

HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF



MASTERARBEIT  
von Kai Neukirchen

---

**Untersuchung des Einflusses struktureller  
Parameter in Cyclooctatetraen- und  
Norboryl-verbrückten Polyacenen mit  
der DFT/MRCI-Methode**

---

*Erstgutachterin:*  
Prof. Dr. Christel M. Marian

*Zweitgutachter:*  
Dr. Oliver Weingart

*Zur Erlangung des akademischen Grades  
Master of Science (M. Sc.)  
im Fach Chemie.*

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

4. November 2021



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Kai Neukirchen, dass folgende Arbeit mit dem Titel „Untersuchung des Einflusses struktureller Parameter in Cyclooctatetraen- und Norbornylverbrückten Polyacenen mit der DFT/MRCI-Methode“ von mir eigenständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst wurde. Wörtliche und inhaltliche Zitate, sowie Formeln, Tabellen und Abbildungen, welche aus anderen Werken übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit lag in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vor.

Unterschrift:

---

Datum:

---



# Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Christel Marian für die Möglichkeit, diese Arbeit schreiben zu dürfen. Vielen Dank für dieses interessante Thema, die Übernahme des Erstgutachtens und die Geduld mit mir. Außerdem möchte ich mich bei Dr. Oliver Weingart für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Timo Schulz für die Betreuung dieser Arbeit, das Beantworten meiner Fragen und generell der bereitwilligen Hilfe bei Problemen jeglicher Art. Vor allem während der Zeit des Homeoffice ist dies nicht selbstverständlich und vor allem nicht einfach gewesen. Danke auch an Dennis Dombrowski und Fabian Dinkelbach für die Hilfe beim Einrichten meines PCs, sodass ich auch von Zuhause arbeiten konnte.

Danke auch zusätzlich an Jasper Guhl für die ganzen Kickerspiele und dass Du mich immer wieder zu allen möglichen Aktivitäten eingeladen hast, obwohl ich öfter ab- als zugesagt habe.



# Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit werden sowohl Cyclooctatetraen(COT)-, als auch Norbornyl-verbrückte Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Dimere auf den Einfluss struktureller Parameter mithilfe der DFT/MRCI-Methode untersucht. Neben dem Vergleich der berechneten Anregungsenergien mit experimentellen Absorptions- und Emissionsspektren werden eingeschränkte Geometrieoptimierungen durchgeführt, bei denen der Beugungswinkel  $\theta$  der untersuchten Moleküle angepasst wird. Für das Anthracen-Dimer mit dem flexiblen COT-Linker wird dabei eine schnelle Planarisierung nach Anregung des Moleküls beobachtet. Für das Tetracen- und Pentacen-Dimer zeigt sich keine Planarisierung, dafür allerdings schnelle und effiziente Singlet Fission. Für die Dimere mit rigidem Linker wird keine signifikante Geometrieänderung nach Anregung des Moleküls erwartet. Das Norbornyl-verbrückte Tetracen-Dimer zeigt kaum Anzeichen von Singlet Fission im Experiment, während für das Pentacen-Dimer erneut schnelle Singlet Fission beobachtbar ist.

Die berechneten Zustandsenergien und Potentialflächen unterstützen das Experiment. Die mit DFT/MRCI berechneten Ergebnisse zeigen im Vergleich mit bereits durchgeführten TD-DFT-Rechnungen größtenteils Übereinstimmungen, allerdings sind vor allem für die Pentacen-Dimere Unterschiede zu erkennen. Auch im Vergleich mit den Monomeren (in Lösung und im Kristall) ergeben sich für die betrachteten Systeme einige Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede. Der R2018 Hamiltonoperator liefert für die untersuchten Moleküle im Gegensatz zu anderen kovalent verbrückten Dimeren Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit.



# Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	iii
Danksagung	v
Zusammenfassung	vii
<b>1 Einführung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1 Solarzellen . . . . .	2
1.1.1 Aufbau und Funktion . . . . .	3
1.1.2 Limitierungen . . . . .	4
1.2 Singlet Fission . . . . .	5
1.2.1 Nutzen in Solarzellen . . . . .	5
1.2.2 Mechanismus . . . . .	6
1.2.3 Experimentelle Beobachtungen . . . . .	7
Intermolekulare Singlet Fission . . . . .	7
Intramolekulare Singlet Fission . . . . .	8
1.3 Ziele dieser Arbeit . . . . .	9
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>11</b>
2.1 Photophysikalische Prozesse . . . . .	11
2.1.1 Allgemeine Übergänge . . . . .	12
2.2 Quantenchemische Grundlagen . . . . .	12
2.2.1 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	12
2.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
2.2.3 Dichtefunktionale und Basissätze . . . . .	16
PBE0-Dichtefunktional . . . . .	16
BH-LYP-Dichtefunktional . . . . .	16
def2-SV(P)-Basissatz . . . . .	17
2.2.4 (Multireferenz-)Konfigurationswechselwirkung . . . . .	17
2.2.5 DFT/MRCI . . . . .	18
Überarbeitete Hamiltonoperatoren . . . . .	19
<b>3 Methoden und Vorgehen</b>	<b>21</b>
<b>4 Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>23</b>
4.1 Geometrien des Grundzustands . . . . .	23
4.1.1 FLAPs . . . . .	23
4.1.2 Norbornyl-verbrückte Dimere . . . . .	25
4.2 Absorptionsspektren . . . . .	26
4.2.1 FLAP1 . . . . .	26
4.2.2 FLAP2 . . . . .	29
4.2.3 FLAP3 . . . . .	30
4.2.4 BA1 . . . . .	32

4.2.5	BT1	33
4.2.6	BP1	35
4.3	Geometrien angeregter Zustände und Emission	37
4.3.1	FLAPs	37
	FLAP1	37
	FLAP2 & FLAP3	38
4.3.2	Norbornyl-verbrückte Dimere	39
4.3.3	Diskussion der Fluoreszenzquantenausbeuten	41
4.4	Eingeschränkte Geometrieoptimierungen	42
4.4.1	Scan des Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustandes	42
	FLAP1	42
	FLAP2	44
	FLAP3	45
	Norbornyl-verbrückte Dimere	46
4.4.2	Ausgewählte Zustände	47
	FLAP1	48
	FLAP2	50
	FLAP3	52
	Norbornyl-verbrückte Dimere	53
4.5	Zustandsenergien an verschiedenen Geometrien	55
4.5.1	FLAP1	55
4.5.2	FLAP2	56
4.5.3	FLAP3	57
4.5.4	BA1	58
4.5.5	BT1	59
4.5.6	BP1	60
4.6	Zustandsenergien als Funktion der kondensierten Ringe	61
4.6.1	FLAPs	61
4.6.2	Norbornyl-verbrückte Dimere	63
4.7	Vergleich mit den Monomersystemen	64
<b>5</b>	<b>Fazit</b>	<b>67</b>
	<b>Literatur</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>73</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anteile von Energiequellen am Endenergieverbrauch . . . . .	2
1.2	Schematischer Aufbau einer Silicium-Solarzelle . . . . .	3
1.3	Erweitertes Jablonski-Diagramm mit Singlet Fission . . . . .	6
1.4	In dieser Arbeit untersuchte Moleküle . . . . .	9
2.1	Allgemeines Jablonski-Diagramm . . . . .	11
4.1	Beugungswinkel $\theta$ des COT. . . . .	23
4.2	Grundzustandsgeometrien der FLAPs. . . . .	24
4.3	Grundzustandsgeometrien der Norbornyl-verbrückten Dimere. . . . .	25
4.4	Vergleich berechneter Spektren des FLAP1. . . . .	27
4.5	Experimentelles und R2018-Spektrum des FLAP1. . . . .	28
4.6	Differenzdichten des FLAP1. . . . .	28
4.7	Absorptionsspektren des (TIPS-)FLAP2. . . . .	29
4.8	Differenzdichten des FLAP2. . . . .	30
4.9	Absorptionsspektren des (TIPS-)FLAP3. . . . .	30
4.10	Differenzdichten des FLAP3. . . . .	31
4.11	Absorptionsspektrum des BA1. . . . .	32
4.12	Differenzdichten des BA1. . . . .	33
4.13	Absorptionsspektrum des (TIPS)-BT1. . . . .	33
4.14	Absorptionsspektrum des BT1. . . . .	34
4.15	Differenzdichten des BT1. . . . .	35
4.16	Absorptionsspektrum des (TIPS)-BP1. . . . .	35
4.17	Differenzdichten des BA1. . . . .	36
4.18	$S_1$ -Geometrien des FLAP1. . . . .	37
4.19	$S_1$ -Geometrien des FLAP2 & FLAP3. . . . .	39
4.20	$S_1$ -Geometrien der Norbornyl-verbrückten Dimere. . . . .	40
4.21	Scan der Grundzustandsenergien von FLAP1. . . . .	42
4.22	Scan der $S_1$ -Energien von FLAP1. . . . .	43
4.23	Kreuzung der $S_1$ - und $S_2$ -Zustände von FLAP1. . . . .	43
4.24	Scan der Grundzustandsenergien von FLAP2. . . . .	44
4.25	Scan der $S_1$ -Energien von FLAP2. . . . .	44
4.26	Scan der Grundzustandsenergien von FLAP3. . . . .	45
4.27	Scan der $S_1$ -Energien von FLAP3. . . . .	45
4.28	Scan der Grundzustandsenergien von BA1. . . . .	46
4.29	Scan der $S_1$ -Energien von BP1. . . . .	47
4.30	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des FLAP1. . . . .	48
4.31	Orbitalenergien des FLAP1 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	49
4.32	MOs (cutoff = 0,025) des FLAP1 bei verschiedenen Beugungswinkeln. . . . .	49
4.33	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des FLAP2. . . . .	50
4.34	Orbitalenergien des FLAP2 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	51
4.35	Vergleich der MOs von FLAP1 und FLAP2. . . . .	51
4.36	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des FLAP3. . . . .	52

4.37	Orbitalenergien des FLAP3 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	53
4.38	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des BA1. . . . .	54
4.39	Orbitalenergien des BA1 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	54
4.40	Zustandsenergien des FLAP1 an verschiedenen Geometrien. . . . .	55
4.41	Zustandsenergien des FLAP2 an verschiedenen Geometrien. . . . .	56
4.42	Zustandsenergien des FLAP3 an verschiedenen Geometrien. . . . .	57
4.43	Zustandsenergien des BA1 an verschiedenen Geometrien. . . . .	58
4.44	Zustandsenergien des BT1 an verschiedenen Geometrien. . . . .	59
4.45	Zustandsenergien des BP1 an verschiedenen Geometrien. . . . .	60
4.46	Anregungsenergien der FLAPs an den $S_0$ -Geometrien im Abhängig- keit von $N$ . . . . .	61
4.47	Anregungsenergien der FLAPs an den $S_1$ -Geometrien im Abhängig- keit von $N$ . . . . .	62
4.48	Anregungsenergien von BA1, BT1 und BP1 an den $S_0$ -Geometrien im Abhängigkeit von $N$ . . . . .	63
4.49	Anregungsenergien von BA1, BT1 und BP1 an den $S_1$ -Geometrien im Abhängigkeit von $N$ . . . . .	64
A.1	Differenzdichten des FLAP1 . . . . .	75
A.2	Differenzdichten des FLAP2 . . . . .	76
A.3	Differenzdichten des FLAP3 . . . . .	76
A.4	Differenzdichten des BA1. . . . .	77
A.5	Differenzdichten des BT1. . . . .	77
A.6	Differenzdichten des BP1. . . . .	78
A.7	Orbitalbilder des FLAP1. . . . .	79
A.8	Orbitalbilder des FLAP2. . . . .	80
A.9	Orbitalbilder des FLAP3. . . . .	81
A.10	Orbitalbilder des BA1. . . . .	82
A.11	Orbitalbilder des BT1. . . . .	83
A.12	Orbitalbilder des BP1. . . . .	84
A.13	$T_1$ -Geometrien der FLAPs. . . . .	85
A.14	$T_1$ -Geometrien der Norbornyl-verbrückten Dimere. . . . .	85
A.15	Emissionsspektren der FLAPs. . . . .	86
A.16	Emissionsspektren von (TIPS)-BT1. . . . .	87
A.17	Scan der $S_1$ -Energien von BA1. . . . .	88
A.18	Scan der Grundzustandsenergien von BT1. . . . .	88
A.19	Scan der $S_1$ -Energien von BT1. . . . .	88
A.20	Scan der Grundzustandsenergien von BP1. . . . .	89
A.21	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des BT1. . . . .	89
A.22	Orbitalenergien des BT1 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	90
A.23	Scan ausgewählter Zustände an $S_0$ -Geometrien des BP1. . . . .	90
A.24	Orbitalenergien des BP1 an den Grundzustandsgeometrien. . . . .	91

# Tabellenverzeichnis

4.1	Geometrieparameter der Grundzustandsgeometrien der FLAPs. . . . .	24
4.2	Geometrieparameter der Grundzustandsgeometrien von BA1, BT1 und BP1. . . . .	26
4.3	Helle Übergänge von FLAP1. . . . .	27
4.4	Helle Übergänge von FLAP2. . . . .	29
4.5	Helle Übergänge von FLAP3. . . . .	31
4.6	Helle Übergänge von BA1. . . . .	32
4.7	Helle Übergänge von BT1. . . . .	34
4.8	Helle Übergänge von BP1. . . . .	36
4.9	Vergleich von Übergangsenergien des FLAP1. . . . .	38
4.10	Vergleich von Übergangsenergien des FLAP2 & FLAP3. . . . .	39
4.11	Vergleich von Übergangsenergien der Norbornyl-verbrückten Dimere. . . . .	41
4.12	Charakterisierung von $S_{ME}$ und $T_{ME}$ . . . . .	41
4.13	Energetische Zuordnung ausgewählter Zustände. . . . .	47
4.14	Zuordnung angeregter Zustände zu Übergangsdipolmomenten. . . . .	64
4.15	Vergleich der Zustände in Monomer und Dimeren. . . . .	65
4.16	Vergleich der $S_1$ - und $T_1$ -Energien in Monomer und Dimeren. . . . .	65
A.1	Helle Übergänge von Alkin-FLAP2. . . . .	73
A.2	Helle Übergänge von Alkin-FLAP3. . . . .	73
A.3	Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP1. . . . .	74
A.4	Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP2. . . . .	74
A.5	Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP3. . . . .	74
A.6	Dipolmomente ausgewählter Zustände des BA1. . . . .	74
A.7	Dipolmomente ausgewählter Zustände des BT1. . . . .	74
A.8	Dipolmomente ausgewählter Zustände des BP1. . . . .	74



# Abkürzungsverzeichnis

C	Kohlenstoff
CI	configuration interaction / Konfigurationswechselwirkung
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
COT	Cyclooctatetraen
CR	Charge Resonance
CT	Charge Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EQE	externe Quanteneffizienz
F	Fluoreszenz
f(L)	Oszillatorstärke
GGA	generalized gradient approximation / verallgemeinerte Gradientennäherung
H	Wasserstoff
HF	Hartree-Fock
IC	Internal Conversion / Innere Umwandlung
ISC	Intersystem Crossing / Interkombination
KS	Kohn-Sham
LDA	local density approximation / Lokale Dichtenäherung
LSDA	local spin density approximation / Lokale spinabhängige Dichtenäherung
ME	Multiexzitonisch
MRCI	multireference configuration interaction / Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung
MO	Molekülorbital
PMMA	Poly(Methylmethacrylat)
Ph	Phosphoreszenz
Si	Silicium
SF	Singlet Fission / Singulett-Spaltung
TIPS	Triisopropylsilyl
TDA	Tamm-Dancoff approximation / Tamm-Dancoff-Näherung
TD-DFT	time-dependent density functional theory / zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TTA	Triplet-Triplet-Annihilierung
VR	Vibronische Relaxation
WW	Wechselwirkung
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie
$\Phi_F$	Fluoreszenzquantenausbeute



## Kapitel 1

# Einführung und Motivation

Der anthropogene Klimawandel und dessen schwere Folgen für die Umwelt sind seit Jahrzehnten bekannte Phänomene und auch die hauptsächlichen Ursachen, z.B. Kohleverbrennung für den Energiegewinn, wurden bereits vor längerer Zeit identifiziert. Immer noch ist diese für 40% der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen des Energiesektors verantwortlich [1], während die Verbrennung fossiler Brennstoffe insgesamt etwa 70% der globalen Treibhausgasemission zur Folge hat. Um die Ziele des 2015 beschlossenen Übereinkommen von Paris, in welchem festgehalten wurde die Erderwärmung deutlich unter 2°C und idealerweise unter 1,5°C zu halten [2], einhalten zu können, müsste die Nettoemission des Treibhausgases aus Kohlekraftwerken bis 2050 bei null und in den darauffolgenden Jahren negativ sein. Die beiden Hauptoptionen dafür sind Methoden zur Bindung und Lagerung von Kohlenstoffdioxid und das Einsparen von fossilen Brennstoffen [1, 2].

Doch während die Reduktion der Treibhausgasemissionen nötig sind, um den Fortschritt des Klimawandels zu verlangsamen und im Endeffekt zu stoppen, steigt der Energiebedarf global weiterhin an, um soziale, ökonomische und gesundheitliche Bedürfnisse decken zu können. Die ausreichende Versorgung mit nachhaltiger Energie zu gewährleisten ist eine der größten Herausforderungen des Energiesektors [3]. Eine Alternative zur Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Kernkraft. Atomkraftwerke können durch Kernspaltung von schweren Atomen große Mengen an Energie freisetzen, ohne die Umwelt dabei mit Treibhausgasen zu belasten und ist unter kontrollierten Bedingungen relativ günstig. Der große Nachteil dieser Methode ist die Gefahr, die von den radioaktiven Brennstoffen und den entstehenden Nebenprodukten ausgeht, vor allem im Fall einer Katastrophe. Aufgrund dessen scheint der globale Atomausstieg nur eine Frage der Zeit zu sein. An Konzepten wie Kernfusion wird zwar gearbeitet, allerdings ist eine Prognose zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme von solchen Kraftwerken noch nicht möglich [4].

Daher wird der Fokus auf erneuerbare Energiequellen gelegt, welche nicht an limitierte Rohstoffe gebunden sind und zusätzlich umweltfreundlich sein und geringe Emissionswerte besitzen sollen, wodurch eine nachhaltige Energieversorgung ermöglicht werden könnte. Zu diesen gehören bspw. Bio-, Wasser-, Geothermal-, Wind- und (direkte) Solarenergie über Photovoltaikanlagen [2-4]. Besonders letztere sind „saubere“ Quellen, weshalb sie vielversprechende Kandidaten für die Zukunft der Energiegewinnung sind [5]. Doch jene bringen eigene Herausforderungen mit sich. Sei es die Zuverlässigkeit, da sowohl Wind-, als auch Photovoltaikanlagen nicht bei jeder Wetterlage funktionieren [4], oder die Rentabilität, welche durch hohe Kosten und einen geringen Wirksamkeitsgrad verschlechtert werden kann [3]. Zur Lösung dieser Probleme ist die Investition in erneuerbare Energiequellen im Zeitraum von 2004 bis 2015 von 50 auf fast 300 Milliarden US-Dollar gestiegen [2]. Dennoch ist weitere technologische Entwicklung nötig, um die Umstellung auf ausschließlich erneuerbare Energiequellen zu ermöglichen. In den letzten Jahren hat

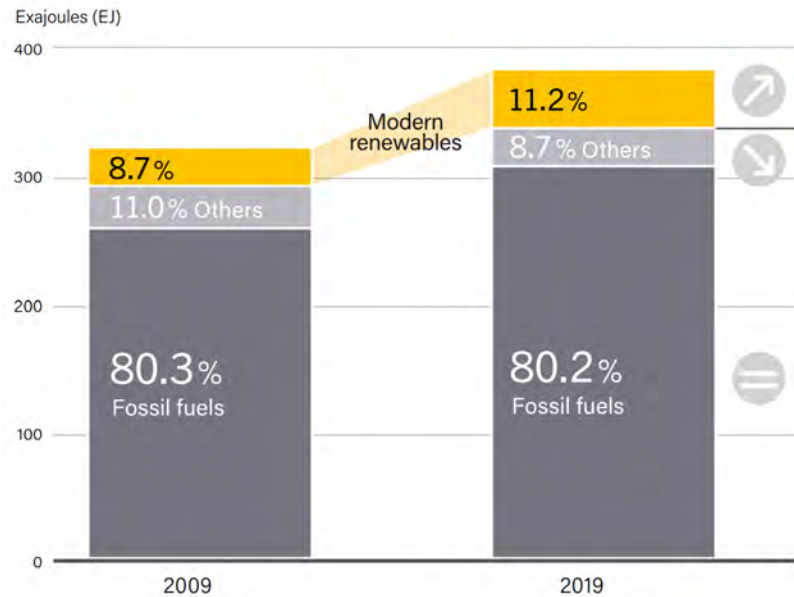


ABBILDUNG 1.1: Schätzung der Anteile von verschiedenen Energiequellen am gesamten Endenergieverbrauch in 2009 und 2019 [6]. Die Summe in 2019 ergibt aufgrund von Rundungen nicht 100%.

sich der Anteil fossiler Brennstoffe an der Gesamtenergie kaum verändert und liegt immer noch bei über 80%, während der Anteil der erneuerbaren Energiequellen um 2,5% gestiegen ist, allerdings weiterhin nur bei etwa 11,2% liegt. Der gesamte jährliche Endenergieverbrauch ist dabei um etwa 61 Exajoule gestiegen (Vgl. Abbildung 1.1) [6].

## 1.1 Solarzellen

Solarenergie ist die am häufigsten auftretende Energieressource und kann durch Photovoltaikanlagen direkt in Strom umgewandelt werden. Bereits ein minimaler Bruchteil der durch die Sonne emittierten Energie, welcher die Erdoberfläche erreicht, würde genügen, um den Energiebedarf der Weltbevölkerung zu decken. Aufgrund dieses Potentials und der sinkenden Herstellungs- und Installationskosten von Solarzellen ist dies einer der am stärksten wachsenden Zweige der erneuerbaren Energiequellen [7]. Die Einordnung jener erfolgt nach Schichtdicke, wobei zwischen Dick- und Dünnschichtzellen unterschieden wird, und Art der eingesetzten Materialien. Diese reichen von anorganischen Halbleitermaterialien wie Silicium (Si), Galliumarsenid und Cadmiumtellurid über organische Kohlenwasserstoffe und Fluoreszenzfarbstoffe bis hin zu Elektrolytlösungen [8].

Momentan werden am häufigsten Silicium-Dickschicht-Zellen eingesetzt, da diese bisher den besten Kompromiss aus Kosten und Energieeffizienz schaffen, dabei aber einen komplexen Herstellungsprozess besitzen. Allerdings wird in Zukunft eine Dünnschicht-Technologie wahrscheinlich dominieren. Organische Halbleiter sind für diese Anwendung aufgrund ihrer günstigen Produktion, einfachen Handhabung und Flexibilität vielversprechende Materialien, daher sind diese Gegenstand moderner Forschung [8, 9].

### 1.1.1 Aufbau und Funktion

Das erste Konzept einer Selen-Photozelle, welche Sonnenlicht in Strom umwandeln kann, ist bereits 1883 von Charles Fritts entwickelt worden. In den darauffolgenden 60 Jahren wurden viele verschiedene Materialien getestet, von welchen aber keines einen Wirkungsgrad von mehr als 1% erreicht hat. Erst in den 1940er-Jahren, mit dem Aufkommen der Silicium-Technologie, wurden Solarzellen mit größeren Effizienzen entwickelt. Kommerzielle Dickschicht-Zellen erreichen heute einen Wirkungsgrad von etwa 25%, während deren Dünnschicht-Pendants um ca. 10% weniger effizient sind [9].

In Abbildung 1.2 ist der schematische Aufbau einer typischen Solarzelle zu se-

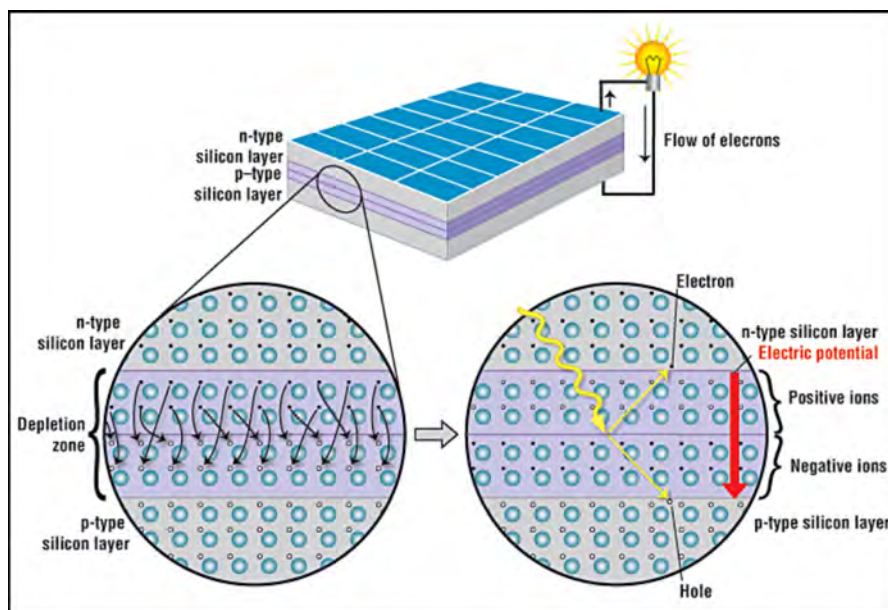


ABBILDUNG 1.2: Der schematische Aufbau einer Silicium-Solarzelle. Gezeigt sind sowohl die p- und n-dotierten Si-Schichten, als auch eine detaillierte Ansicht der Raumladungszone als Verbindung zwischen beiden Schichten [10].

hen, diese besteht aus zwei Arten von Halbleitermaterial. Der p-dotierten Silicium-Schicht werden Atome, welche ein Valenzelektron weniger besitzen, wie z.B. Bor, hinzugefügt. Da das Bor-Atom ein Elektron zu wenig besitzt, um eine Bindung mit den benachbarten Si-Atomen einzugehen, entsteht ein „Loch“. Im Gegensatz dazu ist die n-dotierte Schicht mit Atomen wie Phosphor ausgestattet, welche im Vergleich zum umliegenden Silicium ein Valenzelektron mehr besitzen. Dieses ist nicht an der Bindung beteiligt und kann sich daher in der Struktur frei bewegen. Werden diese zwei Schichten nun nebeneinander platziert, so entsteht in der Kontaktregion die Raumladungszone, in welcher die überschüssigen Elektronen der n-Schicht die Löcher der p-Schicht besetzen. Dabei entsteht ein internes elektrisches Feld, welches die Bewegung der Elektronen von der n- in die p-Schicht verhindert. Zusätzlich werden die beiden Schichten durch einen Leiter miteinander verbunden, um Stromfluss gewährleisten zu können.

Trifft nun Sonnenlicht auf die Zelle, so werden Elektronen aus dem Silicium ausgeschlagen und es entsteht gleichzeitig ein Loch. Aufgrund des elektrischen Feldes werden Elektronen in die n-Schicht transportiert, während sich die Löcher in Richtung p-Schicht bewegen. Durch den Leiter können die Elektronen in die p-Schicht

fließen, von welcher sie die Raumladungszone durchqueren, um zurück in die n-Schicht zu gelangen. Es bildet sich ein geschlossener Kreislauf, wodurch elektrischer Stromfluss ermöglicht wird [10].

### 1.1.2 Limitierungen

Bereits 1961 wurde von Shockley und Queisser [11] ein oberes Limit für die Effizienz von Solarzellen mit nur einem p-n-Übergang und ohne Bündelung der Sonnenstrahlung postuliert. Die elektrische Energie, welche pro Elektron gewonnen werden kann, ist maximal so groß wie die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband des verwendeten Materials. Wird ein Elektron mit energiereicherem Licht hoch in das Leitungsband angeregt, so verliert es durch Stoßprozesse mit dem Kristallgitter die überschüssige Energie wieder. Ist die Frequenz des Lichtes zu gering und dessen Energie somit kleiner als die Bandlücke des Halbleiters, so wird das Photon nicht absorbiert. Der Wirkungsgrad hängt in diesem Fall von der Bandlücke und dem Spektrum der Lichtquelle ab, bei der Berechnung wird das Sonnenspektrum durch das Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von  $T = 6000 \text{ K}$  angenähert, während für die Solarzelle eine Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  angenommen wird. Dies ist die „ultimative Effizienz“ [11] und liegt für eine optimale Bandlücke von  $E_g = 1,1 \text{ eV}$  bei 44%.

Wird nun zusätzlich berücksichtigt, dass die Solarzelle auch eine Temperatur besitzt, so sinkt der Wirkungsgrad weiter. Zum einen ist die anliegende Spannung geringer, als sie es bei 0 K wäre, zum anderen gibt die Zelle selbst auch Strahlung ab. Bei einer angenommenen Temperatur von  $T = 300 \text{ K}$  ergibt sich eine Effizienz von 30% [11]. In darauf aufbauenden Rechnungen, in welchen global vermessene Sonnenspektren anstatt der Näherungsspektren verwendet wurden, wurde das Shockley-Queisser-Limit für eine Bandlücke von  $E_g = 1,34 \text{ eV}$  auf 33,7% angehoben, während für Silicium ein Wirkungsgrad von ca. 32% angegeben wird [12].

Das postulierte Limit gilt nur unter der Annahme, dass pro Photon nur ein Elektron-Loch-Paar erzeugt wird, jenes bei Energieüberschuss thermisch relaxiert und nicht fokussiertes Sonnenlicht zur Beleuchtung verwendet wird. Strategien zur Überwindung dieses Limits sind z.B. Tandem-Zellen, welche mehrere p-n-Verbindungsstellen verschiedener Materialien benutzen, um einen größeren Bereich des Sonnenlichts effizient nutzen zu können. Eine weitere Möglichkeit dies zu erreichen sind Solarzellen, welche mehrere Photonen niedriger Energie absorbieren und ein Photon höherer Frequenz emittieren. Dieser Prozess wird Photon-Hochkonversion genannt, bei welchem Triplett-Triplett-Annihilierung (TTA) erfolgt. Im Gegensatz dazu kann auch Singulett-Spaltung (engl. Singlet Fission, SF) genutzt werden, um über ein hochenergetisches Photon mehrere Exzitonen zu erzeugen, damit der Energieverlust durch thermische Relaxation umgangen wird. [8]. Letzteres wird in den folgenden Abschnitten genauer behandelt.

## 1.2 Singlet Fission

Singlet Fission (SF) beschreibt einen Prozess, bei welchem sich ein photoangeregtes Singulett-Exziton in zwei Triplett-Exzitonen aufspaltet. Dies kann beispielsweise in molekularen Chromophoren geschehen, indem ein Chromophor, welches sich in einem angeregten Singulett-Zustand befindet, etwas Energie auf ein benachbartes, im Grundzustand befindliches, Chromophor abgibt, wonach beide in einen angeregten Triplett-Zustand umgewandelt werden [13, 14]. Es wird zwischen „homofission“, wobei zwei identische Chromophore vorliegen, und „heterofission“, an welcher verschiedene Chromophore beteiligt sind, unterschieden [15].

Erstmals wurde dieser Prozess 1965 beschrieben, um das photophysikalische Verhalten von kristallinem Anthracen [16] zu erklären. Drei Jahre später konnte mithilfe von Singlet Fission zusätzlich die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von kristallinem Tetracen beschrieben werden [17] und bereits 1969 wurde die postulierte Theorie durch Untersuchungen im Magnetfeld bestätigt [18]. In den darauf folgenden Jahren wurden die Theorie und potentielle Moleküle weiter untersucht, doch obwohl SF in neuen Substraten wie Carotenoiden [19] und in einem Polydiacetylen [20] nachgewiesen werden konnte, verschwand das Interesse langsam. Dadurch, dass die Triplett-Ausbeuten nur selten gemessen wurden und in allen untersuchten Fällen deutlich unter 50% lagen, wurde SF als obskures und ineffizientes Phänomen angesehen [14]. Erst als 2004 vorgeschlagen wurde, dass SF die Effizienz von Photovoltaikanlagen erhöhen könnte und somit ein praktischer Nutzen postuliert wurde, ist das Interesse an diesem Prozess und Molekülen, welche die Exzitonenspaltung zeigen, wieder gestiegen [15].

### 1.2.1 Nutzen in Solarzellen

In einer theoretischen Berechnung von 2006 [21] wurde gezeigt, dass mithilfe von SF die Effizienz von Zellen, welche zuvor dem Shockley-Queisser-Limit (Vgl. Sektion 1.1.2) unterlagen, von 33,7% auf 44,4% angehoben werden könnte. Bereits 2013 wurde von Congreve et al. [22] eine organische, auf SF basierende Photovoltaik-Zelle entwickelt, welche eine maximale externe Quanteneffizienz (EQE) von über 100% bei  $\lambda = 670 \text{ nm}$  zeigt. Die EQE ist dabei definiert als das Verhältnis zwischen der Anzahl der aus der Zelle austretenden Elektronen und der Anzahl der einfallenden Photonen. Aufgebaut war die Zelle aus einer  $C_{60}$ -Akzeptorschicht an der Kathode, einer anliegenden 15 nm dicken Pentacen-Donorschicht und eine Isolationsschicht aus Poly(3-hexylthiophen) zwischen Anode und Pentacen. Obwohl die Energieeffizienz der Zelle nicht ausreichend war, schien dies ein erster Schritt in Richtung einer realisierbaren SF-Solarzelle zu sein.

Im Jahr 2019 wurde von Einzinger et al. [23] eine Solarzelle entwickelt, welche die Eigenschaften von Tetracen zur Ladungsträgermultiplikation mit einer Silicium-Zelle verbinden. Dabei wird eine sehr dünne Schicht Hafnium-Oxynitrid auf die Silicium-Solarzelle aufgetragen, welche als Trennschicht zwischen Silicium und Tetracen dient. Die im Tetracen entstehenden Triplett-Exzitonen werden durch die dünne Hafnium-Oxynitrid- in die Siliciumschicht geleitet, in welcher jene zu den entsprechenden elektrischen Kontakten diffundieren, um Strom zu erzeugen. Die Funktionsweise der bestehenden Solarzelle muss in diesem Fall nicht modifiziert werden. Die hergestellte Zelle ist ineffizient und bedarf der Optimierung, ist aber ein weiterer Erfolg bei der Entwicklung einer funktionierenden Solarzelle, welche Singlet Fission zur Effizienzsteigerung von Photovoltaikanlagen nutzt [24].



Verschiedene Mechanismen der Bildung des korrelierten Triplet-Paars und des Zerfalls in unabhängige Triplets wurden postuliert. Beispielsweise wurde die Population des  $^1(T_1T_1)$  über charge transfer(CT)- und charge resonance(CR)-Zustände, kohärente Anregung des  $S_1$  und Triplet-Paars, Excimere und Exziton-Delokalisierung zu erklären versucht, während die darauf folgende Bildung von freien Triplets durch Exziton-Delokalisierung, Dexter Energietransfer, elektronischer Entkopplung und der Formation eines Quintetts mit darauffolgender Dekorrelation beschrieben wurde. Nachdem in den letzten Jahren viele verschiedene Systeme gefunden worden sind, welche SF zeigen, scheint der genaue Mechanismus stark vom betrachteten System abzuhängen [13].

Die Charakterisierung von Singlet Fission im Kontext des Jablonski-Diagramms ist aufgrund der verschiedenen Teilschritte und vor allem des ungeklärten Mechanismus, welcher wahrscheinlich vom System abhängt, nicht trivial [13–15]. Auf der einen Seite kann SF als besonderer Fall von internal conversion angesehen werden, da aus den Singulett-Zuständen im ersten Schritt von Gleichung 1.1 ein korreliertes Triplet-Paar entsteht, welches allerdings zu einem Singulett-Zustand  $^1(TT)$  koppelt. Da sich die Spin-Multiplizität nicht ändert und keine Strahlung freigesetzt wird erfüllt dies die Bedingungen für IC. Neben dem Singulett  $^1(TT)$  gibt es allerdings auch Triplet-  $^3(TT)$  und Quintett-Zustände  $^5(TT)$ , welche durch die neun möglichen Kombinationen der jeweils drei Triplet-Sublevel entstehen können. Bei geringen Energieunterschieden werden die Zustände durch spinabhängige Terme des Hamiltonians mischen, sodass die resultierende Wellenfunktion des  $^1(TT)$ -Zustands eine Superposition der Wellenfunktionen der neun möglichen Sublevel ist. Die Spinkohärenz geht graduell verloren und die Triplets können separieren, dieser Aspekt der SF wird durch ISC besser beschrieben. Durch Beiträge der Spin Dipol-Dipol-Wechselwirkung, dessen Operator auch Singulett-Quintett-Wechselwirkung erlaubt, besitzt SF die Möglichkeit Singulett-Zustände sowohl in Triplets, als auch Quintetts umzuwandeln, wobei letzteres in Experimenten mit organischen Molekülen nicht beobachtet wird. Dies ist in Abbildung 1.3 dargestellt [14, 15].

### 1.2.3 Experimentelle Beobachtungen

Singlet Fission wird seit mehr als 50 Jahren experimentell beobachtet, in diesem Zeitraum sind viele Moleküle und Systeme entdeckt worden, welche diesen Prozess zeigen. Zunächst waren die Systeme auf Kristalle limitiert, in den darauffolgenden Jahren wurde SF allerdings auch in Aggregaten und Polymeren beobachtet. Der Fokus der Forschung für die Entdeckung neuer Systeme liegt inzwischen bei kovalent verknüpften Dimeren und Oligomeren, da diese vermutlich einfacher in eine Solarzelle einzubinden sind. Kristalle müssten sehr klein sein, um einen effizienten Ladungstransfer gewährleisten zu können [15]. Dennoch sind beide Arten von Zellen in den letzten Jahren entwickelt worden [22, 23].

#### Intermolekulare Singlet Fission

In den zu Beginn studierten Systemen, bei welchen SF beobachtet wurde, findet intrinsisch intermolekulare Singlet Fission statt, da sich in einem Molekül nur ein Chromophor befindet und mindestens zwei notwendig sind. Sowohl im Kristall [16, 17], als auch in Aggregaten [19] und Polymeren [20] befinden sich weitere Chromophore in unmittelbarer Nähe des angeregten Moleküls. Jenes kann mit einem benachbarten Molekül wechselwirken und über das korrelierte Triplet-Paar ein Singulett- in zwei Triplet-Exzitonen aufspalten. Ein Vorteil solcher Systeme ist die Möglichkeit

der schnellen räumlichen Trennung der Triplets, wodurch die unabhängigen Exzitonen, welche in Solarzellen benötigt werden, gebildet werden können.

Die beiden größten Beiträge zu einer schnellen und effizienten SF sind die relative energetische Lage der beteiligten Zustände und die elektronische Kopplung der  $S_1$ - und  $^1(T_1T_1)$ -Zustände, welche unter anderem durch die relative Orientierung und den Abstand der Chromophore untereinander, was zu einem Orbitalüberlapp führt, bestimmt wird. In Kristallen ist eine bestimmte Struktur vorgegeben, welche allerdings nicht unbedingt für SF optimal sein muss. Durch gezielte Substitution des Chromophors kann die Kristallstruktur zwar bei Bedarf angepasst werden, allerdings ist dies wahrscheinlich nicht präzise genug, um effiziente SF gewährleisten zu können. In amorphen Systemen ist die Geschwindigkeit dieses Prozesses schwer zu bestimmen. An einigen Chromophoren mit günstiger Ausrichtung einander gegenüber führt eine Anregung zu schneller SF, während Anregung an ungünstig liegenden Chromophoren zunächst Diffusion zu den präferierten Reaktionsstellen erfordert. Dies führt zu unzuverlässigen Ergebnissen [13].

### Intramolekulare Singlet Fission

In kovalent verknüpften Dimeren, an welchen intramolekulare SF am häufigsten untersucht wird, lassen sich die Abstände und Orientierungen der Chromophore untereinander durch das Ausprobieren verschiedener Linker meist einfacher und präziser einstellen. Zusätzlich dazu kann der Orbitalüberlapp, welcher in intermolekularen Systemen ausschließlich räumlich zustande kommt, durch Wechselwirkung mit den Orbitalen des Linkermoleküls verstärkt werden. Vor allem im Fall von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kann es dadurch zu deutlich stärkeren elektronischen Kopplungen kommen. Ein weiterer Vorteil der verknüpften Dimere ist die größere Kontrolle über die Größe und Umgebung der Moleküle, wodurch die Untersuchung verschiedener Effekte auf Effizienz und Schnelligkeit der SF deutlich erleichtert wird. Durch die präzise Anpassung der Moleküleigenschaften kann der Einfluss von beispielsweise CT-Zuständen oder  $S_1$ -Delokalisation genauer studiert werden. Ein Nachteil dieser Systeme ist die erschwerte Dekorrelation des Triplett-Paars, welche notwendig ist, um die Exzitonen in elektronischen Geräten ernten zu können [13].

In den letzten Jahren wurden viele verschiedene kovalent verbrückte Dimere auf Singlet Fission untersucht [14, 15]. Aufgrund der bereits etablierten Eigenschaften von Tetracen [18, 25] und Pentacen [25, 26], sowohl kristallin als auch im Film, sind diese Acene prominente Kandidaten für diese Systeme. Die Tetracen- [13, 27–29] und Pentacen-Dimere [13, 30–32] wurden mit vielen verschiedenen Linkern auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpft, sodass eine breite Anzahl an verschiedenen Systemen studiert werden konnte. Bis heute werden neue Brückenmoleküle mit vielversprechenden Eigenschaften gefunden.

### 1.3 Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit sollen jeweils zwei kovalent verknüpfte Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Dimere auf den Einfluss struktureller Parameter untersucht werden. Der Fokus liegt dabei auf Dimeren mit Cyclooctatetraen (COT) als Linker, welche mit den Norbornadien-verbrückten Analogon verglichen werden. Die Strukturen der betrachteten Moleküle sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Etwaige Substitutionen werden immer am dritten aromatischen Ring vom Linker aus durchgeführt. Yamakado et al. [33] haben das COT-verbrückte Anthracen-Dimer (FLAP1) und ein mit triisopropylsilyl(TIPS)ethinyl substituiertes Tetracen- (TIPS-FLAP2) und Pentacen-Dimer (TIPS-FLAP3) synthetisiert und auf spektrale Eigenschaften sowie Singlet Fission untersucht. Die TIPS-Gruppen wurden dabei zur Erhöhung der Photostabilität eingeführt. Zusätzlich sind die Moleküle auf DFT und TD-DFT-Niveau untersucht worden, dabei wurden auch Berechnungen für die unsubstituierten Tetracen- (FLAP2) und Pentacen-Dimere (FLAP3) durchgeführt, diese sollen nun mit Hilfe einer Multireferenzmethode weiter studiert werden. Aufgrund der konformellen Flexibilität des COT-Linkermoleküls zeigt FLAP1 eine schnelle Planarisierung nach Anregung, während FLAP2 und FLAP3 die V-förmige Konformation des Grundzustands beibehalten, dafür aber schnelle SF zeigen [33]. Diese Beobachtungen sollen durch die Untersuchung mittels DFT/MRCI bestätigt und erklärt werden.

Im Vergleich dazu stehen die Norbornyl-verbrückten Dimere, welche einen starren Linker besitzen und im Gegensatz zu den FLAPs keine signifikante Strukturänderung zeigen sollten. Sowohl das Tetracen- (BT1) [34], als auch die TIPS-substituierten Tetracen- (TIPS-BT1) [35–37] und Pentacen-Dimere (TIPS-BP1) [36, 37] wurden auf photophysikalische Eigenschaften und SF untersucht. Für das BT1 wurden DFT/TD-DFT-Berechnungen durchgeführt [38], allerdings sollen auch das Anthracen-Dimer (BA1), BT1 und BP1 mithilfe der DFT/MRCI-Methode untersucht werden, um die Dynamiken im angeregten Zustand verstehen zu können.

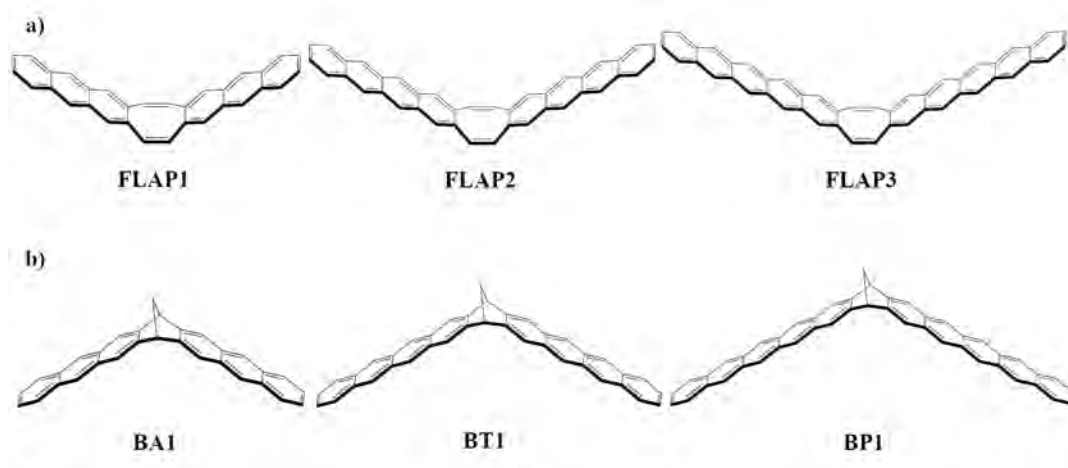


ABBILDUNG 1.4: Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle. a) COT-verbrückte Acen-Dimere. b) Norbornyl-verbrückte Acen-Dimere.



## Kapitel 2

# Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Photophysikalische Prozesse

Für eine Vielzahl an praktischen Anwendungen sind nicht nur die Eigenschaften von Molekülen im Grundzustand, sondern auch jene in angeregten Zuständen von großer Bedeutung. Besonders die Prozesse und Übergänge, durch welche ein System zwischen den einzelnen Zuständen wechseln kann, sind für das Verständnis essentiell. Bereits 1933 [39] wurde dies für anti-Stokes Fluoreszenz von Farbstoffen veranschaulicht. Diese vereinfachten Diagramme, welche die elektronischen Zustände eines Moleküls und die Übergänge zwischen jenen graphisch darstellen, werden – nach dem Autor – Jablonski-Diagramme genannt (Vgl. Abbildung 2.1) [40].

In einem typischen Jablonski-Diagramm sind die ersten elektronischen Singulett- und Triplett-Zustände schematisch eingezeichnet und werden durch Schwingungsniveaus erweitert. Jene können in Rotationsniveaus weiter unterteilt werden, diese werden der Übersichtlichkeit halber allerdings meist ausgelassen. Die Übergänge innerhalb und zwischen elektronischen Zuständen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Je nach System und Bedarf können weitere Zustände (Vgl. Abbildung 1.3 [14]) und Übergänge, wie zum Beispiel Rotationen [41] zur Veranschaulichung ergänzt werden.

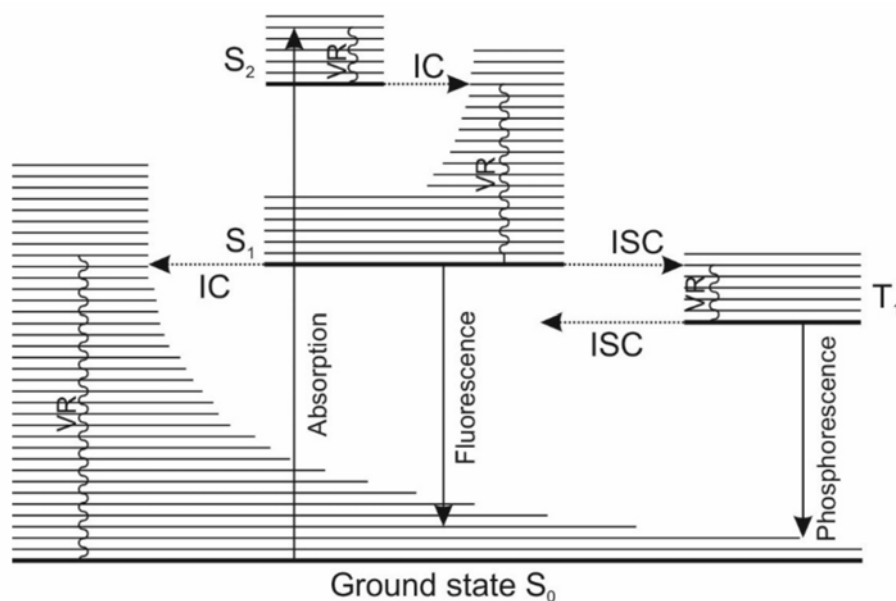


ABBILDUNG 2.1: Ein allgemeines Jablonski-Diagramm, die elektronischen Zustände werden durch eingezeichnete Schwingungsniveaus erweitert. VR: vibronische Relaxation; IC: internal conversion; ISC: intersystem crossing [40].

### 2.1.1 Allgemeine Übergänge

Um vom Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Zustand  $S_n$  zu gelangen, muss ausreichend Energie in das System eingeführt werden, meist geschieht dies durch Bestrahlung mit Licht. Besitzen die Photonen eine zum energetischen Abstand der Zustände passende Energie, so kann das Molekül durch Absorption in einen angeregten Zustand gelangen. Übergänge, welche die Spinmultiplizität (bspw.  $S_0 \rightleftharpoons S_n$ ) beibehalten sind erlaubt, während die Änderung dieser (bspw.  $S_0 \rightleftharpoons T_n$ ) verboten ist, wodurch solche Übergänge in der Regel bedeutend langsamer sind.

Innerhalb eines elektronischen Zustandes kann ein Molekül durch vibronische Relaxation (VR) von einem schwingungsangeregten in den jeweiligen Grundzustand relaxieren. Der Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen kann strahlungsfrei oder unter Emission von Licht geschehen, wobei die Spinmultiplizität jeweils erhalten oder verändert werden kann. Wird kein Licht emittiert, werden die Übergänge internal conversion (IC) bei Erhalt, und intersystem crossing (ISC) bei Veränderung der Multiplizität genannt, unter Abgabe von Strahlung heißen die Prozesse Fluoreszenz und Phosphoreszenz [42]. Nach der Regel von Kasha [43] ist IC aus einem höheren angeregten Zustand grundsätzlich schneller als andere Prozesse, sodass Moleküle nach Anregung strahlungslos in den  $S_1$ - bzw.  $T_1$ -Zustand übergehen und erst von dort aus unter Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz in den Grundzustand zurückkehren, allerdings sind Ausnahmen dieser Regel bekannt.

## 2.2 Quantenchemische Grundlagen

### 2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung des Thomas-Fermi-Modells der Einelektronen-Grundzustandsdichte [44, 45] geschaffen, dies konnte jedoch nicht zur Beschreibung von Molekülen genutzt werden. Erst durch Einführung der Hohenberg-Kohn-Theoreme im Jahr 1964 [46] und die Erweiterung um Orbitale mit dem Kohn-Sham-Formalismus ein Jahr später [47] entwickelte sich die DFT zu einer ausgereiften Methode, welche zur Anwendung in quantenchemischen Berechnungen geeignet ist [48–50].

DFT beruht auf der Annahme, dass die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  alle Informationen über die Eigenschaften eines Systems enthält, wenn sie an jedem Punkt  $\mathbf{r}$  im Raum bekannt ist. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem [46] besagt, dass  $\rho(\mathbf{r})$  das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  und die Anzahl der Elektronen  $N$  bestimmt. Aus  $v(\mathbf{r})$  und  $N$  lässt sich der molekulare Hamiltonoperator  $\hat{H}_{op}$  ableiten, welcher über die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{op}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

mit der Energie verknüpft ist. Die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmt somit die Energie und alle anderen elektronischen Eigenschaften des Systems im Grundzustand, die Energie ist ein Funktional der Dichte.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Das zweite Theorem [46] führt ein Variationsprinzip zur Berechnung von  $\rho(\mathbf{r})$  ein. Die Energie einer Testdichte ist bei einem exakten Funktional immer größer oder gleich der realen Energie des Systems, sodass sich die optimale Dichte durch Minimierung jener ermitteln lässt [48].

Weiterhin kann das Funktional in Terme für Elektron-Kern-  $V_{eN}[\rho]$ , Elektron-Elektron-Wechselwirkung(WW)  $V_{ee}[\rho]$  und kinetische Energie der Elektronen  $T[\rho]$  aufgeteilt werden, dabei gilt

$$E[\rho] = V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] + T[\rho] \quad (2.3)$$

mit

$$V_{eN}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

$V_{eN}[\rho]$  ist klassisch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern und kann mittels

$$V_{eN}[\rho] = \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{r - R_A} d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

berechnet werden. Dabei ist  $Z_A$  Kernladungszahl und  $R_A$  die Kernkoordinate.

$V_{ee}[\rho]$  hingegen kann aufgrund von Korrelations- und Austausch-WW zwischen den Elektronen nicht durch das Coulomb-Gesetz beschrieben werden und  $T[\rho]$  ist auch nicht bekannt. Durch die Einführung von Orbitalen im Kohn-Sham-Formalismus [47] konnten allerdings Ausdrücke für die jeweiligen Funktionale gefunden werden. Die Elektron-Elektron-WW wird in einen klassischen Part  $J[\rho]$ , welcher die Coulomb-Interaktion berücksichtigt, und in einen Term  $E_{xc}[\rho]$  für Korrelations- und Austausch-WW aufgeteilt.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.6)$$

Die kinetische Energie wird durch einen Term für nicht wechselwirkende Elektronen  $T_s[\rho]$  ausgedrückt, welcher bereits aus der Hartree-Fock(HF)-Theorie bekannt ist, dafür müssen allerdings die Einelektronenorbitale  $\psi_i$ , die Kohn-Sham(KS)-Orbitale, eingeführt werden, welche mit der Elektronendichte zusammenhängen. Aus jenen kann  $T_s[\rho]$  berechnet werden.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.8)$$

Die übrigen Komponenten der Gesamtenergie, welche aus der Korrelations- und Austausch-WW der Elektronen, dem Unterschied zwischen der exakten kinetischen Energie und  $T_s[\rho]$  und der Selbstwechselwirkungskorrektur für Gleichung 2.6 bestehen, werden in einem Term  $E_{xc}[\rho]$  zusammengefasst. Die Energie lässt sich nun ausdrücken als

$$E[\rho] = V_{eN}[\rho] + J[\rho] + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

mit

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.10)$$

Die KS-Orbitale müssen außerdem die Ein-Elektron-Eigenwertgleichung der Form

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

mit

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

erfüllen, dabei ist  $\epsilon_i$  die Energie des Orbitals  $i$  und  $v_{xc}(\mathbf{r})$  das Austausch-Korrelations-Potential.

Durch Iteration über die KS-Gleichungen (2.7), (2.11) und (2.12) können die KS-Orbitale analog zur HF-Theorie optimiert werden. Ausgehend von einer Startdichte bzw. Startorbitalen wird das effektive Potential berechnet, mit welchem die Eigenwertgleichung gelöst werden kann. Mithilfe der so erhaltenen Orbitale wird eine neue Elektronendichte berechnet, dies wird solange durchgeführt, bis die Selbstkonsistenz der Energie erreicht ist [48–50].

Das Austausch-Korrelations-Potential  $v_{xc}(\mathbf{r})$  und dementsprechend das -Funktional  $E_{xc}[\rho]$  sind allerdings unbekannt und können nicht systematisch verbessert werden. Viele verschiedene Funktionale sind bisher vorgestellt und erfolgreich in quantenchemischen Rechnungen eingesetzt worden, und die DFT besitzt eine sehr gutes Verhältnis zwischen der Qualität der Ergebnisse und den entstehenden Kosten, dennoch ist sie eine semiempirische Methode, deren Genauigkeit auf der Qualität der eingesetzten Funktionale und Basissätze basiert [48].

## 2.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) beruht auf dem Runge-Gross-Theorem [51] aus dem Jahr 1984, welches als Erweiterung des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems für zeitabhängige Systeme angesehen werden kann und der Grundstein für den Nutzen der DFT zur Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände ist [52]. Das Theorem besagt, dass die exakte zeitabhängige Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  das zeitabhängige externe Potential  $V(\mathbf{r}, t)$  und die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  bestimmt, sodass letztere ein Funktional der Elektronendichte darstellt.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi[\rho(t)](t)e^{-ia(t)} \quad (2.13)$$

Bei Betrachtung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

mit

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \quad (2.15)$$

zeigt sich, dass die Operatoren der kinetischen Energie  $\hat{T}(\mathbf{r})$ , Elektron-Elektron-  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  und Elektron-Kern-WW  $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r})$  vom Ort abhängen und zusätzlich ein zeitabhängiges, externes Potential  $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$  eingeführt wird. Jenes lässt sich als Summe von Potentialen ausdrücken.

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N \hat{v}(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.16)$$

Um das Runge-Gross-Theorem zu beweisen, muss gezeigt werden, dass zwei Potentiale  $\hat{v}^A(\mathbf{r}_i, t)$  und  $\hat{v}^B(\mathbf{r}_i, t)$ , welche sich nicht nur durch Addition einer rein zeitabhängigen Funktion  $C(t)$  unterscheiden und auf den gleichen Ausgangszustand  $\Psi_0$  wirken, zu zwei unterschiedlichen Elektronendichten  $\rho^A(\mathbf{r}, t)$  und  $\rho^B(\mathbf{r}, t)$  führen. Durch Einführung der instantanen Dichte  $j(\mathbf{r}, t)$ , welche mit der Elektronendichte über die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla j(\mathbf{r}, t) \quad (2.17)$$

zusammenhängt, kann gezeigt werden, dass die instantanen Dichten  $j^A(\mathbf{r}, t)$  und  $j^B(\mathbf{r}, t)$  immer unterschiedlich sind und verschiedene instantane Dichten unterschiedliche Elektronendichten voraussetzen. Diese einzigartige Zuordnung zwischen zeitabhängigen Dichten und Potentialen führt zum Ergebnis, dass das Potential und die Wellenfunktion Funktionale jener sind [52, 53].

Auch zum zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem, welches das Variationsprinzip voraussetzt, gibt es in der TD-DFT einen analogen Ansatz. Dafür wird das Wirkungsintegral  $A[\rho]$

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) | \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \rangle dt \quad (2.18)$$

eingeführt, welches minimiert wird um die exakte Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  zu erhalten.

$$\frac{\partial A[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad (2.19)$$

Nach Einführung des universellen Funktionals  $B[\rho]$

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) | \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \rangle dt \quad (2.20)$$

und der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial A_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} d^3 \mathbf{r}' \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.21)$$

kann eine Gleichung zur Berechnung der linearen Antwort eines Systems auf ein externes elektrisches Potential aufgestellt werden. Analog zu den KS-Gleichungen des Grundzustands (Vgl. Gleichung (2.11) und (2.12)) werden Beiträge der Korrelations- und Austausch-WW in einem Term  $A_{xc}[\rho]$  zusammengefasst. Häufig wird die adiabatische Näherung, welche besagt, dass das Korrelations-Austausch-Potential nur von der momentanen Dichte abhängt, genutzt. Dadurch können Potentiale und somit Funktionale, welche für die DFT entwickelt wurden, auch in der TD-DFT eingesetzt werden [54].

Die TD-DFT-Eigenwert-Gleichung

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb) \\ B_{ia,jb} &= (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj) \end{aligned} \quad (2.23)$$

wobei  $f_{xc}$  für den lokalen Austauschoperator,  $\omega$  für die Anregungsenergien,  $i$  und  $j$  für besetzte und  $a$  und  $b$  für unbesetzte Orbitale stehen, wird zur Berechnung von Eigenschaften zeitabhängiger Systeme gelöst.

Ein großes Problem der TD-DFT sind häufig auftretende Triplett-Instabilitäten [55], welche durch die Einführung der Tamm-Dancoff-Näherung [56], in der die Eigenwertgleichung zu

$$AX = \omega X \quad (2.24)$$

vereinfacht wird, minimiert werden können. Ein weiteres Problem dieser Methode

sind die schlechten Beschreibungen von CT-, ausgedehnten  $\pi$ - und doppelt angeregten Zuständen, sodass die berechneten Aktivierungsenergien jener meist große Abweichungen vom Experiment zeigen [57].

### 2.2.3 Dichtefunktionale und Basissätze

Die einfachsten Dichtefunktionale  $E_{xc}[\rho]$  beruhen auf der lokalen Dichtenäherung (LDA), welche nur von der Elektronendichte abhängen. Erweitert werden jene durch die lokale spinabhängige Dichtenäherung (LSDA), bei welcher zusätzlich verschiedene Spindichten berücksichtigt werden. Diese Funktionale sind häufig robust und liefern solide Grundzustandseigenschaften für eine große Auswahl an Molekülen und Systemen, wobei der Rechenaufwand recht gering bleibt.

Für eine genauere Näherung von beispielsweise Atomisierungsenergien wird häufig eine verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) genutzt, welche zusätzlich die erste Ableitung der Elektronendichte, also auch die Dichte in einer infinitesimalen Umgebung von  $\mathbf{r}$  berücksichtigt. Es handelt sich im Bezug auf die Dichte um semi-lokale Funktionale. Werden zusätzlich noch die kinetischen Energiedichten eingeführt, handelt es sich um ein meta-GGA-Funktional. Diese sind bezogen auf die Dichte vollständig nichtlokal, auf die Orbitale bezogen hingegen weiterhin semi-lokal. Meta-GGAs benötigen dabei in einer KS-Berechnung nicht viel mehr Ressourcen als ein GGA-Funktional.

Um weitere Verbesserungen der berechneten Ergebnisse zu erzielen, werden Hybrid-Funktionale, welche eines der bereits erwähnten Näherungsverfahren mit „exaktem Austausch“ aus der HF-Theorie kombinieren, eingesetzt. Die Anteile werden dabei meist empirisch bestimmt. Durch den Einsatz des exakten Austausches können Probleme der DFT und TD-DFT, wie falsche Beschreibung von Potentialkurven bestimmter Zustände und von linearen und nichtlinearen Polarisierbarkeiten, verringert werden [58, 59]. Generell liefern LDA- und LSDA-Funktionale die schlechtesten Ergebnisse, besitzen aber den geringsten Rechenaufwand. GGAs und meta-GGAs liefern bessere Ergebnisse bei höherer Ressourcennutzung und Hybridfunktionale folgen diesem Trend [60], wobei letztere zur korrekten Beschreibung von bestimmten Systemen bzw. Zuständen notwendig sind.

#### PBE0-Dichtefunktional

Das PBE0-Dichtefunktional [61] basiert auf dem PBE-Funktional [62], in welchem alle Parameter, bis auf die der LSDA-Komponente, auf fundamentalen Konstanten beruhen. Im PBE wird das PW91-Korrelations-Funktional [63] genutzt, enthält aber einen neuen Term zur Beschreibung der Austausch-WW. Wird zusätzlich dazu noch 25% HF-Austausch eingeführt, so ergibt sich das PBE0-Funktional.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_c^{PW91} + E_x^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (2.25)$$

Dieses Funktional liefert gute Ergebnisse für eine Vielzahl an Systemen und kann mit Funktionalen, welche für korrekte Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen parametrisiert sind, konkurrieren [61].

#### BH-LYP-Dichtefunktional

Die DFT/MRCI-Methode ist bisher nur für das BH-LYP-Funktional parametrisiert und muss daher in allen Berechnungen mit dieser Methode eingesetzt werden. Es

ist ein Hybridfunktional, welches das LYP-Korrelationsfunktional mit 50% LDA-Austausch des B88-Funktionals und 50% exaktem Austausch kombiniert [64].

$$E_{xc}^{BH-LYP} = E_c^{LYP} + \frac{1}{2}E_x^{B88/LDA} + \frac{1}{2}E_x^{HF} \quad (2.26)$$

### def2-SV(P)-Basissatz

Eine Basis ist ein Satz mathematischer Funktionen, welche zur Darstellung der Wellenfunktionen von Atomorbitalen dienen. Meist handelt es sich dabei aufgrund des geringen Rechenaufwandes um Gaußfunktionen. Zur akkurateren Beschreibung der Orbitale werden mehrere primitive Gaußfunktionen linear miteinander kombiniert, wodurch sich kontrahierte Gaußfunktionen ergeben. Der def2-SV(P)-Basissatz beschreibt die Rumpforbitale mit jeweils einer und die Valenzorbitale mit jeweils zwei kontrahierten Gaußfunktionen. Bis auf Wasserstoff wird für alle Elemente eine Polarisationsfunktion verwendet [65].

### 2.2.4 (Multireferenz-)Konfigurationswechselwirkung

In der Hartree-Fock-Theorie wird zur Beschreibung eines Moleküls nur eine Slater-Determinante genutzt, da dies die einfachste Wellenfunktion darstellt, welche die Symmetrieeigenschaften eines Systems aus Fermionen korrekt wiedergibt. Um die Interaktion zwischen jenen Fermionen allerdings beschreiben zu können, werden multideterminante Referenzwellenfunktionen benötigt, sodass die Energie aus einer HF-Berechnung nur als ein oberes Limit der realen Grundzustandsenergie angesehen werden können. Der Unterschied zwischen der exakten und HF-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet, welche die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander beschreibt [66]. Die Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Methode versucht diese Energie zu beschreiben, indem die Wellenfunktion  $\Psi$  als Linearkombination verschiedener configuration state functions (CSFs), welche wiederum spinadaptierte Linearkombinationen verschiedener Slaterdeterminanten sind, ausgedrückt wird.

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{i>j,a>b} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (2.27)$$

$\Psi_0$  steht dabei für die Referenzdeterminante,  $\Psi_i^a$  beschreibt eine Einfachanregung, in dieser Determinante ist ein in  $\Psi_0$  besetztes Orbital  $\phi_i$  durch ein in  $\Psi_0$  unbesetztes Orbital  $\phi_a$  ersetzt.  $\Psi_{ij}^{ab}$  ist eine Doppelanregung, in der zwei besetzte Orbitale  $\phi_i$  und  $\phi_j$  durch zwei unbesetzte Orbitale  $\phi_a$  und  $\phi_b$  ersetzt werden usw.  $c_0, c_i^a, c_{ij}^{ab}, \dots$  stehen für die Expansionskoeffizienten jener Determinanten. Dies kann für  $N$  Elektronen in  $n$  Orbitalen bis zur  $N$ -fachen Anregung durchgeführt werden, in welchem Fall von einer full-CI Entwicklung gesprochen wird. In einer CI-Rechnung werden nur die CI-Koeffizienten, nicht aber die Orbitalkoeffizienten iterativ optimiert.

Die Multireferenz-Konfigurationsinteraktions(MRCI)-Methode erweitert die CI insofern, dass nicht nur eine Referenzwellenfunktion  $\Psi_0$ , sondern ein Satz jener  $\sum_m \Psi_m$  zur Generation des Expansionsraums genutzt wird. Während in einer CI-Berechnung der (Referenz-)Grundzustand gut beschrieben wird, sind angeregte Zustände meist vernachlässigt, dies kann durch Inklusion jener in den Referenzraum umgangen werden, daher sind die weiteren Referenzwellenfunktionen häufig selbst Anregungen der Grundzustandsdeterminante [67].

In einer full-CI wäre diese Methode im Prinzip für die gegebene Basis exakt, in der Realität sind aber aufgrund der mit  $n^N$  skalierenden Dimension der Hamiltonmatrix selbst für kleine Systeme die Ressourcen und Kosten nicht aufzubringen. In praktischen Berechnungen müssen daher Einschränkungen getroffen werden. Beispielsweise können nur Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt, und die Anzahl der an den Anregungen beteiligten Orbitale eingeschränkt werden. Durch diese Einschränkungen entstehen allerdings neue Probleme. Die statische Elektronenkorrelation wird von MRCI aufgrund des Multireferenzcharakters gut beschrieben, allerdings wird zur Beschreibung der dynamischen Korrelation eine große Anzahl von CSFs benötigt, bei einer eingeschränkten Rechnung wird jene daher vernachlässigt. Dies führt dazu, dass die Methode nicht mehr größenkonsistent ist, d.h. die Energien skalieren nicht mehr korrekt mit der Größe des Systems. Außerdem sind die Methoden abhängig von den gewählten Orbitalen. Dadurch, dass nur die CI- und nicht die Orbitalkoeffizienten optimiert werden, kann es zu einer schlechteren Beschreibung der angeregten Zustände kommen, da die Orbitale häufig an den Grundzustand des Systems angepasst sind [68].

### 2.2.5 DFT/MRCI

Die KS-DFT kann Systeme mit Multireferenzcharakter und die statische Elektronenkorrelation nicht beschreiben, da die Elektronendichte auf einer einzigen Slaterdeterminante basiert. Die dynamische Korrelation hingegen kann mit dieser Methode adäquat und kostengünstig beschrieben werden. Im Gegensatz dazu wird die statische Korrelation durch MRCI auch bei eingeschränkten Berechnungen erfasst, während die Beschreibung der dynamischen Korrelation eine Vielzahl an CSFs und Berücksichtigung vieler Anregungen benötigt, wodurch der Rechenaufwand stark ansteigt. Die Kombination der beiden Methoden könnte die Vorteile jener verbinden und die Schwächen der jeweils anderen Methode ausgleichen. Grimme und Waletzke haben 1999 eine solche Kombination vorgestellt [69], in welcher Informationen aus KS-DFT für die CSFs genutzt werden, um den Rechenaufwand einer MRCI-Rechnung zu verringern und gleichzeitig die Genauigkeit einer DFT-Rechnung zu erhöhen.

In DFT/MRCI werden Diagonal- und Außerdiagonalelemente des Hamiltonoperators unterschieden, um Doppelzählungen der dynamischen Elektronenkorrelation durch empirische Korrekturterme zu vermeiden. Ein Diagonalelement ist durch den exakten Ausdruck und einen DFT-spezifischen Korrekturterm gegeben.

$$\begin{aligned} \langle \omega w | \hat{H}^{DFT} - E^{DFT} | \omega w \rangle &= \langle \omega w | \hat{H} - E^{HF} | \omega w \rangle \\ &\quad - \sum_{i \in c}^{n_{exc}} F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS} + \sum_{i \in a}^{n_{exc}} F_{ii}^{HF} - F_{ii}^{KS} + \Delta E_{coul} - \Delta E_{exch} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Dabei ist  $F_{ii}^{KS}$  die Orbitalenergie des entsprechenden KS-MOs,  $n_{exc}$  ist der Grad der Anregung.  $a$  steht für die vernichteten und  $c$  für die erzeugten Elektronen.  $F_{ii}^{HF}$  notiert ein effektives Einelektron-Matrixelement, welches analog zur HF-Theorie in der gegebenen KS-Basis konstruiert wurde. Entsprechend notiert  $E^{HF}$  eine effektive HF-Energie.

$$F_{ii}^{HF} = h_{ii} + \sum_k \bar{w}(V_{ikik} - \frac{1}{2}V_{ikki}) \quad (2.29)$$

$$E^{HF} = \sum_i \bar{w}_i F_{ii}^{HF} - \frac{1}{2} \sum_{ik} \bar{w}_i \bar{w}_k (V_{ikik} - \frac{1}{2}V_{ikki}) \quad (2.30)$$

Die Zweielektronbeiträge  $\Delta E_{coul}$  und  $\Delta E_{exch}$  in Gleichung (2.28) müssen aufgrund der geringeren Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten MOs in KS- gegenüber HF-Theorien angepasst werden. Dies wird in verschiedenen Hamiltonians auf unterschiedliche Arten gelöst. Im ersten Hamiltonian ist die Korrektur gegeben durch

$$\Delta E_{coul}^{orig} - \Delta E_{exch}^{orig} = \frac{1}{n_{exc}} \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc}} (p_J V_{ijij} - {}^m p [N_0] V_{ijji}) \quad (2.31)$$

wobei  ${}^m p [N_0]$  einen spinabhängigen Parameter und  $p_J$  einen Parameter, welcher die Elektron-Loch-Coulomb-WW skaliert und stark von dem verwendeten Funktional abhängt, beschreibt [70].

Die Außerdiagonalelemente im Original-Hamiltonian werden mit einer Dämpfungsfunktion skaliert, damit die CSFs nur stark miteinander wechselwirken, wenn sie energetisch nah beieinander liegen und dadurch zur statischen Elektronenkorrelation beitragen. Die Dämpfungsfunktion dient der Vermeidung der doppelten Zählung von dynamischer Korrelation, welche in den Diagonalelementen bereits berücksichtigt ist.

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{H} | \omega' w' \rangle p_1 e^{-p_2 \Delta E_{\omega w'}^4} \quad (2.32)$$

Außerdiagonalelemente zwischen CSFs mit gleichem Raumteil werden exakt berechnet [69].

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w \rangle = \langle \omega w | \hat{H} | \omega' w \rangle \quad (2.33)$$

### Überarbeitete Hamiltonoperatoren

Aufgrund der multiplizitätsabhängigen Parametrisierung des originalen Hamiltonians (Vgl. Gleichung (2.31)) kann es bei Verwendung zur Beschreibung von bspw. bi-Chromophoren, in welchen zwei triplett-angeregte Moleküle einen gekoppelten Singulett-Zustand bilden können, zu Artefakten kommen. Daher wurde im Jahr 2016 ein überarbeiteter Hamiltonian R2016 veröffentlicht, welcher spinunabhängig parametrisiert ist [71]. Die Korrektur der Zweielektronbeiträge ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta E_{coul}^{R2016} - \Delta E_{exch}^{R2016} = & p_J \left( - \sum_{\substack{i,j \in c \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} - \sum_{\substack{i,j \in a \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc}} V_{ijij} \right) \\ & - p_X \left( \frac{1}{2} \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{i,j \in o \\ i > j}}^{N_0} V_{ijji} \eta_{ij}^i \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

dabei beschreibt  $p_X$  einen spinunabhängiger Parameter,  $\eta_{ij}^i$  die Spin-Kopplungskoeffizienten und  $o$  die offenen Schalen des Systems. Außerdiagonalelemente werden mit einer neuen Dämpfungsfunktion skaliert

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{H} | \omega' w' \rangle \frac{p_1}{1 + (p_2 \Delta E_{\omega w'})^5 \arctan(p_2 \Delta E_{\omega w'})^5} \quad (2.35)$$

und Elemente mit gleichem Raumteil werden durch einen Skalierungsfaktor erweitert:

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w \rangle = \langle \omega w | (1 - p_X) \hat{H} | \omega' w \rangle \quad (2.36)$$

Der R2016 ist allerdings nur für Systeme mit einer geraden Anzahl an Elektronen nutzbar, sodass im darauf folgenden Jahr eine Erweiterung dieses Operators (R2017)

vorgenommen wurde, wodurch nun auch Dublett-Zustände beschrieben werden können [72]. Für diesen wurde die Diagonalkorrektur angepasst

$$\begin{aligned} \Delta E_{coul}^{red} - \Delta E_{exch}^{red} = & p_J \left( - \sum_{\substack{ij \in c \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} - \sum_{\substack{ij \in a \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc} n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in s}^{n_{single}} \frac{1}{2} V_{iiii} |\Delta w_i| \right) \\ & - p_X \left( \frac{1}{2} \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc} n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in c \\ j \in s}}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in a \\ j \in s}}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in o \\ i > j}}^{N_0} V_{ijji} \eta_{ij}^i \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

wobei  $s$  die einfach besetzten MOs und  $\Delta w_i$  die Änderung der MO-Besetzung beschreibt. Die Außerdiagonalelemente werden wie im R2016 (Vgl. Gleichung (2.35) und (2.36)) berechnet.

2018 wurde eine weitere Überarbeitung vorgenommen, welche die genauere Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen erlaubt. Im R2018 wird die Dämpfungsfunktion der Außerdiagonalelemente angepasst.

$$\langle \omega w | \hat{H}^{DFT} | \omega' w' \rangle = \langle \omega w | \hat{H} | \omega' w' \rangle p_1 e^{-p_2 \Delta E_{\omega w}^6} \quad (2.38)$$

Die neue Dämpfungsfunktion in Gleichung (2.38) dämpft in einem breiteren Energiebereich weniger, dafür fällt die Funktion daraufhin schneller ab [73]. Die Diagonalkorrektur des R2017 in Gleichung (2.37) und die Außerdiagonalelemente gleichen Raumanteils in Gleichung (2.36) werden übernommen. Alle überarbeiteten Hamiltonoperatoren zeigen im Vergleich mit ihren Vorgängern ähnliche Ergebnisse für bereits etablierte Systeme, erweitern den möglichen Anwendungsbereich der DFT/MRCI-Methode aber mit jeder Iteration [70].

Im K6-Operator, welcher allerdings nur ein Prototyp ist, soll die energetische Lage von Zuständen mit großem Doppelanregungscharakter korrigiert werden.

$$\begin{aligned} \Delta E_{coul}^{K6} - \Delta E_{exch}^{K6} = & p_J \left( - \sum_{\substack{ij \in c \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} - \sum_{\substack{ij \in a \\ i > j}}^{n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc} n_{exc}} V_{ijij} + \sum_{i \in s}^{n_{single}} \frac{1}{2} V_{iiii} |\Delta w_i| \right) \\ & + p_5 \left( \frac{1}{2} \sum_{i \in c}^{n_D} (V_{iiii} - \frac{1}{n_{exc}} \sum_{k \in a} V_{ikik}) + \frac{1}{2} \sum_{i \in a}^{n_D} (V_{iiii} - \frac{1}{n_{exc}} \sum_{k \in c} V_{ikik}) \right) \\ & - p_X \left( \frac{1}{2} \sum_{i \in c} \sum_{i \in a}^{n_{exc} n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{i \in c \\ i \neq j}}^{n_{exc}} d_{ij} V_{ijji} + \sum_{\substack{i \in a \\ i \neq j}}^{n_{exc}} d_{ij} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in c \\ j \in s}}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in a \\ j \in s}}^{n_{exc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{ij \in o \\ i > j}}^{N_0} V_{ijji} \eta_{ij}^i \right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Im originalen Hamiltonian werden bspw.  $n^2 \rightarrow \pi^{*2}$ -Anregungen überschätzt, während diese im R2016 unterschätzt werden. Daher wird der  $p_5$ -Parameter eingeführt, welcher die Differenz der Coulomb-Teile der beiden Hamiltonians skaliert,  $n_D$  bezeichnet dabei die Doppelanregungen. Zusätzlich werden Korrekturen für die Austauschsterme eingefügt, wobei  $d_{ij} = 0$  für gleiche Orbitale,  $d_{ij} = 1$  für Orbitale, deren Besetzung sich um  $\pm 1$  verändert, und  $d_{ij} = \frac{1}{2}$  für alle anderen Orbitale gilt.

## Kapitel 3

# Methoden und Vorgehen

Die Startgeometrien der untersuchten Moleküle wurden mit Avogadro [74, 75] konstruiert. Alle Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen wurden mit dem Programmpaket Turbomole [76, 77] und Gaussian 16 [78] durchgeführt. Dabei wurden die Grundzustandsgeometrien mittels KS-DFT unter Verwendung des PBE0-Dichtefunktionals [61, 62] mit D3-Dispersionskorrektur [79] und zusätzlicher Becke-Johnson-Dämpfung [80], und des def2-SV(P)-Basissatzes [65] optimiert. Die Geometrien der angeregten Zustände wurden mittels TD-DFT unter Verwendung des gleichen Funktionals und Basissatzes und der gleichen Dispersionskorrekturen, für die Triplet-Zustände in der TDA-Näherung, berechnet. Die Frequenzanalysen zur Überprüfung, ob es sich bei den berechneten Geometrien um Minima handelt, wurde in Gaussian 16 durchgeführt. Für die relaxierten Scans wurde ein ausgewählter Diederwinkel eingefroren, während die restlichen Freiheitsgrade optimiert wurden. An den optimierten Geometrien wurden DFT/MRCI-Rechnungen mit dem R2018-Hamiltonoperator [73] unter Verwendung des BH-LYP-Funktionals [64] und zusätzlich am FLAP1 zum Vergleich Berechnungen mit dem originalen [69], dem R2016-[71] und dem Prototyp eines neu parametrisierten Hamiltonoperators (K6), welcher die energetische Lage von Doppelanregungen korrigieren soll, durchgeführt. Dabei wurden an jeder Geometrie 21 Singulett- und 20 Triplet-Zustände berechnet, wobei der Referenzraum auf acht Elektronen in zehn Orbitalen unter Berücksichtigung von maximal Doppelanregungen eingeschränkt wurde. Alle Orbitale mit einer Energie von  $E \geq +2 E_h$  und  $E \leq -2 E_h$  wurden dabei eingefroren. Es wurde der „tight“-Parametersatz genutzt und der Selektionsschwellwert des ersten Durchlaufs lag bei  $0,6 E_h$ , der des zweiten bei  $0,8 E_h$ . Sofern möglich wurde in  $C_{2v}$ -Symmetrie gerechnet.

Die berechneten Linienspektren wurden gaußverbreitert und die ermittelten Geometrien, Differenzdichten und Molekülorbitale werden in Jmol [81] dargestellt.



## Kapitel 4

# Ergebnisse und Auswertung

### 4.1 Geometrien des Grundzustands

Die Geometrien der FLAPs (Vgl. Abbildung 1.4) können anhand des Beugungswinkels  $\theta$  des COT-Rings charakterisiert werden. Dieser ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Für die Norbornyl-verbrückten Polyacen-Dimere ist der Winkel zwischen zwei analogen Ebenen von Bedeutung. In der in Abbildung 4.1 hellgrau dargestellten Ebene befinden sich die Polyacen-Einheiten, während die dunkelgraue Ebene weiterhin horizontal ist. Diese Winkel sind für die eingeschränkten Geometrieoptimierungen eingefroren worden, während das restliche Molekül relaxieren konnte.



ABBILDUNG 4.1: Dargestellt sind sowohl der Beugungswinkel  $\theta$  des COT-Rings, als auch die beiden Ebenen, welche diesen Winkel aufspannen [33].

#### 4.1.1 FLAPs

Die berechneten Grundzustandsstrukturen der FLAPs sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die optimierten Geometrien sind V-förmig und  $C_{2v}$ -symmetrisch. Eine Auswahl an Bindungslängen und -Winkeln ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

In einer Röntgenkristallstrukturanalyse wurde die Beugungswinkel  $\theta$  der FLAPs bestimmt [33]. Für FLAP1 ergibt sich  $\theta = 41^\circ$ , der berechnete Wert (im Vakuum, vgl. Tabelle 4.1) stimmt mit diesem Ergebnis gut überein. Die experimentellen Werte für TIPS-FLAP2 ( $\theta = 44-45^\circ$ ) und TIPS-FLAP3 ( $\theta = 47-48^\circ$ ) liegen über den berechneten Werten der unsubstituierten Moleküle, dies lässt sich allerdings durch die sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen und die Kristallstruktur erklären. Während das Anthracen-Dimer in einer eng gepackten Säulenstruktur vorliegt, und ein flacherer Winkel durch die  $\pi$ - $\pi$ -WW begünstigt ist, verhindern die TIPS-Gruppen eine analoge Anordnung in den Tetracen- und Pentacen-Dimeren. Stattdessen ordnen sich jeweils zwei Moleküle in einer V $\Lambda$ -Struktur an, wodurch ein größerer Beugungswinkel erzwungen wird.

Innerhalb des COT-Rings verändern sich die Bindungslängen kaum und stimmen mit den beobachteten Werten im freien Ring, in welchem sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln, überein. Die Winkel im freien Molekül betragen etwa  $126,1^\circ$  [82], in den Berechnungen der Dimere ergibt sich eine Abweichung von  $\pm 3^\circ$ . Die berechneten Bindungslängen und -Winkel innerhalb der Polyacene sind denen der

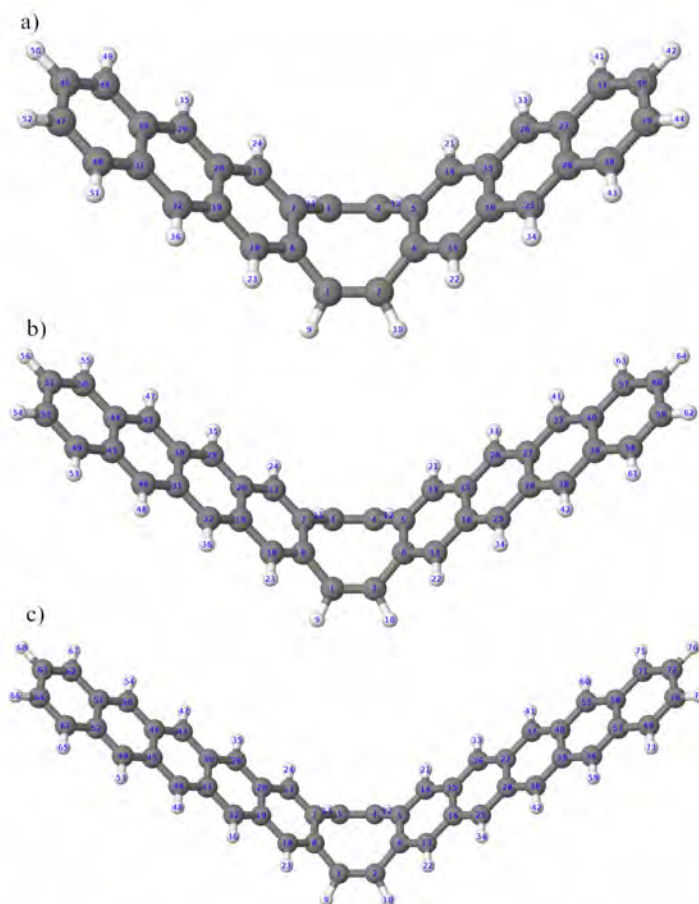


ABBILDUNG 4.2: Die berechneten,  $C_{2v}$ -symmetrischen Grundzustandsgeometrien von a) FLAP1 b) FLAP2 c) FLAP3. Die Atome sind nummeriert. Kohlenstoff (C) ist grau, Wasserstoff (H) ist weiß dargestellt.

TABELLE 4.1: Ausgewählte Geometrieparameter der berechneten FLAP-Grundzustandsstrukturen. Die nicht speziell nummerierten Parameter beziehen sich auf Bindungen innerhalb der Polyacenringe.

Geometrieparameter	FLAP1	FLAP2	FLAP3
betrachtete Bindung	Bindungslänge [pm]		
C1 – C2	134	134	134
C2 – C6	147	147	147
C6 – C5	144	145	145
Polyacen C – C	137 - 144	137 - 145	137 - 145
betrachteter Winkel	Bindungswinkel [°]		
C1 – C2 – C6	128,9	129,2	129,4
C2 – C6 – C5	123,3	123,3	123,4
Polyacen C – C – C	118 - 123	118 - 122	118 - 123
Beugungswinkel	Diederwinkel [°]		
$\theta$ (C1 – C2 – C4 – C5)	41,4	40,8	40,4

Monomere sehr ähnlich [83–85]. Für die FLAPs wurden keine Bindungslängen und -Winkel vermessen.

#### 4.1.2 Norbornyl-verbrückte Dimere

Für die Norbornyl-verbrückten Dimere ergeben sich ebenso V-förmige und  $C_{2v}$ -symmetrische Grundzustandsstrukturen (Abbildung 4.3), welche in diesem Fall aber aus der Rigidität des Linkers resultieren. Im Gegensatz zum COT ist das bicyclische Molekül aufgrund von größeren Ringspannungen im Bezug auf Geometrie-Veränderungen, besonders bei Winkeln, nicht so flexibel. Einige Bindungslängen und -Winkeln sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Bindungslängen im Linker-

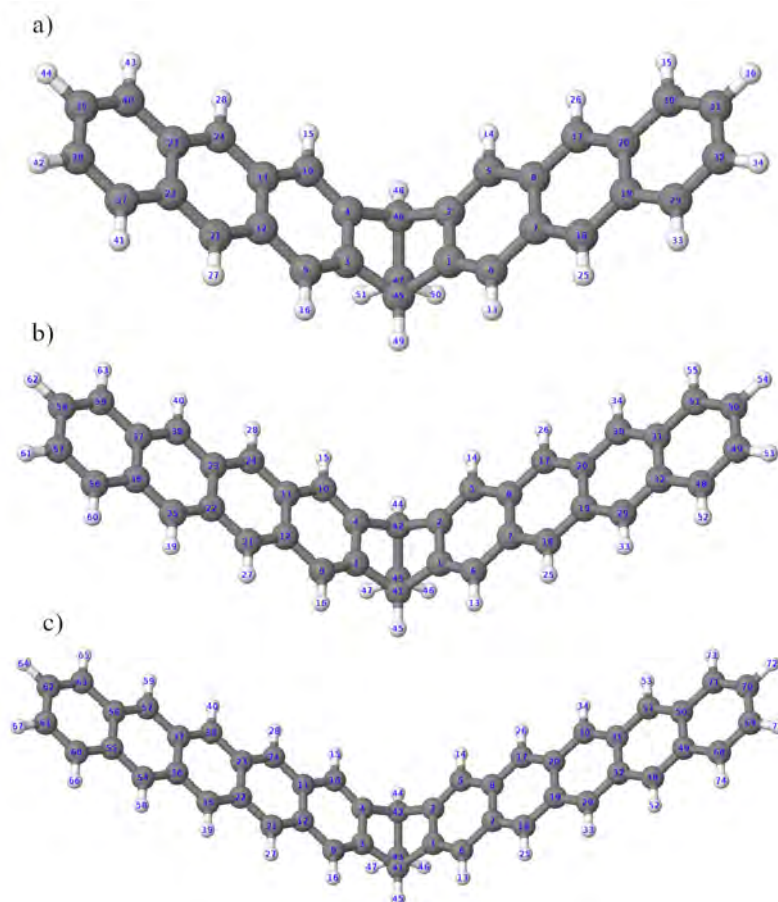


ABBILDUNG 4.3: Die berechneten,  $C_{2v}$ -symmetrischen Grundzustandsgeometrien von a) BA1 b) BT1 c) BP1. Die Atome sind nummeriert. C ist grau, H ist weiß dargestellt.

Molekül bleiben bei allen Dimeren gleich und stimmen mit denen des Norbornadiens überein. Die ersten beiden in Tabelle 4.2 betrachteten Winkel sind etwas kleiner als im freien Molekül, der Winkel zwischen den Atomen C45 – C47 – C46 bzw. C41 – C43 – C42 hingegen ist um etwa  $3^\circ$  größer [86]. Während sich in den FLAPs die Winkel innerhalb des COT und die betrachteten Beugungswinkel im Bereich von  $\pm 1^\circ$  mit Verlängerung der Polyacen-Einheiten verändert haben, sind diese im Linker der Norbornyl-verbrückten Dimere nahezu unabhängig von diesen. Dies spricht weiterhin für die Rigidität des Linkers. Die Geometrieparameter innerhalb der Polyacen-Ringe sind erneut denen der Monomere ähnlich [83–85], doch auch für diese Moleküle wurden keine Bindungslängen und -Winkel vermessen.

TABELLE 4.2: Ausgewählte Geometrieparameter der berechneten Grundzustandsstrukturen von BA1, BT1 und BP1. Die nicht speziell nummerierten Parameter beziehen sich auf Bindungen innerhalb der Polyacenringe.

Geometrieparameter	BA1	Geometrieparameter	BT1	BP1
Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]	
C1 – C45	152	C1 – C41	152	152
C45 – C47	155	C41 – C43	155	155
C1 – C2	143	C1 – C2	144	144
Polyacen C – C	136 - 144	Polyacen C – C	136 - 145	136 - 145
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]	
C3 – C45 – C1	105,0	C3 – C41 – C1	105,0	105,0
C45 – C1 – C2	106,0	C41 – C1 – C2	106,0	106,0
C45 – C47 – C46	94,6	C41 – C43 – C42	94,7	94,7
Polyacen C – C – C	118 - 122	Polyacen C – C – C	118 - 122	118 - 122
Beugungswinkel	Winkel [°]	Beugungswinkel	Winkel [°]	
$\theta$	34,3	$\theta$	34,4	34,4

## 4.2 Absorptionsspektren

An den Grundzustandsgeometrien wurden mit der DFT/MRCI-Methode jeweils 21 Singulett-Zustände berechnet, aus welchen das Absorptionsspektrum erstellt wird. Die berechneten Linienspektren sind durch Gaußverbreiterung angepasst und die Intensitäten auf den jeweils höchsten Peak normiert, um es mit den experimentellen Spektren vergleichen zu können. Diese wurden für FLAP2 und FLAP3 in Dichlormethan, Hexan, Toluol und Tetrahydrofuran vermessen, wobei sich kaum Unterschiede ergeben [33]. Die Absorptionsspektren zeigen fast keine Lösungsmittelabhängigkeit.

### 4.2.1 FLAP1

Für das COT-verbrückte Anthracen-Dimer wurden die DFT/MRCI-Rechnungen mit dem originalen Hamiltonian, R2016, R2018 und einem Prototyp des K6 durchgeführt. Die berechneten Absorptionsspektren werden mit dem experimentellen Spektrum [33] verglichen (Vgl. Abbildung 4.4). Das in Dichlormethan vermessene Spektrum zeigt den höchsten Peak bei etwa  $\lambda = 297$  nm und weitere kleinere Peaks bei  $\lambda = 360$ , 375 und 398 nm. Da FLAP2 und FLAP3 kaum Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, ist dies für das FLAP1 wahrscheinlich auch der Fall, allerdings wurde dies nicht experimentell untersucht. Die berechneten Spektren im Vergleich mit dem Experiment alle rotverschoben und zeigen für die Bande im Bereich höherer Wellenlängen nur einen Peak anstatt drei. Der R2016 zeigt dabei die größte Verschiebung, die Peaks liegen bei  $\lambda = 320$  nm und  $\lambda = 418$  nm. Der originale Hamiltonian zeigt Peaks bei  $\lambda = 314$  nm und  $\lambda = 410$  nm, welche nah an den Peaks des R2018 mit  $\lambda = 312$  nm und  $\lambda = 405$  nm liegen. Der R2018 zeigt damit eine Abweichung von etwa  $\Delta E \approx -0,2$  eV zum Experiment. Die beste Übereinstimmung zeigt der K6-Prototyp mit  $\lambda = 299$  nm und  $\lambda = 384$  nm. Die intensivste Bande zeigt dabei im Wesentlichen Beitrag vom COT-Linker, die Polyacen-Einheiten sind kaum beteiligt. Die Bande bei größeren Wellenlängen hingegen wird von Anregung auf den Polyacenen dominiert, der Linker zeigt nur wenig Beteiligung.

Da der K6 allerdings nur ein Prototyp ist und weitere Änderungen an diesem Hamiltonoperator vorgenommen werden, wurde dieser nicht für weitere Rechnungen

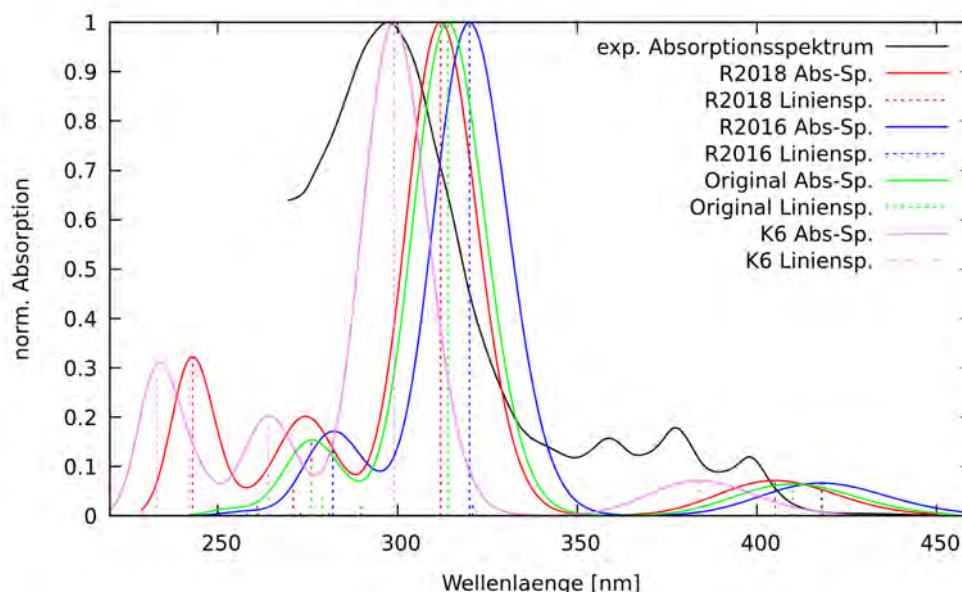


ABBILDUNG 4.4: Berechnete Absorptionsspektren verschiedener Hamiltonians und das experimentelle Spektrum (schwarz) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

TABELLE 4.3: Eine Übersicht der hellen Übergänge des FLAP1. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_2$	3,06 / 405	0,20186	$\text{H} \rightarrow \text{L}+1$	51,2	$\pi\pi^*$
			$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}$	32,6	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_8$	3,97 / 312	2,82470	$\text{H} \rightarrow \text{L}+2$	40,3	$\pi\pi^*$
			$\text{H}-2 \rightarrow \text{L}$	38,9	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{13}$	4,49 / 276	0,42728	$\text{H}-2 \rightarrow \text{L}+1$	41,4	$\pi\pi^*$
			$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+2$	23,2	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{19}$	5,11 / 243	0,90887	$\text{H}-1 \rightarrow \text{L}+3$	36,9	$\pi\pi^*$
			$\text{H}-3 \rightarrow \text{L}+1$	26,9	$\pi\pi^*$

verwendet. Da die Ergebnisse des R2018 näher an den experimentellen Beobachtungen liegen, wurde dieser Hamiltonian für alle weiteren Berechnungen genutzt. Übergänge mit hohen Oszillatorstärken (Vgl. Abbildung 4.5) sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Bei allen Anregungen mit nennenswerter Oszillatorstärke handelt es sich um  $\pi\pi^*$ -Übergänge, wie in den Differenzdichten (Abbildung 4.6) zu sehen ist. Nur die beiden ersten Anregungen in Tabelle 4.3 sind im experimentellen Spektrum zu sehen, da unter 270 nm keine Daten vorhanden sind. Der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei  $\lambda = 405$  nm mit einer Oszillatorstärke  $f(L) = 0,20186$  zeigt hauptsächlich Abnahme und Zunahme der Elektronendichte an beiden Polyacen-Einheiten. Der COT-Linker ist nur wenig an dieser Anregung beteiligt. Im Gegensatz dazu zeigt der  $S_0 \rightarrow S_8$ -Übergang bei  $\lambda = 312$  nm eine Oszillatorstärke  $f(L) = 2,82470$ , wobei die Abnahme und Zunahme der Elektronendichte größtenteils am COT zentriert ist. Die beiden äußeren aromatischen Ringe sind an der Anregung nicht beteiligt (Vgl. Tabelle 4.3, Abbildung 4.6).

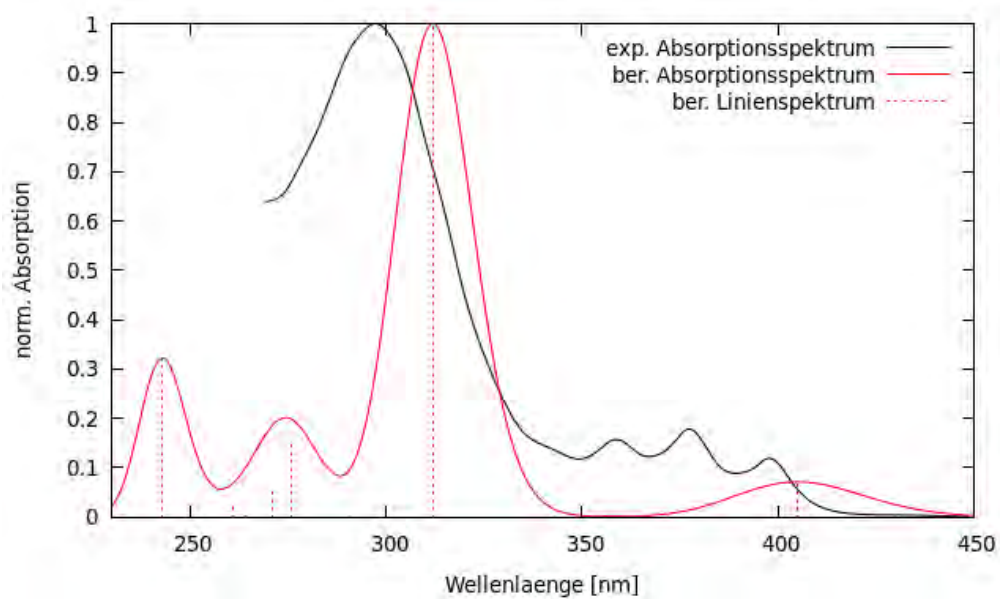


ABBILDUNG 4.5: Berechnetes Absorptionsspektrum (rot) mit dem R2018 und das experimentelle Spektrum (schwarz) in  $CH_2Cl_2$ . Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

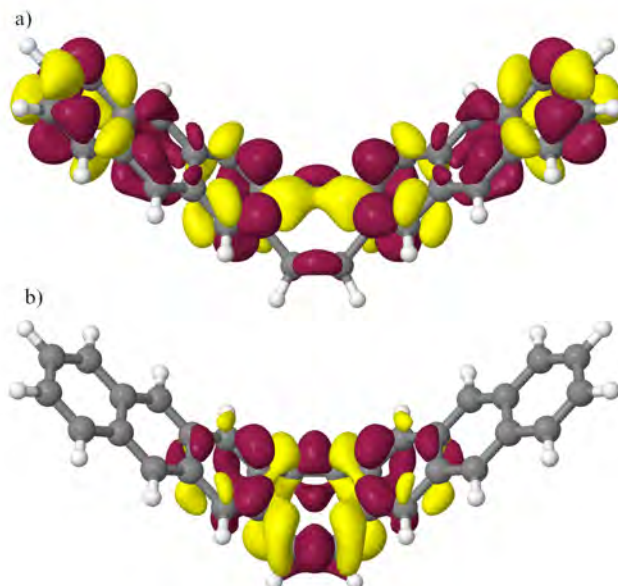


ABBILDUNG 4.6: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_2$  b)  $S_0 \rightarrow S_8$  Übergangs in FLAP1. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

## 4.2.2 FLAP2

Von FLAP2 und FLAP3 wurden nur die TIPS-substituierten Moleküle synthetisiert und experimentell untersucht [33]. Um den Rechenaufwand zu reduzieren wird allerdings bei den Berechnungen die TIPS-Gruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt, daher wird zusätzlich zu den FLAPs das Absorptionsspektrum der Moleküle mit Ethinyl-Substituent (Alkin-FLAP) berechnet.

Im Experiment zeigt sich ein dominanter Peak bei  $\lambda = 349$  nm und drei weitere

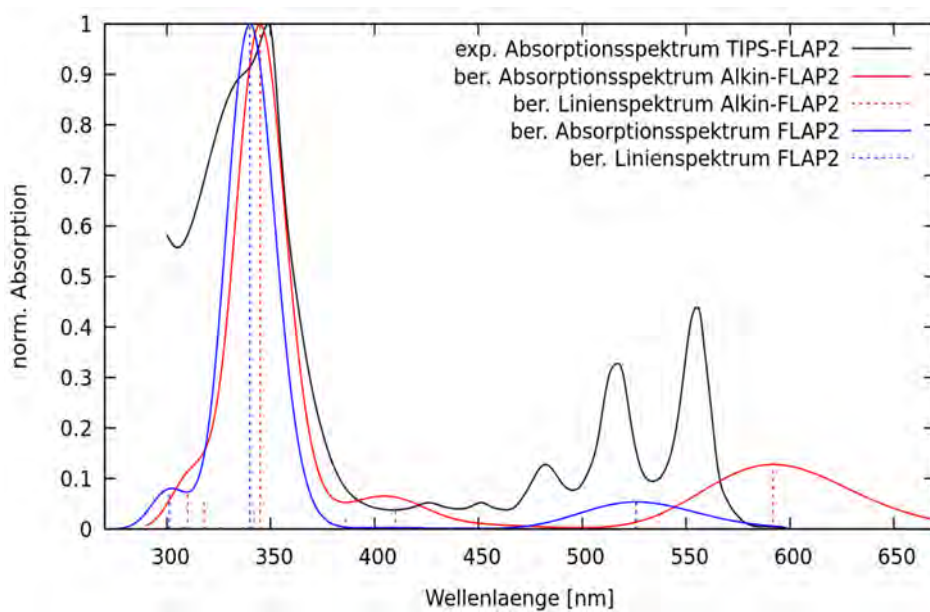


ABBILDUNG 4.7: Berechnete Absorptionsspektren des FLAP2 (blau), Alkin-FLAP2 (rot) mit dem R2018 und das experimentelle Spektrum des TIPS-FLAP2 (schwarz) in Toluol. Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

Peaks bei  $\lambda = 480, 515$  und  $554$  nm, welche Schwingungsübergänge der selben Anregung sein könnten. Der Abstand ergibt sich zu jeweils etwa  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , was am unteren Ende des Bereichs der aromatischen Ringschwingungen ( $1400\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt. Für das berechnete Spektrum des Alkin-FLAP2 ergeben sich die Peaks bei  $\lambda = 345$  nm und  $\lambda = 592$  nm und Schultern bei  $\lambda = 410$  nm und  $310$  nm, für das FLAP2 bei  $\lambda = 340$  nm und  $\lambda = 526$  nm und eine Schulter bei  $\lambda = 301$  nm. Der R2018 zeigt bei höheren Wellenlängen erneut eine Abweichung von  $\Delta E \approx -0,2$  eV. In Tabelle 4.4 sind

TABELLE 4.4: Eine Übersicht der hellen Übergänge des FLAP2. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_2$	2,36 / 526	0,19290	H $\rightarrow$ L+1	46,5	$\pi\pi^*$
			H-1 $\rightarrow$ L	34,8	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{12}$	3,65 / 340	3,60263	H $\rightarrow$ L+2	39,3	$\pi\pi^*$
			H-2 $\rightarrow$ L	34,0	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{17}$	4,12 / 301	0,23503	H-2 $\rightarrow$ L+1	24,3	$\pi\pi^*$

Übergänge mit großer Oszillatorstärke des FLAP2 und in Abbildung 4.8 sind die Differenzdichten der ersten beiden hellen Übergänge dargestellt. Die entsprechende Tabelle des Ethinyl-substituierten Moleküls ist im Anhang A zu finden, wobei sich der Charakter der Übergänge nicht ändert.

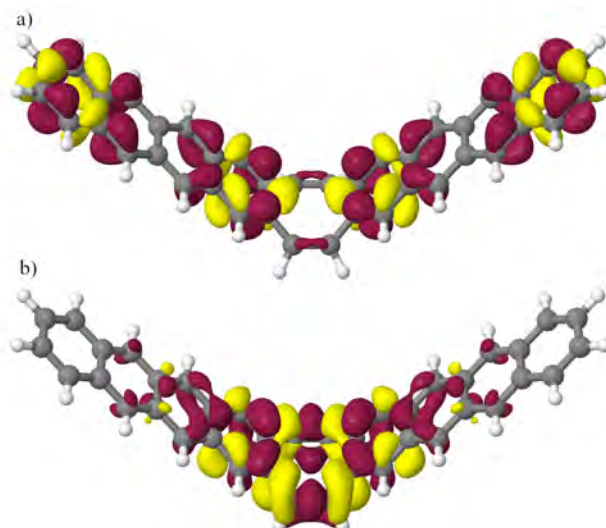


ABBILDUNG 4.8: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_2$  b)  $S_0 \rightarrow S_{12}$  Übergangs in FLAP2. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

Der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei  $\lambda = 526$  nm mit einer Oszillatorstärke  $f(L) = 0,19290$  zeigt hauptsächlich Abnahme und Zunahme der Elektronendichte an beiden Enden der Polyacen-Einheiten. Der COT-Linker ist nur wenig an dieser Anregung beteiligt. Im Gegensatz dazu zeigt der  $S_0 \rightarrow S_{12}$ -Übergang bei  $\lambda = 340$  nm eine Oszillatorstärke  $f(L) = 3,60263$ , wobei die Abnahme und Zunahme der Elektronendichte größtenteils am COT zentriert ist. Die äußeren aromatischen Ringe sind an der Anregung nicht beteiligt (Vgl. Tabelle 4.4, Abbildung 4.8). Im Vergleich zum FLAP1 sind die gleichen Orbitale an den Übergängen beteiligt, es handelt sich um die gleiche Art der Anregung und auch die Differenzdichten sind sehr ähnlich.

### 4.2.3 FLAP3

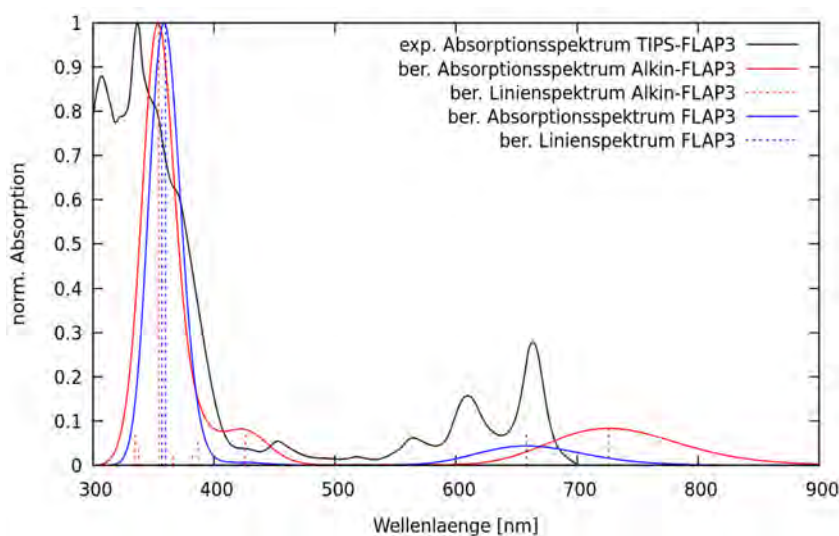


ABBILDUNG 4.9: Berechnete Absorptionsspektren des FLAP3 (blau), Alkin-FLAP3 (rot) mit dem R2018 und das experimentelle Spektrum des TIPS-FLAP3 (schwarz) in Toluol. Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

Im experimentellen Absorptionsspektrum [33] zeigen sich zwei hohe Peaks bei  $\lambda = 306$  nm und 337 nm, und weitere Peaks bei  $\lambda = 450$  nm und  $\lambda = 565, 609$  und 662 nm, welche erneut Schwingungsübergänge der gleichen Anregung sein könnten. Der Abstand ergibt sich zu jeweils etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$ , knapp unter dem Bereich der aromatischen Ringschwingungen. Zusätzlich zeigt sich eine Schulter bei  $\lambda = 372$  nm. Die berechneten Spektren für das Alkin-FLAP3 und FLAP3 sind im Vergleich mit dem Experiment beide rotverschoben. Das Ethinyl-substituierte Molekül zeigt einen Peak bei  $\lambda = 354$  nm, eine Schulter bei  $\lambda = 426$  nm, welche wahrscheinlich durch Inklusion der Alkine verursacht wird, und einen weiteren Peak bei  $\lambda = 726$  nm. Das FLAP3 zeigt nur zwei Banden bei  $\lambda = 360$  nm und  $\lambda = 658$  nm. Auch bei diesem Molekül zeigt der R2018 eine Abweichung vom Experiment von etwa  $\Delta E \approx -0,2$  eV.

In Tabelle 4.5 sind die wichtigsten Übergänge des FLAP3 und in Abbildung 4.10

TABELLE 4.5: Eine Übersicht der hellen Übergänge des FLAP3. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_3$	1,88 / 658	0,16534	H $\rightarrow$ L+1	42,6	$\pi\pi^*$
			H-1 $\rightarrow$ L	35,2	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{16}$	3,44 / 360	2,11619	H $\rightarrow$ L+3	21,7	$\pi\pi^*$
			H-3 $\rightarrow$ L	10,6	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{18}$	3,48 / 357	1,69754	H $\rightarrow$ L+3	17,4	$\pi\pi^*$
			H-3 $\rightarrow$ L	11,3	$\pi\pi^*$

die Differenzdichten der ersten beiden dargestellt. Die analoge Tabelle des Alkin-substituierten Moleküls befindet sich in Anhang A, auch in diesem Fall ändert sich der Charakter der Übergänge durch die Ethinyl-Gruppen nicht.

In diesem Fall ist der erste helle Übergang die  $S_0 \rightarrow S_3$ -Anregung bei  $\lambda = 658$  nm mit

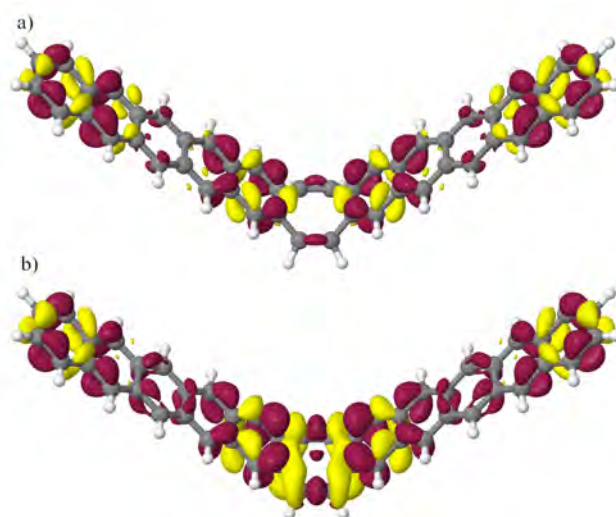


ABBILDUNG 4.10: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_3$  b)  $S_0 \rightarrow S_{16}$  Übergangs in FLAP3. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

einer Oszillatorstärke  $f(L) = 0,16534$ . Die Zunahme und Abnahme der Elektronendichte ist analog zum FLAP2 auf den Enden der Polyacen-Einheiten lokalisiert und der COT-Linker ist erneut kaum beteiligt. Der  $S_0 \rightarrow S_{16}$ -Übergang bei  $\lambda = 360$  nm

mit  $f(L) = 2,11619$  zeigt Abnahme der Elektronendichte im gesamten Molekül, während die Zunahme am COT und den Enden der Pentacene zentriert. Im Gegensatz zum FLAP1 und FLAP2 sind die Polyacene stärker an dieser Anregung beteiligt, dennoch ist der größte Anteil am Linker lokalisiert. An den Übergängen sind erneut ähnliche MOs beteiligt, Bilder dieser sind in Anhang A zu finden, und es handelt sich um die gleiche Art von Übergängen.

#### 4.2.4 BA1

Für das BA1 sind keine experimentellen Daten vorhanden, daher wird nur das berechnete Absorptionsspektrum in Abbildung 4.11 dargestellt. Das berechnete Spek-

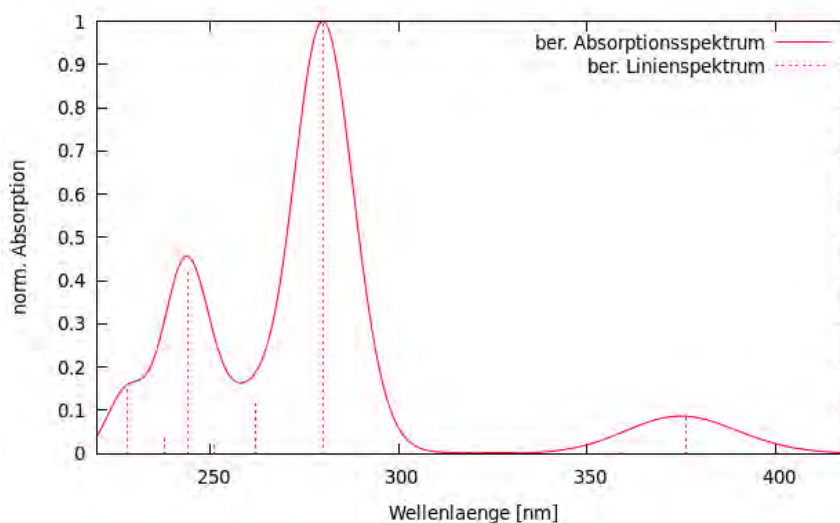


ABBILDUNG 4.11: Das berechnete Absorptionsspektrum des BA1 mit dem R2018. Die Intensität ist auf den höchsten Peak normiert.

trum zeigt Peaks bei  $\lambda = 244$  nm, 280 nm und 376 nm und zusätzlich eine Schulter bei  $\lambda = 228$  nm. Die beteiligten Übergänge mit großer Oszillatorstärke  $f(L)$  sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst, die Differenzdichten der ersten beiden hellen Übergänge sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

Der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei  $\lambda = 376$  nm mit einer Oszillatorstärke  $f(L) = 0,24531$  zeigt

TABELLE 4.6: Eine Übersicht der hellen Übergänge des BA1. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	$f(L)$	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_2$	3,30 / 376	0,24531	H-1 $\rightarrow$ L	55,2	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+1	29,3	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_8$	4,43 / 280	3,00288	H-2 $\rightarrow$ L	36,0	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+2	33,9	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{16}$	5,09 / 244	1,26059	H-1 $\rightarrow$ L+2	45,9	$\pi\pi^*$
			H-2 $\rightarrow$ L+1	30,2	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{19}$	5,43 / 228	0,44059	H-1 $\rightarrow$ L+3	52,8	$\pi\pi^*$
			H-3 $\rightarrow$ L+1	16,7	$\pi\pi^*$

hauptsächlich Zu- und Abnahme der Elektronendichte auf den Polyacene-Einheiten, der Linker ist wenig beteiligt. Die  $S_0 \rightarrow S_8$ -Anregung bei  $\lambda = 280$  nm mit  $f(L) =$

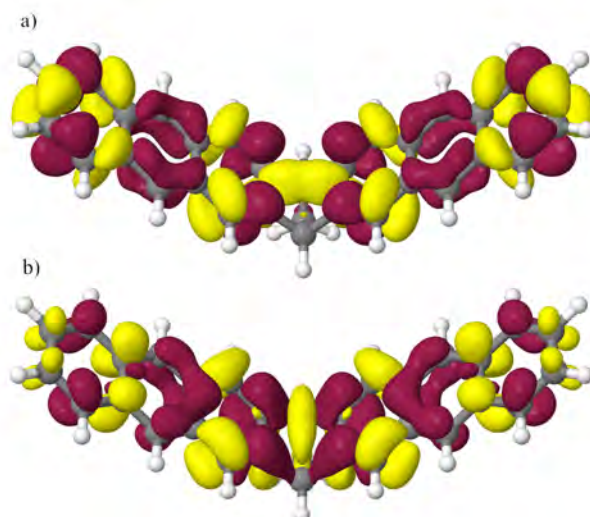


ABBILDUNG 4.12: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_2$  b)  $S_0 \rightarrow S_8$  Übergangs in BA1. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

3,00288 zeigt analog zu den FLAPs etwas mehr Dichteänderung am Linker, im Gegensatz zu den letzteren sind die Anthracene deutlich stärker beteiligt, da das COT ein größeres  $\pi$ -System besitzt (Vgl. Tabelle 4.6, Abbildung 4.12).

#### 4.2.5 BT1

Für das BT1 [34] und TIPS-BT1 [36] sind experimentelle Absorptionsspektren vermessen worden. Um zu überprüfen, ob die Ethinyl-Gruppen zur Beschreibung der Unterschiede ausreichend sind, wird sowohl das BT1, als auch das Alkin-BT1 berechnet. Das TIPS-(BT1) (Abbildung 4.13) zeigt hohe Peaks bei  $\lambda = 290$  nm und

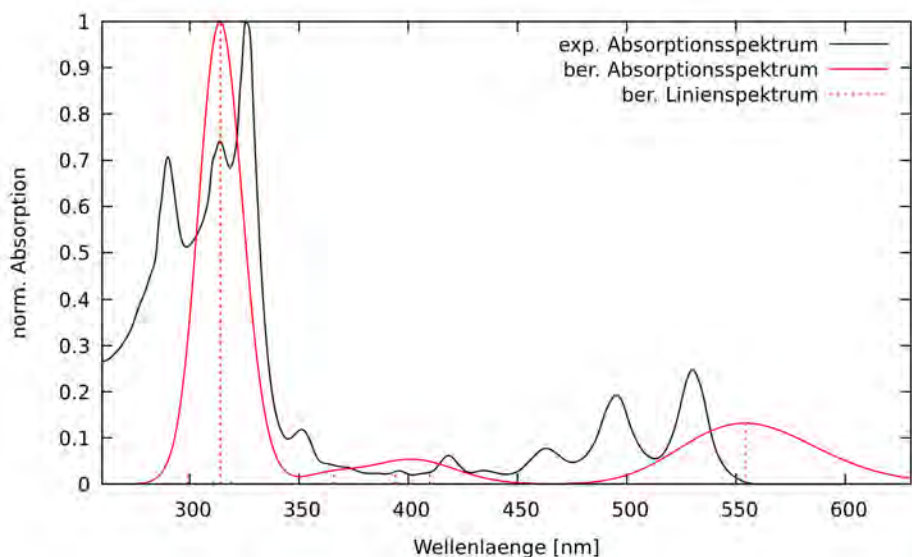


ABBILDUNG 4.13: Das mit dem R2018 berechnete Absorptionsspektrum des Alkin-BT1 (rot) und das experimentelle Spektrum des TIPS-BT1 (schwarz) in  $CHCl_3$ . Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

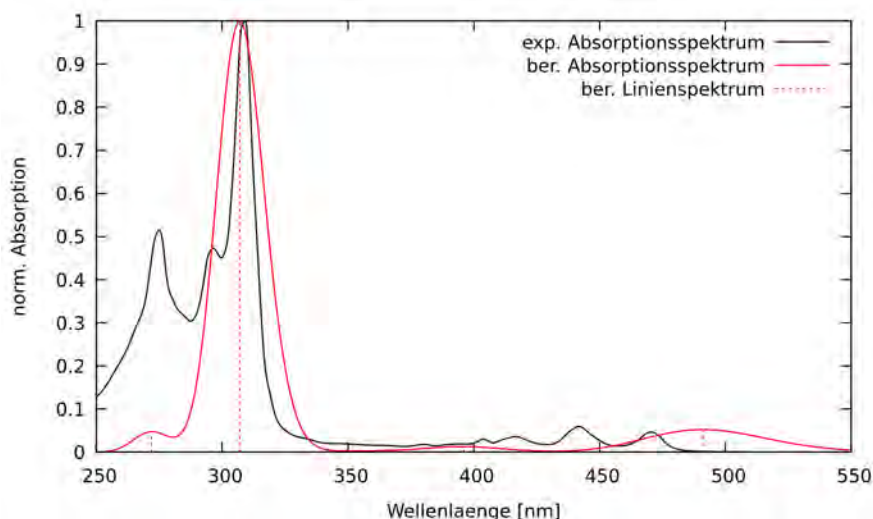


ABBILDUNG 4.14: Das mit dem R2018 berechnete Absorptionsspektrum (rot) und das experimentelle Spektrum des BT1 (schwarz) in  $\text{CHCl}_3$ . Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

TABELLE 4.7: Eine Übersicht der hellen Übergänge des BT1. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_2$	2,53 / 491	0,22390	H-1 $\rightarrow$ L	49,2	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+1	33,1	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{14}$	4,04 / 307	4,27493	H $\rightarrow$ L+2	35,2	$\pi\pi^*$
			H-2 $\rightarrow$ L	33,2	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{18}$	4,57 / 272	0,19993	H-4 $\rightarrow$ L+1	22,0	$\pi\pi^*$

328 nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 314$  nm, zwei kleine Peaks bei  $\lambda = 352$  nm und 420 nm und weitere Peaks bei  $\lambda = 463$ , 495 und 530 nm, diese könnten zu einer Schwingungsprogression gehören. Der Abstand beträgt jeweils etwas unter  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , erneut knapp unter dem Bereich der aromatischen Ringschwingungen. Das berechnete Spektrum zeigt Peaks bei  $\lambda = 314$  nm und 554 nm und einen Peak bei  $\lambda = 402$  nm, zu welchem zwei Übergänge beitragen.

Das BT1 (Abbildung 4.14) zeigt starke Absorption bei  $\lambda = 307$  nm mit der Schulter bei  $\lambda = 295$  nm und im Vergleich mit a) kleinere Peaks bei  $\lambda = 275$  nm und eine Schwingungsprogression bei  $\lambda = 415$ , 440 und 470 nm, der Abstand dieser ist etwa  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , passend zu den aromatischen Ringschwingungen. Das berechnete Spektrum zeigt einen hohen Peak bei  $\lambda = 307$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 272$  nm und einen kleinen Peak bei  $\lambda = 491$  nm. An diesen ist jeweils ein Übergang beteiligt, welche in Tabelle 4.7 zusammengefasst sind. In beiden Fällen zeigt der R2018 für die Bande bei höheren Wellenlängen eine Abweichung von  $\Delta E \approx -0,2$  eV und die Inklusion der Ethinyl-Gruppe führt zu einem Unterschied von  $\Delta E = -0,2 - 0,3$  eV. Die Ethinyl-Gruppe scheint auszureichen, um den Einfluss der TIPS-Gruppen zu beschreiben.

Der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei  $\lambda = 491$  nm mit einer Oszillatorstärke  $f(L) = 0,22390$  zeigt hauptsächlich Änderung der Elektronendichte an den Enden der Polyacacen-Einheiten, der Linker ist an dieser Anregung erneut kaum beteiligt. Der  $S_0 \rightarrow S_{14}$ -Übergang bei  $\lambda = 307$  nm mit  $f(L) = 4,27493$  zeigt größtenteils Dichteänderung am

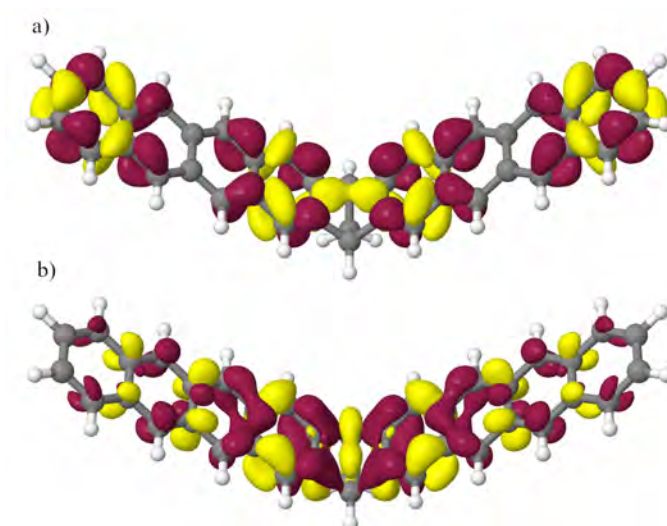


ABBILDUNG 4.15: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_2$  b)  $S_0 \rightarrow S_{14}$  Übergangs in BT1. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

Linker, die aromatischen Ringe in der Nähe des Norbornadiens tragen im Gegensatz zu den Enden der Tetracene auch bei. Die Differenzdichten ähneln denen des FLAP2 (Vgl. Tabelle 4.7, Abbildung 4.15).

#### 4.2.6 BP1

Experimentell wurde nur das TIPS-BP1 untersucht, analog zu FLAP2 und FLAP3 wird das Ethinyl-substituierte Molekül zusätzlich zum unsubstituierten Pentacendimer berechnet. Im Experiment zeigt das TIPS-BP1 zwei hohe Peaks bei  $\lambda = 308$  nm

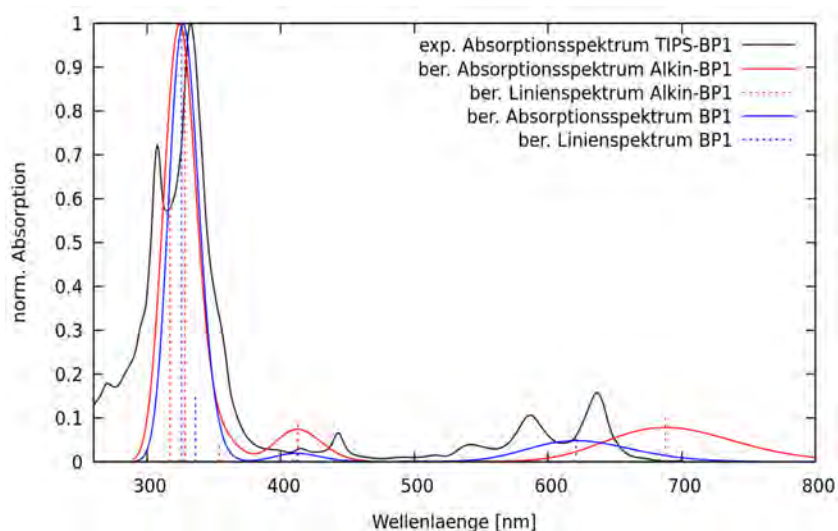


ABBILDUNG 4.16: Das mit dem R2018 berechnete Absorptionsspektrum des Alkin-BP1 (rot), des BP1 (blau) und das experimentelle Spektrum des TIPS-BP1 (schwarz) in  $CHCl_3$ . Die Intensitäten sind auf den jeweiligen höchsten Peak normiert.

und 333 nm, zwei kleine Banden bei  $\lambda = 416$  nm und 444 nm. Zusätzlich ist eine Schwingungsprogression mit Peaks bei  $\lambda = 540$ , 586 und 637 nm zu erkennen, der

Abstand dieser ist erneut etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$ , passend zu den aromatischen Ringschwingungen. Das berechnete Spektrum des Alkin-BP1 zeigt Peaks bei  $\lambda = 324\text{ nm}$ , an welchem zwei Übergänge beteiligt sind, sowie bei  $\lambda = 413\text{ nm}$  und  $688\text{ nm}$ , zu welchen jeweils ein Übergang beiträgt. Wie bei den anderen Molekülen zeigt der R2018 eine Abweichung vom Experiment von  $\Delta E \approx -0,2\text{ eV}$ . Das berechnete Spektrum des BP1 zeigt einen dominanten Peak bei  $\lambda = 328\text{ nm}$ , eine kleine Bande bei  $\lambda = 412\text{ nm}$  und einen breiten Peak bei  $\lambda = 621\text{ nm}$ . Die wichtigsten Anregungen der höchsten Peaks sind in Tabelle 4.8 und die jeweiligen Differenzdichten in Abbildung 4.17 dargestellt. Der  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang bei  $\lambda = 621\text{ nm}$  mit  $f(L) = 0,18626$  zeigt eine Differenzdich-

TABELLE 4.8: Eine Übersicht der hellen Übergänge des BP1. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_3$	2,00 / 621	0,18626	H-1 $\rightarrow$ L	44,2	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+1	34,4	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{18}$	3,80 / 326	3,50901	H $\rightarrow$ L+4	22,8	$\pi\pi^*$
			H-4 $\rightarrow$ L	17,9	$\pi\pi^*$

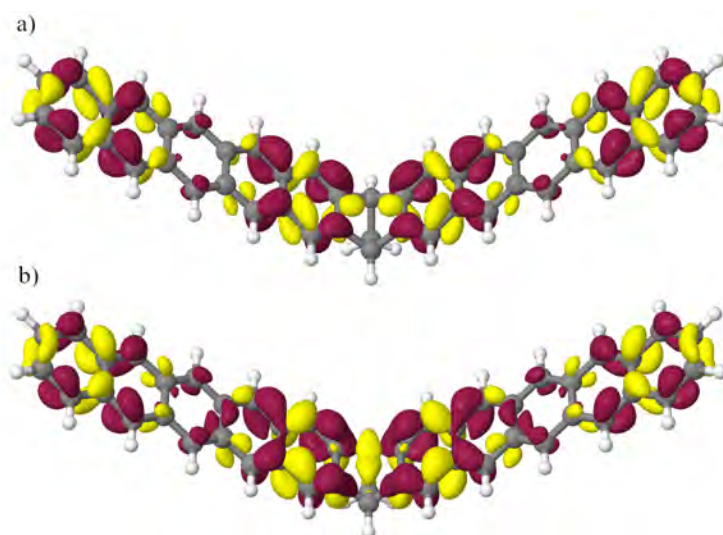


ABBILDUNG 4.17: Differenzdichten des a)  $S_0 \rightarrow S_3$  b)  $S_0 \rightarrow S_{18}$  Übergangs in BP1. Die Abnahme der Elektronendichte ist rot, die Zunahme gelb dargestellt.

te, welche denen der anderen betrachteten Moleküle ähnelt. Der Linker ist erneut kaum beteiligt und die Zu- und Abnahme der Dichte ist größtenteils auf den beiden Enden der Pentacene lokalisiert. Die  $S_0 \rightarrow S_{18}$ -Anregung zeigt analog zum FLAP3 Beteiligung des ganzen Moleküls, wobei der größte Teil der Änderung der Elektronendichte am Linker und an den Enden der Polyacen-Einheiten zentriert ist.

Die experimentellen Spektren des BT1 und TIPS-BT1 zeigen, dass die Substitution mit den Schutzgruppen die Absorptionsbanden um  $\Delta E = -0,2 - 0,3\text{ eV}$  verschieben. Durch Einführung der Ethinylgruppen in die berechneten Systeme werden die langwelligsten Absorptionsbanden jeweils um  $\Delta E \approx -0,2\text{ eV}$  verschoben und ein weiterer Peak bzw. eine Schulter bei  $\lambda \approx 410 - 420\text{ nm}$  wird berechnet. Die dominanten Absorptionspeaks werden durch die Einführung der Schutzgruppen weniger stark

beeinflusst. Unter der Annahme, dass der Einfluss der Schutzgruppen auf alle Systeme ähnlich ist, was durch die Berechnungen unterstützt wird, kann die Abweichung des R2018 vom Experiment generell auf  $\Delta E \approx -0,2$  eV geschätzt werden.

An den langwelligsten Absorptionsbanden sind in allen Fällen fast ausschließlich die Polyacene beteiligt, der Linker hat kaum Einfluss auf die entsprechenden Anregungen. An den dominanten Peaks ist die Differenzdichte bei den FLAPs hauptsächlich am COT-Ring lokalisiert, wobei die Beteiligung der Polyacene mit steigender Länge zunimmt. Bei den Norbornyl-verbrückten Dimeren ist der Beitrag des Linkers auch größer, allerdings tragen die Polyacene-Einheiten im Gegensatz zu den FLAPs insgesamt mehr bei.

### 4.3 Geometrien angeregter Zustände und Emission

Für die  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Da der  $S_1$  allerdings im Fokus der Untersuchung liegt, sind die entsprechenden Bilder der in  $C_1$ -Symmetrie berechneten Triplett-Zustände und zusätzlich experimentelle Emissionsspektren im Anhang A zu finden.

#### 4.3.1 FLAPs

##### FLAP1

Das FLAP1 ist das einzige der untersuchten Moleküle, für welches zwei Minimumsgeometrien des ersten angeregten Singulettzustands gefunden wurden. Die gewin-

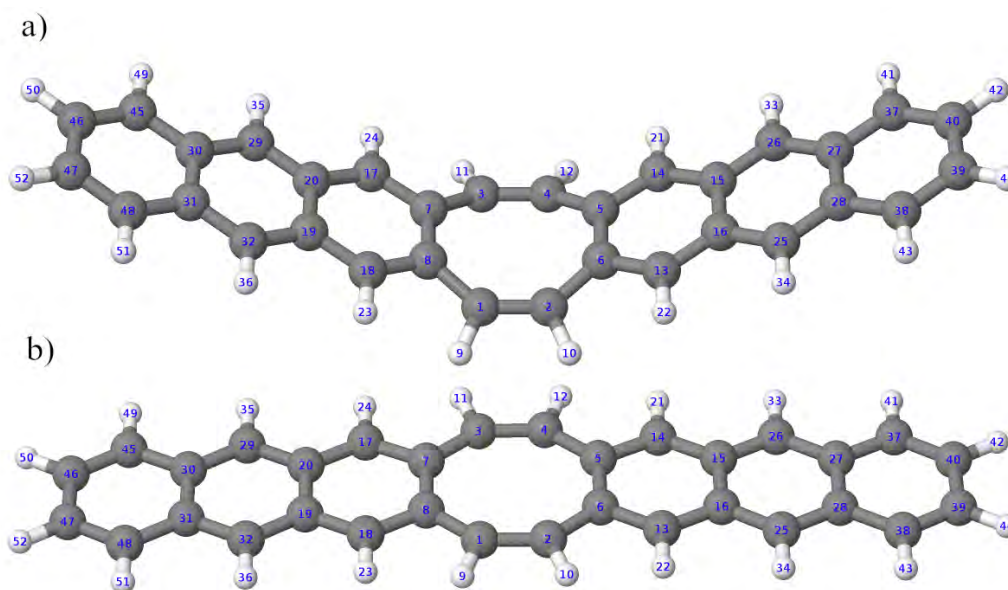


ABBILDUNG 4.18: Die optimierten,  $C_{2v}$ -symmetrischen  $S_1$ -Geometrien des FLAP1. Die Atome sind nummeriert. C ist grau, H ist weiß dargestellt.

nelte Struktur in Abbildung 4.18 a) entspricht einem lokalen, die planare Struktur b) dem globalen Minimum. Innerhalb der Anthracene verändern sich die Bindungslängen und Bindungswinkel kaum. Aufgrund der Planarisierung des COT vergrößern sich die Winkel innerhalb des Rings im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie um a)  $4-9^\circ$  und b)  $6-12^\circ$ . Die C1 – C2-Bindungslänge verlängert sich über 136 pm auf

TABELLE 4.9: Die Übergangsenergien des FLAP1 verglichen mit Energien aus den Fluoreszenzspektren.

	$\lambda_{max}$ [eV / nm]	$\lambda_{origin}$ [eV / nm]	$\lambda_{0-0}$ [eV / nm]
Exp. in Lösung [33]	2,27 / 545	2,68 / 462	2,88 / 430
Exp. in PMMA [33]	2,70 / 460	3,14 / 395	3,08 / 403
	$\Delta E_{vert}$ [eV / nm]	$\Delta E_{adia}$ [eV / nm]	$\Delta E_{ZPVE}$ [eV / nm]
planare Struktur	2,11 / 587	2,56 / 484	2,49 / 498
gewinkelte Struktur	2,56 / 484	2,80 / 442	2,76 / 449

139 pm, während die C2 – C6-Länge über 145 pm auf 142 pm verkürzt wird. Der größte Unterschied zwischen den Geometrien ist der Beugungswinkel  $\theta$ , welcher für a) bei  $\theta = 22,5^\circ$  und b) bei  $\theta = 0^\circ$  liegt (an  $S_0$  41,4°). Die  $T_1$ -Geometrie ist der des Grundzustands sehr ähnlich, die Abweichung der Winkel liegt bei unter  $1^\circ$ , die der Bindungslängen bei unter 1 pm und der Beugungswinkel liegt bei  $\theta = 40,1^\circ$ .

Fluoreszenzspektren des Moleküls wurden sowohl in  $CH_2Cl_2$  mit einer Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F = 0,27$  als auch in einer Poly(Methylmethacrylat)(PMMA)-Matrix aufgenommen [33]. Dabei wird postuliert, dass in Lösung eine Planarisierung des FLAP1 vor Emission stattfindet, während dies in der Polymermatrix gehemmt ist. Diese Beobachtung wird durch zeitaufgelöste Spektren unterstützt. Die vertikale Anregungsenergie an  $S_1$ -Geometrie kann dabei mit dem Emissionsmaximum, die adiabatische Energiedifferenz mit dem Onset der Emission verglichen werden.

Die berechneten Anregungsenergien (Tabelle 4.9) zeigen für den R2018 Abweichungen vom Experiment von  $\Delta E \approx -0,15 - 0,3$  eV, welche in etwa der gleichen Größenordnung wie bei den Absorptionsenergien liegen. Die Emissionsenergien des FLAP1 in Lösung stimmen besser mit denen der planaren, die des Moleküls in PMMA mit denen der gewinkelten Struktur überein. Dies unterstützt die Theorie, dass das Molekül in Lösung nach Anregung planarisiert und aus einer flachen Struktur emittiert, und die Planarisierung in einer rigiden Matrix gehemmt ist. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE), welche mittels (TD)-DFT berechnet sind, können die 0–0-Übergänge zwischen den Strukturen genähert werden. In beiden Fällen ergibt sich eine etwas größere Abweichung vom Experiment.

### FLAP2 & FLAP3

Für das Tetracen- und Pentacen-Dimer ergibt sich jeweils eine Minimumsgeometrie des ersten angeregten Singulett-Zustands. Der prägnanteste Unterschied ist erneut der Beugungswinkel. Dieser ergibt sich für das FLAP2 zu  $\theta = 19,8^\circ$  (an  $S_0$  40,8°) und für das FLAP3 zu  $\theta = 24,2^\circ$  (an  $S_0$  40,4°). Die Bindungslängen und -Winkel innerhalb der Polyacene ändern sich bei Anregung erneut kaum, während die Geometrieänderungen im COT-Ring denen der gewinkelten Struktur des FLAP1 entsprechen. Dies scheint größtenteils mit der Planarisierung der Moleküle zusammenzuhängen. Die  $T_1$ -Geometrien sind in beiden Fällen der Grundzustandsgeometrie ähnlich, die Beugungswinkel liegen bei  $\theta = 39,5^\circ$  für FLAP2 und  $\theta = 40,1^\circ$  für FLAP3.

Auch für diese Moleküle wurden Fluoreszenzspektren in Lösung mit  $\Phi_F = 0,14$  für FLAP2 und  $\Phi_F < 0,01$  für FLAP3 aufgenommen, welche beide eine geringe Stokes-Verschiebung zeigen. Die Ethinyl-substituierten Moleküle zeigen für die Anregungsenergien eine Abweichung vom Experiment von  $\Delta E \approx -0,3$  eV, ähnlich zum FLAP1.

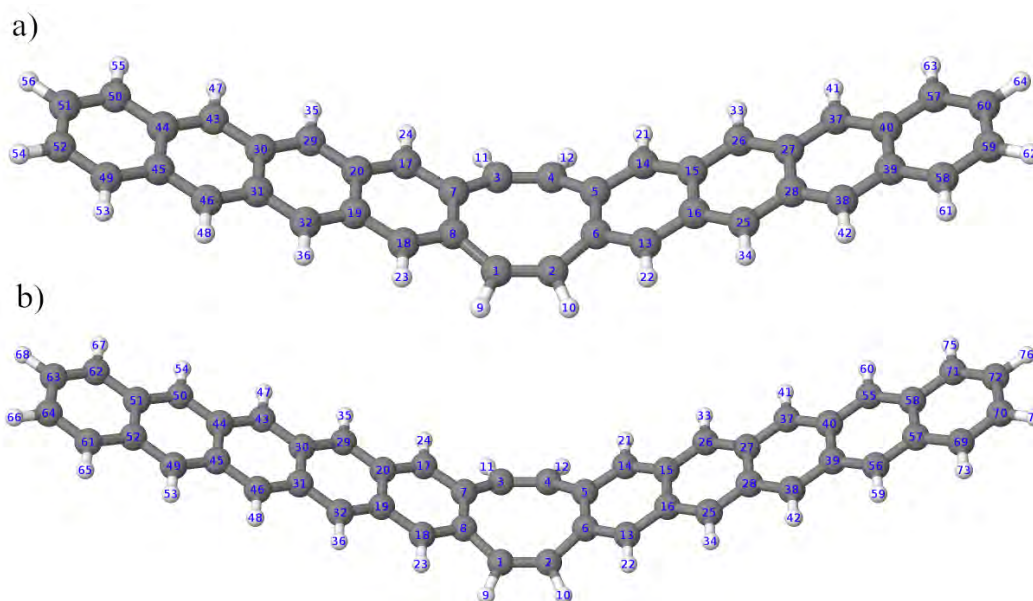


ABBILDUNG 4.19: Die optimierten,  $C_{2v}$ -symmetrischen  $S_1$ -Geometrien des a) FLAP2 b) FLAP3. Die Atome sind nummeriert. C ist grau, H ist weiß dargestellt.

TABELLE 4.10: Die Übergangsenergien von FLAP2 & FLAP3 verglichen mit Energien aus den Fluoreszenzspektren in Toluol.

	$\lambda_{max}$ [eV / nm]	$\lambda_{origin}$ [eV / nm]	$\lambda_{0-0}$ [eV / nm]
TIPS-FLAP2 (exp.) [33]	2,10 / 590	2,30 / 540	2,19 / 565
TIPS-FLAP3 (exp.) [33]	1,85 / 669	1,94 / 640	1,86 / 665
	$\Delta E_{vert}$ [eV / nm]	$\Delta E_{adia}$ [eV / nm]	$\Delta E_{ZPVE}$ [eV / nm]
Alkin-FLAP2 (ber.)	1,84 / 673	1,97 / 629	1,90 / 652
FLAP2 (ber.)	2,00 / 621	2,19 / 566	2,15 / 576
Alkin-FLAP3 (ber.)	1,56 / 794	1,65 / 751	1,57 / 789
FLAP3 (ber.)	1,66 / 746	1,79 / 692	1,74 / 712

Der Vergleich der adiabatischen Energiedifferenzen unter Berücksichtigung der ZP-VE mit dem 0–0-Übergängen zeigt in diesem Fall ähnliche Abweichungen. Die unsubstituierten Dimere zeigen um  $\Delta E \approx 0,2$  eV höhere Energien im Vergleich mit den Alkin-FLAPs, was zu den Unterschieden in den Absorptionsspektren und bereits durchgeführten (TD)-DFT-Rechnungen [33] passt.

Der mit DFT/MRCI berechnete  $S_1$ -Zustand des (Alkin-)FLAP3 besitzt starken Doppelanregungscharakter und kann daher mit der (TD)-DFT nicht beschrieben werden, die optimierten Geometrien entsprechen daher denen des  $S_2$ . Die Energien dieses Zustands werden für die Berechnungen in Tabelle 4.10 genutzt.

### 4.3.2 Norbornyl-verbrückte Dimere

Für die Norbornyl-verbrückten Moleküle ergeben sich  $S_1$ - (und  $T_1$ )-Geometrien, welche den Grundzustandsgeometrien stark ähneln. Aufgrund der Rigidität des Linkers ist eine große Änderung des Beugungswinkels  $\theta$  energetisch ungünstig. Analog zu den FLAPs ändern sich bei der Anregung die Bindungswinkel und -längen innerhalb der Polyacene kaum, im Gegensatz zu den COT-verbrückten Molekülen ändern sich die Geometrieparameter innerhalb des Linkers auch kaum. Der einzige

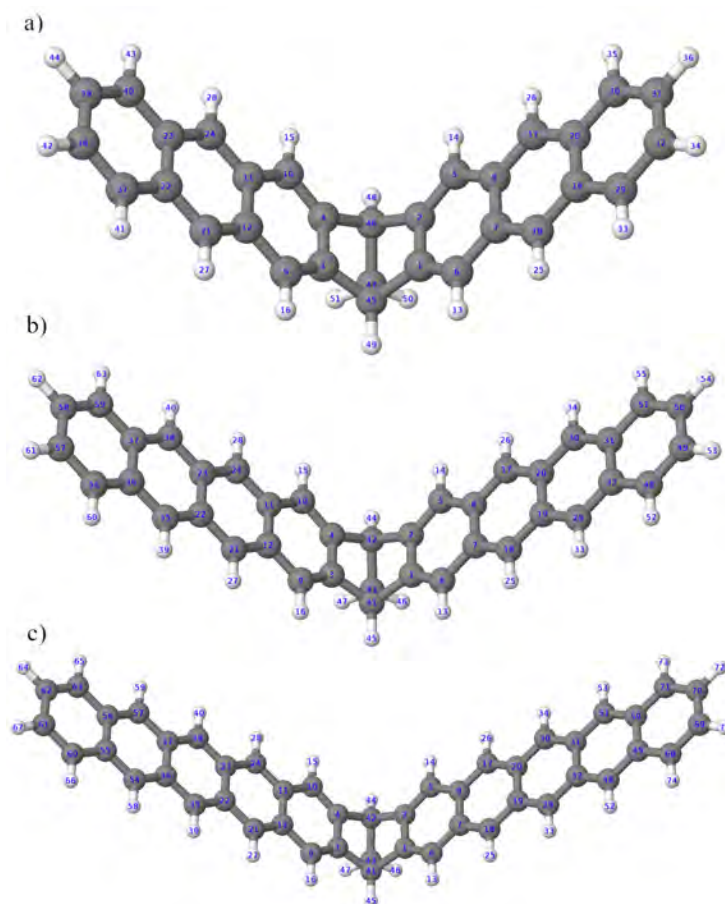


ABBILDUNG 4.20: Die optimierten,  $C_{2v}$ -symmetrischen  $S_1$ -Geometrien des a) BA1 b) BT1 c) BP1. Die Atome sind nummeriert. C ist grau, H ist weiß dargestellt.

Winkel, welcher sich signifikant verändert ist der C3 – C45 – C1- bzw. C3 – C41 – C1-Winkel. Bei Anregung in den  $S_1$ -Zustand verkleinert sich dieser um  $1,5\text{--}4^\circ$ , dieser Winkel hängt mit  $\theta$  zusammen. Die Beugungswinkel ändern sich um  $\Delta\theta < 2^\circ$  zu  $\theta = 36,5^\circ$  (BA1),  $35,9^\circ$  (BT1) und  $35,1^\circ$  (BP1) für die angeregten Singulett-Zustände. An den  $T_1$ -Geometrien ändert sich der Winkel nicht.

Für das BT1 ( $\Phi_F = 0,1$ ) [34] und TIPS-BT1 ( $\Phi_F = 0,72$ ) [35] wurden Emissionsspektren in Toluol vermessen. Analog zu den FLAPs werden die Energiedifferenzen in einer Tabelle zusammengefasst. Die Trends sind analog zu denen der FLAPs, wobei die berechneten Energien generell  $\Delta E \approx 0,2 - 0,4$  eV über denen der COT-verbrückten Pendants liegen. Das Ethinyl-substituierte BP1 zeigt im Vergleich zum unsubstituierten Molekül erneut  $\Delta E \approx -0,2$  eV, während die Differenz im Tetracen-Dimer etwa doppelt so groß ist. Die Abweichung vom Experiment liegt in diesem Fall bei  $\Delta E \approx -0,3 - 0,4$  eV.

Analog zum (Alkin-)FLAP3 besitzen die mit DFT/MRCI berechneten  $S_1$ -Zustände des (Alkin-)BP1 großen Doppelanregungscharakter. Die optimierten Geometrien entsprechen denen des  $S_2$ , daher werden erneut die Energien dieses Zustands für die Berechnungen in Tabelle 4.11 genutzt.

TABELLE 4.11: Die Übergangsenergien verschiedener Norbornyl-  
verbrückter Dimere verglichen mit Energien aus den Fluoreszenz-  
spektren in Toluol.

	$\lambda_{max}$ [eV / nm]	$\lambda_{origin}$ [eV / nm]	$\lambda_{0-0}$ [eV / nm]
BT1 (exp.) [34]	2,58 / 480	2,72 / 455	2,61 / 475
TIPS-BT1 (exp.) [35]	2,31 / 537	2,38 / 520	2,32 / 535
	$\Delta E_{vert}$ [eV / nm]	$\Delta E_{adia}$ [eV / nm]	$\Delta E_{ZPVE}$ [eV / nm]
BA1 (ber.)	2,92 / 424	3,08 / 402	2,96 / 419
BT1 (ber.)	2,32 / 534	2,40 / 516	2,27 / 546
Alkin-BT1 (ber.)	1,97 / 629	2,06 / 602	1,93 / 642
BP1 (ber.)	1,80 / 689	1,93 / 642	1,86 / 666
Alkin-BP1 (ber.)	1,65 / 751	1,74 / 712	1,67 / 742

### 4.3.3 Diskussion der Fluoreszenzquantenausbeuten

Die experimentell untersuchten FLAPs zeigen geringe Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\Phi_F = 0,27$  für FLAP1,  $\Phi_F = 0,14$  für TIPS-FLAP2 und  $\Phi_F < 0,01$  für TIPS-FLAP3 [33]). Das BT1 liegt in einer ähnlichen Größenordnung ( $\Phi_F = 0,1$  [34]), einzig das TIPS-BT1 zeigt eine große Ausbeute ( $\Phi_F = 0,72$  [35]). Für die Tetracen- und Pentacen-Dimere wurden die Ausbeuten unter anderem durch den Einfluss der Singlet Fission erklärt. Im FLAP1 wurde experimentell keine SF beobachtet, daher ist  $\Phi_F$  im Vergleich mit den anderen FLAPs größer. Im Tetracen-Dimer findet SF statt, allerdings bildet sich ein Gleichgewicht zwischen  $S_1$  und  $^1(TT)$  aus, wodurch verzögerte Fluoreszenz beobachtet wird, daher ist  $\Phi_F \neq 0$ . Im Pentacen-Dimer hingegen bildet sich kein Gleichgewicht aus, weshalb  $\Phi_F$  fast null ist [33]. Im BT1 wird der Singlet Fission nur ein geringer Einfluss zugeschrieben ( $\Phi_{SF} = 0,06$ ) und die geringe Fluoreszenzquantenausbeute durch andere Verlustwegen wie bspw. ISC in den  $T_2$  erklärt [34]. Das TIPS-BT1 zeigt auch kaum SF, zusätzlich aber reduzierten Verlust durch ISC und daher eine größere  $\Phi_F$  [35].

Ein für die SF essentieller Zustand ist das korrelierte Triplett-Paar  $^1(TT)$ , welches auch als doppelt angeregter oder multiexzitonischer Zustand bezeichnet wird. Das Triplett-Paar kann auch zu einem Triplett-Zustand  $^3(TT)$  koppeln [14]. In den durchgeführten DFT/MRCI-Rechnungen entsprechen diese einem Singulett- bzw. Triplett-Zustand mit großem Doppelanregungscharakter, welche energetisch mit steigender Länge der Polyacen-Einheiten sinken. Die Charakterisierung der ME-Zustände anhand der beteiligten Übergänge ist in Tabelle 4.12 dargestellt. Auf die energetische Lage der Zustände und den Einfluss der Energiedifferenzen zu anderen Zuständen im Bezug auf SF wird in Sektion 4.5 näher eingegangen.

TABELLE 4.12: Qualitative Charakterisierung von  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$   
durch die beteiligten Anregungen.

Zustand	$S_{ME}$	$T_{ME}$
beteiligte Übergänge	H-1 H $\rightarrow$ L L+1	H-1 H $\rightarrow$ L L
	H H $\rightarrow$ L L	H H $\rightarrow$ L L+1
	H-1 H-1 $\rightarrow$ L L	H-1 H-1 $\rightarrow$ L L+1
	H H $\rightarrow$ L+1 L+1	H-1 H $\rightarrow$ L+1 L+1
	H-1 H-1 $\rightarrow$ L+1 L+1	

## 4.4 Eingeschränkte Geometrieoptimierungen

Um zu verstehen, warum das FLAP1 nach der Anregung planarisiert und die FLAPs 2 & 3 dies nicht tun, werden sowohl für den Grundzustand, als auch den ersten angeregten Singulett-Zustand der Moleküle eingeschränkte Geometrieoptimierungen durchgeführt. In diesen wird der Beugungswinkel  $\theta$  festgelegt, das restliche Molekül kann relaxieren,  $\theta$  wird dabei in einem Bereich von  $0 - 60^\circ$  in  $5^\circ$ -Intervallen variiert. Für jede optimierte Geometrie werden DFT/MRCI-Rechnungen analog zu denen an den Minimumsgeometrien durchgeführt.

Für die Norbornyl-verbrückten Dimere wird ein ähnlicher Scan, bei welchem der Beugungswinkel von  $10 - 50^\circ$  variiert wird, durchgeführt. Aufgrund der Rigidität des Linkers wird allerdings erwartet, dass die Geometrieänderung energetisch ungünstig ist.

### 4.4.1 Scan des Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustandes

Zunächst werden die mittels DFT/MRCI berechneten Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzuständen und die Energien des  $S_1$ -Zustands an den entsprechend optimierten Geometrien betrachtet und mit den analogen (TD)-DFT-Energien verglichen.

#### FLAP1

Der Grundzustand zeigt sowohl bei Berechnung mit DFT/MRCI als auch DFT nur ein Minimum am selben Beugungswinkel  $\theta$ . Die DFT/MRCI-Energien aller genutz-

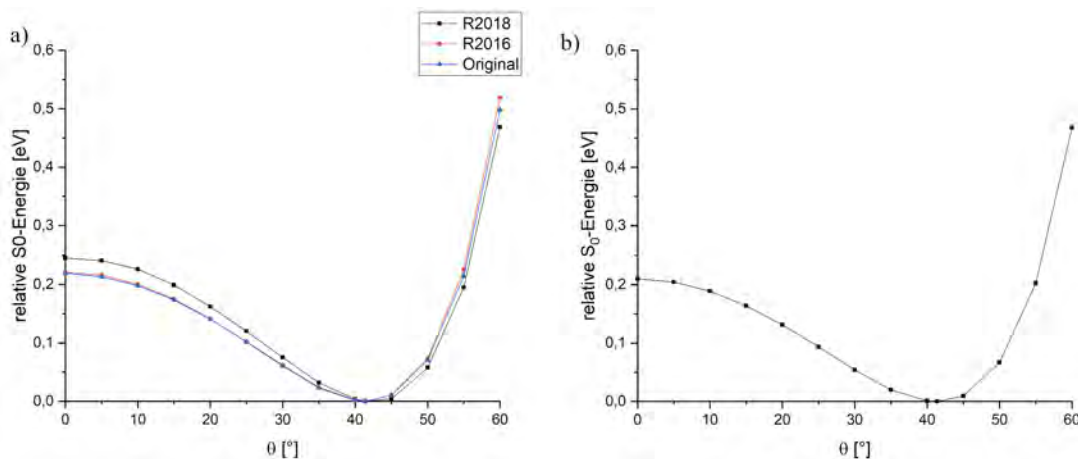


ABBILDUNG 4.21: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des FLAP1.

ter Hamiltonoperatoren zeigen eine sehr ähnliche Potentialkurve, wobei der Originale und R2016 bei Planarisierung etwas geringere, bei größeren Winkeln aber höhere relative Energien ergeben als der R2018. Die DFT-Energien verhalten sich bei größeren Winkeln wie die des R2018, bei kleineren Winkeln hingegen wie die der anderen beiden Hamiltonians (Vgl. Abbildung 4.21).

Für den ersten angeregten Singulett-Zustand ergibt sich ein anderes Bild. Zwar sind die relativen Energien des R2018 bei Planarisierung weiterhin höher und bei größeren Winkeln erneut geringer als beim R2016 und originalen Hamiltonian, allerdings zeigen die DFT/MRCI-Energien in allen drei Fällen keine Kontinuität. Zwischen  $\theta$

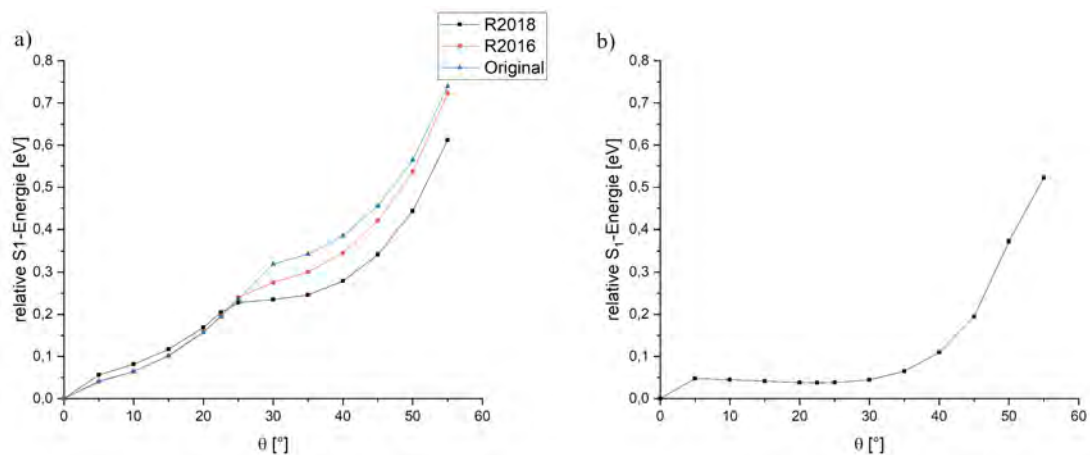


ABBILDUNG 4.22: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten  $S_1$ -Geometrien des FLAP1.

=  $25^\circ$  (R2018, R2016) und  $30^\circ$  (Original) scheint es zu einer Kreuzung zweier Zustände zu kommen, wodurch ein Knick in der Potentialkurve entsteht. In den TD-DFT-Energien ist dieser nicht zu erkennen, erst zwischen  $\theta = 0 - 5^\circ$  kommt es dort zu einem ähnlichen Phänomen. Dadurch, dass die Änderung des Beugungswinkels vom lokalen Minimum aus durchgeführt wurde, scheint in der eingeschränkten TD-DFT-Optimierung der gleiche Zustand bevorzugt worden zu sein. Erst bei Auslenkung des lokalen Minimums und uneingeschränkter Optimierung konnte das globale Minimum bei  $\theta = 0^\circ$  gefunden werden. Generell sind die relativen Energien der Zustände bei den TD-DFT-Berechnungen geringer (Abbildung 4.22) Yamakado et al [33] haben mit TD-DFT ein lokales Minimum bei  $\theta = 25^\circ$ , ein Maximum bei  $\theta = 15^\circ$  und das globale Minimum ebenfalls bei  $\theta = 0^\circ$  gefunden.

Um die Kreuzung der beiden Zustände noch einmal zu verdeutlichen, werden die mit dem R2018 berechneten Energien beider im gesamten Winkelbereich in Abbildung 4.23 aufgetragen. Der  $S_a$ -Zustand wird hauptsächlich durch die HOMO  $\rightarrow$  LU-

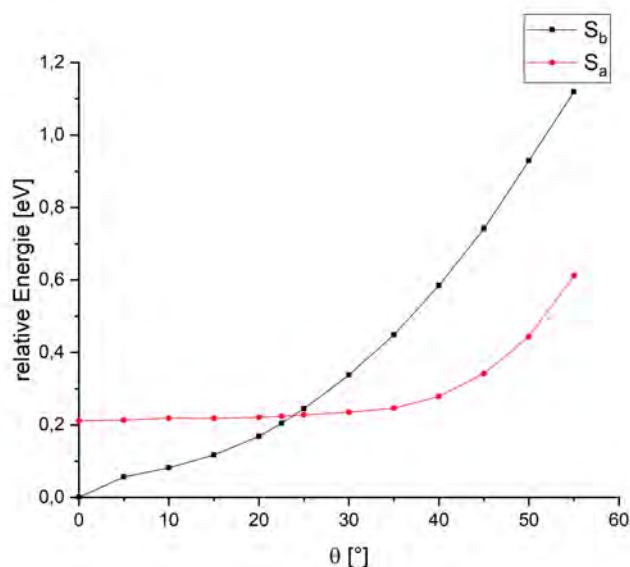


ABBILDUNG 4.23: Mit dem R2018 berechnete Energien der ersten beiden angeregten Singulettzustände des FLAP1.

MO und etwas HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1-Anregung beschrieben, diese MOs sind auf den Anthracenen lokalisiert. Der  $S_b$ -Zustand hingegen zeigt grÖßtenteils HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO- und HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2-Anregungen, aufgrund der Beteiligung des HOMO-2 und LUMO+2 ist das COT stark beteiligt. Die Energien jener Orbitale nähern sich bei Planarisierung des Moleküls an, sodass der Übergang energetisch günstiger wird. Die Reihenfolge der Orbitale, wie sie hier (für  $\theta = 41,4^\circ$ ) beschrieben ist, gilt nicht für alle Geometrien, dies ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Es ergibt sich eine Kreuzung bei etwa  $\theta = 24^\circ$

## FLAP2

Der Scan der Grundzustandsenergien des FLAP2 ergibt ein ähnliches Bild wie des FLAP1. Bei im Vergleich zum Minimum größeren Beugungswinkeln  $\theta$  steigt die Energie stark und für DFT/MRCI und DFT etwa gleich viel an, bei Planarisierung steigt die Energie zwar auch, allerdings nicht so stark. Die DFT-Energien liegen dabei immer etwas unter den DFT/MRCI-Energien (Vgl. Abbildung 4.24). Für die

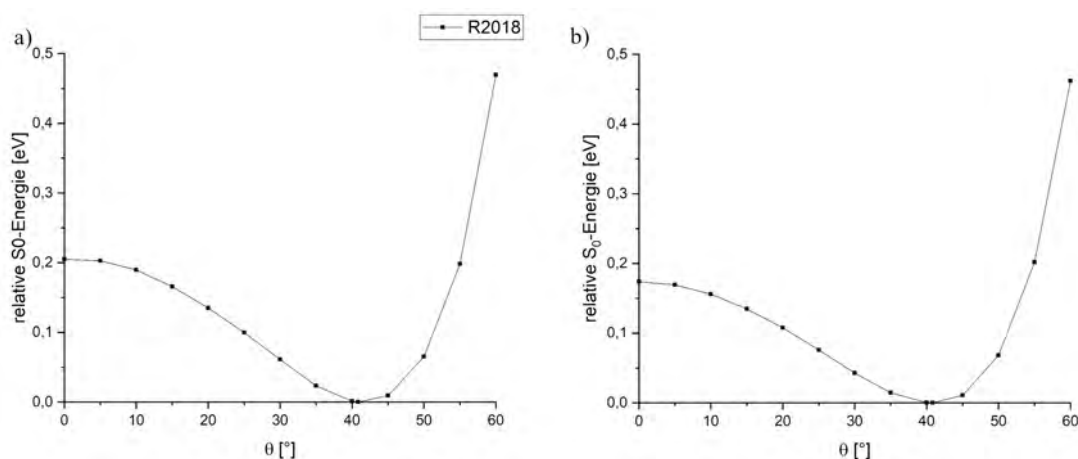


ABBILDUNG 4.24: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des FLAP2.

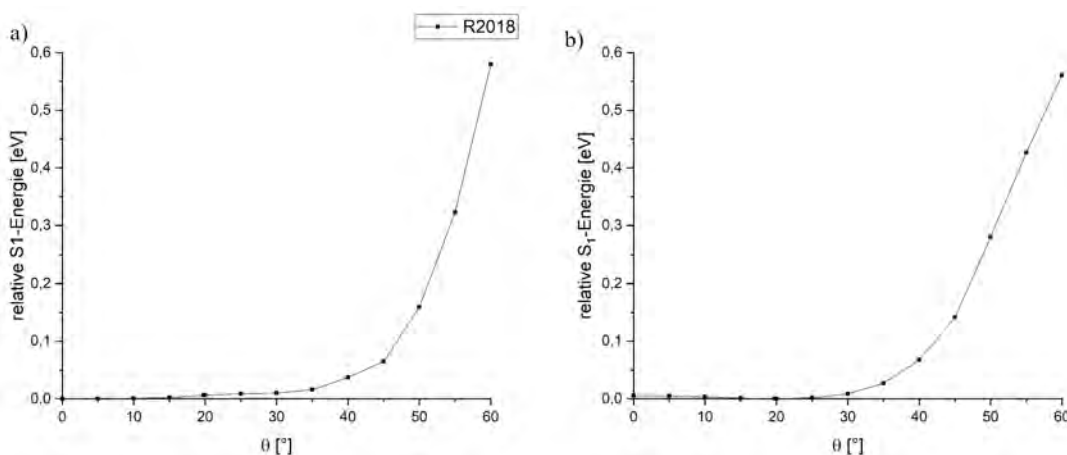


ABBILDUNG 4.25: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten S<sub>1</sub>-Geometrien des FLAP2.

Energien des ersten angeregten Zustands, an welchem die gleichen Übergänge wie

beim FLAP1 beteiligt sind, zeigt sich allerdings auch in diesem Fall ein anderes Bild. Sowohl die mittels DFT/MRCI, als auch TD-DFT berechneten Potentialflächen zeigen einen steilen Energieanstieg bei großen Beugungswinkeln. Im Bereich von  $\theta = 0 - 35^\circ$  sind die Energieunterschiede in beiden Fällen allerdings kleiner als 0,03 eV, sodass die Geometrien durch Schwingungsanregung alle zugänglich sind. Das Minimum der DFT/MRCI-Energien liegt bei  $\theta = 0^\circ$ , das der (TD)-DFT-Energien bei  $\theta = 19,8^\circ$  (Vgl. Abbildung 4.25). Die hier berechneten TD-DFT-Ergebnisse stimmen mit denen von Yamakado et al. [33] in diesem Fall überein.

### FLAP3

Der Grundzustandsscan des Pentacen-Dimers zeigt das gleiche Bild wie FLAP1 und FLAP2. Ein steiler Energieanstieg bei Beugungswinkeln über dem Minimum mit guter Übereinstimmung der DFT/MRCI- und DFT-Methode und geringeren Anstieg bei Planarisierung, wobei die DFT-Energien etwas unter denen der Multireferenzmethode liegen (Vgl. Abbildung 4.26).

Für dieses Molekül zeigt sich im ersten angeregten Singulett allerdings ein großer

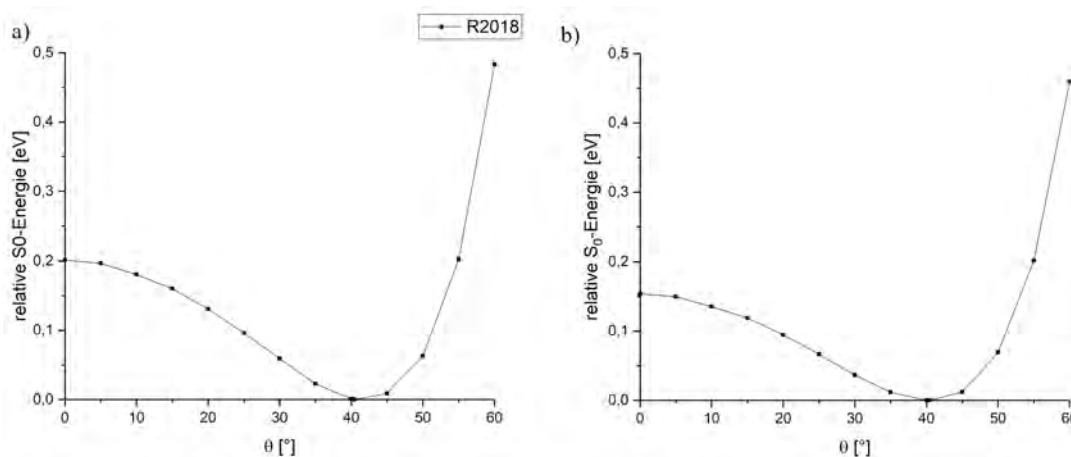


ABBILDUNG 4.26: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des FLAP3.

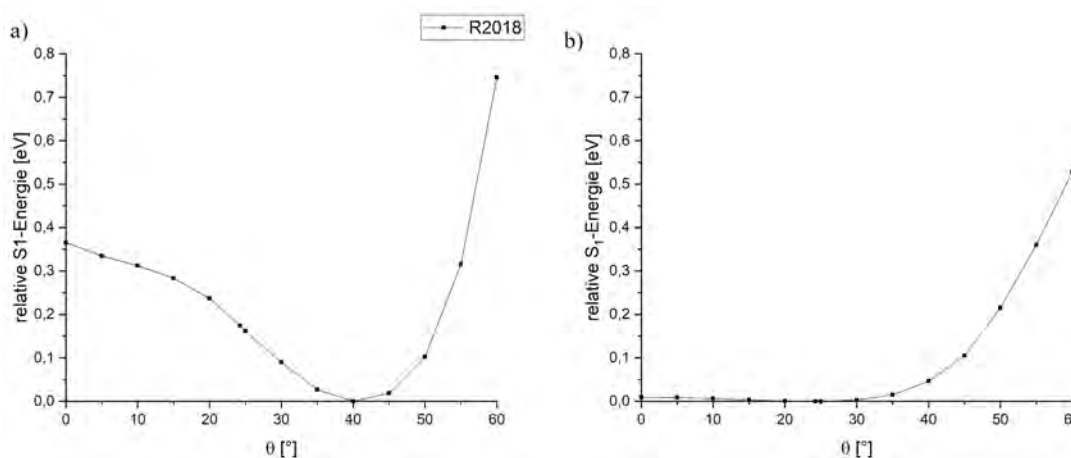


ABBILDUNG 4.27: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten S<sub>1</sub>-Geometrien des FLAP3.

Unterschied. Die mittels TD-DFT berechneten relativen Energien (Abbildung 4.27 b)) stimmen fast exakt mit denen des FLAP2 überein. Bei Beugungswinkeln  $\theta > 40^\circ$  steigt die Energie des  $S_1$ -Zustands stark an, während in einem Bereich von  $\theta = 0 - 35^\circ$  die Abweichung in diesem Fall kleiner als 0,02 eV. Erneut stimmt dies gut mit bereits durchgeführten TD-DFT-Berechnungen [33] überein.

Die DFT/MRCI-Methode ergibt für den  $S_1$  allerdings ein Bild, welches den Grundzuständen der FLAPs ähnelt. Ein eindeutiges Minimum bei  $\theta = 40^\circ$ , mit starkem Energieanstieg bei größeren Beugungswinkeln und einem abflachenden Anstieg bei Planarisierung. Dieser Unterschied ergibt sich daher, dass der erste angeregte Singulett bei DFT/MRCI-Berechnungen starken Doppelanregungscharakter besitzt und daher mit der (TD)-DFT-Methode nicht erfasst werden kann. Der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang ist in diesem Fall der  $S_2$ , dieser zeigt eine ähnliche Potentialfläche wie die Ergebnisse der (TD)-DFT-Berechnungen.

### Norbornyl-verbrückte Dimere

Für das BA1, BT1 und BP1 wird aufgrund des rigid Linkers erwartet, dass die Zustandsenergien bei Änderung des Beugungswinkels stark ansteigen. Sowohl die DFT/MRCI-Methode, als auch die mittels (TD)-DFT berechneten Energien, sollten eine parabelförmige Potentialfläche für alle betrachteten Zustände ergeben. Dies wird in der Abbildung 4.28 am Beispiel des Grundzustands von BA1 dargestellt. In beiden Fällen ergibt sich, wie erwartet, eine parabelförmige Potentialfläche mit

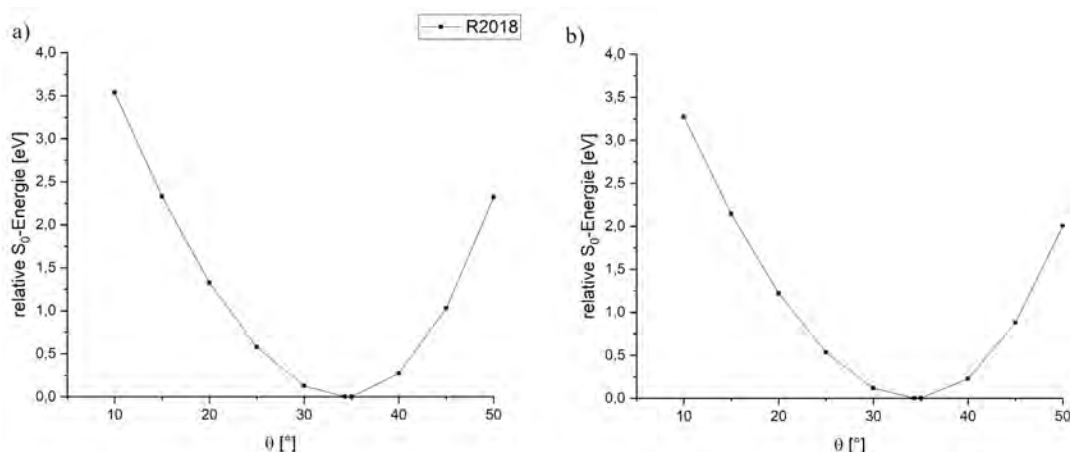


ABBILDUNG 4.28: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des BA1.

steilem Energieanstieg bei Auslenkung vom Minimum. Die relativen DFT-Energien liegen dabei knapp unter denen der DFT/MRCI-Methode. Dieses Bild ergibt sich auch für die optimierten  $S_1$ -Geometrien mit den entsprechenden Zuständen. Auch die Energiedifferenzen bei gegebenen Beugungswinkeln sind in den meisten Fällen quasi identisch. Aufgrund der großen Übereinstimmung der Energien und Potentialflächen werden die analogen Abbildungen in dieser Sektion nicht aufgeführt, sondern sind im Anhang A zu finden.

Einzig für den ersten angeregten Singulett-Zustand des BP1 (Vgl. Abbildung 4.29) ergibt sich ein Unterschied. Analog zum FLAP3 besitzt der mit DFT/MRCI berechnete  $S_1$  großen Doppelanregungscharakter und ist daher nicht der gleiche Zustand, welcher mittels (TD)-DFT optimiert wurde. Jener Zustand, welcher hauptsächlich

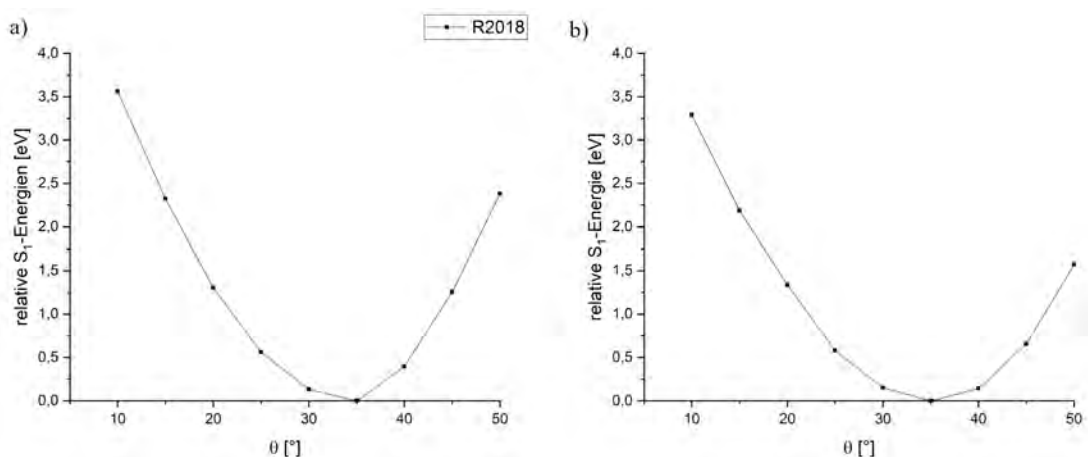


ABBILDUNG 4.29: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten  $S_1$ -Geometrien des BP1.

durch den HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang beschrieben wird, ist im Fall der Multireferenzrechnung erneut der  $S_2$ . Im Gegensatz zum FLAP3 ist der Unterschied allerdings nicht so deutlich zu erkennen, da mit beiden Methoden eine parabelförmige Potentialfläche berechnet wird. Für Beugungswinkel, welche kleiner als das Minimum sind, ist die Kurve nahezu identisch, wobei die relativen TD-DFT-Energien wie in den anderen Fällen etwas geringer sind als die DFT/MRCI-Pendants. Für  $\theta > 35^\circ$  ist allerdings zu sehen, dass der Graph in Abbildung 4.29 a) deutlich steiler ansteigt, während die Steigung in b) in beide Richtungen ähnlich zu sein scheint.

#### 4.4.2 Ausgewählte Zustände

Neben dem  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand gibt es allerdings (vor allem für die Singlet Fission) weitere Zustände, welche von Interesse sein könnten, daher werden in der folgenden Sektion mehrere ausgewählte Zustände betrachtet. Die Reihenfolge dieser ändert sich allerdings mit der Geometrie, weshalb die Bezeichnungen nicht mit der energetischen Lage zusammenhängen, auf den Charakter der Zustände wird am jeweiligen Molekül genauer eingegangen. Die energetischen Lagen an den Grundzustandsgeometrien sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

TABELLE 4.13: Die energetische Zuordnung der ausgewählten Zustände an den  $S_0$ -Geometrien der untersuchten Moleküle.

Zustand	FLAP1	FLAP2	FLAP3	BA1	BT1	BP1
$S_a$	$S_1$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_1$	$S_2$
$S_b$	$S_3$	$S_6$	$S_8$	$S_3$	$S_4$	$S_8$
$S_c$	$S_2$	$S_2$	$S_3$	$S_2$	$S_2$	$S_3$
$S_{ME}$	$S_7$	$S_3$	$S_1$	$S_7$	$S_3$	$S_1$
$S_f$	$S_8$	$S_{12}$	$S_{16}$	$S_8$	$S_{14}$	$S_{18}$
$T_a$	$T_1$	$T_1$	$T_1$	$T_1$	$T_1$	$T_1$
$T_b$	$T_2$	$T_2$	$T_2$	$T_2$	$T_2$	$T_2$
$T_c$	$T_3$	$T_6$	$T_8$	-	-	-
$T_{ME}$	$T_{13}$	$T_5$	$T_3$	$T_{11}$	$T_5$	$T_3$

## FLAP1

In Abbildung 4.30 sind erneut der Grundzustand (Vgl. Abbildung 4.21 a)), sowie die angeregten Zustände  $S_a$  und  $S_b$  (Vgl. Abbildung 4.23) eingezeichnet, die restlichen Zustände sind neu. Bei Betrachtung jener fällt auf, dass das energetische Verhal-

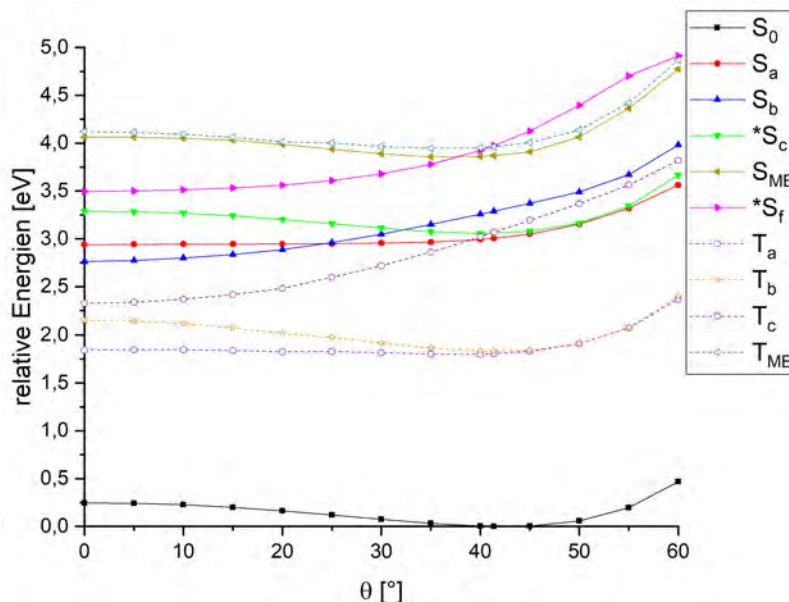


ABBILDUNG 4.30: Scan ausgewählter Zustände des FLAP1 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Singulett-Zustände sind mit ausgefüllten Symbolen und durchgezogenen Linien, Triplett-Zustände mit hohlen Symbolen und gestrichelten Linien, Zustände mit großer Oszillatorstärke mit einem Stern markiert.

ten bei Planarisierung des Moleküls (ausgehend vom  $S_0$ -Minimum) in eine von drei Kategorien fällt. Die Energie kann mit kleiner werdendem Beugungswinkel steigen ( $S_c$ ,  $S_{ME}$ ,  $T_b$ ,  $T_{ME}$ ), in etwa konstant bleiben ( $S_a$ ,  $T_a$ ) oder sinken ( $S_b$ ,  $S_f$ ,  $T_c$ ). Um diese Dynamik zu verstehen, müssen die Energien der beteiligten MOs betrachtet werden, welche in Abbildung 4.31 dargestellt sind. Dabei wird der Name des Orbitals der Einfachheit halber entsprechend der Reihenfolge an  $S_0$ -Minimumsgeometrie ( $\theta = 41,4^\circ$ ) gewählt. Die Zustände, deren Energie steigt, können dabei weiter in zwei Kategorien eingeteilt werden.  $S_c$  und  $T_b$  werden hauptsächlich durch HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO- und HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1-Anregungen beschrieben. HOMO-1 und LUMO+1 entfernen sich bei Planarisierung energetisch von HOMO und LUMO, weshalb die Anregungsenergie steigt. Diese Orbitale sind größtenteils auf den Polyaceneinheiten zentriert.  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$ , die multiexzitonischen (ME) Zustände, besitzen großen Doppelanregungscharakter und an diesen sind auch die bisher genannten Orbitale, vor allem HOMO-1 und LUMO+1, dominant beteiligt, weshalb die Energie dieser Zustände auch steigt.

An  $S_a$  und  $T_a$  sind größtenteils der HOMO  $\rightarrow$  LUMO- und zu geringerem Anteil der HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1-Übergang beteiligt. Während sich HOMO und LUMO energetisch leicht annähern, entfernen sich HOMO-1 und LUMO+1 bei Planarisierung voneinander. Die konkurrierenden Effekte gleichen sich unter Berücksichtigung der Beteiligung der jeweiligen Anregung am Zustand in etwa aus, sodass die Energie ungefähr konstant bleibt. An den energetisch sinkenden Zuständen sind in allen drei Fällen größtenteils HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO- und HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2-Anregungen beteiligt. Die in Abbildung 4.31 rot markierten Orbitale sind im Gegensatz zu den

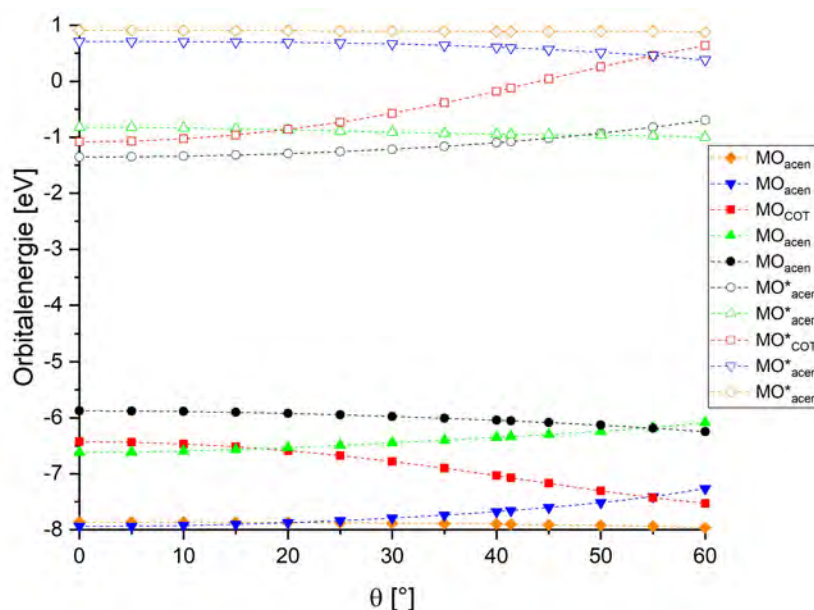


ABBILDUNG 4.31: Orbitalenergien des FLAP1 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Besetzte Orbitale sind mit ausgefüllten Symbolen, unbesetzte Orbitale mit hohlen Symbolen gekennzeichnet.

bisher betrachteten MOs eher am Linker zentriert und nähern sich energetisch bei Planarisierung des Moleküls stark an. Dadurch sinkt die benötigte Anregungsenergie der genannten Übergänge und die Zustände sinken energetisch.

Die Orbitalenergien von HOMO-2, HOMO und LUMO+1 steigen mit sinkendem

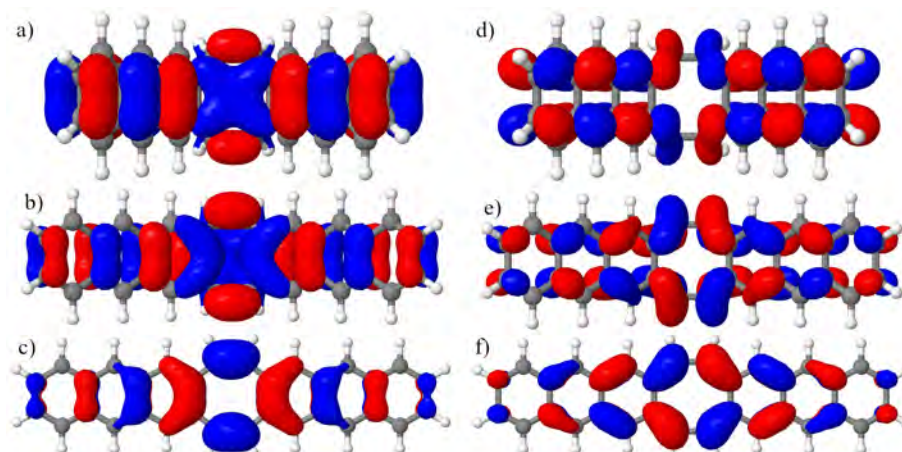


ABBILDUNG 4.32: MOs des FLAP1 bei verschiedenen Beugungswinkeln  $\theta$  an Grundzustandsgeometrien.  $MO_{COT}$  (HOMO-2) bei a)  $\theta = 60^\circ$  b)  $\theta = 41,4^\circ$  c)  $\theta = 0^\circ$  und  $MO_{COT}^*$  (LUMO+2) bei d)  $\theta = 60^\circ$  e)  $\theta = 41,4^\circ$  f)  $\theta = 0^\circ$ .

Beugungswinkel  $\theta$ , da die Orbitale an der gewinkelten Struktur einen größeren, energetisch günstigen Überlapp gleicher Phase zeigen. An der planaren Struktur ist dieser geringer und die MOs somit energetisch ungünstiger. Für die Orbitale, welche mit kleinerem  $\theta$  in der Energie sinken (LUMO+2, LUMO, HOMO-1), ist das Gegenteil der Fall. An der gewinkelten Struktur ist der energetisch ungünstige, gegenphasige Überlapp größer und dieser wird bei Planarisierung geringer, weshalb

die MOs energetisch sinken. Die soll beispielhaft anhand der MOs HOMO-2 und LUMO+2 in Abbildung 4.32 dargestellt werden.

## FLAP2

Verglichen mit dem FLAP 1 (Abbildung 4.30) zeigen sich in den Zuständen des Tetracen-Dimers einige Unterschiede, aber auch Gemeinsamkeiten. Das energeti-

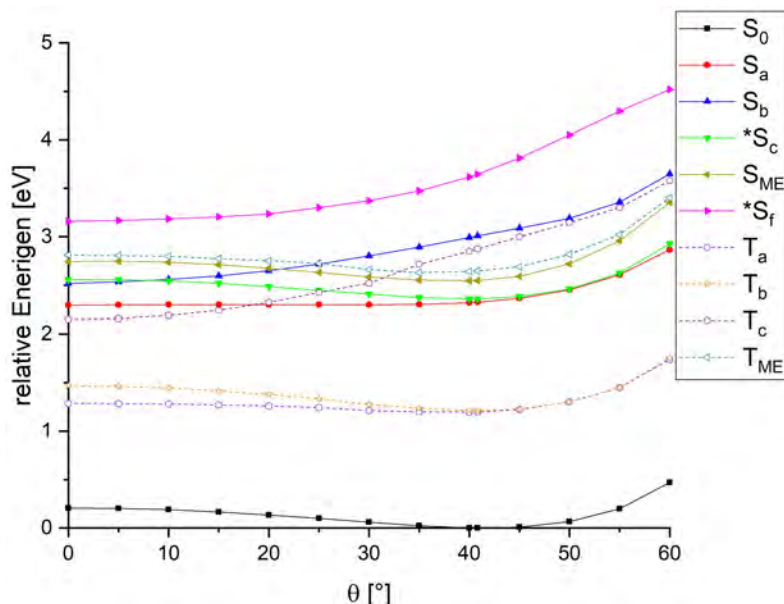


ABBILDUNG 4.33: Scan ausgewählter Zustände des FLAP2 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.30.

sche Verhalten der Zustände mit der Änderung des Beugungswinkels  $\theta$  ist für die gleich benannten Zustände analog zum FLAP1, wobei die Energieunterschiede zwischen der Minimums- und planaren Struktur etwas geringer sind. An den Zuständen sind auch jeweils die gleichen Orbitalübergänge bzw. -anregungen beteiligt. Auch das energetische Verhalten der Orbitale (Vgl. Abbildung 4.34), welche denen des Anthracen-Dimers sehr ähnlich sind (Vgl. Anhang A), entspricht jenen.

Die Reihenfolge und relativen Energien der Zustände und Orbitale verändern sich jedoch. Bei Betrachtung der Abbildung 4.33 fällt auf, dass alle Zustände im Vergleich zu den Pendanten des FLAP1 (Vgl. Abbildung 4.30) energetisch abgesenkt werden, der Betrag unterscheidet sich allerdings. Am stärksten werden die multiexzitoni-schen Zustände  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$  abgesenkt.  $S_a$ ,  $S_c$ ,  $T_a$  und  $T_b$ , die Zustände, an welchen hauptsächlich Acen-zentrierte MOs beteiligt sind, werden moderat energetisch günstiger. Im Gegensatz dazu erfahren  $S_b$ ,  $S_f$  und  $T_c$  nur eine geringe energetische Absenkung, an diesen Zuständen sind die COT-zentrierten Orbitale stark beteiligt. Bei Betrachtung der MO-Energien in Abbildung 4.33 kann auch dieser Befund erklärt werden.

Die Linker-zentrierten MOs ändern sich in ihren Energien im Vergleich zum FLAP1 fast gar nicht, während sich die auf den Polyacen-Einheiten lokalisierten Orbitale energetisch annähern. Die besetzten Orbitale steigen in der Energie, während die unbesetzten MOs energetisch sinken. Da sich das COT mit Verlängerung der Polyacene nicht ändert, bleiben auch die an diesem zentrierten Orbitale annähernd gleich, wodurch sich die Energie nicht verändert. Durch die Addition zusätzlicher

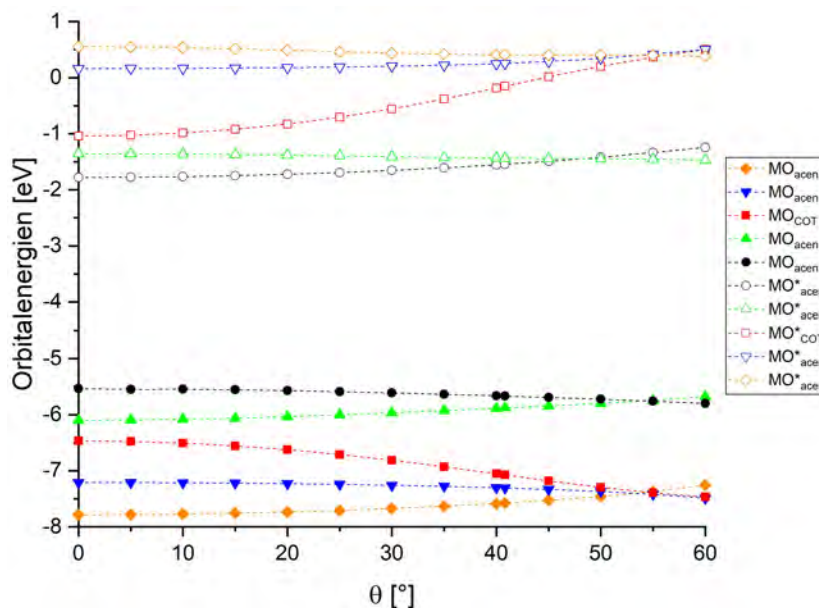


ABBILDUNG 4.34: Orbitalenergien des FLAP2 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.31.

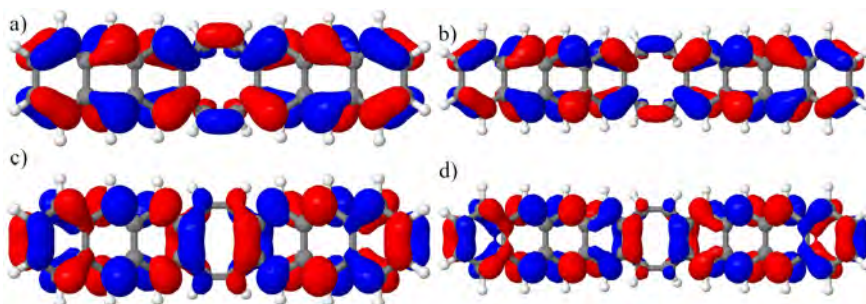


ABBILDUNG 4.35: Vergleich ausgewählter MOs (cutoff = 0,025). Dargestellt sind ein  $MO_{acen}$  (HOMO) von a) FLAP1 und b) FLAP2, sowie ein  $MO^*_{acen}$  (LUMO) von c) FLAP1 und d) FLAP2.

Kohlenstoffringe am Polyacen wird das System und dadurch die möglichen Wechselwirkungen innerhalb eines an jenem zentrierten Orbitals größer. Für die besetzten MOs steigt dabei der gegenphasige und somit energetisch ungünstige Überlapp, während für die unbesetzten MOs mehr gleichphasiger Überlapp ermöglicht wird. Dies ist in Abbildung 4.35 anhand des HOMO und LUMO von FLAP1 und FLAP2 dargestellt.

Die energetische Absenkung der multiexzitonischen Zustände lässt sich auf den großen Doppelanregungscharakter und die Beteiligung von Polyacen-zentrierten MOs zurückführen. Diese nähern sich energetisch an, wodurch die Anregungsenergie sinkt, welches sich bei Anregung von zwei Elektronen einen besonders großen Unterschied ausmacht. Die moderat sinkenden Zustände hingegen besitzen Einfachanregungscharakter und Beteiligung der Acen-zentrierten MOs, weshalb diese energetisch etwas weniger abgesenkt werden. Die Zustände, deren Energie am wenigsten sinkt, zeigen große Beteiligung der COT-zentrierten MOs, welche energetisch gleich bleiben. Die Absenkung erfolgt in diesem Fall nur aufgrund des HOMO und LUMO, welche sich etwas annähern, daher ist der energetische Gewinn nur

gering. Auf die Reihenfolge der Zustände wird in einer späteren Sektion genauer eingegangen.

### FLAP3

Die für das Tetracen-Dimer beschriebenen Trends verdeutlichen sich im Pentacen-Derivat noch einmal. Bei Betrachtung von Abbildung 4.36 fällt auf, dass das energetische Verhalten der Zustände mit Änderung des Beugungswinkels  $\theta$ , sowie die Veränderungen der relativen Energien mit Vergrößerung der Polyacen-Einheiten analog zu den bereits beschriebenen Beobachtungen sind. Diese können auch gleich

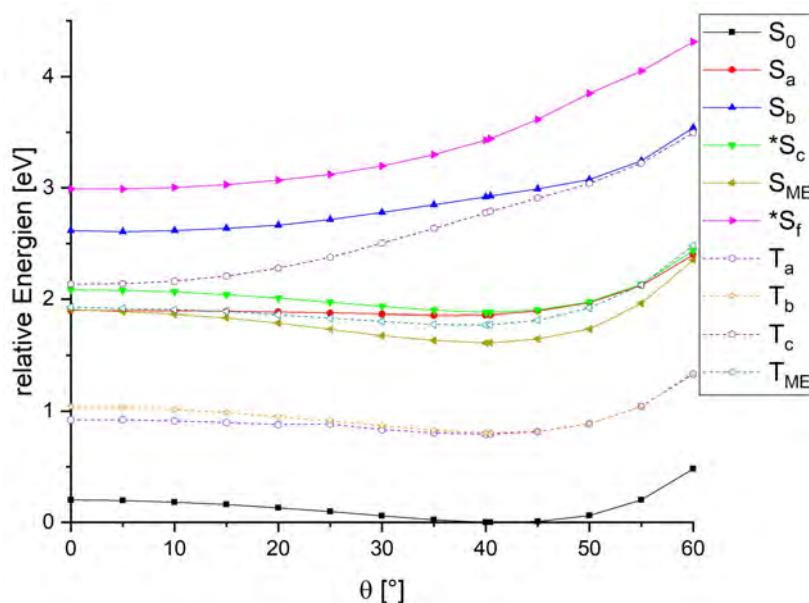


ABBILDUNG 4.36: Scan ausgewählter Zustände des FLAP3 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.30.

begründet werden. Die Orbitalenergien des FLAP3 sind zur Verdeutlichung noch einmal in Abbildung 4.37 dargestellt.

Während im FLAP1 die COT-zentrierten MOs bei Beugungswinkeln von  $\theta < 20^\circ$  aufgrund der energetischen Annäherung noch HOMO-1 und LUMO+1 sind, geschieht diese Kreuzung bereits im FLAP2 nicht mehr, sodass jene dort über fast den gesamten betrachteten Winkelbereich HOMO-2 und LUMO+2 bleiben. Im FLAP3 ist die Annäherung der anderen MOs bereits so groß, dass die COT-zentrierten Orbitale am Minimum ( $\theta = 40,4^\circ$ ) bereits HOMO-3 und LUMO+3 sind und sich mit steigendem Winkel weiter voneinander entfernen.

Dies führt dazu, dass der  $S_b$ -Zustand, welcher im FLAP1 aufgrund der energetisch starken Absenkung bei geringeren Beugungswinkeln für  $\theta < 25^\circ$  dem  $S_1$  entspricht und für die Planarisierung bei Anregung verantwortlich ist, in den größeren FLAPs energetisch weit über dem jeweiligen ersten angeregten Singulett-Zustand liegt. Im FLAP2 ist dies der  $S_a$ , dessen Energie nahezu winkelunabhängig ist, die Planarisierung in diesem Molekül findet wahrscheinlich aufgrund der schnellen SF [33], bei welcher das Molekül nach Anregung in den  $S_c$  schnell in einen anderen Zustand übergeht, nicht statt. Im FLAP3 hingegen entspricht der  $S_{ME}$  dem ersten angeregten Singulett, welcher eine Potentialkurve mit klar definiertem Minimum zeigt und die Planarisierung verhindert.

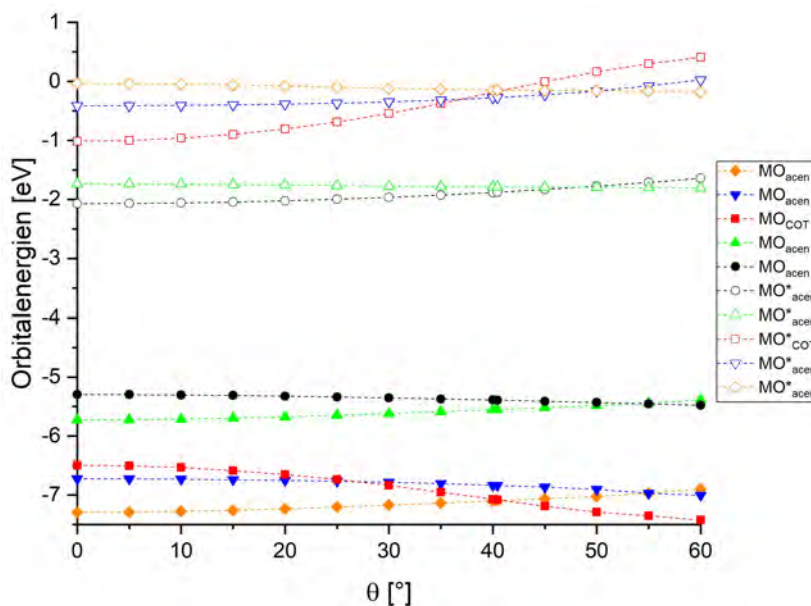


ABBILDUNG 4.37: Orbitalenergien des FLAP3 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.31.

### Norbornyl-verbrückte Dimere

Da die Zustandsenergien von BA1, BT1 und BP1 mit Änderung des Beugungswinkels stark ansteigen ist die Betrachtung jener weniger interessant als bei den FLAPs. Am Beispiel des BA1 in Abbildung 4.38 ist zu erkennen, dass das Verhalten der Potentialflächen bei  $\theta < 35^\circ$  für alle Zustände in etwa gleich ist, alle steigen parabelförmig an. Für  $\theta > 35^\circ$  hingegen sind kleine Unterschiede zu erkennen. Während alle Energien weiterhin stetig ansteigen, ist der Betrag jenes verschieden.  $S_b$  und  $S_f$  (und  $T_c$ , nicht eingezeichnet) zeigen den geringsten Anstieg,  $S_a$  und  $T_a$  steigen mäßig an, während  $S_c$ ,  $S_{ME}$ ,  $T_b$  und  $T_{ME}$  den größten Anstieg zeigen. Dies ist unter Berücksichtigung der beteiligten Orbitale (Abbildung 4.39) zu verstehen.

Die MOs, welche mit g gekennzeichnet sind, zeigen günstigen Überlapp am Linker (analog zu Abbildung 4.32 a-c)) und sinken daher energetisch mit steigendem  $\theta$ , während die mit u gekennzeichneten MOs ungünstigen Überlapp zeigen (analog zu Abbildung 4.32 d-f)) und daher mit steigendem  $\theta$  energetisch steigen. An  $S_b$  und  $S_f$  sind das HOMO-2 und LUMO+2 (rot) stark beteiligt, diese MOs nähern sich energetisch stark an, weshalb die entsprechenden Zustände mit steigendem Beugungswinkel nur leicht energetisch ungünstiger werden. An den Zuständen, welche stark ansteigen, sind HOMO-1 und LUMO+1 (grün) beteiligt, welche sich energetisch voneinander entfernen. An  $S_a$  und  $T_a$  sind hauptsächlich HOMO und LUMO (schwarz) und zu geringerem Anteil HOMO-1 und LUMO+1 beteiligt. Die gegensätzlichen Effekte heben sich unter Berücksichtigung der Anteile in etwa auf, sodass die Potentialflächen dieser Zustände weiterhin parabelförmig ansteigen.

Auch in den Norbornyl-verbrückten Dimeren nähern sich die MO-Energien mit Verlängerung der Polyacen-Einheiten, mit Ausnahme des HOMO-2 und LUMO+2, welche energetisch in etwa gleich bleiben, an. Die in Abbildung 4.39 rot markierten Orbitale zeigen einen größeren Beitrag am Linker und an den aromatischen Ringen, welche direkt mit jenem verknüpft sind. Je weiter vom Linker entfernt, desto geringer ist der Beitrag am MO, daher ändert sich die Energie bei Vergrößerung der Polyacene nur wenig. Die anderen MOs verändern sich dabei analog zu denen der

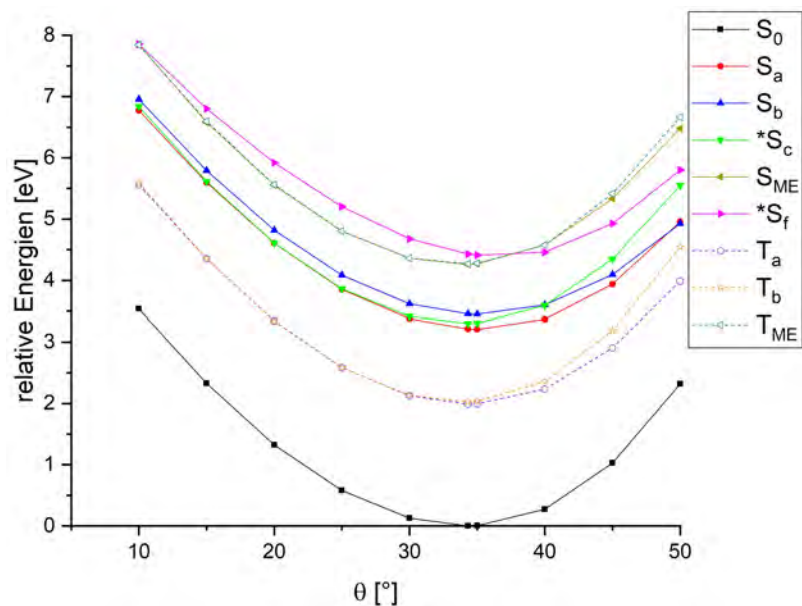


ABBILDUNG 4.38: Scan ausgewählter Zustände des BA1 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.30.

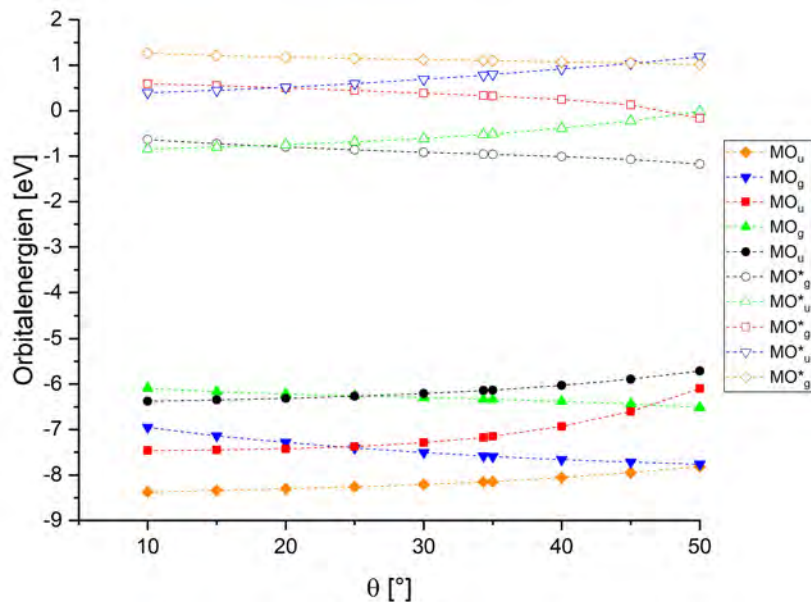


ABBILDUNG 4.39: Orbitalenergien des BA1 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Besetzte Orbitale sind mit ausgefüllten, unbesetzte Orbitale mit hohlen Symbolen gekennzeichnet. MOs mit g zeigen günstigen Überlapp, jene mit u zeigen ungünstigen Überlapp am Linker (analog zu Abbildung 4.32).

FLAPs, wie es in Abbildung 4.35 dargestellt ist, weshalb auch diese sich energetisch annähern. Die Scans der Zustands- und MO-Energien von BT1 und BP1, sowie Bilder der Orbitale aller Moleküle sind in Anhang A dargestellt. Die betrachteten Zustandsenergien verhalten sich mit Verlängerung der aromatischen Einheiten aufgrund dessen analog zu denen der FLAPs. Die Energien von  $S_b$  und  $S_f$  sinken am wenigsten, die von  $S_a$ ,  $S_c$ ,  $T_a$  und  $T_b$  werden moderat geringer und die der multiexzitonischen Zustände  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$  sinken stark. Die Begründung dafür ist auch die gleiche wie bei den FLAPs.

Die Reihenfolge der Zustände, sowohl der COT-, als auch Norbornyl-verbrückten Moleküle, wird in der folgenden Sektion genauer betrachtet.

## 4.5 Zustandsenergien an verschiedenen Geometrien

Ausgewählte Zustandsenergien der untersuchten Moleküle werden jeweils an den optimierten  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrien relativ zur Energie des Grundzustands an  $S_0$ -Geometrie dargestellt, in allen Fällen ist der optimierte Zustand an der entsprechenden Geometrie erwartungsgemäß energetisch günstiger als an den anderen Geometrien. Die Bedeutung jener im Bezug auf Singlet Fission werden diskutiert.

### 4.5.1 FLAP1

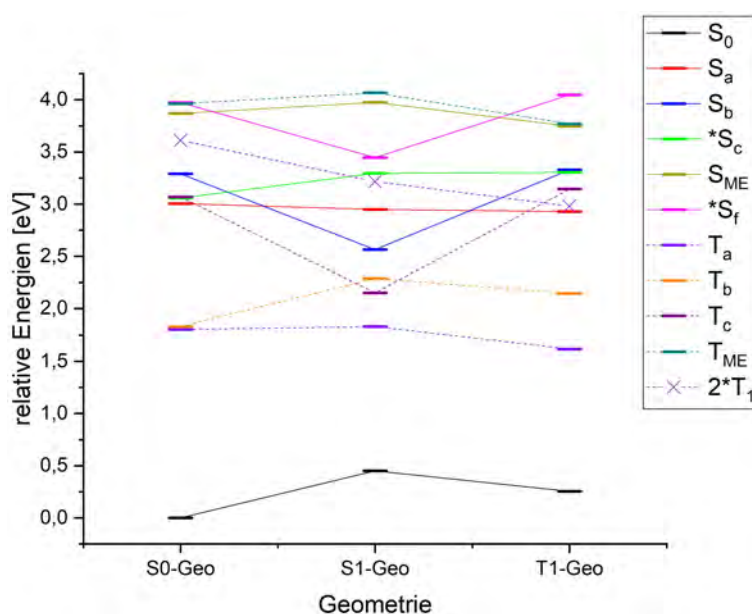


ABBILDUNG 4.40: Ausgewählte Zustandsenergien des FLAP1 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplett-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplets eingezeichnet.

An der Grundzustandsgeometrie liegen die ersten beiden Triplett-Zustände nah beieinander, gleiches gilt für die ersten beiden angeregten Singulett. Darauf folgen der  $T_c$ - und  $S_b$ -Zustand. Die höchsten betrachteten Zustände sind die ME-, wobei der Triplett über dem Singulett liegt, und der helle  $S_f$ -Zustand. Die Energiedifferenzen an  $S_1$ -Geometrie ergeben sich größtenteils durch Planarisierung des Moleküls, die Trends sind in Abbildung 4.30 bereits zu erkennen. Die  $S_b$ -,  $S_f$ - und  $T_c$ -Zustände sinken energetisch stark ab, sodass der  $S_b$  nun der  $S_1$  und der  $T_c$  nun der  $T_2$  ist.  $S_a$

und  $T_a$  bleiben energetisch etwa unverändert, und die ME-Zustände, sowie  $S_c$  und  $T_b$  steigen energetisch an. Zusätzlich fällt auf, dass der  $S_0$  an Geometrie des ersten angeregten Singulett stark ansteigt. An der  $T_1$ -Geometrie, deren Beugungswinkel  $\theta$  dem der  $S_0$ -Geometrie ähnlich ist, zeigen sich dennoch energetische Unterschiede. Fast alle Singulett-Zustände liegen im Vergleich energetisch höher als an der Grundzustandsgeometrie, der ME-Zustand liegt allerdings  $\Delta E = -0,12$  eV geringer. Bei den Triplett-Zuständen ergibt sich ein anderes Bild. Der optimierte Zustand und  $T_a$  und der  $T_{ME}$  sinken energetisch, der  $T_c$  bleibt etwa gleich und der  $T_b$  steigt energetisch an.

Für Singlet Fission ist die  $S_0$ -Geometrie besonders von Bedeutung, da der Prozess teilweise schneller als die Geometrieveränderung stattfindet. Die Bedingung  $E(S_1) \geq 2E(T_1)$  gilt für das FLAP1 nicht, die doppelte Triplett-Energie liegt etwa  $\Delta E = 0,6$  eV über dem  $S_1$ . Außerdem liegt der ME-Singulett  $\Delta E = 0,8$  eV über dem hellen  $S_c$ , sodass ersterer von letzterem nach Anregung des Moleküls realistisch nicht zu erreichen ist. Es sollte kein weiterer Triplett-Zustand energetisch sehr nah am ersten Singulett liegen, da sonst eine Desaktivierung über ISC mit folgender IC in den  $T_1$  möglich wäre. In diesem Fall liegt der  $T_c$  nur  $\Delta E = 0,06$  eV über dem  $S_1$ . Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass für das FLAP1 keine SF zu erwarten ist, was experimentell [33] auch beobachtet wurde.

#### 4.5.2 FLAP2

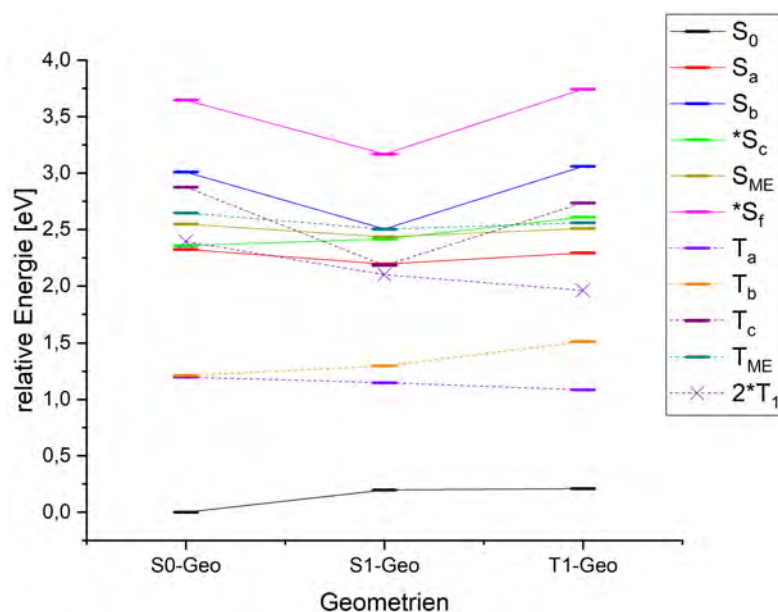


ABBILDUNG 4.41: Ausgewählte Zustandsenergien des FLAP2 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplett-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplets eingezeichnet.

Im Tetracen-Dimer sind sowohl die ersten beiden Triplets, als auch Singulett energetisch nah beieinander, analog zum FLAP1. Die ME-Zustände folgen allerdings schon an dieser Stelle, wobei der  $^3(ME)$  erneut über dem  $^1(ME)$  liegt. Die höchsten betrachteten Zustände sind jene mit Orbitalen großer Linker-Beteiligung, der  $T_c$ ,  $S_b$  und der helle  $S_f$ . Die Veränderungen an  $S_1$ -Geometrie können auch in diesem Fall größtenteils mit der partiellen Planarisierung des Moleküls erklärt werden, die

Trends sind in Abbildung 4.33 zu erkennen. Da die optimierte Geometrie allerdings nicht planar ist, sondern einen Beugungswinkel  $\theta = 19,8^\circ$  besitzt, sind die Energiedifferenzen im Vergleich zu FLAP1 weniger ausgeprägt. Analog zum Anthracen-Dimer sinken der  $T_c$ ,  $S_b$  und  $S_f$  in ihrer Energie, während der  $T_a$  in etwa gleich bleibt und der  $S_0$ ,  $S_c$  und  $T_b$  steigen. Allerdings sinken der  $S_a$ , sowie die ME-Zustände im Gegensatz zum FLAP1 energetisch leicht ab. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Geometrie des  $S_a$  anstatt des  $S_b$  optimiert wurde. An der  $T_1$ -Geometrie steigen im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie bis auf den  $^1(ME)$  und  $S_a$ , welche energetisch fast gleich bleiben, alle Singulettts an, während der  $T_b$  als einziger Triplett ansteigt. Die anderen Triplettts sinken in ihrer Energie leicht.

An der  $S_0$ -Geometrie ist die Bedingung  $E(S_1) \geq 2E(T_1)$  auch nicht erfüllt, allerdings liegt die doppelte Triplett-Energie in diesem Fall nur etwa  $\Delta E = 0,08$  eV über dem  $S_1$ . Zusätzlich liegt der ME-Singulett nur  $\Delta E = 0,2$  eV über dem hellen  $S_c$ , diese Differenz ist durch Schwingungen eventuell zu überbrücken. In kristallinem Tetracen wird SF beobachtet, obwohl eine ähnliche Energiedifferenz vorhanden ist [25]. Für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle verschwindet die elektronische Kopplung zwischen  $S_1$  und dem  $^1(TT)$ , daher spielen Schwingungsanregungen, welche die Symmetrie brechen, in den hier untersuchten Molekülen wahrscheinlich eine große Rolle [87]. Der  $T_3$  liegt  $\Delta E = 0,16$  eV über dem  $S_1$ , Desaktivierung über ISC in diesen ist daher erschwert. Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, dass SF in diesem Molekül stattfinden kann, allerdings nicht so effizient wie möglich sein wird. Im Experiment [33] wurde für das TIPS-FLAP2 SF mit einer Ausbeute von  $\Phi_{SF} \approx 1,8$  und einer Lebensdauer von  $\tau_{SF} \approx 3$  ps angegeben, wobei in diesem Fall wahrscheinlich nur der Schritt  $S_1 \rightleftharpoons ^1(TT)$  gemeint ist. Es wird von einem Gleichgewicht zwischen  $S_1$  und  $(TT)$  gesprochen, was zu einer verzögerten Fluoreszenz mit einer Lebensdauer  $\tau_F = 120$  ns führt.

### 4.5.3 FLAP3

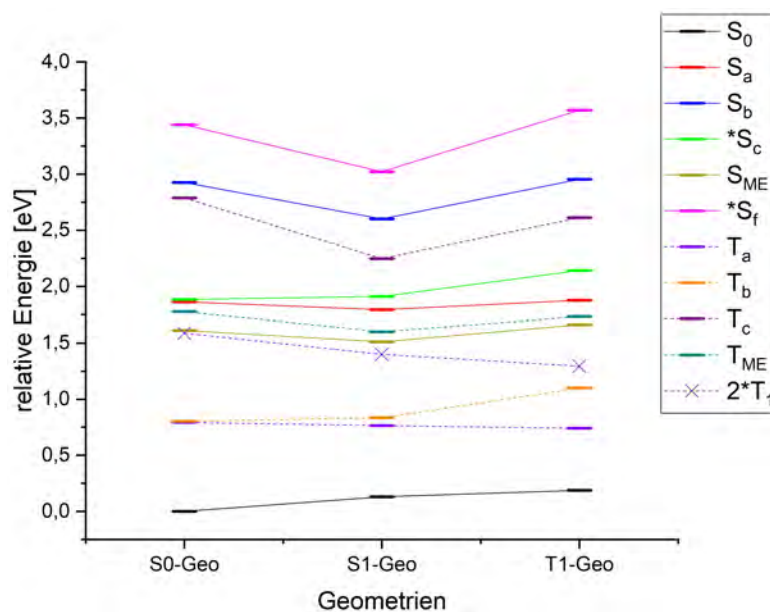


ABBILDUNG 4.42: Ausgewählte Zustandsenergien des FLAP3 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplett-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplettts eingezeichnet.

An der Grundzustandsgeometrie liegen die ersten beiden Triplets auch in diesem Fall nah aneinander, im Gegensatz zu den anderen FLAPs folgt als  $S_1$  allerdings der  $^1(ME)$ , der  $^3(ME)$  liegt nur knapp über diesem.  $S_a$  und  $S_c$  besitzen erneut fast die gleiche Energie, die letzten betrachteten Zustände sind analog zum FLAP2 der  $T_c$ ,  $S_b$  und  $S_f$ . Die Energieunterschiede an  $S_1$ -Geometrie können auch in diesem Fall teilweise durch den kleineren Beugungswinkel  $\theta = 24,2^\circ$  der optimierten Struktur erklärt werden (Trends in Abbildung 4.36). Die Zustände mit großer Linker-Beteiligung ( $T_c$ ,  $S_b$ ,  $S_f$ ) sinken energetisch, während der Grundzustand eine höhere Energie zeigt. Die Energien von  $T_a$ ,  $T_b$  und  $S_c$  ändern sich um  $\Delta E \approx \pm 0,03$  eV, bleiben also fast gleich. Der optimierte  $S_a$  und die ME-Zustände sinken in ihrer Energie signifikanter. An der  $T_1$ -Geometrie steigen im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie die Energien aller Singulett-Zustände und die des  $T_b$ , während die des optimierten  $T_a$ , des  $T_c$  und  $^3(ME)$  sinken.

An  $S_0$ -Geometrie des FLAP3 ist die energetische Bedingung  $E(S_1) \geq 2E(T_1)$  zum ersten Mal erfüllt. Die doppelte Triplett-Energie liegt um  $\Delta E = -0,02$  eV unter der des  $^1(ME)$ -Zustandes, welcher auch den  $S_1$  darstellt. Nach Anregung in den  $S_c$  ist jener energetisch einfach erreichbar. Weiterhin liegt der  $T_3$   $\Delta E = 0,16$  eV über dem  $S_1$ . All diese Beobachtung führen zu der Annahme, dass im FLAP3 schnelle und effiziente SF zu erwarten ist, dies wird durch die experimentell beobachtete Lebensdauer  $\tau_{SF} = 4,23 \pm 0,02$  ps und Ausbeute  $\Phi_{SF} = 2,02 \pm 0,03$  [33] des TIPS-FLAP3 bestätigt.

#### 4.5.4 BA1

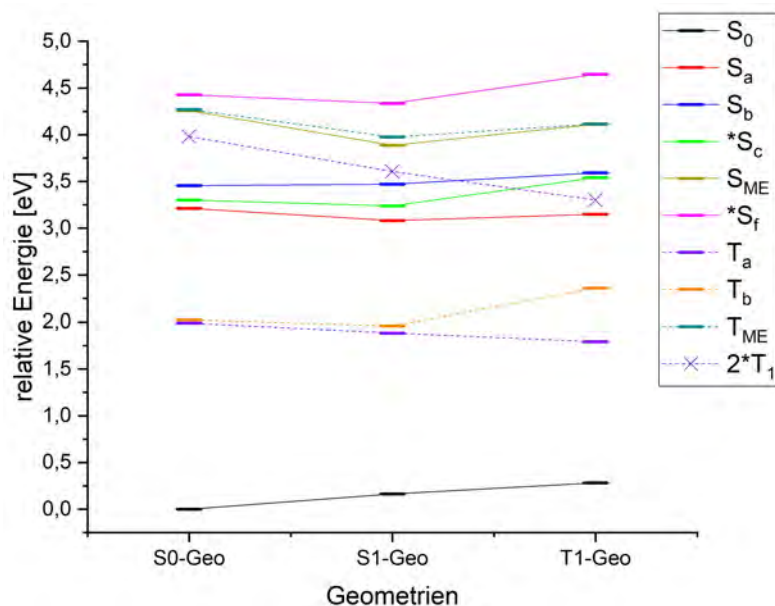


ABBILDUNG 4.43: Ausgewählte Zustandsenergien des BA1 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplet-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplets eingezeichnet.

Die Reihenfolge der Zustände im BA1 an Grundzustandsgeometrie entspricht der des FLAP1. Die ersten beiden Triplets liegen nah aneinander, sowie die ersten beiden Singulets  $S_a$  und  $S_c$ . Darauf folgen  $S_b$ , die ME-Zustände und der helle  $S_f$ . Im Vergleich mit dem FLAP1 liegen die relativen Energien aller Zustände  $\Delta E \approx 0,25$  eV

höher. Das Molekül planarisiert im  $S_1$  jedoch nicht, weshalb die Energiedifferenzen im Vergleich der Geometrien nicht den Trends des COT-verbrückten Anthracen-Dimers folgen. Der  $S_0$  und  $S_b$  sind die einzigen Zustände, welche an  $S_1$ -Geometrie energetisch steigen, alle anderen betrachteten Singulets und Triplets sinken in ihrer Energie. Die ME-Zustände werden dabei energetisch deutlich günstiger, während die restlichen Zustände nur moderat sinken. An  $T_1$ -Geometrie steigen im Vergleich zur  $S_1$ -Geometrie alle Zustände bis auf den optimierten  $T_a$  energetisch an. Besonders betroffen sind der  $S_0$ ,  $T_b$ ,  $S_c$ ,  $S_b$  und  $S_f$ , welche alle eine höhere Energie als an Grundzustandsgeometrie besitzen, einzig der  $S_a$  und die ME-Zustände liegen niedriger als die Pendants an jener.

Im Bezug auf SF zeigt das BA1 die gleichen Beobachtungen wie das FLAP1. Die doppelte Triplett-Energie  $2E(T_1)$  liegt deutlich über  $E(S_1)$  mit  $\Delta E = 0,77$  eV. Auch der  $^1(ME)$  liegt weit ( $\Delta E = 0,96$  eV) über dem hellen  $S_c$ , der ME-Zustand ist nach Anregung realistisch nicht zu erreichen. Der  $T_3$  liegt immerhin  $\Delta E = 0,11$  eV über dem  $S_1$ . Dennoch wird aufgrund dieser Beobachtungen erwartet, dass dieses Molekül keine Singlet Fission zeigt.

#### 4.5.5 BT1

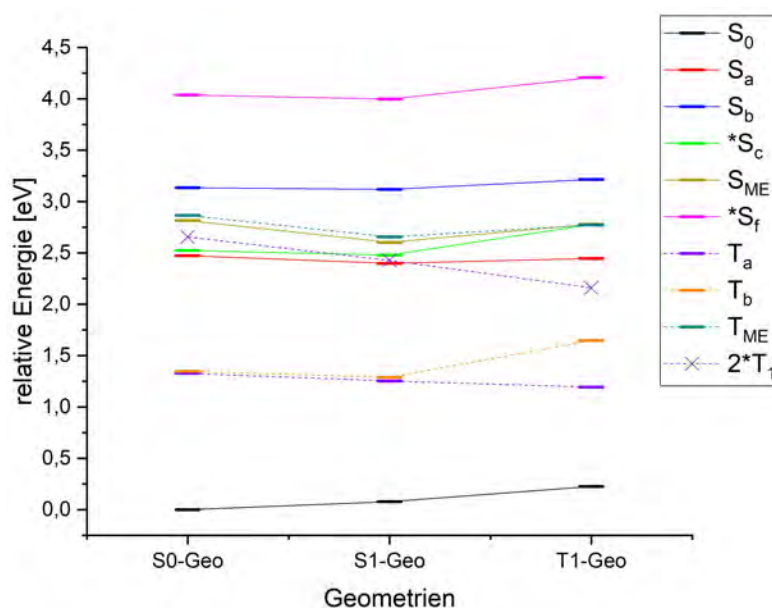


ABBILDUNG 4.44: Ausgewählte Zustandsenergien des BT1 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplett-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplets eingezeichnet.

Auch das BT1 zeigt die gleiche Zustandsreihenfolge wie das COT-verbrückte Pendant. Die beiden Triplets  $T_a$  und  $T_b$  liegen energetisch nah beieinander, darauf folgen  $S_a$  und  $S_c$ , zwischen welchen die Differenz auch gering ist. Die nächsten betrachteten Zustände sind der  $^1(ME)$  und  $^3(ME)$  und die energetisch am höchsten liegenden sind der  $S_b$  und  $S_f$ . Im Vergleich mit FLAP2 liegen alle Zustände etwa  $\Delta E = 0,1 - 0,25$  eV höher. An  $S_1$ -Geometrie steigt nur der Grundzustand, der  $S_b$  bleibt energetisch fast gleich ( $\Delta E = 0,01$  eV) und  $S_f$ ,  $S_c$ ,  $S_a$ ,  $T_b$  und  $T_a$  werden leicht abgesenkt ( $\Delta E = -0,04 - 0,08$  eV). Die ME-Zustände hingegen werden deutlicher um  $\Delta E = -0,21$  eV abgesenkt. An  $T_1$ -Geometrie steigen wie im BA1 alle Zustände bis auf den

optimierten  $T_a$  wieder an, sodass bis auf den  $S_a$ ,  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$  alle Zustandsenergien über denen der Grundzustandsgeometrien liegen.

In diesem Fall liegt  $2E(T_1)$  um  $\Delta E = 0,19$  eV über dem  $S_1$ , und der  $^1(ME)$  liegt  $\Delta E = 0,29$  eV über dem hellen  $S_c$ , während sich der Unterschied zwischen  $T_3$  und  $S_1$  auf  $\Delta E = 0,15$  eV beläuft. Es sollte in diesem Molekül kaum bzw. keine SF zu beobachten sein, da die Energiedifferenzen zu groß sind. Für das BT1 wurde experimentell sehr langsame SF [34], welche nicht mit anderen Prozessen konkurrieren kann, beobachtet, während für das TIPS-BT1 wenig Evidenz auf SF hinweist [35, 36].

#### 4.5.6 BP1

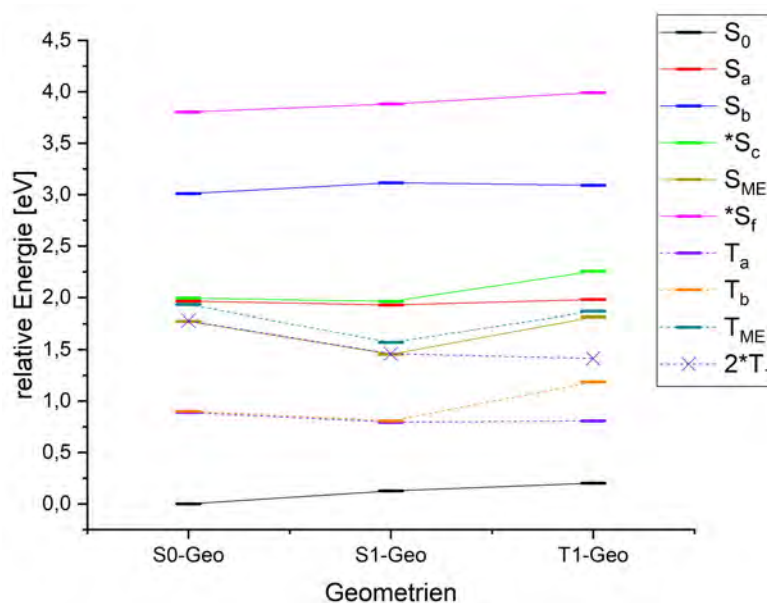


ABBILDUNG 4.45: Ausgewählte Zustandsenergien des BP1 an  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Geometrie. Singulett-Zustände sind mit durchgezogenen, Triplet-Zustände mit gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die doppelte Energie des ersten Triplets eingezeichnet.

Das Norbornyl-verbrückte Pentacen-Dimer zeigt die gleiche energetische Reihenfolge der Zustände wie das FLAP3. Die ersten beiden Triplets  $T_a$  und  $T_b$ , welche nah beieinander liegen, werden von den ME-Zuständen gefolgt. Die nächsten Zustände sind  $S_a$  und  $S_c$ , welche energetisch kaum voneinander getrennt sind, und die letzten betrachteten Zustände sind erneut  $S_b$  und  $S_f$ . Die relative Energie der Zustände liegt erneut etwa  $\Delta E \approx 0,2$  eV über denen des FLAP3. An  $S_1$ -Geometrie liegen der  $S_0$ ,  $S_b$  und  $S_f$  energetisch höher als an der Grundzustandsgeometrie, während  $S_a$  und  $S_c$  nur wenig sinken.  $T_a$  und  $T_b$  sind energetisch etwa  $\Delta E = -0,1$  eV günstiger, und die ME-Zustände sinken in ihrer Energie stark. An  $T_1$ -Geometrie steigen alle Zustände bis auf den optimierten  $T_a$  und den  $S_b$ , sodass bis auf den optimierten Zustand und den  $^3(ME)$  alle Zustände eine höhere Energie als an  $S_0$ -Geometrie besitzen.

In diesem Pentacen-Dimer ist die Bedingung  $E(S_1) \geq 2E(T_1)$  nahezu erfüllt, die doppelte Triplet-Energie ist  $\Delta E = 0,01$  eV größer als die des Singulets. Der  $^1(ME)$  liegt unter dem hellen  $S_c$ , kann also nach Anregung leicht erreicht werden. Der  $T_3$  liegt  $\Delta E = 0,16$  eV über dem  $S_1$ . Diese Energieunterschiede deuten auf schnelle und effiziente SF im BP1 hin, im Experiment wurde für das TIPS-BP1 schnelle SF auf

einer Zeitskala von unter 10 ps beobachtet, wobei keine Ausbeute angegeben wurde [36].

## 4.6 Zustandsenergien als Funktion der kondensierten Ringe

Die relativen Anregungsenergien der berechneten Zustände können in Abhängigkeit der Anzahl der aromatischen Ringe  $N$  aufgetragen werden. An diesen Graphen wird die energetische Entwicklung der Zustände und die Änderung der Reihenfolge jener mit der Ringgröße anschaulich gemacht.

### 4.6.1 FLAPs

An den Grundzustandsgeometrien der FLAPs werden die Energien ausgewählter Zustände dargestellt. Die in den vorherigen Sektionen bereits erwähnten Trends las-

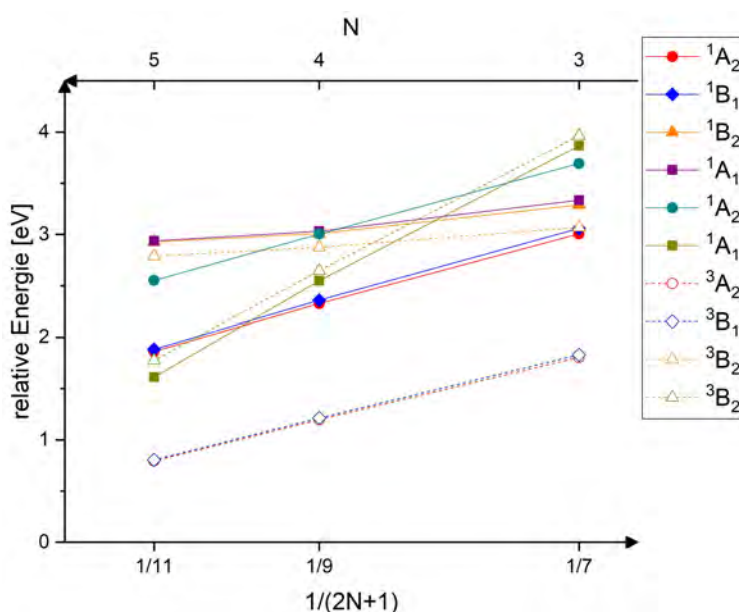


ABBILDUNG 4.46: Ausgewählte Anregungsenergien an den Grundzustandsgeometrien der FLAPs als Funktion der Anzahl der aromatischen Ringe  $N$ . Singulets sind mit ausgefüllten Symbolen und durchgezogenen Linien, Triplets mit hohlen Symbolen und gestrichelten Linien gekennzeichnet. Kreise symbolisieren  $A_2$ -, Diamanten  $B_1$ -, Dreiecke  $B_2$  und Quadrate  $A_1$ -Zustände.

sen sich in Abbildung 4.46 erkennen. Die dunkelgelb dargestellten  $^1A_1$ - und  $^3B_2$ -Zustände entsprechen  $S_{ME}$  und  $T_{ME}$  (Charakterisierung Vgl. Tabelle 4.12) und sinken mit Vergrößerung der Polyacen-Einheiten aufgrund des Doppelanregungscharakters und den beteiligten MOs, welche Acen-zentriert sind, energetisch stark ab, wobei der  $S_{ME}$  im Vergleich etwas günstiger wird. Im Anthracen-Dimer ist dieser Zustand der  $S_7$ , im Tetracen-Dimer der  $S_3$  und im FLAP3 der  $S_1$ . Die ersten beiden Triplets  $^3A_2$  und  $^3B_1$  entsprechen  $T_a$  und  $T_b$ , sinken mit der Anzahl der aromatischen Ringe moderat ab und nähern sich einander an. Dies lässt sich durch die Beteiligung der Acen-zentrierten Orbitale erklären. Gleiches gilt für die ersten Singulets  $^1A_2$  und  $^1B_1$  (im Pentacen  $S_2$  und  $S_3$ ), welche dem  $S_a$  und  $S_c$  entsprechen, und dem cyanfarbigen  $^1A_2$ . Die dritte Art von Zuständen sind jene mit großem Beitrag der Linker-zentrierten MOs, dies sind die orange markierten Zustände  $^1B_2$  und

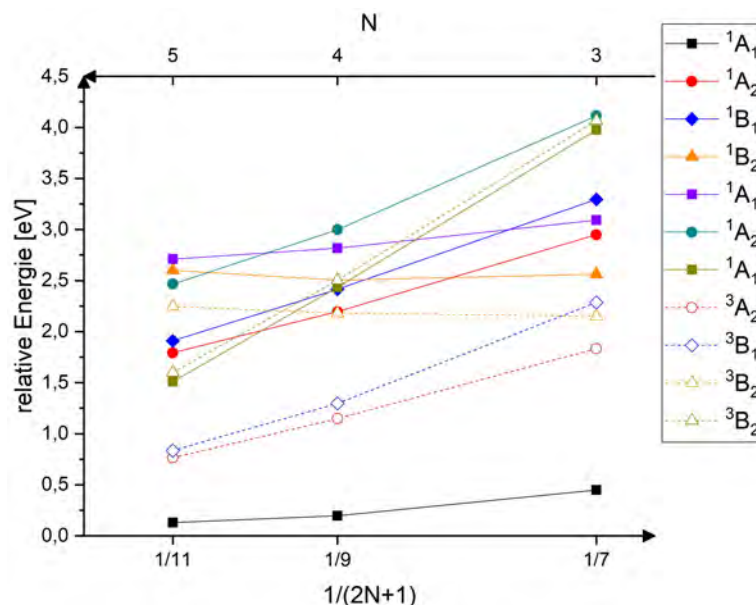


ABBILDUNG 4.47: Ausgewählte Anregungsenergien an den  $S_1$ -Geometrien der FLAPs als Funktion der Anzahl der aromatischen Ringe  $N$ . Die jeweilige Grundzustandsenergie an  $S_0$ -Geometrie wird als Referenz definiert. Die Markierung ist analog zu Abbildung 4.46.

$^3B_2$ , welche dem  $S_b$  und  $T_c$  entsprechen, und der lila markierte  $^1A_1$ . Diese Zustände sinken mit Vergrößerung der Polyacen-Einheiten energetisch nur wenig ab.

Dadurch, dass die jeweiligen Grundzustandsgeometrien der Moleküle sehr ähnlich sind und sich die Beugungswinkel nur um  $\Delta\theta < 1^\circ$  unterscheiden, sowie durch die Wahl der Auftragung gegen  $1/(2N + 1)$ , sinken die Energien aller betrachteten Zustände mit steigender Anzahl der aromatischen Ringe konstant ab.

Für die  $S_1$ -Geometrien kann ein analoger Plot dargestellt werden. Zusätzlich zu den in Abbildung 4.46 dargestellten Zuständen wird in Abbildung 4.47 der  $S_0$  ( $^1A_1$ , schwarz) dargestellt. Aufgrund der stark unterschiedlichen Geometrien, vor allem der Beugungswinkel  $\theta$  ist das energetische Verhalten der Zustände nicht so linear wie an den Grundzuständen. Durch die Planarisierung des FLAP1 im  $S_1$  liegen die Zustandsenergien vor allem bei diesem Molekül höher oder tiefer als erwartet. Der Grund- und die Zustände, an denen HOMO-1 und LUMO+1 prominent und weitere Acen-zentrierte Orbitale beteiligt sind (blau, cyan und dunkelgelb markierte Zustände), steigen von FLAP2 zu FLAP1 energetisch stärker an, während die rot markierten Zustände, an denen hauptsächlich HOMO und LUMO beteiligt sind, weiterhin linear ansteigen. Im lila markierten Zustand, an welchem sowohl die COT-zentrierten MOs, als auch HOMO-1 und LUMO+1 beteiligt sind, heben sich die Effekte ungefähr auf, sodass das energetische Verhalten dem an den Grundzustandsgeometrien gleicht.

Besonders auffällig sind allerdings die orange markierten Zustände ( $S_b$  und  $T_c$ ), an welchen ebenfalls die am Linker lokalisierten Orbitale, sowie HOMO und LUMO beteiligt sind. Im Gegensatz zu allen anderen Zuständen steigen die Energien jener mit Verlängerung der Polyacen-Einheiten an. Dies liegt daran, dass die Energien jener Zustände bei planaren Strukturen energetisch stark abgesenkt sind und die Moleküle mit steigender Anzahl der Ringe  $N$  im  $S_1$  einen immer größeren Beugungswinkel  $\theta$  zeigen. Während das FLAP1 noch planar ist ( $\theta = 0^\circ$ ), zeigt das FLAP2 eine

Struktur mit einem Beugungswinkel von  $\theta = 19,8^\circ$  und die Geometrie des Pentacen-Dimers ist noch gewinkelter ( $\theta = 24,2^\circ$ ).

#### 4.6.2 Norbornyl-verbrückte Dimere

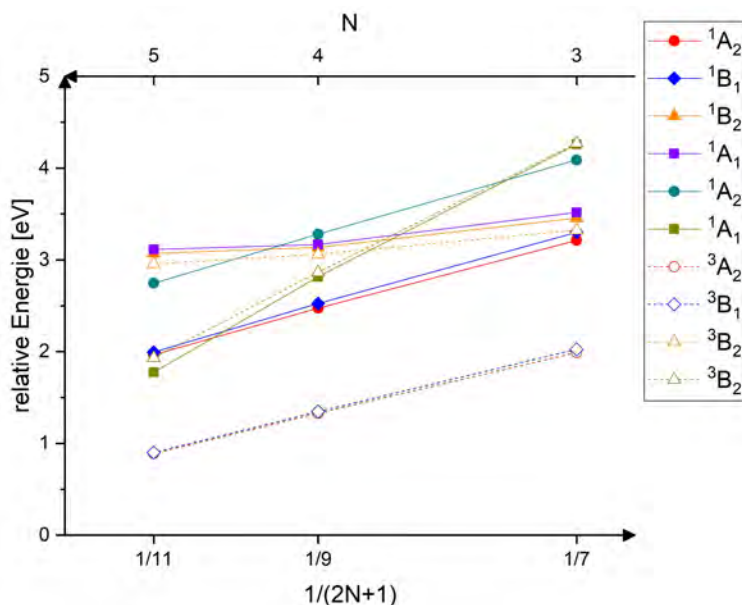


ABBILDUNG 4.48: Ausgewählte Anregungsenergien an den Grundzustandsgeometrien der Norbornyl-verbrückten Dimere als Funktion der Anzahl der aromatischen Ringe  $N$ . Die Markierung ist analog zu Abbildung 4.46.

Für die Norbornyl-verbrückten Dimere zeigt sich an den Grundzustandsgeometrien ein ähnliches Bild wie für die FLAPs. Erneut sinken die ME-Zustände am stärksten mit zunehmender Länge der Polyacene, und auch in diesem Fall wird der  $^1(ME)$  im Vergleich mit dem analogen Triplett etwas günstiger. Auch die  $S_a$ -,  $S_c$ -,  $T_a$ - und  $T_b$ -Zustände, sowie der cyan-farbige  $^1A_2$  zeigen den gleichen Trend wie die Pendants der COT-verbrückten Dimere. Diese zeigen einen linearen Verlauf in Abbildung 4.48, wobei sich die blau und rot markierten Singulets bzw. Triplets energetisch annähern. Die orangenen Zustände  $S_b$  und  $T_c$  und der lila markierte  $^1A_1$  verändern sich energetisch kaum, wobei die relativen Energien im BP1 etwas höher sind als erwartet. Im BA1 und BT1 entspricht der  $S_a$  dem  $S_1$  und im BP1 dem  $S_2$ . Der multiexzitonische Zustand ist im BA1 der  $S_7$ , im BT1 der  $S_3$  und im BP1 der  $S_1$ .

An den  $S_1$ -Geometrien verhalten sich die blau, rot und cyan-farbenen Zustände (Vgl. Abbildung 4.49) wie an den Grundzustandsgeometrien, allerdings liegen die Singulets und Triplets energetisch etwas weiter auseinander. Der  $S_b$  und  $T_c$  (orange) nähern sich im Vergleich etwas an, die Energiedifferenz zwischen dem  $S_b$  und lila-farbenen  $^1A_1$  steigt im Vergleich zu den Grundzustandsgeometrien etwas. Besonders auffällig sind allerdings der  $S_0$  und die ME-Zustände. Die relative Energie des Grundzustands im Pentacen-Dimer liegt etwas über der des BT1 und sinkt im Gegensatz zu den anderen Zuständen nicht. Sowohl der  $^1(ME)$ , als auch der  $^3(ME)$  liegen hingegen im BP1 energetisch tiefer als erwartet.

Im Gegensatz zu den FLAPs verändern sich die  $S_1$ -Geometrien bei unterschiedlicher Anzahl aromatischer Ringe kaum. Die Beugungswinkel  $\theta$  verändern sich um weniger als  $1,5^\circ$ , weshalb die Reihenfolge und relativen Energien der Zustände den

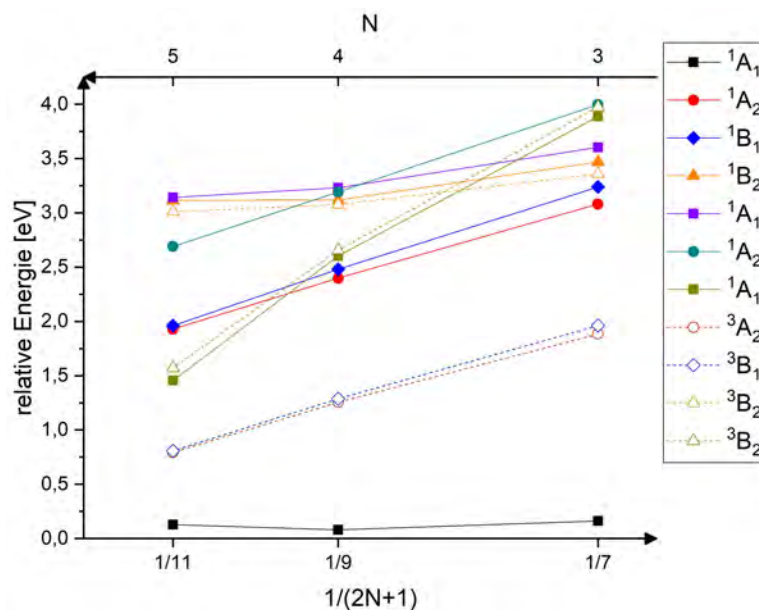


ABBILDUNG 4.49: Ausgewählte Anregungsenergien an den  $S_1$ -Geometrien der Norbornyl-verbrückten Dimere als Funktion der Anzahl der aromatischen Ringe  $N$ . Die jeweilige Grundzustandsenergie an  $S_0$ -Geometrie wird als Referenz definiert. Die Markierung ist analog zu Abbildung 4.46.

Pendants der Grundzustandsgeometrien ähnlicher sind als bei den COT-verbrückten Dimeren.

## 4.7 Vergleich mit den Monomersystemen

In Polyacenen werden Zustände, welche entlang der kurzen Achse des Moleküls polarisiert sind, mit  $L_a$  bezeichnet, während Zustände mit Polarisation entlang der langen Achse mit  $L_b$  benannt werden. TD-DFT-Berechnungen zeigen große Fehler bei der Beschreibung von  $L_a$ -Zuständen,  $L_b$ -Zustände hingegen werden relativ akkurat beschrieben [88, 89]. Für die DFT/MRCI-Methode ergibt sich dieses Problem nicht, beide Arten von Zuständen werden mit guter Genauigkeit beschrieben [90].

Um die Polarisation eines Zustands bestimmen zu können, werden die Übergangs-

TABELLE 4.14: Die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente ausgewählter Zustände wird mit der irreduziblen Darstellung und dem zugehörigen Zustand in Polyacenen zusammengefasst.

Zustand	irreduzible Darstellung	Ausrichtung $\mu$	Zuordnung
$S_a$	$A_2$	kein Dipol	
$S_b$	$B_2$	y-Achse	$L_b$
$S_c$	$B_1$	x-Achse	$L_a$
$S_{ME}$	$A_1$	z-Achse	

dipolmomente  $\mu$  bei Anregung aus dem Grundzustand betrachtet. Die z-Achse liegt dabei in der  $C_2$ -Achse, die y-Achse entspricht der langen und die x-Achse der kurzen Molekülachse. Symmetriebedingt ergeben sich für Anregungen aus dem  $^1A_1$ -Grundzustand in angeregte Zustände mit gleicher irreduziblen Darstellung immer

TABELLE 4.15: Vergleich der relativen Lagen der  $L_a$ - und  $L_b$ -Zustände in den Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Monomeren (in Lösung) und -Dimeren an den Grundzustandsgeometrien.

Zustand	relative Energie [eV]		
	Anthracen	FLAP1	BA1
$L_a$	$S_1$ (3,60)	$S_2$ (3,06)	$S_2$ (3,30)
$L_b$	$S_2$ (3,64)	$S_3$ (3,29)	$S_3$ (3,46)
	Tetracen	FLAP2	BT1
$L_a$	$S_1$ (2,88)	$S_2$ (2,36)	$S_2$ (2,53)
$L_b$	$S_2$ (3,39)	$S_6$ (3,01)	$S_4$ (3,13)
	Pentacen	FLAP3	BP1
$L_a$	$S_1$ (2,37)	$S_3$ (1,86)	$S_3$ (2,00)
$L_b$	$S_3$ (3,12)	$S_8$ (2,93)	$S_8$ (3,01)

Übergangsdipolmomente mit gleicher Ausrichtung. Dies ist in Tabelle 4.14 dargestellt.

Der helle  $S_c$  entspricht also dem  $L_a$ , der  $S_b$  entspricht dem  $L_b$ . Für Anthracen, Tetracen und Pentacen in Lösung repräsentiert der  $L_a$ -Zustand den  $S_1$ , der  $L_b$  ist in Anthracen und Tetracen der  $S_2$  und in Pentacen der  $S_3$ . Der  $S_2$  im Pentacen ist der  $^1A_g$  mit Doppelanregungscharakter, welcher dem ME-Zustand entspricht. In beiden untersuchten Pentacen-Dimeren hingegen ist der  $S_{ME}$  der erste angeregte Singulett-Zustand. Sowohl in den Monomeren, als auch in den Dimeren sinkt der  $L_a$  mit steigender Anzahl der aromatischen Ringe energetisch deutlich schneller, während der  $L_b$  geringere Energiedifferenzen zeigt. Zusätzlich werden für ersteren größere Oszillatorstärken berechnet [90]. Diese werden mit den Zuständen der FLAPs und Norbornyl-verbrückten Dimere in Tabelle 4.15 verglichen. In den Dimeren liegen sowohl der  $L_a$ , als auch der  $L_b$  energetisch geringer als an den Monomeren, wobei die Energiedifferenz zu den FLAPs noch etwas größer ist. In den Tetracen- und Pentacen-Dimeren liegen im Vergleich mit den Monomeren weitere Zustände unter dem jeweiligen  $L_b$ .

Ein weiterer möglicher Vergleich der untersuchten Dimere mit den Monomeren

TABELLE 4.16: Vergleich der relativen Lagen der  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände in den Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Monomerkristallen [16, 25] und -Dimeren an den Grundzustandsgeometrien.

Zustand	relative Energie [eV]		
	Anthracen	FLAP1	BA1
$S_1$	3,10	3,01	3,21
$T_1$	1,82	1,81	1,99
$E(S_1) - 2E(T_1)$	-0,54	-0,61	-0,77
	Tetracen	FLAP2	BT1
$S_1$	2,29	2,32	2,47
$T_1$	1,25	1,20	1,33
$E(S_1) - 2E(T_1)$	-0,21	-0,08	-0,19
	Pentacen	FLAP3	BP1
$S_1$	1,83	1,61	1,77
$T_1$	0,86	0,79	0,89
$E(S_1) - 2E(T_1)$	0,11	0,03	-0,01

sind die relativen  $S_1$ - und  $T_1$ -Energien, sowie die Differenz von  $E(S_1)$  und  $2E(T_1)$ ,

was die energetische Bedingung der SF darstellt. In Tabelle 4.16 ist zu erkennen, dass die Energien des FLAP1 und FLAP2 relativ nah an den Anthracen- und Tetracen-Kristallen liegen, während Energien des FLAP3 geringer als die der Pentacen-Kristalle sind. Für das BA1 und BT1 liegen die Energien höher als an den Monomeren, während die Energien des BP1 gut zu denen des Pentacens passen. In den Anthracen-Kristallen wird trotz der hohen Energiedifferenz zwischen  $2E(T_1)$  und  $E(S_1)$  langsame und ineffiziente Singlet Fission beobachtet [16], in FLAP1 allerdings nicht [33] und auch für BA1 wird dies nicht erwartet. In den Tetracen- und Pentacen-Kristallen hingegen wird schnelle und effiziente SF beobachtet [25], dies gilt auch für TIPS-FLAP2, -FLAP3 und -BP1 [33, 36], während für das BT1 aufgrund der symmetrie-verbotenen Kopplung zwischen  $S_1$  und  $^1(TT)$  im Zusammenspiel mit den größeren Energiedifferenzen nur sehr langsame [34] und für das TIPS-BT1 kaum Evidenz für SF beobachtet wird [35, 36].

## Kapitel 5

### Fazit

Auf der Suche nach einer Lösung, um die schweren Folgen des Klimawandels zu verhindern, wird ein Fokus der Forschung auf erneuerbare Energiequellen gelegt, von welchen Solarenergie über Photovoltaikanlagen ein vielversprechender Kandidat für die Zukunft der Energiegewinnung ist. Um die Effizienz jener Anlagen, welche in kommerziellen Solarzellen bis 25% erreicht zu erhöhen, werden verschiedene Methoden untersucht, um das Schockley-Queisser-Limit umgehen zu können. Eine Möglichkeit ist ein seit den 60er-Jahren bekannter, aber schnell als obskures und ineffizientes Phänomen angesehener Prozess, welcher erst seit 20 Jahren wieder intensiver untersucht wird. Singlet Fission könnte in der Zukunft genutzt werden, um effizientere Photovoltaikanlagen herzustellen. Prototypen, welche diese Vermutungen bestätigen konnten, wurden bereits hergestellt.

Die ersten und inzwischen am besten untersuchten Systeme, welche SF zeigen, sind Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Kristalle. In den letzten Jahren liegt der Fokus allerdings nicht mehr auf Kristallsystemen, sondern auf kovalent verknüpften Dimeren. Daher wurden in dieser Arbeit Anthracen-, Tetracen- und Pentacen-Dimere, welche zum einen mit einem flexiblen COT-Linker (FLAPs) und zum anderen mit einem Norbornyl-Linker verknüpft sind, auf den Einfluss struktureller Parameter unter Verwendung der DFT/MRCI-Methode untersucht. Für das FLAP1 wird experimentell eine schnelle Planarisierung nach Anregung des Moleküls, für das TIPS-FLAP2 und -FLAP3 schnelle und effiziente SF beobachtet. Das korrelierte Triplet-Paar im Tetracen-Dimer steht dabei aber im Gleichgewicht mit dem  $S_1$ -Zustand, somit ist nur der erste Schritt des Prozesses schnell und effizient. Das BT1 und TIPS-BT1 zeigen keine nennenswerte Singlet Fission, während dieser Prozess im TIPS-BP1 erneut schnell und effizient ist.

Die DFT/MRCI-Berechnungen der Singulett- und Triplet-Zustände an den eingeschränkt optimierten Geometrien zeigen, dass es im FLAP1 für den ersten angeregten Zustand bei Planarisierung zu einer Kreuzung zweier Zustände kommt, durch welche die resultierende Potentialfläche ein Minimum bei einem Beugungswinkel von  $\theta = 0^\circ$  zeigt. Für das FLAP2 und FLAP3 zeigt sich die energetische Absenkung des entsprechenden Zustands bei Planarisierung zwar auch, allerdings erfahren andere Zustände dieser Systeme im Vergleich durch Vergrößerung der Polyacen-Einheiten eine größere Energetische Absenkung, weshalb in diesen keine Kreuzung mit dem  $S_1$  stattfindet. Das FLAP2 zeigt einen  $S_1$ , welcher quasi winkelunabhängig ist, während das FLAP3 einen eindeutiges Minimum bei einer stark gewinkelten Struktur zeigt. Für ersteres wird die Planarisierung wahrscheinlich durch schnelle SF und damit einhergehende Population eines anderen Zustands verhindert, während diese im letzteren energetisch sehr ungünstig ist. Für die Norbornyl-verbrückten Dimere scheint eine Änderung des Beugungswinkels  $\theta$  energetisch aufgrund des starren Linkers sehr ungünstig zu sein, dies wird durch die berechneten Energien bestätigt.

Die berechneten Absorptionsspektren zeigen im Vergleich zu experimentell vermessenen Spektren konstante Rotverschiebung mit einer Energiedifferenz von  $\Delta E \approx -0,2$  eV. Durch die Einführung von Ethinyl-Substituenten kann eine zusätzliche Rotverschiebung der berechneten Energien von erneut  $\Delta E \approx -0,2$  eV beobachtet werden, dies wird von vorhandenen TD-DFT-Ergebnissen der FLAPs und dem experimentellen Vergleich von BT1 und TIPS-BT1 unterstützt. Die berechneten Emissionsenergien zeigen im Vergleich mit den experimentellen Spektren etwas größere Abweichungen von  $\Delta E \approx -0,3$  eV.

Auch die beobachtete SF kann anhand der relativen energetischen Lagen wichtiger Zustände erklärt werden. Die Bedingung  $E(S_1) \geq 2(T_1)$  ist nur für die Pentacen-Dimere erfüllt, außerdem ist der multiexzitonische Zustand jener Verbindungen nach Anregung des Moleküls leicht zu erreichen und auch andere beitragende Zustände zeigen energetisch passende Lagen, um hohe SF-Raten gewährleisten zu können. Für die Tetracen-Dimere liegen die Zustände energetisch alle etwas ungünstiger,  $E(S_1) \geq 2(T_1)$  ist nicht erfüllt und auch der ME-Zustand ist nach Anregung schwerer zu erreichen. Dies ist jedoch auch in Tetracen-Kristallen, welche SF zeigen, zu beobachten. Durch Schwingungen im System kann die Energiedifferenz überbrückt werden. Zusätzlich sind Schwingungen, welche die Symmetrie in  $C_{2v}$ -symmetrischen Molekülen brechen, für den SF-Prozess von besonderer Bedeutung. Die elektronische Kopplung zwischen  $S_1$  und  ${}^1(TT)$  ist in diesen Molekülen symmetrieverboten und kann erst durch Schwingungen im System erlaubt werden, wodurch die SF erst möglich gemacht wird. Im Norbornyl-verbrückten Dimer sind die Energiedifferenzen noch etwas größer als im FLAP2, sodass für dieses mit langsamerer SF zu rechnen ist. Für die Anthracen-Dimere sind die Energiedifferenzen bereits so groß, dass keine SF zu erwarten ist. Experimentell wurde nur das FLAP1 untersucht, für dieses wird keine Singlet Fission beobachtet.

# Literatur

- [1] M. Jakob, J. C. Steckel, F. Jotzo, B. K. Sovacool, L. Cornelisen, R. Chandra, O. Edenhofer, C. Holden, A. Löschel, T. Nace, N. Robins, J. Suedekum, J. Urpelainen, *Nat. Clim. Chang.* **2020**, *10*, 704–707.
- [2] F. Johnsson, J. Kjärstad, J. Rootzén, *Climate Policy* **2018**, *19*, 258–274.
- [3] P. A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, *Cogent Engineering* **2016**, *3*, (Hrsg.: S. Dubey), 1167990.
- [4] F. I. T. Petrescu, A. Apicella, R. V. V. Petrescu, S. P. Kozaitis, R. B. Bucinell, R. Aversa, T. M. Abu-Lebdeh, *Am. J. Appl. Sci.* **2016**, *13*, 941–946.
- [5] M. V. Barros, R. Salvador, C. M. Piekarski, A. C. de Francisco, F. M. C. S. Freire, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2019**, *25*, 36–54.
- [6] REN21, *Renewables 2021 Global Status Report*, Paris: REN21 Secretariat, **2021**.
- [7] WEC, *World Energy Resources: 2013 Survey*, Used by permission of the World Energy Council [www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org), **2013**.
- [8] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen, *Am. J. Opt. Photo.* **2015**, *3*, 94.
- [9] S. R. Wenham, M. A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **1996**, *4*, 3–33.
- [10] J. Warner, *ChemMatters* **2014**, *32*, 9–11.
- [11] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [12] S. Rühle, *Solar Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- [13] N. V. Korovina, N. F. Pompetti, J. C. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 040904.
- [14] M. B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361–386.
- [15] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [16] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 330–342.
- [17] C. Swenberg, W. Stacy, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 327–328.
- [18] N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 593–596.
- [19] H. Rademaker, A. J. Hoff, R. V. Grondelle, L. N. Duysens, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1980**, *592*, 240–257.
- [20] R. H. Austin, G. L. Baker, S. Etemad, R. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6642–6646.
- [21] M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- [22] D. N. Congreve, J. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reuswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. V. Voorhis, M. A. Baldo, *Science* **2013**, *340*, 334–337.
- [23] M. Einzinger, T. Wu, J. F. Kompalla, H. L. Smith, C. F. Perkinson, L. Nienhaus, S. Wiegold, D. N. Congreve, A. Kahn, M. G. Bawendi, M. A. Baldo, *Nature* **2019**, *571*, 90–94.
- [24] J. M. Luther, J. C. Johnson, *Nature* **2019**, *571*, 38–39.

- [25] V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, J. Demsar, D. L. Smith, S. Tretiak, R. L. Martin, X. Chi, B. K. Crone, A. P. Ramirez, A. J. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 017401.
- [26] V. Thorsmølle, R. Averitt, J. Demsar, D. Smith, S. Tretiak, R. Martin, X. Chi, B. Crone, A. Ramirez, A. Taylor, *Phys. B: Condens. Matter* **2009**, *404*, 3127–3130.
- [27] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, K. Müllen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 518–522.
- [28] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, W. W. Schoeller, K. Müllen, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14240–14250.
- [29] N. V. Korovina, S. Das, Z. Nett, X. Feng, J. Joy, R. Haiges, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 617–627.
- [30] S. N. Sanders, E. Kumarasamy, A. B. Pun, M. T. Trinh, B. Choi, J. Xia, E. J. Taffet, J. Z. Low, J. R. Miller, X. Roy, X.-Y. Zhu, M. L. Steigerwald, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8965–8972.
- [31] T. Sakuma, H. Sakai, Y. Araki, T. Mori, T. Wada, N. V. Tkachenko, T. Hasobe, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1867–1875.
- [32] E. Kumarasamy, S. N. Sanders, M. J. Y. Tayebjee, A. Asadpoordarvish, T. J. H. Hele, E. G. Fuemmeler, A. B. Pun, L. M. Yablon, J. Z. Low, D. W. Paley, J. C. Dean, B. Choi, G. D. Scholes, M. L. Steigerwald, N. Ananth, D. R. McCamey, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12488–12494.
- [33] T. Yamakado, S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Matsumoto, A. Osuka, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5438–5443.
- [34] J. D. Cook, T. J. Carey, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4473–4481.
- [35] J. D. Cook, T. J. Carey, D. H. Arias, J. C. Johnson, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 9229–9242.
- [36] T. J. Carey, E. G. Miller, A. T. Gilligan, T. Sammakia, N. H. Damrauer, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 457–460.
- [37] A. T. Gilligan, E. G. Miller, T. Sammakia, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5961–5971.
- [38] P. J. Vallett, J. L. Snyder, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10824–10838.
- [39] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [40] R. Sipos, J. Sima, *Revisita Cubana de Fisica* **2020**, *37*, 125–130.
- [41] J. Zimmermann, A. Zeug, B. Röder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2964–2969.
- [42] K. Murthy, H. S. Virk, *Defect Diffus Forum* **2013**, *347*, 1–34.
- [43] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14.
- [44] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- [45] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73–79.
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [47] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [48] P. Geerlings, F. D. Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–1874.
- [49] K. Burke, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150901.
- [50] R. G. Parr, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 631–656.
- [51] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.

- [52] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4037.
- [53] M. Marques, E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 427–455.
- [54] K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 062206.
- [55] M. J. G. Peach, M. J. Williamson, D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3578–3585.
- [56] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299.
- [57] M. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 287–323.
- [58] R. Baer, D. Neuhauser, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 043002.
- [59] J. P. Perdew, K. Schmidt in *AIP Conf. Proc. Bd. 577*, AIP, **2001**, S. 1–20.
- [60] T. J. Giese, D. M. York, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244107.
- [61] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [63] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [64] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [65] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [66] C. L. Benavides-Riveros, N. N. Lathiotakis, M. A. L. Marques, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 12655–12664.
- [67] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 108–181.
- [68] I. Shavitt, *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 3–17.
- [69] S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645–5655.
- [70] C. M. Marian, A. Heil, M. Kleinschmidt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, e1394.
- [71] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 034104.
- [72] A. Heil, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 194104.
- [73] A. Heil, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 164106.
- [74] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*.
- [75] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0. <https://avogadro.cc/>.
- [76] Turbomole V.7.5.0 2020, a development from Universität of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.com>.
- [77] S. G. Balasubramani, et al., *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [78] M. J. Frisch, et al., Gaussian 16, Revision A.03, **2016**.
- [79] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [80] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [81] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <https://www.jmol.org/>.
- [82] P. M. Thomas, A. Weber, *J. Raman Spectr.* **1978**, *7*, 353–357.
- [83] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 915–923.
- [84] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 697–704.

- 
- [85] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 705–711.
- [86] G. Knuchel, G. Grassi, B. Vogelsanger, A. Bauder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10845–10848.
- [87] E. C. Alguire, J. E. Subotnik, N. H. Damrauer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *119*, 299–311.
- [88] M. Parac, S. Grimme, *Chem. Phys.* **2003**, *292*, 11–21.
- [89] S. Grimme, M. Parac, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 292–295.
- [90] C. M. Marian, N. Gilka, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1501–1515.

## Anhang A

# Anhang

TABELLE A.1: Eine Übersicht der hellen Übergänge des Alkin-FLAP2. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_2$	2,09 / 592	0,37373	H $\rightarrow$ L+1	47,8	$\pi\pi^*$
			H-1 $\rightarrow$ L	32,8	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_8$	3,03 / 410	0,12789	H-2 $\rightarrow$ L	32,3	$\pi\pi^*$
			H-5 $\rightarrow$ L+1	14,4	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+2	13,1	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{12}$	3,59 / 345	2,80586	H $\rightarrow$ L+2	43,6	$\pi\pi^*$
			H-2 $\rightarrow$ L	26,0	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{17}$	3,90 / 318	0,19290	H-2 $\rightarrow$ L+1	31,8	$\pi\pi^*$
			H-5 $\rightarrow$ L	11,7	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{18}$	4,00 / 310	0,23503	H-5 $\rightarrow$ L+1	22,6	$\pi\pi^*$
			H-6 $\rightarrow$ L	10,9	$\pi\pi^*$

TABELLE A.2: Eine Übersicht der hellen Übergänge des Alkin-FLAP3. Nur Anregungen mit einem Anteil von mehr als 10% sind berücksichtigt.

Übergang	Energie [eV/nm]	f(L)	Orbitale	Anteil [%]	Art
$S_0 \rightarrow S_3$	1,71 / 726	0,27302	H $\rightarrow$ L+1	43,1	$\pi\pi^*$
			H-1 $\rightarrow$ L	33,8	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{12}$	2,91 / 426	0,20839	H-4 $\rightarrow$ L	36,4	$\pi\pi^*$
			H-5 $\rightarrow$ L+1	15,1	$\pi\pi^*$
			H $\rightarrow$ L+3	12,9	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{15}$	3,21 / 387	0,16297	H-1 H-1 $\rightarrow$ L L+1	27,4	$\pi\pi^*$
			H H $\rightarrow$ L L+1	22,1	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{22}$	3,50 / 354	3,06717	H $\rightarrow$ L+3	36,7	$\pi\pi^*$
			H-4 $\rightarrow$ L	21,7	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_{24}$	3,71 / 335	0,20797	H-8 $\rightarrow$ L	22,6	$\pi\pi^*$

TABELLE A.3: Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP1 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	-1,64125	0,00000	0,00000	1,64125
$L_b$	0,00000	0,05113	0,00000	0,05113
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	0,01618	0,01618

TABELLE A.4: Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP2 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	-1,82703	0,00000	0,00000	1,82703
$L_b$	0,00000	0,23559	0,00000	0,23559
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	0,00561	0,00561

TABELLE A.5: Dipolmomente ausgewählter Zustände des FLAP3 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	-1,89279	0,00000	0,00000	1,89279
$L_b$	0,00000	0,50240	0,00000	0,50240
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	-0,00246	0,00246

TABELLE A.6: Dipolmomente ausgewählter Zustände des BA1 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	-1,74151	0,00000	0,00000	1,74151
$L_b$	0,00000	0,65043	0,00000	0,65043
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	0,05153	0,05153

TABELLE A.7: Dipolmomente ausgewählter Zustände des BT1 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	-1,90204	0,00000	0,00000	1,90204
$L_b$	0,00000	-0,81052	0,00000	0,81052
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	0,00884	0,00884

TABELLE A.8: Dipolmomente ausgewählter Zustände des BP1 an Grundzustandsgeometrie in atomaren Einheiten.

Zustand	x	y	z	tot.
$L_a$	1,95214	0,00000	0,00000	1,95214
$L_b$	0,00000	0,95885	0,00000	0,95885
$S_{ME}$	0,00000	0,00000	0,00494	0,00494

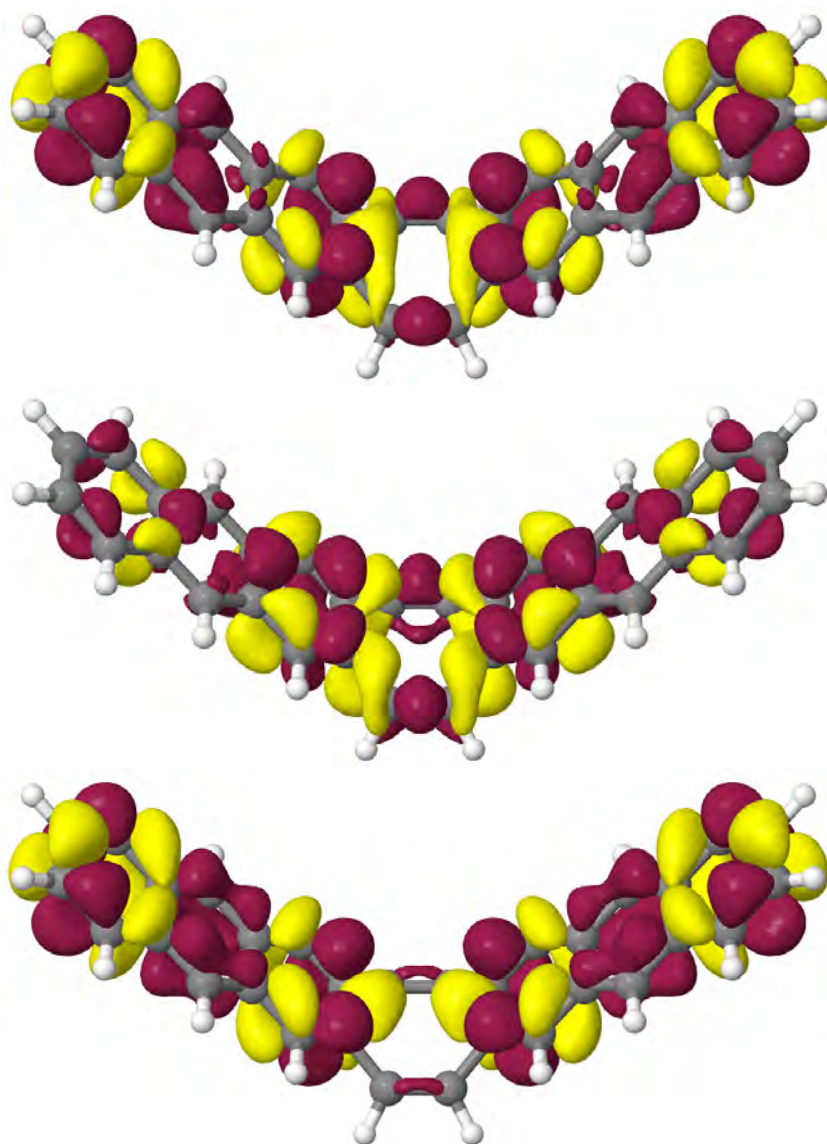


ABBILDUNG A.1: Differenzdichten des FLAP1. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Mitte:  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_7$ -Übergang.

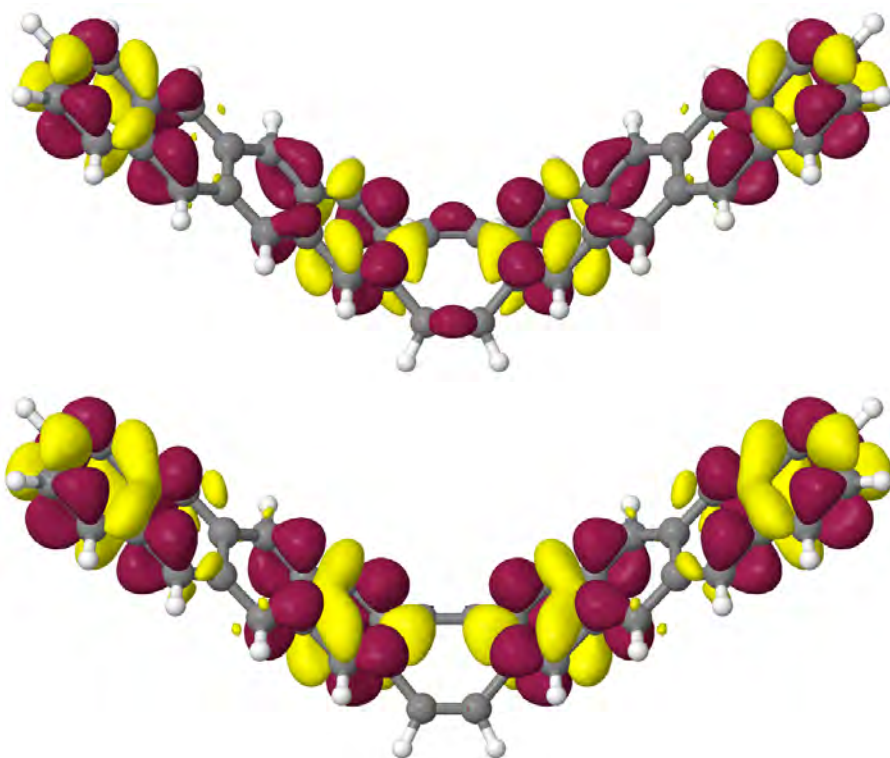


ABBILDUNG A.2: Differenzdichten des FLAP2. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang.

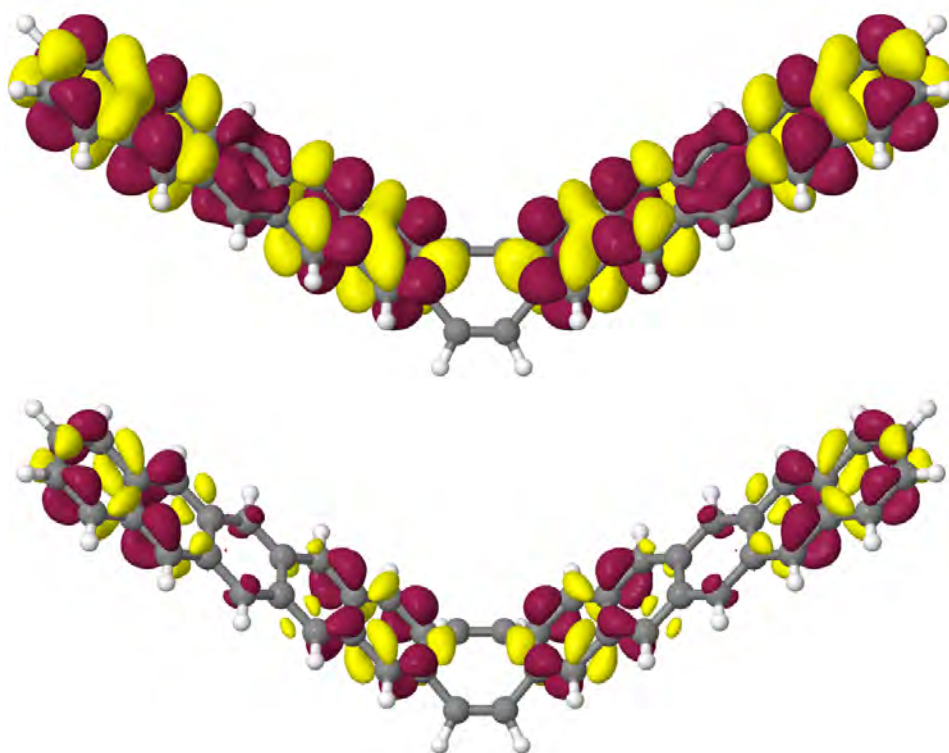


ABBILDUNG A.3: Differenzdichten des FLAP3. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang.

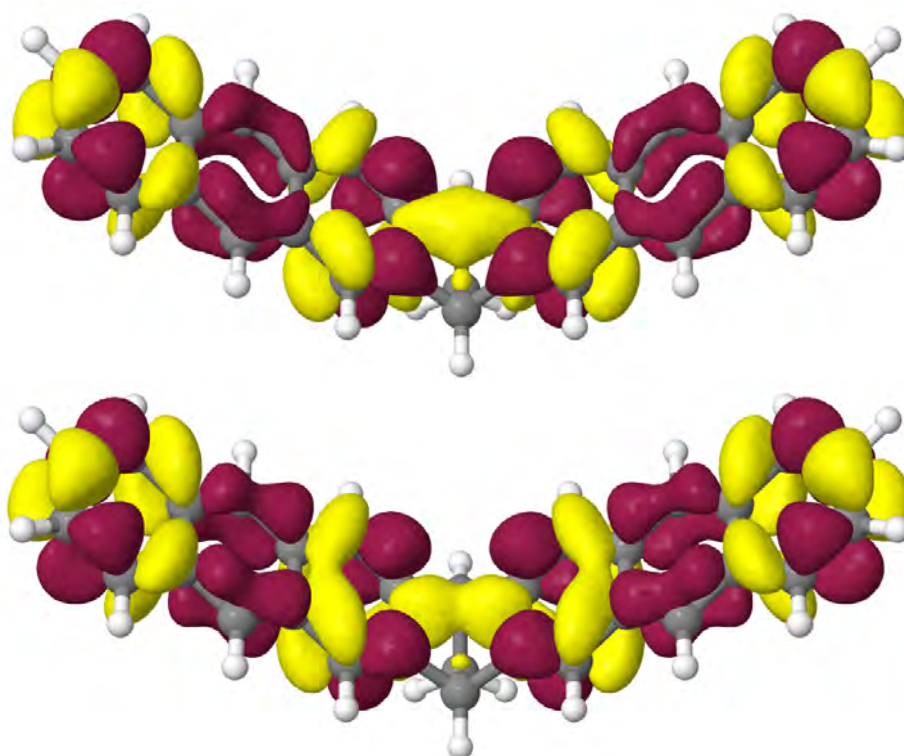


ABBILDUNG A.4: Differenzdichten des BA1. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_7$ -Übergang.

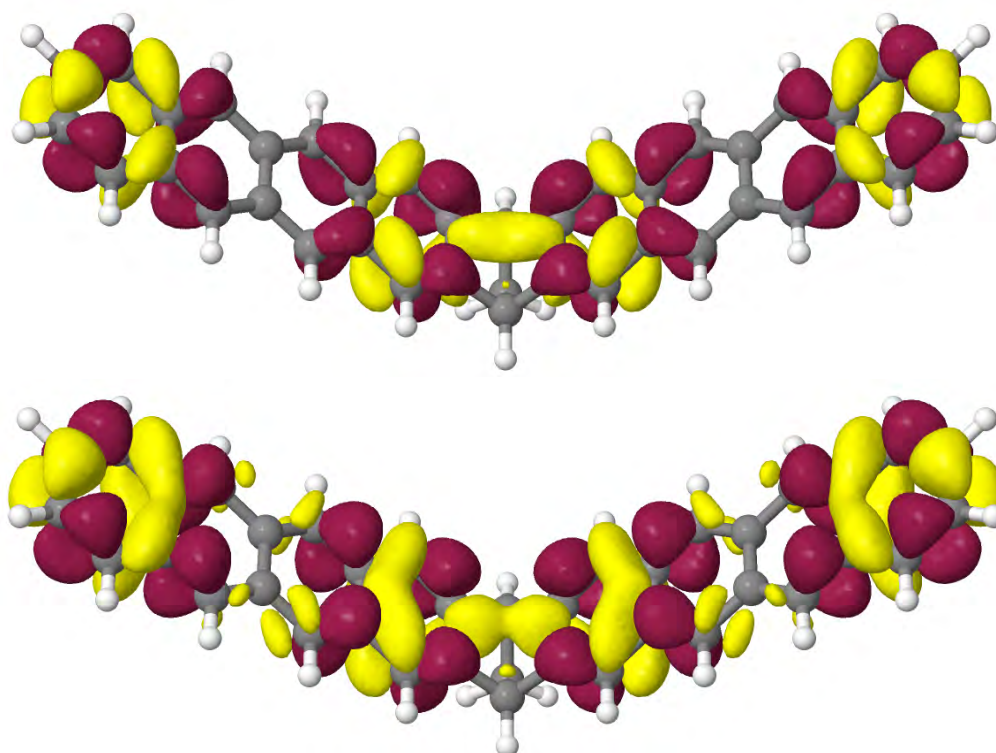


ABBILDUNG A.5: Differenzdichten des BT1. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang.

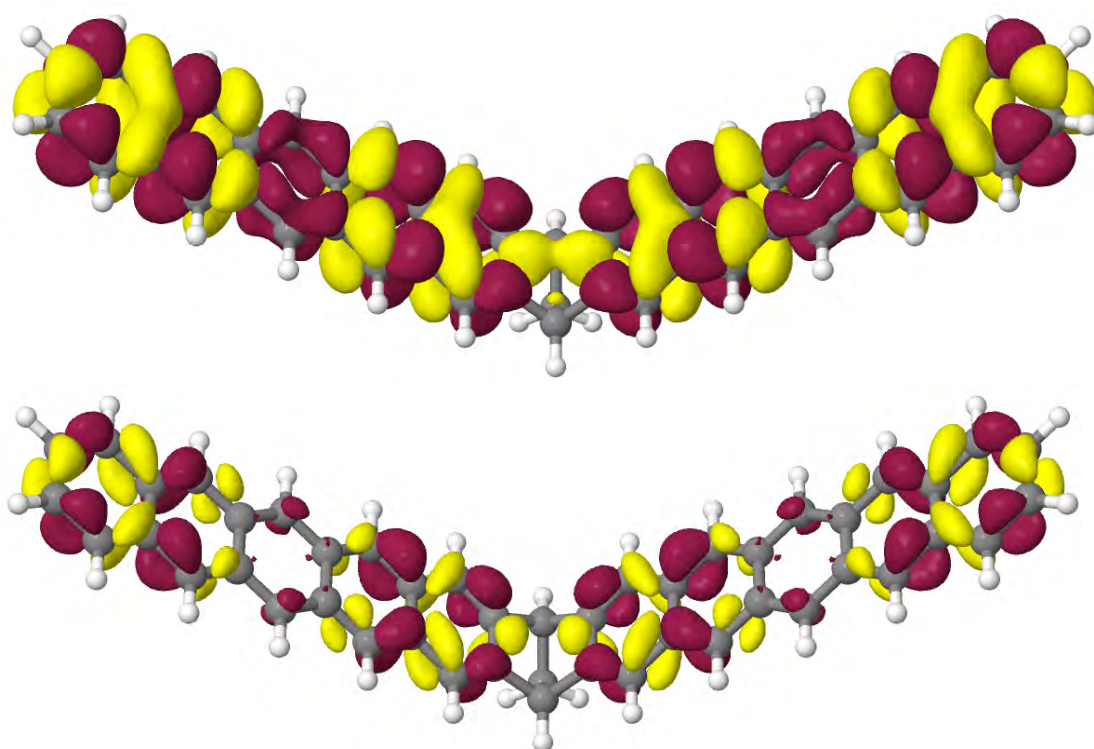


ABBILDUNG A.6: Differenzdichten des BP1. Oben:  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Unten:  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang.

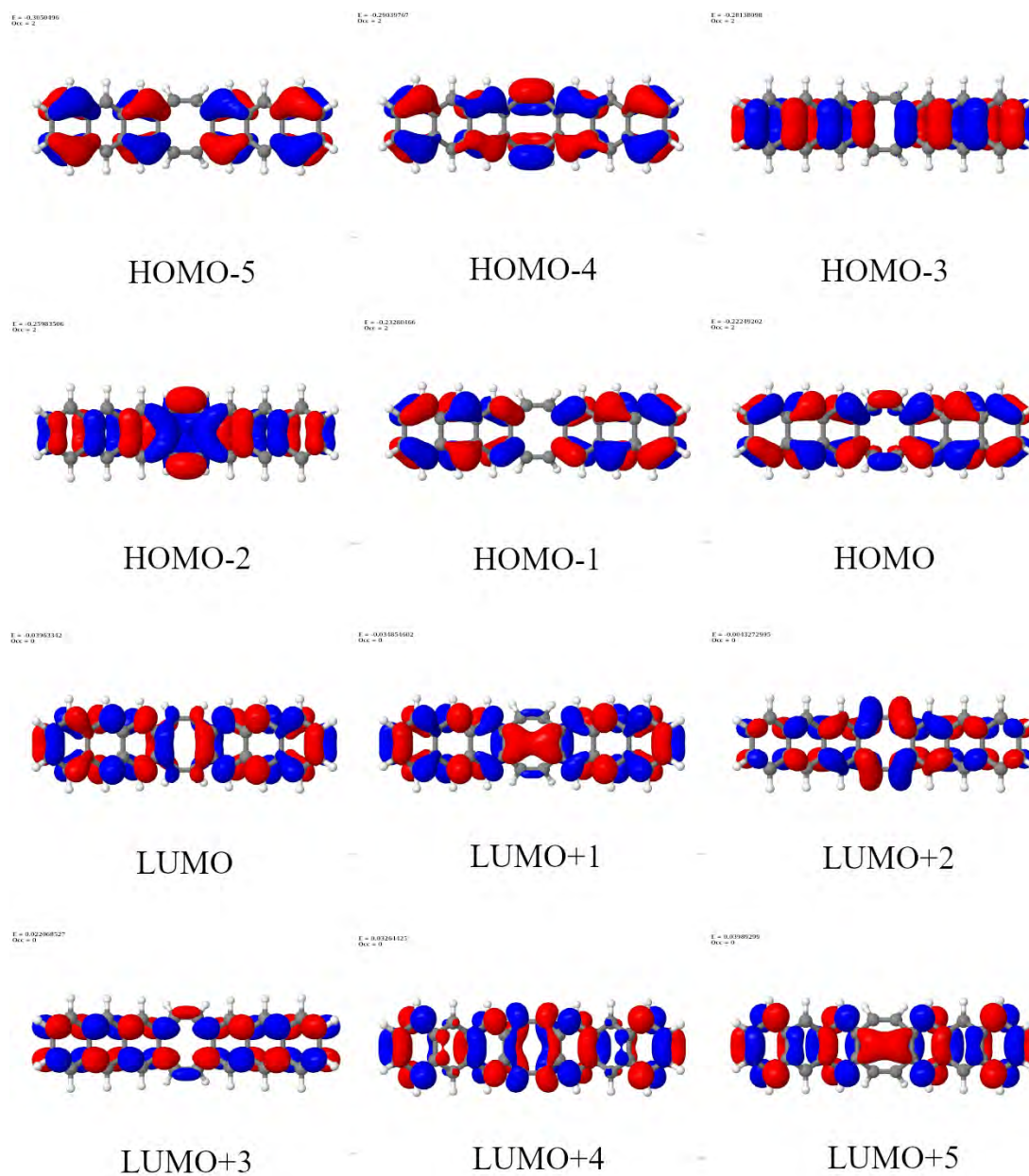


ABBILDUNG A.7: Ausgewählte Orbitalbilder des FLAP1 an der Grundzustandsgeometrie.

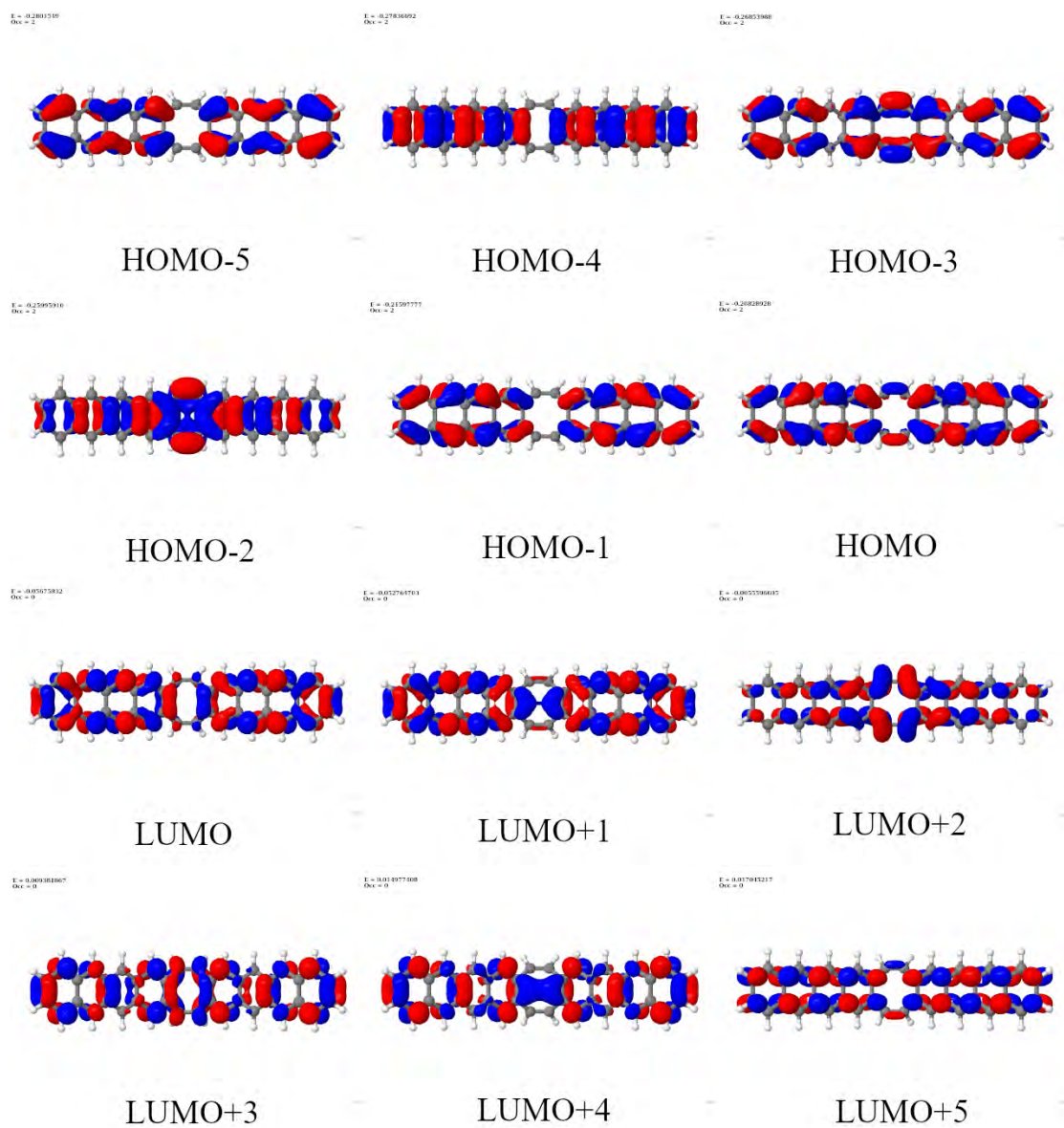


ABBILDUNG A.8: Ausgewählte Orbitalbilder des FLAP2 an der Grundzustandsgeometrie.

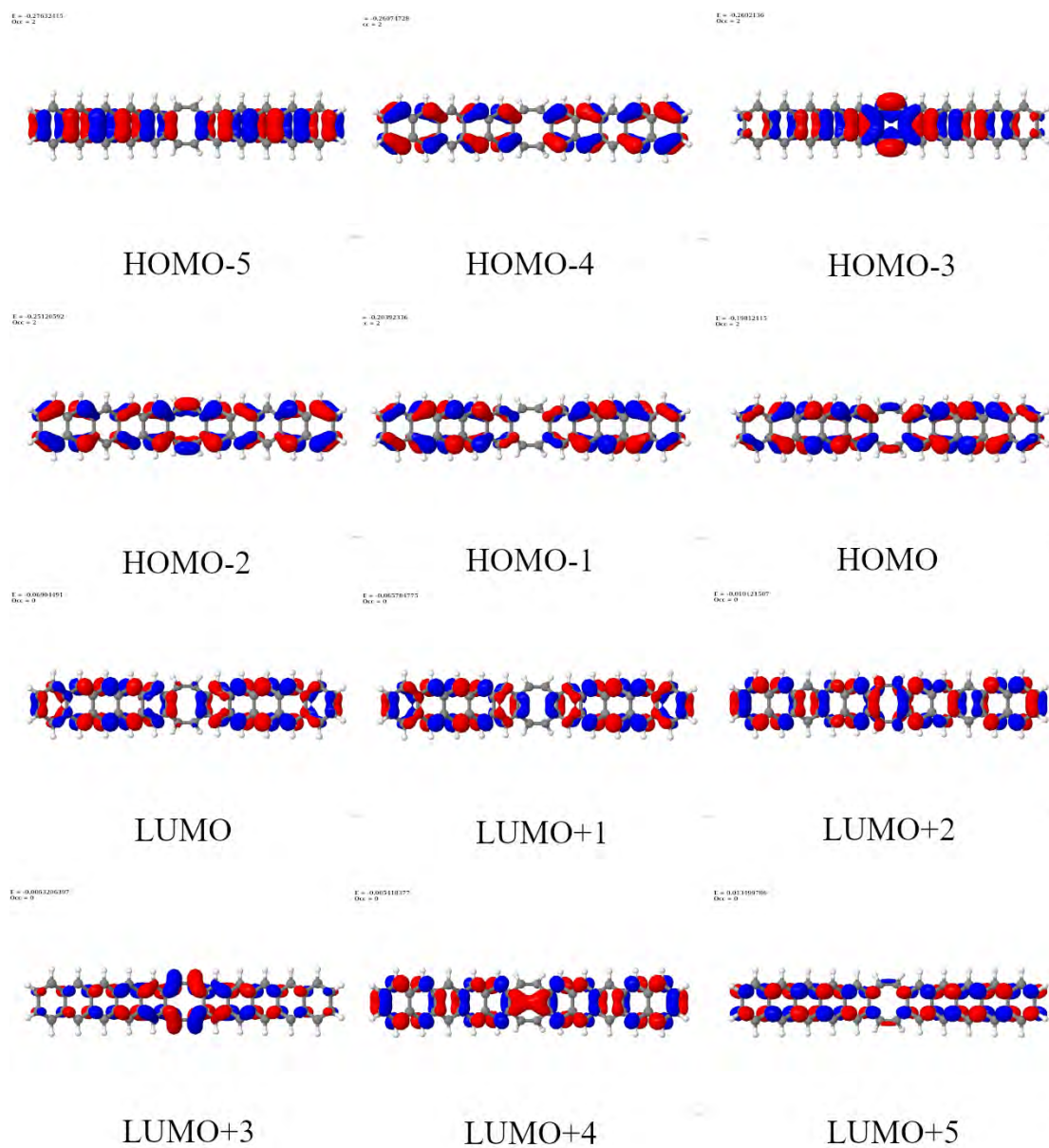


ABBILDUNG A.9: Ausgewählte Orbitalbilder des FLAP3 an der Grundzustandsgeometrie.

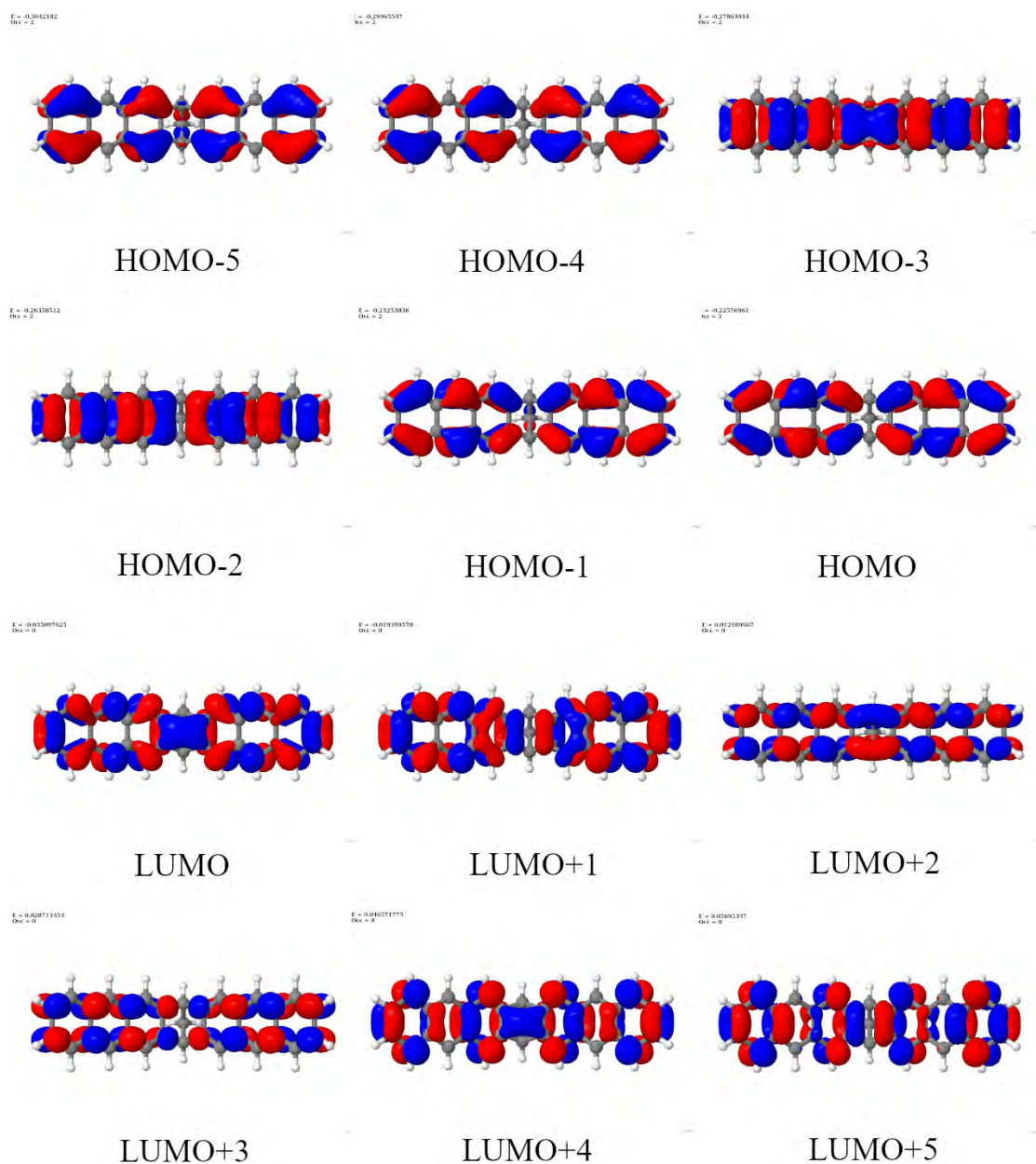


ABBILDUNG A.10: Ausgewählte Orbitalbilder des BA1 an der Grundzustandsgeometrie.

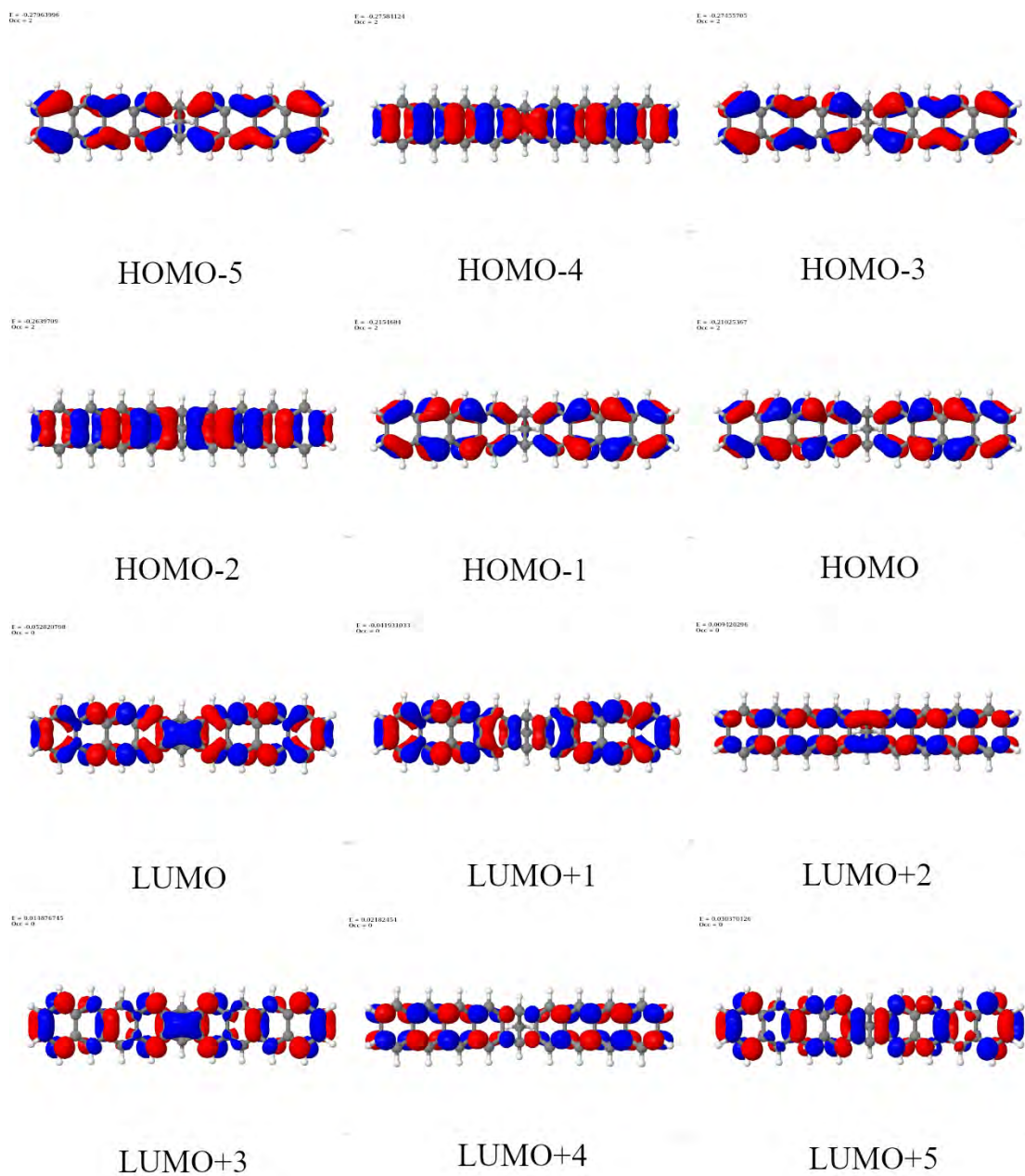


ABBILDUNG A.11: Ausgewählte Orbitalbilder des BT1 an der Grundzustandsgeometrie.

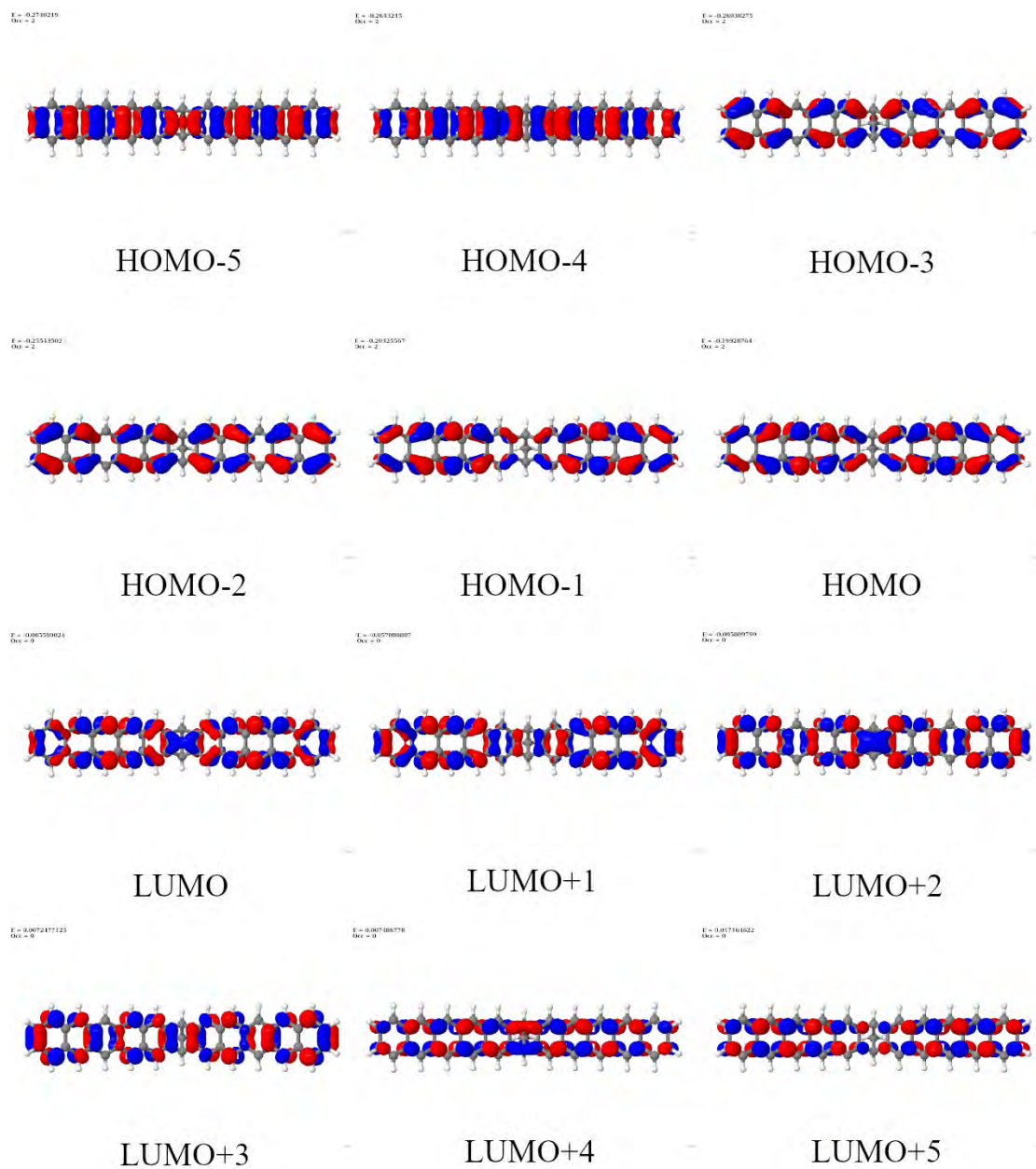


ABBILDUNG A.12: Ausgewählte Orbitalbilder des BP1 an der Grundzustandsgeometrie.

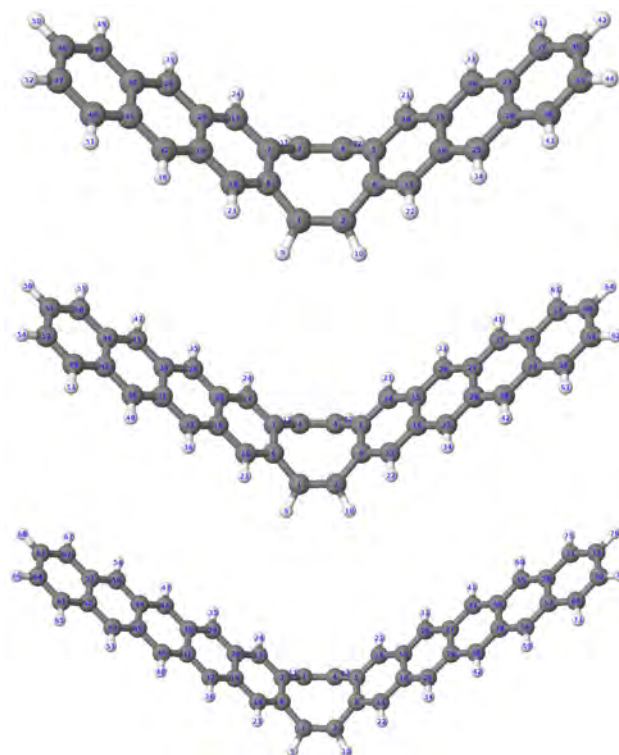


ABBILDUNG A.13: Optimierte  $T_1$ -Geometrien der FLAPs. Oben: FLAP1. Mitte: FLAP2. Unten: FLAP3.

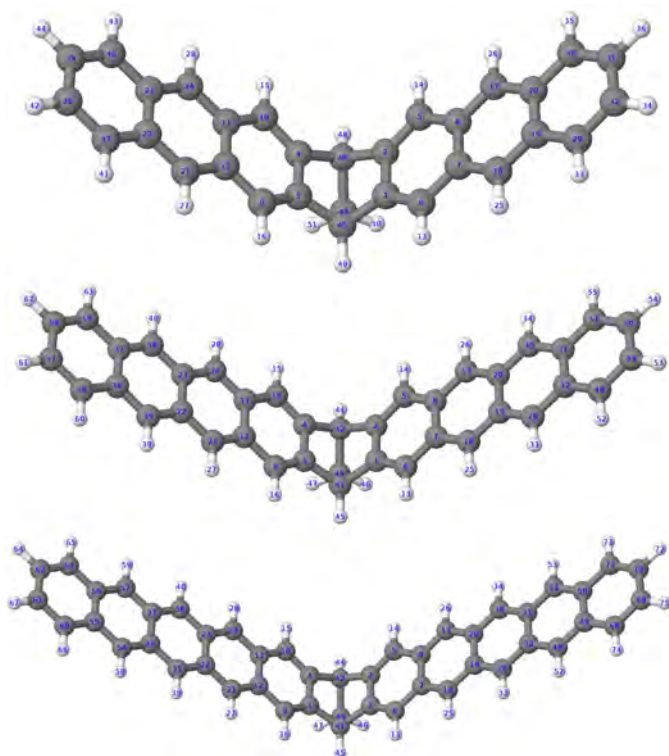


ABBILDUNG A.14: Optimierte  $T_1$ -Geometrien der Norbornyl-  
verbrückten Dimere. Oben: BA1. Mitte: BT1. Unten: BP1.

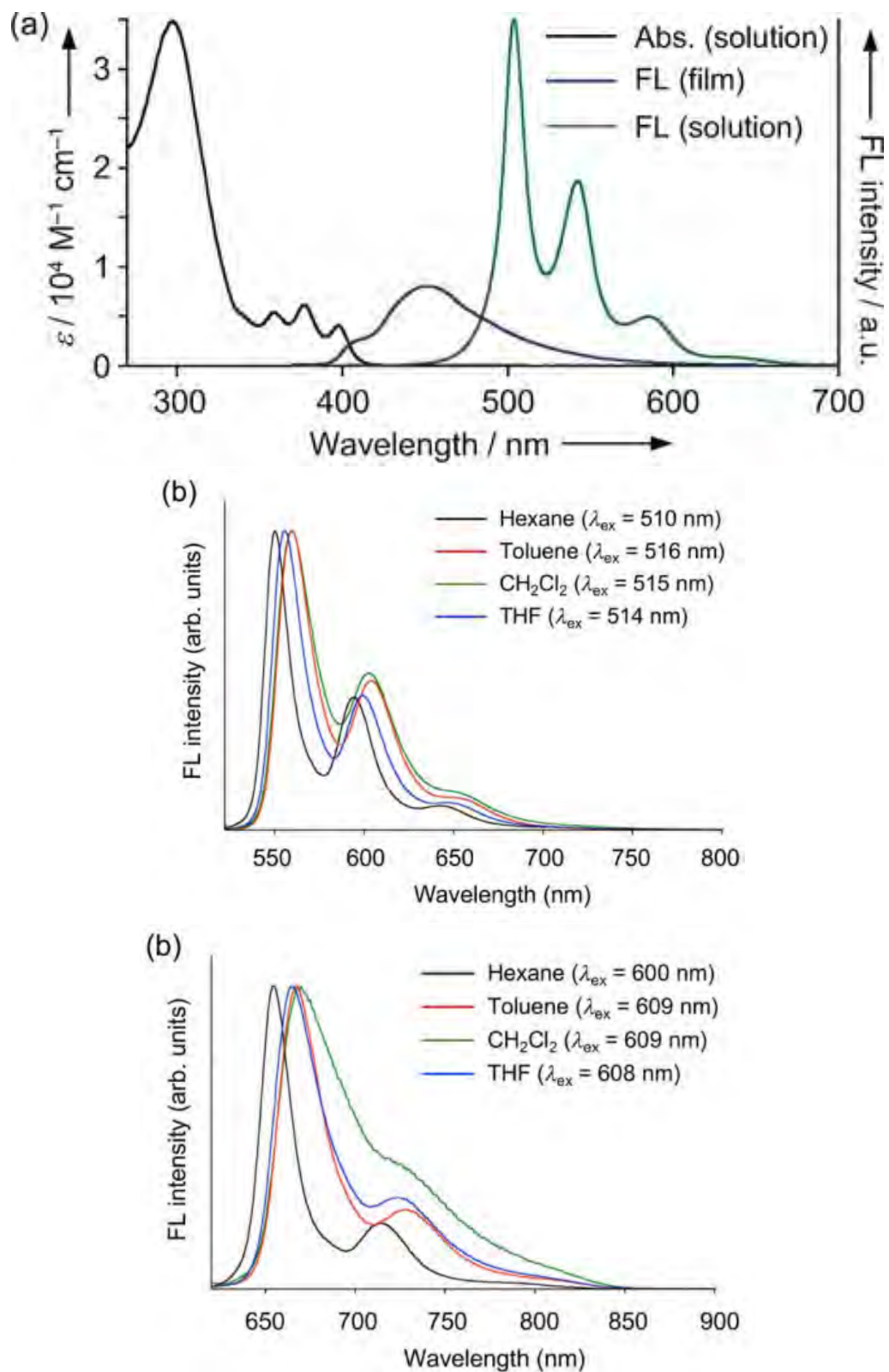


ABBILDUNG A.15: Emissionsspektren der FLAPs. Oben: FLAP1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (grün) und PMMA (blau). Mitte: TIPS-FLAP2 in verschiedenen Lösungsmitteln. Unten: TIPS-FLAP3 in verschiedenen Lösungsmitteln.

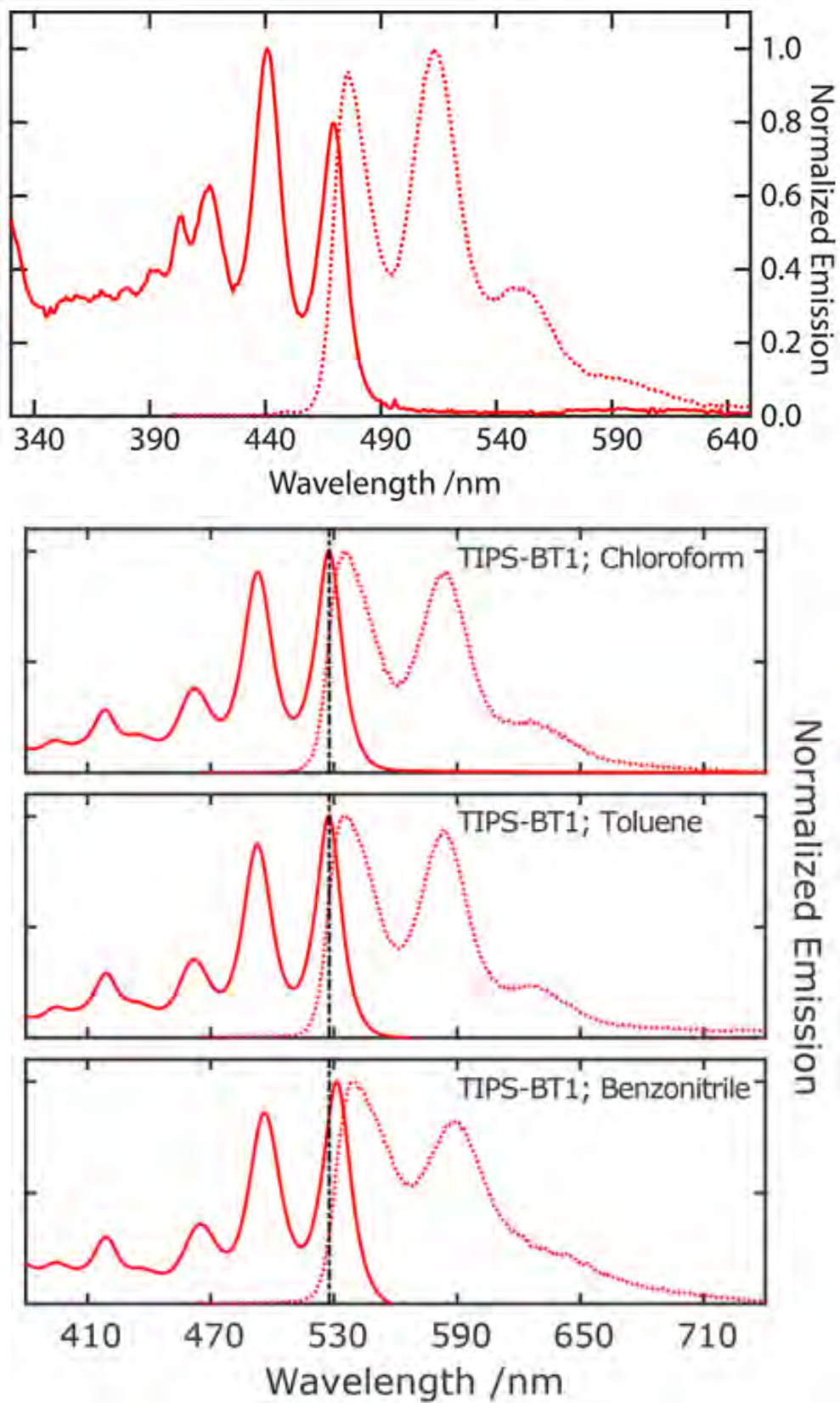


ABBILDUNG A.16: Oben: Emissionsspektrum (gestrichelt) von BT1 in Toluol. Unten: Emissionsspektren von TIPS-BT1 in verschiedenen Lösungsmitteln.

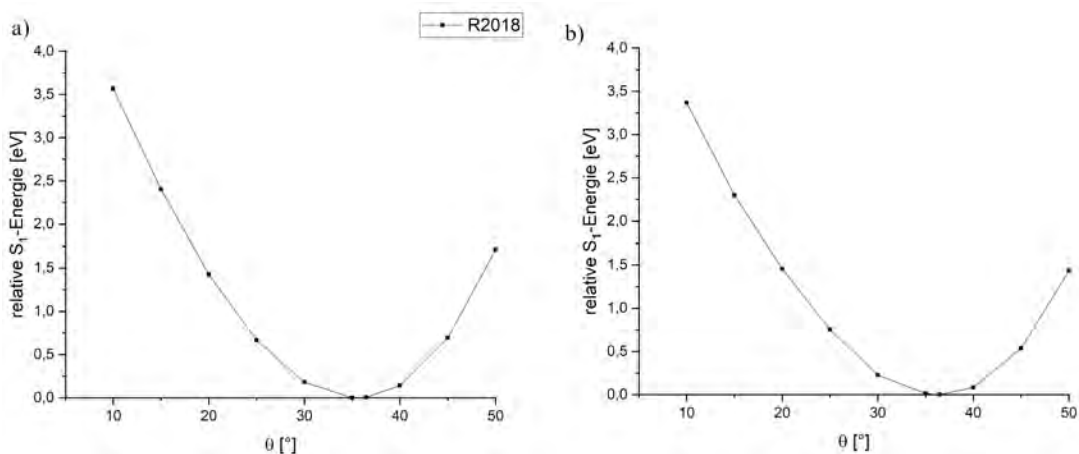


ABBILDUNG A.17: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten  $S_1$ -Geometrien des BA1.

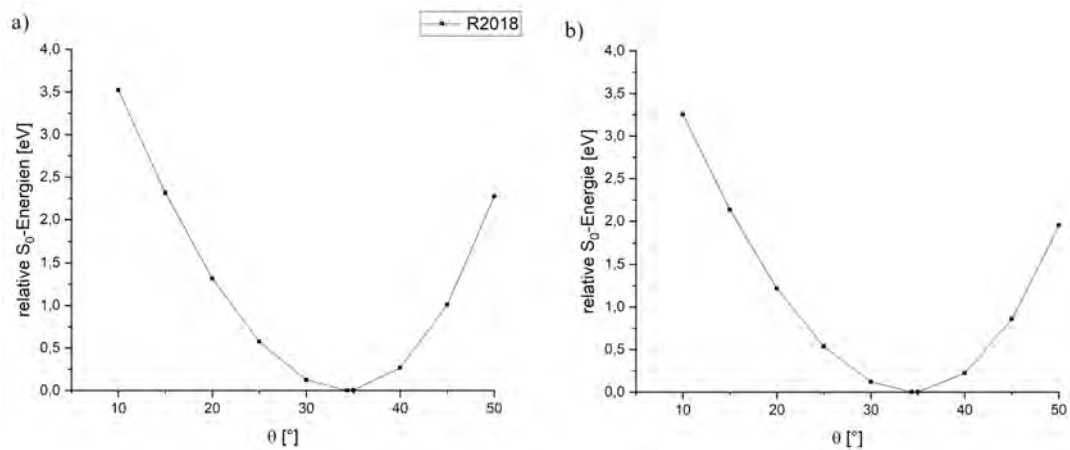


ABBILDUNG A.18: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des BT1.

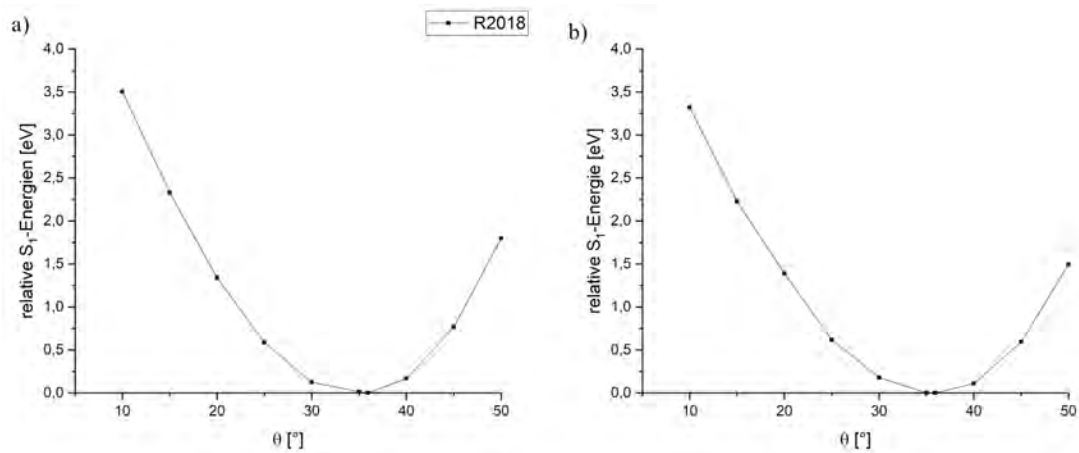


ABBILDUNG A.19: Berechnete a) DFT/MRCI- b) (TD)-DFT-Energien an den eingeschränkt optimierten  $S_1$ -Geometrien des BT1.

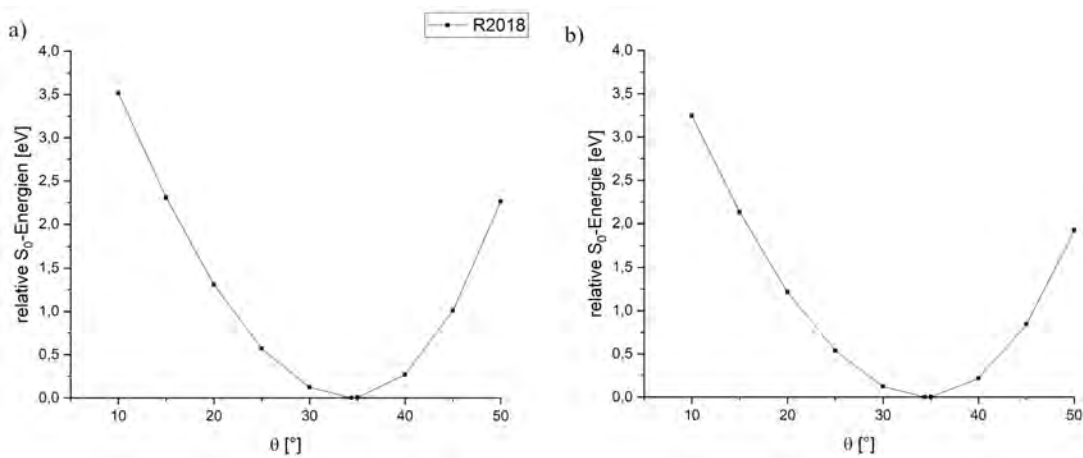


ABBILDUNG A.20: Berechnete a) DFT/MRCI b) DFT Grundzustandsenergien an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien des BP1.

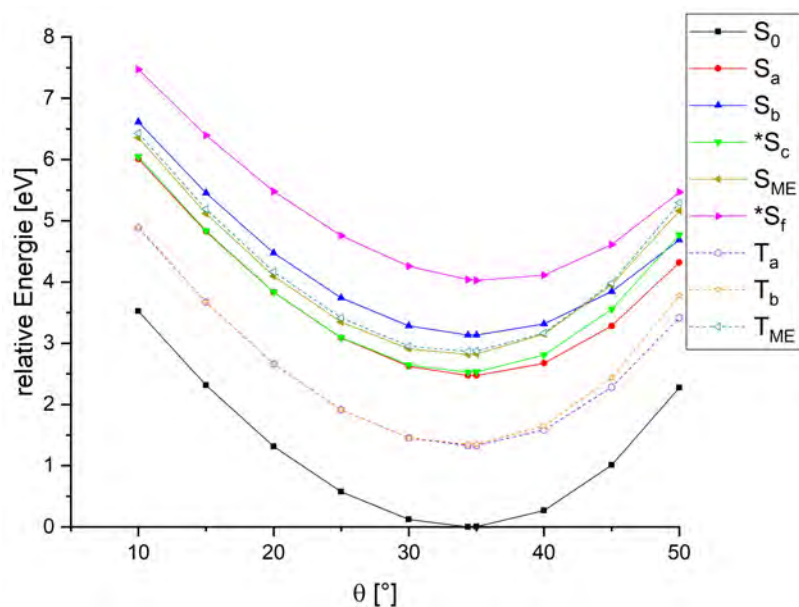


ABBILDUNG A.21: Scan ausgewählter Zustände des BT1 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.30.

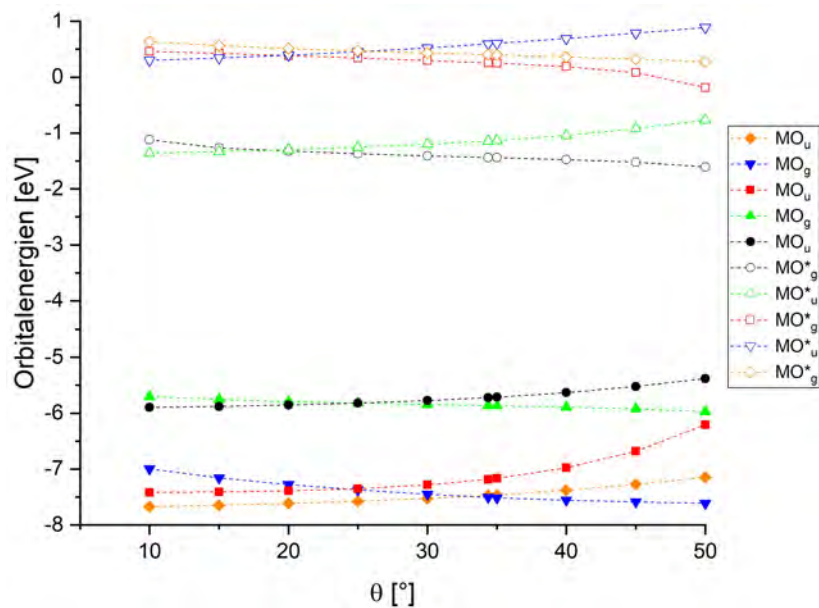


ABBILDUNG A.22: Orbitalenergien des BT1 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Besetzte Orbitale sind mit ausgefüllten, unbesetzte Orbitale mit hohlen Symbolen gekennzeichnet. MOs mit g zeigen günstigen Überlapp, jene mit u zeigen ungünstigen Überlapp am Linker (analog zu Abbildung 4.32).

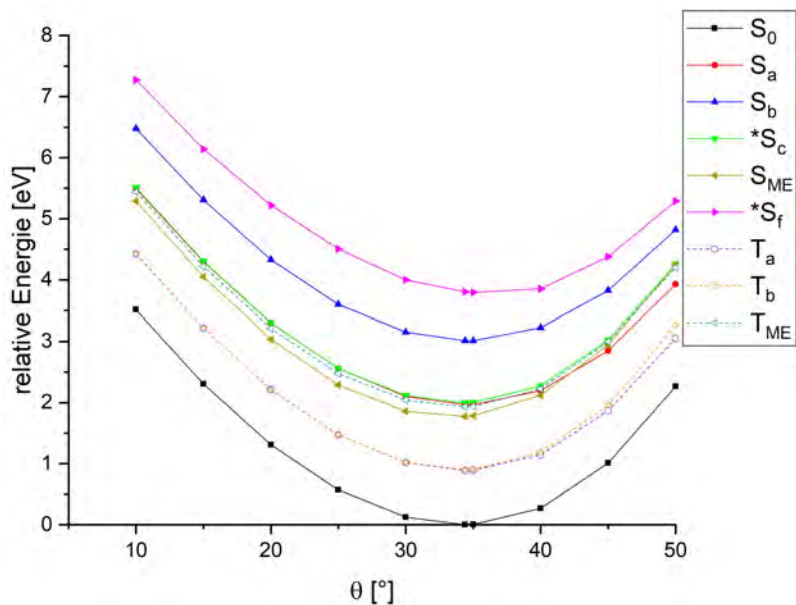


ABBILDUNG A.23: Scan ausgewählter Zustände des BP1 an eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Die Kennzeichnung ist analog zu Abbildung 4.30.

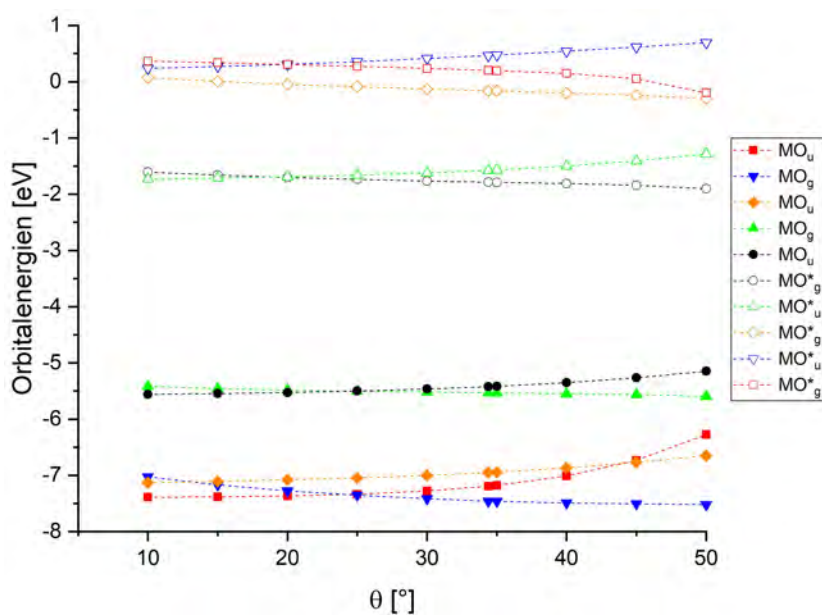


ABBILDUNG A.24: Orbitalenergien des BP1 an den eingeschränkt optimierten Grundzustandsgeometrien. Besetzte Orbitale sind mit ausgefüllten, unbesetzte Orbitale mit hohlen Symbolen gekennzeichnet. MOs mit g zeigen günstigen Überlapp, jene mit u zeigen ungünstigen Überlapp am Linker (analog zu Abbildung 4.32).