29962	29290
	HOMO-2→LUMO+2	0.11	0.09	ππ*		
T ₄	HOMO →LUMO	0.77	0.79	ππ*	31197	30183

Tabelle A.18: Niedrigsten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₂-Geometrie von Anthron in Benzol.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				5143
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.79	nπ*	26877
S ₂	HOMO-2→LUMO	0.51	ππ*	36069
	HOMO →LUMO	0.22	ππ*	
S ₃	HOMO-1→LUMO	0.50	ππ*	37023
	HOMO-3→LUMO	0.25	ππ*	
S ₄	HOMO →LUMO	0.52	ππ*	37031
	HOMO-2→LUMO	0.27	ππ*	
T ₁	HOMO →LUMO	0.57	ππ*	25771
	HOMO-2→LUMO	0.24	ππ*	
T ₂	HOMO-4→LUMO	0.80	nπ*	25780
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.73	ππ*	30756
T ₄	HOMO-2→LUMO	0.55	ππ*	32862
	HOMO →LUMO	0.24	ππ*	

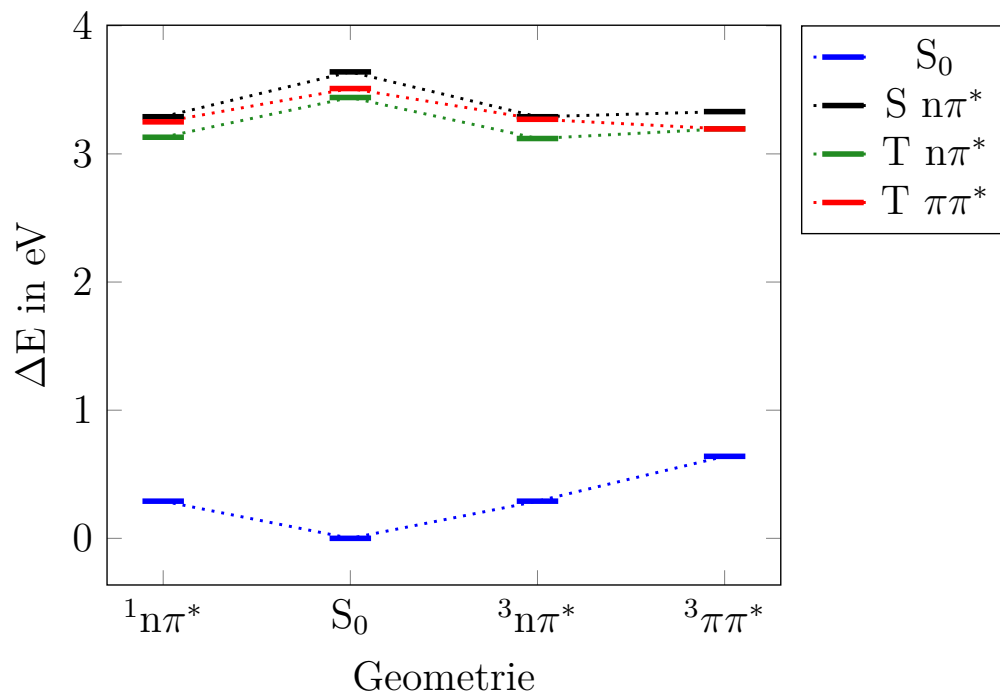


Abbildung A.11: Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Anthron in Benzol.

A.3 Benzophenon

Tabelle A.19: Ersten fünf Singulett- und Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie von Benzophenon.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm^{-1}]
S_1	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.60	$n\pi^*$	28616
	HOMO \rightarrow LUMO	0.19	$\pi\pi^*$	
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.45	$\pi\pi^*$	36204
	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	0.12	$\pi\pi^*$	
S_3	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.42	$\pi\pi^*$	36584
	HOMO \rightarrow LUMO+1	0.15	$\pi\pi^*$	
	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0.11	$\pi\pi^*$	
	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.10	$\pi\pi^*$	
S_4	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.69	$\pi\pi^*$	39685
	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.16	$\pi\pi^*$	
T_1	HOMO \rightarrow LUMO	0.40	$\pi\pi^*$	25703
	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.34	$n\pi^*$	
T_2	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.36	$n\pi^*$	30189
	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.17	$\pi\pi^*$	
	HOMO \rightarrow LUMO	0.11	$\pi\pi^*$	
T_3	HOMO-2 \rightarrow LUMO	0.49	$\pi\pi^*$	30235
	HOMO \rightarrow LUMO+2	0.17	$\pi\pi^*$	
	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	0.10	$\pi\pi^*$	
T_4	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.43	$\pi\pi^*$	33319
	HOMO \rightarrow LUMO	0.15	$\pi\pi^*$	
	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	0.11	$\pi\pi^*$	

Tabelle A.20: Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der S₁-Geometrie von Benzophenon.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				3083
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.60	nπ*	25212
	HOMO →LUMO	0.19	ππ*	
S ₂	HOMO-2→LUMO	0.56	ππ*	36900
S ₃	HOMO-3→LUMO	0.61	ππ*	37043
S ₄	HOMO-1→LUMO	0.81	ππ*	38558
S ₅	HOMO →LUMO	0.60	ππ*	39337
	HOMO-4→LUMO	0.16	nπ*	
T ₁	HOMO →LUMO	0.45	ππ*	22876
	HOMO-4→LUMO	0.36	nπ*	
T ₂	HOMO-4→LUMO	0.39	nπ*	27843
	HOMO →LUMO	0.28	ππ*	
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.66	ππ*	30660
	HOMO →LUMO+1	0.12	ππ*	
T ₄	HOMO-2→LUMO	0.62	ππ*	34049

Tabelle A.21: Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₁-Geometrie von Benzophenon.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				3045
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.57	nπ*	25117
	HOMO →LUMO	0.22	ππ*	
S ₂	HOMO-2→LUMO	0.58	ππ*	37017
S ₃	HOMO-3→LUMO	0.57	ππ*	37250
S ₄	HOMO-1→LUMO	0.79	ππ*	38744
S ₅	HOMO →LUMO	0.60	ππ*	39713
	HOMO-4→LUMO	0.19	nπ*	
T ₁	HOMO →LUMO	0.47	ππ*	22712
	HOMO-4→LUMO	0.34	nπ*	
T ₂	HOMO-4→LUMO	0.39	nπ*	28188
	HOMO →LUMO	0.27	ππ*	
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.64	ππ*	30743
	HOMO →LUMO+1	0.13	ππ*	
T ₄	HOMO-2→LUMO	0.61	ππ*	34208

Tabelle A.22: Ersten vier Singulett- und Triplett Zustände an der T₂-Geometrie von Benzophenon.

Zustand	Orbitale	Anteile	Art	Energie [cm ⁻¹]
S ₀				4537
S ₁	HOMO-4→LUMO	0.57	nπ*	27586
	HOMO-1→LUMO	0.20	ππ*	
S ₂	HOMO-3→LUMO	0.43	ππ*	38009
	HOMO →LUMO	0.27	ππ*	
S ₃	HOMO →LUMO	0.58	ππ*	39312
	HOMO-3→LUMO	0.18	ππ*	
S ₄	HOMO-2→LUMO	0.63	ππ*	39892
S ₅	HOMO-1→LUMO	0.54	ππ*	41440
	HOMO-4→LUMO	0.19	nπ*	
T ₁	HOMO-4→LUMO	0.35	nπ*	25725
	HOMO-1→LUMO	0.25	ππ*	
	HOMO →LUMO	0.18	ππ*	
T ₂	HOMO →LUMO	0.65	ππ*	26661
	HOMO-4→LUMO	0.18	nπ*	
T ₃	HOMO-1→LUMO	0.28	ππ*	34240
	HOMO-1→LUMO+1	0.17	ππ*	
	HOMO-4→LUMO	0.14	nπ*	
	HOMO-2→LUMO	0.11	ππ*	
T ₄	HOMO-3→LUMO	0.72	ππ*	35178

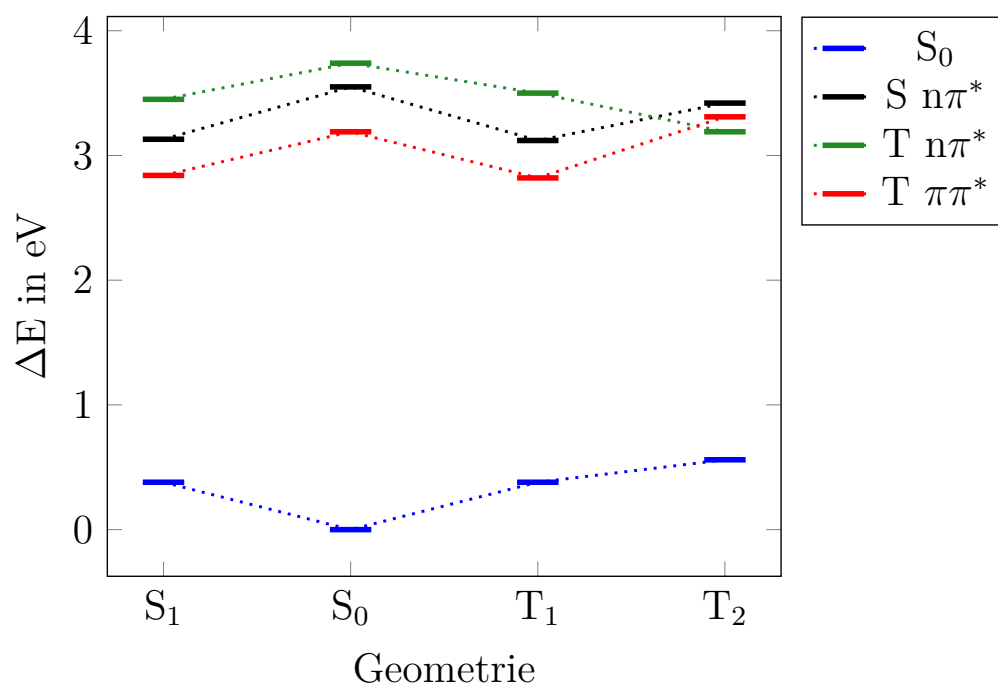


Abbildung A.12: Adiabatische Energien an den optimierten Geometrien der angeregten Zustände von Benzophenon in Vakuum.

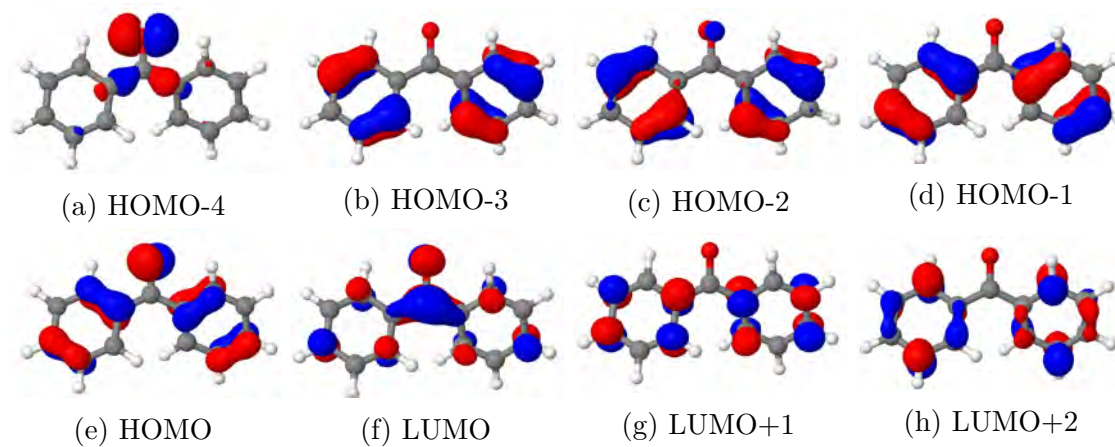
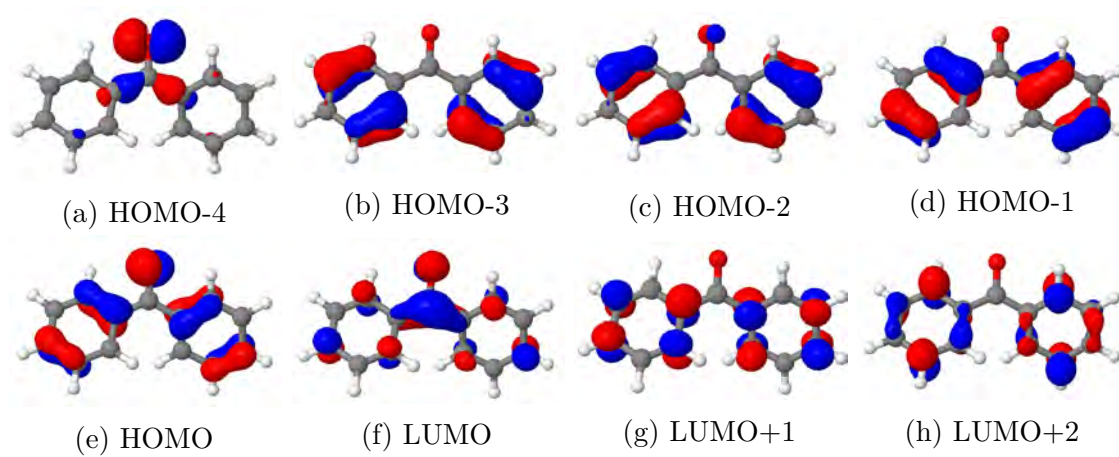
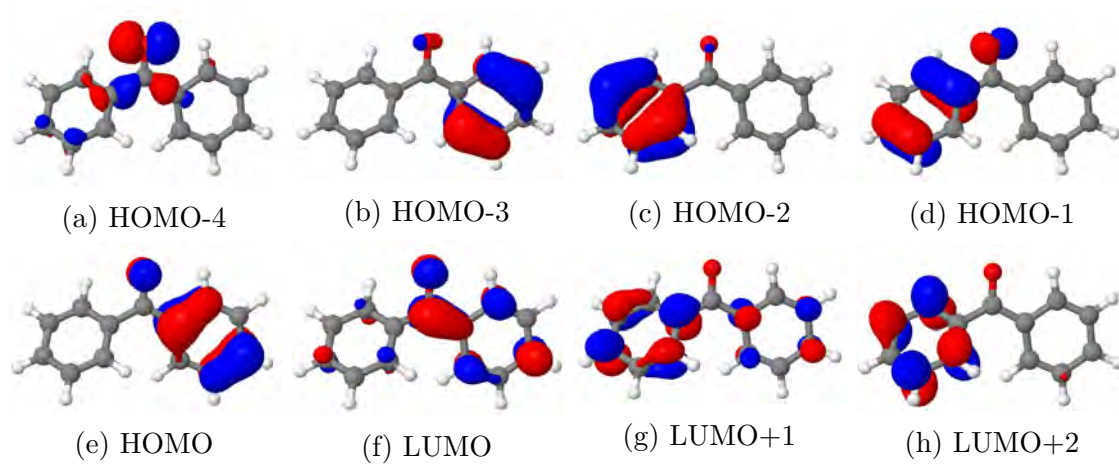


Abbildung A.13: Molekülorbitale an der S₁-Geometrie des Benzophenons

Abbildung A.14: Molekülorbitale an der T_1 -Geometrie des BenzophenonsAbbildung A.15: Molekülorbitale an der T_2 -Geometrie des Benzophenons