

**Quantenchemische Charakterisierung der
niedrigliegenden Triplettzustände einer
spiro-verbrückten Anthron-Naphthalin
Verbindung**

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Bachelorarbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B. Sc.)

(Korrigierte Fassung)

vorgelegt von

Ben Raunitschke

August 2020

Erstprüferin: Prof. Dr. C. M. Marian
Zweitprüfer: Dr. O. Weingart

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter verfasst zu haben. Es wurden keine weiteren Hilfsmittel und Quellen benutzt als die angegebenen. Benutzte Quellen und Zitate sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Düsseldorf, 31.08.2020

(Ben Raunitschke)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit im Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie schreiben zu dürfen. Außerdem möchte ich mich für die Übernahme des Erstgutachtens, den Vorschlag des Themas und allem voran für die hilfreiche Betreuung und Anregungen bedanken.

Mein Dank gilt auch Dr. O. Weingart, zum einem für die Übernahme des Zweitgutachtens, zum anderen für die rege Unterstützung während des Erstellens dieser Arbeit, insbesondere zu Beginn.

Zusätzlich möchte ich mich beim restlichen Arbeitskreis bedanken, der in dieser Zeit stets hilfsbereit und zuvorkommend war und eine angenehme Arbeitsatmosphäre garantierte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung bedanken, die sie mir haben zukommen lassen.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	9
2	Einleitung	11
3	Theorie	15
3.1	Intramolekulare Relaxationsprozesse	15
3.2	Förster-Resonanzenergietransfer/Dexter-Energietransfer	15
3.3	Dichtefunktionaltheorie	16
3.3.1	PBE0	18
3.3.2	BH-LYP	18
3.4	TDDFT	18
3.5	DFT/MRCI	18
3.6	Lösungsmiteleinflüsse	19
4	Details der durchgeführten Rechnungen	21
5	Ergebnisse	23
5.1	Geometrieoptimierungen	23
5.1.1	Naphthalin	23
5.1.2	Anthron	24
5.1.3	AN	25
5.2	Absorptionsspektren	30
5.3	Charakterisierung der angeregten Zustände	32
5.3.1	Naphthalin	32
5.3.2	Anthron	34
5.3.3	AN	36
5.4	TriplettabSORptionsspektren	39
6	Zusammenfassung	41
7	Literaturverzeichnis	43
8	Anhang	47

1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ps	Pikosekunden
E_h	Hartree-Energie
eV	Elektronenvolt
S_0	Grundzustand
S_n	n'ter Singulettzustand
T_n	n'ter Triplettzustand
OLED	organische Leuchtdiode
LED	Leuchtdiode
TEET	Triplet-Triplett-Anregungsenergietransfer
ISC	Intersystem Crossing
RISC	reverse Intersystem Crossing
IC	internal conversion
FRET	Förster Resonanzenergietransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
LDA	local density approximation
GGA	generalized gradient approximation
MRCI	Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung
CI	Konfigurations-Wechselwirkung
PCM	Polarizable Continuum Model
SCRF	self consistent reaction field
C	Kohlenstoff
O	Sauerstoff
AN	spiro[9,10-dihydro-9-oxoanthracene-10,2'-5',6'-benzindan]
nm	Nanometer
°	Grad

2 Einleitung

Lumineszenz ist ein Phänomen, das dem Menschen schon seit vielen Jahrhunderten bekannt ist. In der Natur begegnet man es in vielerlei Erscheinungsformen. Von Glühwürmchen bis hin zu den Nordlichtern. Aber nicht nur in der Natur findet man Lumineszenz, schon früh machte man sich die Effekte dieser zu Nutze.

Die älteste schriftliche Erwähnung geht in die chinesische Song-Dynastie (960-1279) zurück in der von einem Bild gesprochen wird, das auch nachts sichtbar blieb.¹ 1852 machte Stokes die ersten Anfänge in der tieferen Erforschung von den dort ablaufenden Vorgängen und postulierte die erste Gesetzmäßigkeit zur Lumineszenz. Diese besagt, dass die von einem lumineszierenden Stoff emittierte Strahlung eine größere Wellenlänge aufweist als die zuvor absorbierte.² Ihren Namen bekam die Lumineszenz aber erst 1888 durch Wiedemann.³ Darauf folgende Anstrengungen in der Weiterführung von Forschung und Entwicklung haben dazu geführt, dass man heutzutage regelmäßig im Alltag der Lumineszenz begegnet. Handy-Displays, Fernseher, Bildschirme, Signalschilder uvm. nutzen sie kommerziell als zu Grunde liegendes Prinzip.

In der Vergangenheit und auch noch aktuell werden für die technische Anwendung in erster Linie anorganische Materialien verwendet. Diese haben den Nachteil, dass seltene Erden gebraucht werden die kostspielig sind und die erforderlichen Einkristallstrukturen nicht flexibel sind. Diese Nachteile könnten mit dem Gebrauch organischen Materialien übergangen werden. So hat beispielsweise Tang *et al.* schon 1987 eine Ausweichlösung für die herkömmlich gebrauchte LED (light emitting diode) auf organischer Basis vorgestellt, OLED (organic light emitting diode).⁴ OLED Displays beispielsweise haben gegenüber LED Displays den Vorteil sehr dünn, transparent und auch rollbar hergestellt werden zu können. Des Weiteren bieten OLEDs ein hohes Kontrastverhältnis während Betriebskosten geringer ausfallen. Dieser Vorschlag wurde aufgegriffen und Bemühungen unternommen, früh erkennbare Makel der OLEDs auszubessern und diese marktreif zu machen.⁵ Mittlerweile gibt es bereits für viele LED-Produkte eine OLED-Variante. Dennoch weisen OLEDs immer noch Schwächen auf dessen Verbesserung Gegenstand aktueller Forschung ist.

Die Anregung in OLEDs erfolgt elektrisch. In den verwendeten Halbleiter-Aufbauten werden bei Rekombination, der durch Kathode und Anode eingegebenen Ladungsträger Exzitonen erzeugt, die zu 25% in Singulettts und 75% in Triplettts aufspalten.⁶ OLED-Technologien, die auf der Fluoreszenz basieren, erreichen so maximal eine Quantenausbeute von 25%. Diese stellen die von Tang *et al.* vorgestellte erste von heute drei Generationen der OLEDs dar. In der dritten Generation werden TADF-Emitter (thermally activated delayed fluorescence) verwendet, die eine geringe Energieaufspaltung des S_1 - und T_1 -Zustandes aufweisen. Diese Eigenschaft findet man in organischen Molekülen, die angeregte Zustände mit starke charge transfer Charakter besitzen.⁷ So ist es über RISC

(reverse Intersystem Crossing) möglich, die besetzen Triplettzustände über einen höheren Schwingungszustand, der thermisch zugänglich ist, in den Singulettzustand umzuwandeln. So ist eine theoretische Quantenausbeute von 100% möglich.⁸ Nachteil dieser Methodik ist, dass durch den großen Anteil an charge transfer Übergängen das Emissionsspektrum zu breit für eine scharfe Bildgebung in Display-Anwendungen wird und die Lebensdauer bestimmter Emitters, wie für die Farbe Blau, zu gering ist.⁹

Eine Kombination der ersten, auf Fluoreszenz basierenden, Generation mit der dritten TADF-Generation wurde 2014 von Nakanotani *et al.* vorgestellt. Hier dient der TADF-Emitters als Hilfs-Donor (assistant dopant), von dem aus die Singulettzustände über einen Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) auf einen effizienten Fluoreszenz-Emitters übertragen werden. So ist eine 100%ige Quantenausbeute von dem Singulettzustand eines scharfen Emissionsspektrum gebenden Fluoreszenz-Farbstoff zugänglich. Zusätzlich hat man eine höherer Flexibilität in der Entwicklung des Designs von Farbstoffen.⁹

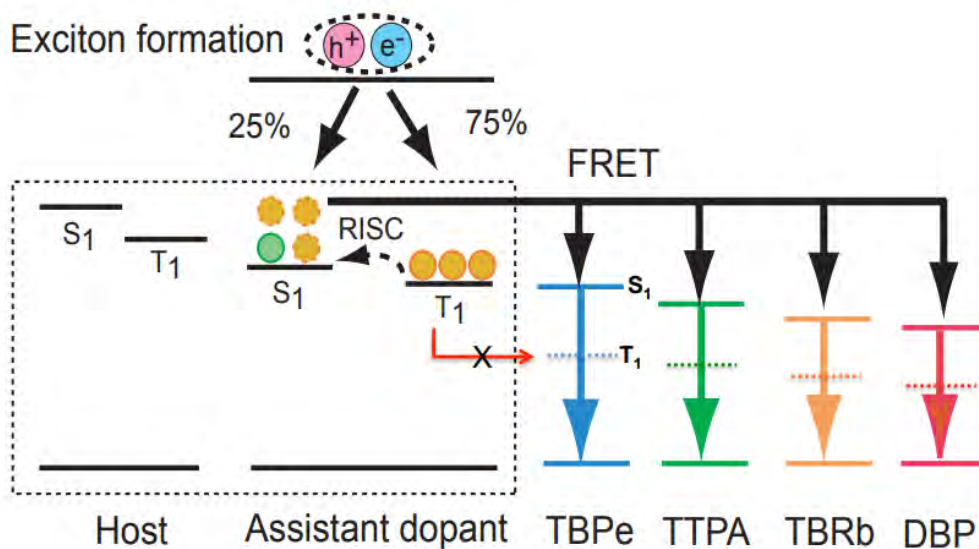


Abb. 2.1: Illustration des vorgeschlagenen Energietransfer-Mechanismus.⁹

Neben einem Energietransfer nach dem FRET-Modell ist es auch möglich, dass ein Triplett-Elektron einen Triplett-Triplett-Anregungsenergietransfer (TEET) eingeht. Dabei handelt es sich um den Austausch der jeweiligen Spins als auch der Energie von zwei Molekülen oder Molekülfragmenten.¹⁰ Dies würde die Quantenausbeute verringern und ist daher ein unerwünschter Prozess im oben vorgestellten Konzept. Es ist daher von Interesse, Eigenschaften wie die Kinetik von TEETs zu untersuchen, um die gewonnenen Informationen mit in die Entwicklung einfließen zu lassen und die Wahrscheinlichkeit eines TEETs möglichst gering gehalten wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine spiro-verbrückte Anthron-Naphthalin-Verbindung (Abbildung 2.2) quantenchemisch untersucht. Dessen transientes Absorptionsspektrum

weist eine zeitliche Entwicklung auf, welche man einen TEET von einem ${}^3n\pi^*$ -Zustand auf dem Anthron-Fragment zu einem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand auf dem Naphthalin-Fragment zuschreibt.¹¹ Da die Wahrscheinlichkeit eines TEETs auch vom Abstand der beteiligten Fragmente abhängt, bietet diese Struktur mit ihren fixierten Fragmenten eine günstige Möglichkeit, die Kinetik dieser tiefer zu erforschen. Es werden die Geometrien sowie Spektren des Grundzustandes und verschiedener Triplettzustände im Vakuum und Butyronitril berechnet. Zusätzlich werden die berechneten Spektren mit experimentellen Daten verglichen. Die Berechnungen werden ebenfalls für die einzelnen Chromophore Anthron und Naphthalin durchgeführt.

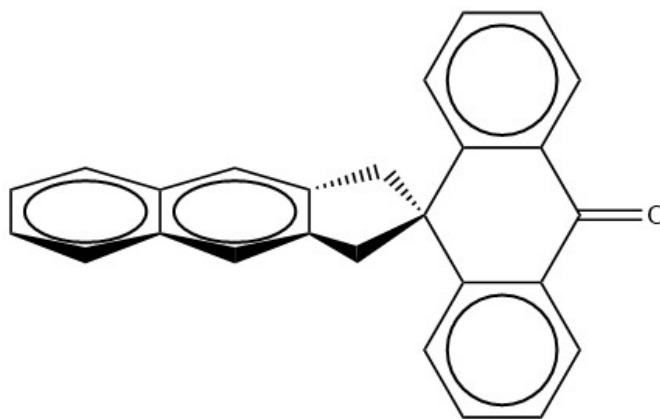
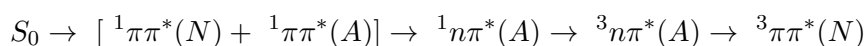


Abb. 2.2: Spiro[9,10-dihydro-9-oxoanthracene-10,2'-5',6'-benzindan] (AN).

Die photophysikalischen Eigenschaften von AN wurden bisher nur von Dobkowski *et al.* untersucht.¹¹ Sie postulieren einen Zerfallsmechanismus der Anregungsenergie in dem vom Grundzustand aus in einen ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand auf dem Naphthalin- oder Anthron-Fragment angeregt wird. Von dort aus relaxiert er in einen ${}^1n\pi^*$ -Zustand auf den Anthron, der über ISC (Intersystem Crossing) in einen ${}^3n\pi^*$ -Zustand übergeht. Der TEET soll zwischen diesem und einen ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand, der auf dem Naphthalin lokalisiert ist, stattfinden.



Ein direkter Übergang ${}^1n\pi^*(A) \rightarrow {}^3n\pi^*(A)$ ist nach den El-Sayed-Regeln verboten, weshalb sie einen ${}^3\pi\pi^*(A)$ als intermediären Zustand vermuten, der das ISC vermittelt. Diese Annahme fußt sie auf den Beobachtungen zum Zerfallsmechanismus von Benzophenon.¹² /¹³ Spektroskopisch konnte die Existenz dieses ${}^3\pi\pi^*(A)$ bisher jedoch nicht nachgewiesen werden.

3 Theorie

3.1 Intramolekulare Relaxationsprozesse

Lumineszenz ist ein Prozess der von einem angeregten Zustand eines Moleküls aus stattfindet. Die Anregungsenergie kann dabei aus verschiedenen Quellen zu Verfügung gestellt werden. Wird aus einem Singulett Zustand angeregt, so ist der angeregte Zustand oft auch ein Singulett, der Spin bleibt erhalten. Von dort aus hat es mehrere Möglichkeiten, in den elektronischen Grundzustand zurück zu gelangen. Diese können sowohl strahlend als auch nicht strahlend sein. Für die Lumineszenz ist die strahlende Relaxation aus dem angeregten Singulett- und Triplettzustand wichtig.¹⁴ Die Emission aus dem Singulettzustand wird Fluoreszenz und die aus dem Triplettzustand Phosphoreszenz genannt. Dabei wird nach Kasha primär aus dem jeweiligen S_1 - und T_1 -Zustand emittiert.¹⁵ Höher angeregte Zustände können über internal conversion (IC) in den niedrigsten Zustand gleicher Multiplizität relaxieren. Charakteristisch für beide Prozesse sind die Geschwindigkeiten, mit denen sie ablaufen. Bei der Fluoreszenz ist das Beibehalten des Spins gewährleistet, bei der Phosphoreszenz nicht. Daher ist diese Spin-verboden und läuft deutlich langsamer ab als die Fluoreszenz. Weitere nicht strahlende Prozesse sind die Übergänge von Singulett zu Triplett und umgekehrt. Diese werden Intersystem Crossing genannt (ISC). In Abbildung 3.1 sind genannte Prozesse schematisch dargestellt.

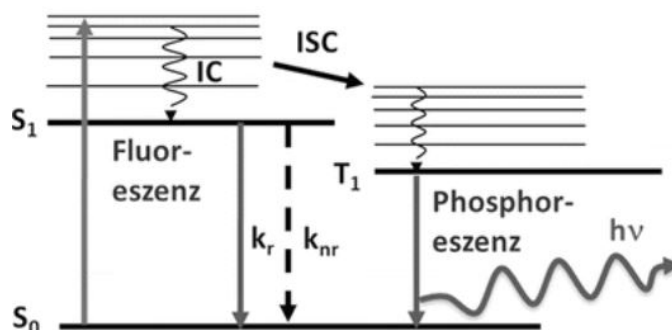


Abb. 3.1: Vereinfachtes Jablonski Diagramm: mit k_r der Ratenkonstante für strahlende und k_{nr} nicht strahlende Relaxation.¹⁶

3.2 Förster-Resonanzenergietransfer/Dexter-Energietransfer

Der FRET beschreibt die strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie eines Donors auf einen Akzeptor. Der Donor befindet sich dabei im angeregten Zustand und der Akzeptor im Grundzustand. Mit der Relaxation des angeregten Donor-Elektrons wird ein Elektron im Akzeptor angeregt. Der Energietransfer wird von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gesteuert und die Ratenkonstante ist daher von der sechsten Potenz des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor abhängig^{17/18}.

Im Dexter-Energietransfer wird ebenfalls die Anregungsenergie übertragen, wobei dies unter Austausch von Elektronen geschieht. Ein angeregter Donor überträgt sein angeregtes Elektron auf einen Akzeptor. Dort besetzt es ebenfalls einen angeregten Zustand. Ein im Grundzustand befindendes Elektron des Akzeptors nimmt parallel dazu den Platz des übertragenden Donor-Elektrons im Grundzustand ein. Im Unterschied zu FRET bildet beim Dexter-Energietransfer die Austauschwechselwirkung die Grundlage, und die Ratenkonstante fällt hier exponentiell mit dem Abstand zwischen Akzeptor und Donor.¹⁹

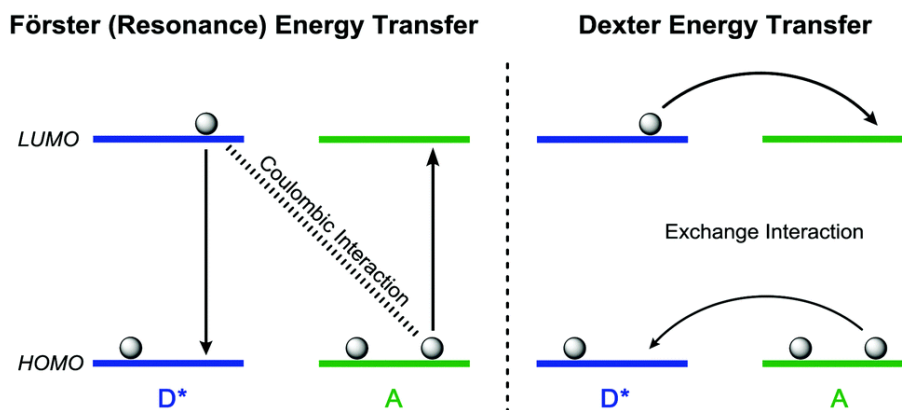


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Förster-Resonanzenergietransfers und eines Dexter-Energietransfers.¹⁸

3.3 Dichtefunktionaltheorie

Grundlage der DFT bilden zwei Theoreme, die von Hohenberg und Kohn 1964 aufgestellt wurden, sowie die Voraussetzung, dass die Elektronendichte über den Raum integriert, die Anzahl der Elektronen ergibt.²⁰

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.1)$$

Nach dem ersten Theorem gibt es eine direkte Verknüpfung der Grundzustandsenergie eines Systems mit dessen Einelektronendichte. Das zweite Theorem besagt, dass das daraus resultierende Funktional dem Variationsprinzip unterliegt. Dieses ist jedoch unbekannt und gibt eine höhere oder genau die Grundzustandsenergie.²¹

$$F \left[\rho(\vec{r}) \right] \geq E_0 \quad (3.2)$$

Im Vergleich zu wellenfunktionsbasierten Methoden, in denen bei N Elektronen 3N Koordinaten in die Rechnung eingehen, kann die Dichte mit nur 3 Raumkoordinaten beschrieben

werden. Die Gesamtenergie nach der DFT ergibt sich wie folgt:

$$E_{DFT} = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.3)$$

mit $T[p]$ der kinetischen Energie der Elektronen, $E_{Ne}[p]$ der Kern-Elektron Wechselwirkung und $E_{ee}[p]$ der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Analog zum Fock-Operator kann die Elektron-Elektron Wechselwirkung in einen Coulombterm $J[p]$ und einen Austauschterm $K[p]$ aufgeteilt werden. Im Thomas-Fermi-Dirac-Ansatz wird die Elektronendichte als homogenes Elektronengas beschrieben, in dem die kinetische Energie berechnet wird. Für Metalle und Festkörper ist dies eine ausreichende Näherung. Molekülbindungen können damit jedoch nicht beschrieben werden. Kohn und Sham führten daher wieder Orbitale in die DFT ein.²² Damit geht der Vorteil der einfachen Beschreibung der Elektronendichte durch nur 3 Raumkoordinaten verloren.

Der Coulombterm und die Kern-Elektron Wechselwirkung können analog zu klassischen Gleichungen beschrieben werden. Die kinetische Energie exakt zu berechnen, ist sehr aufwändig. Die Näherung der nicht wechselwirkenden Elektronen vereinfacht Rechnungen und liefert dabei einen großen Teil der exakten kinetischen Energie.

$$T = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.4)$$

Die Abweichungen dieser Näherung, die Elektronenkorrelation und die Austauschenergie werden in einem zusätzlichen Term $E_{XC}[p]$, dem Austauschkorrelationsfunktional, zusammengefasst.

$$E_{DFT} = T[p] + E_{Ne}[p] + J[p] + E_{XC}[p] \quad (3.5)$$

Die Elektronendichte kann man über die Kohn-Sham-Orbitale erhalten, indem über alle besetzten Orbitale summiert wird.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \quad (3.6)$$

Ist die Austauschkorrelationsenergie bekannt, könnte diese Gleichung exakt gelöst werden. Da diese jedoch unbekannt ist, werden Methoden entwickelt, die als Näherung geeignet sind. Die verschiedenen Methoden der DFT unterscheiden sich in der Aufstellung des Austauschkorrelationsfunktionals.²³

Im LDA (local density approximation) Ansatz wird für einen Punkt nur die lokale Dichte als homogenes Elektronengas mit einbezogen. GGA-Funktionale (generalized gradient approximation) verwenden auch noch die erste Ableitung, den Gradienten, der Dichte am

entsprechenden Punkt und meta-GGA-Funktionale zusätzlich noch die zweite Ableitung. Zu den genauesten Methoden gehören die Hybrid-Funktionale. Dort wird nur ein Anteil der Austauschkorrelationsenergie mit der DFT berechnet und der Rest durch den Fock-Austausch aus der Hartree-Fock-Theorie.²²

3.3.1 PBE0

Beim PBE0 Hybridfunktional handelt es sich um eine Weiterentwicklung des GGA-Funktional PBE, entwickelt von Perdew, Burke und Ernzerhof. Diese beinhaltet einen neuen Austausch-Wechselwirkungsterm.²⁴

$$E_{XC}^{PBEO} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4} (E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (3.7)$$

3.3.2 BH-LYP

Auch beim BH-LYP handelt es sich um ein Hybridfunktional. Es setzt sich aus drei Termen zusammen. Aus dem Becke Austauschfunktional und dem Hartree-Fock Austauschterm, jeweils mit den Faktor $\frac{1}{2}$, und dem LYP (Lee, Yang und Parr) Korrelationsterm²⁵/²⁶.

$$E_{XC}^{BH-LYP} = \frac{1}{2} (E_X^{HF} + E_X^{B88}) + E_C^{LYP} \quad (3.8)$$

3.4 TDDFT

Die zeitunabhängige DFT eignet sich nur für die Berechnung von Grundzustandsgeometrien. Möchte man angeregte Zustände betrachten, greift man daher oft zur zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT, time-dependent density functional theory). Anstelle der Hohenberg-Kohn-Theoreme basiert diese auf den Runge-Gross-Theorem, welches eine Erweiterung dessen darstellt. Es zeigt, dass zu jedem Ausgangszustand eine eins zu eins Verknüpfung zwischen der Elektronendichten zu einem beliebigen Zeitpunkt t und dem äußeren Potential existiert.²⁷ Mit störungstheoretischen Ansätzen wird dann die lineare Antwort des Systems auf das äußere Potential berechnet.

3.5 DFT/MRCI

Sowohl die DFT als auch die Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (MRCI) haben Schwierigkeiten, alle Korrelationsbeiträge zu erfassen. In einer MRCI-Entwicklung mit Hartree-Fock-Orbitalen wird die dynamische Korrelation schlecht beschrieben. Die DFT hingegen bezieht die statische Korrelation kaum mit ein.²⁸ Der DFT/MRCI Ansatz kombiniert beide Methoden, um die entsprechenden Stärken auszunutzen und die jeweiligen Schwächen auszugleichen. Durch die MRCI-Entwicklung werden angeregte Zustände zugänglich.

Grundlage der MRCI-Methode ist die Konfigurations-Wechselwirkungs-Methode (CI).

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi\rangle_0 + \sum_{i,a} c_i^a |\Psi\rangle_i^a + \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} |\Psi\rangle_{ij}^{ab} + \dots \quad (3.9)$$

Dabei stellt der erste Term die Referenzdeterminante dar, der zweite die Einfachanregung, der dritte die Zweifachanregung usw. Werden alle möglichen Anregungen mit einbezogen handelt es sich um eine Full-CI-Rechnung. Diese würde statische und dynamische Korrelationseffekte berücksichtigen. Mit zunehmender Systemgröße wird eine Full-CI-Rechnung im Rechenaufwand schnell zu anspruchsvoll und unpraktikabel.²² Daher wird meist nur bis zur Zweifach- oder Dreifachanregung entwickelt. Dies hat zur Folge, dass eine abgebrochene CI-Entwicklung nicht größenkonsistent ist. Die Energie eines Mehrkomponentensystems entspricht nicht der Summe der Energien der nicht wechselwirkenden Einzelbestandteile. Bezieht man mehrere Konfigurationen als Referenzdeterminanten mit ein, spricht man von einer MRCI-Entwicklung. Im Vergleich zu einer CI-Entwicklung weist die MRCI-Methode eine höhere Flexibilität auf, bspw. können auch Bindungsbrüche damit untersucht werden.

Die DFT/MRCI-Hamilton-Matrix wird mit Kohn-Sham Orbitalen als Einelektronenbasis aufgebaut.²⁹ Für die DFT und auch die MRCI werden Korrelationsbeiträge berechnet. Doppeltzählungen würde zu falschen Ergebnissen führen. Durch Einführung entsprechender empirischer Parameter in die Hamilton-Matrix wird dies vermieden. In der Hamilton-Matrix unterscheidet man zwischen Diagonalelementen und Außerdiagonalelementen. Bei Diagonalelementen werden Hartree-Fock-Orbitalenergien durch Kohn-Sham-Orbitalenergien ersetzt. Coulomb- und Austauschintegrale werden im Zweielektronen-Term durch empirische Parameter angepasst. Um nur wesentliche Außerdiagonalelemente verschiedener Konfigurationen miteinzubeziehen, wird ein Skalierungsfaktor an die Matrixelemente hinzugefügt. So werden in erster Linie nur energetisch eng beieinander liegenden Konfigurationen beachtet. Außerdiagonalelemente gleicher Konfigurationen werden im Original-Hamiltonoperator unverändert belassen bzw. in moderneren Methoden skaliert.²⁸

3.6 Lösungsmiteleinflüsse

Möchte man Aussagen über die Eigenschaften eines Moleküls treffen, so muss die entsprechende Umgebung mit beachtet werden. Ob ein Molekül in der Gasphase betrachtet wird oder in einem polaren Lösungsmittel kann erhebliche Unterschiede in dessen Eigenschaften zur Folge haben. So können Reaktionsgeschwindigkeiten, Bindungslängen, Dipolmomente, Absorptions- und Emissionsverhalten usw. variieren^{30/31}.

Das Dipolmoment des Moleküls und des Lösungsmittels ist dabei ein entscheidender Faktor, wobei für Lösungsmittel die Dielektrizitätskonstante ϵ als Maß der Polarität hinzugezogen wird. Polare Moleküle können durch polare Lösungsmittel stabilisiert werden. Je größer die beteiligten Dipolmomente sind, desto stärker fällt die Stabilisierung aus.

Umgekehrt wird ein polares Molekül schlechter stabilisiert, wenn es in ein unpolares Lösungsmittel eingebracht wird.

Eine Möglichkeit, Lösungsmiteleinflüsse miteinzubeziehen, ist das Berechnen des betrachteten Systems mit expliziten Solvatmolekülen. Diese Methode bietet eine genaue Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Solvat und Solvens, jedoch zu Lasten des Rechenaufwandes. Eine weitere, weitaus beliebtere, Methode ist die Beschreibung des Lösungsmittels als dielektrisches Kontinuum. Zentrale Gleichung von diesem Modell ist die Poisson-Gleichung, die das elektrostatische Potential $\phi(r)$ mit der Ladungsdichte $p(r)$ und der Dielektrizitätskonstante ϵ in Beziehung setzt.²⁸

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi p(r)}{\epsilon} \quad (3.10)$$

Im Polarizable Continuum Model (PCM), einer Variante der Kontinuum-Methode, wird eine Kavität, bestehend aus den van-der-Waals-Radien der Atome, in das Lösungsmittel eingebaut. In diesen Hohlraum wird dann das Molekül platziert. Ein mit Ladungsanteilen besetztes Gitternetz umgibt die Kavität welches das Lösungsmittel repräsentieren soll. Das Gitternetz baut sich aus vielen kleinen einheitlichen geometrischen Formen, wie bspw. Dreiecken, zusammen. Dies wird gemacht, da eine Integration über die gesamte Oberfläche einer komplexen Form zu aufwändig wäre.³² Das Molekül kann das Lösungsmittel bzw. das Gitternetz polarisieren und umgekehrt. Die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Gitternetz nähert dann die Wechselwirkung mit dem tatsächlichen Lösungsmittel an.

4 Details der durchgeführten Rechnungen

Die Startgeometrien der einzelnen Chromophore und der spiro-Verbindung wurden mit Avogadro erstellt.³³ Für die Geometrie-Optimierungen im Vakuum und Butyronitril wurde das Programm Gaussian 16 verwendet.³⁴ Die Rechnungen im Lösungsmittel wurden mit der PCM/SCRF-Methode von Gaussian 16 durchgeführt.³⁵ Dabei wurde die Dichtefunktionaltheorie benutzt mit dem PBE0-Hybridfunktional mit einer def2-TZVP Basis.³⁶ Frequenzanalysen, um zu überprüfen, ob es sich bei den Geometrien um Minima handelt, wurden ebenfalls mit Gaussian 16 durchgeführt.³⁷ Die Rechenparameter der Optimierung wurden nicht verändert, Gaussian 16 *default*.³⁴

Optimierungen der angeregten Triplettzustände wurde ausgehend von den zuvor optimierten Grundzustandsgeometrien mit Gaussian 16 durchgeführt. Dabei wurde die Tamm-Dancoff-Näherung verwendet.³⁸ Auch hier wurden die Rechenparameter nicht verändert und Dichtefunktional und Basis blieben ebenfalls unverändert.

Die Einzelpunktrechnungen für die DFT/MRCI-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programm V 7.3.1 durchgeführt.³⁹ Für die Rechnungen im Lösungsmittel wurden die berechneten Punktladungen von Gaussian 16 herausgeschrieben und als separate Datei in die TURBOMOLE-Rechnung implementiert. Startpunkt waren jeweils die DFT bzw. TDDFT optimierten Geometrien. Zu Beginn wurde eine Einzelpunkt-dscf-Rechnung durchgeführt. Dabei wurde ein Konvergenzschwellwert der SCF-Energie von $10^{-8} E_h$, ein Konvergenzschwellwert der Dichtematrix von 10^{-7} und das Hybridfunktional BH-LYP verwendet. In den DFT/MRCI-Rechnungen wurde der von Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt und Christel M. Marian weiterentwickelte DFT/MRCI-Hamiltonoperator verwendet mit Standard DFT-Parametern. Es wurden zwei Durchläufe vorgenommen mit verschiedenen Tresholds, $0,8 E_h$ für den ersten und $1,0 E_h$ für den zweiten Lauf. Für die einzelnen Chromophore wurden jeweils die ersten 10 Wurzeln und für die spiro-Verbindung die ersten 20 Wurzeln.

Zum erstellen der Absorptionsspektren wurde Gnuplot verwendet.⁴⁰ Die Differenzdichten und Orbitalebilder wurden mit dem Programmpaket Jmol erstellt.⁴¹

5 Ergebnisse

5.1 Geometrieoptimierungen

Im Anhang (Tabelle 8.1 bis 8.6) sind Bindungslängen und -winkel für die im Folgenden Geometrien zu finden.

5.1.1 Naphthalin

Die Geometrieoptimierung des S_0 - und T_1 -Zustandes von Naphthalin ergibt in beiden Fällen eine planare Struktur mit D_{2h} -Symmetrie. In der T_1 -Geometrie ändern sich minimal die Bindungslängen. In Abbildung 5.1 ist zur Veranschaulichung die Differenzdichte des Zustandes dargestellt. In gelb sind die zunehmende Dichten und in lila die abnehmenden Dichten geplottet. Eine Zunahme der Dichte führt zu Verkürzung der Bindung und eine Abnahme zur Verlängerung.

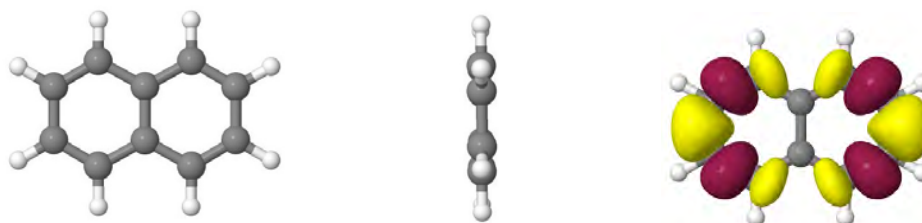


Abb. 5.1: S_0 - und T_1 -Geometrie von Naphthalin im Vakuum und Butyronitril. grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff.

Das Einbringen in Butyronitril führt weder in der S_0 - noch in der T_1 -Geometrie zu einer Veränderung der Struktur. Lediglich in der Gesamtenergie unterscheiden sich die Vakuum Strukturen von denen im Lösungsmittel.

Tabelle 5.1: Gesamtenergien der S_0 - und T_1 -Geometrie von Naphthalin im Vakuum und Butyronitril.

	S_0 Vakuum	T_1 Vakuum	S_0 Butyronitril	T_1 Butyronitril
Gesamtenergie [E_h]	-385,560042	-385,546372	-385,563979	-385,550465

Zu erkennen ist, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Gesamtenergie sehr gering ist. Dies liegt daran, dass Naphthalin kein Dipolmoment aufweist und so stabilisierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem polaren Butyronitril nicht eingegangen werden kann.

5.1.2 Anthron

Abbildung 5.2 zeigt die Grundzustandsgeometrie von Anthron im Vakuum. Es liegt planar mit einer C_{2v} -Symmetrie vor.

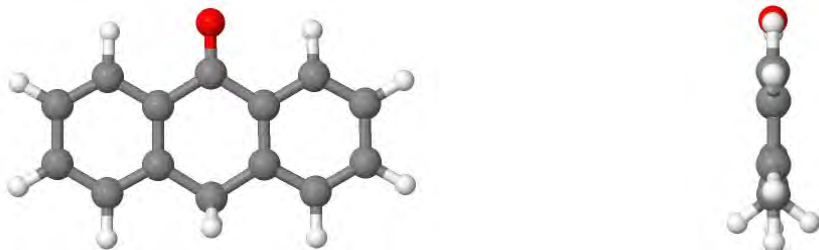


Abb. 5.2: S_0 -Geometrie von Anthron im Vakuum und Butyronitril. grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff.

Für die Geometrie des ersten optimierten Triplettzustandes ergibt sich eine Struktur in der die äußeren Phenylringe nach oben bzw. unten geklappt sind (Abbildung 5.3). Dabei neigen diese sich nicht gleichmäßig an einer zentralen Achse. Der Deformationswinkel an der Methylengruppe ist größer als der der Ketogruppe (Abbildung 5.3). Dadurch sind die Phenylringe nicht mehr vollständig planar.

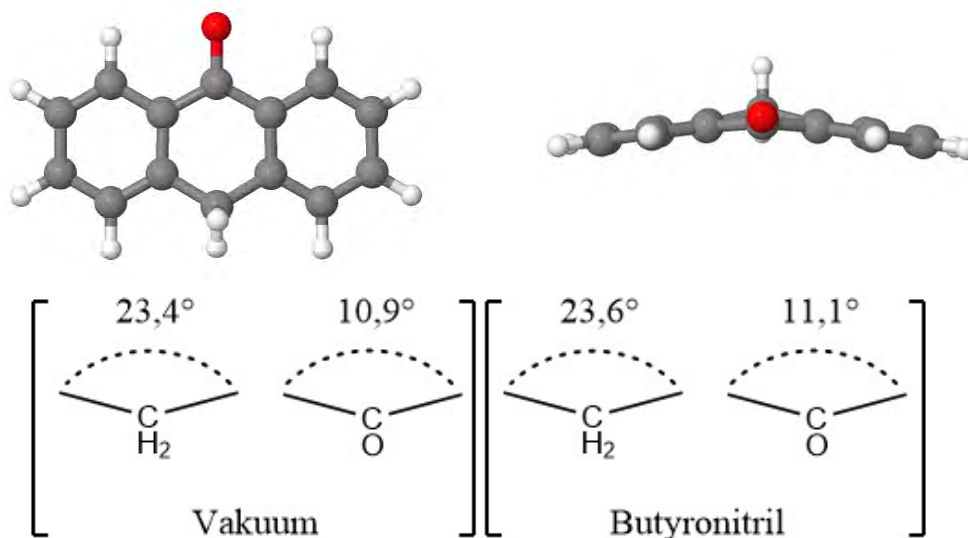


Abb. 5.3: T_1 -Geometrie und Deformationswinkel von Anthron (Vakuum und Butyronitril).

Durch das Zuklappen bleibt als Symmetrieelement nur eine zur Molekülebene vertikale Spiegelebene übrig, die durch die Methylen- und Ketogruppe geht. Die T_1 -Geometrie ist daher C_S -symmetrisch. Zusätzlich verlängert sich die C-O-Bindung in der T_1 -Geometrie (Tabelle 5.2). Auch hier wirkt sich das Lösungsmittel nicht merklich auf die Struktur des Moleküls aus, und die stabilisierende Effekte auf die Gesamtenergie sind auch gering ($\Delta E_{S_0} = 0,220$ eV, $\Delta E_{T_1} = 0,296$ eV).

Tabelle 5.2: C-O Bindungslänge der S_0 - und T_1 -Geometrie [nm].

	Vakuum	Butyronitril
S_0	0,122	0,122
T_1	0,130	0,129

5.1.3 AN

Die S_0 -Geometrieoptimierung von AN ergibt eine Struktur, in der Naphthalin und Anthron senkrecht im 90° -Winkel zueinander stehen (Abbildung 5.5). Damit ergibt sich eine C_{2v} -Symmetrie. Die einzelnen Chromophore haben Bindungslängen, die im Vergleich mit den isolierten Molekülen vereinzelte Abweichungen von nicht mehr als 0,001 nm aufweisen. Beide haben eine planare Struktur.

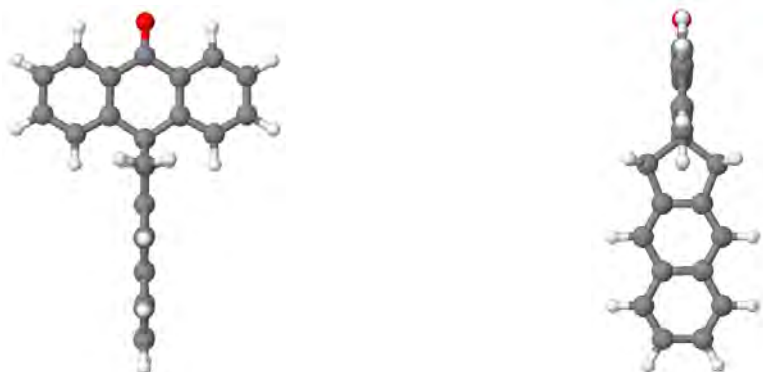


Abb. 5.4: AN S_0 -Geometrie. Front- und Seitenansicht. grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff.

Für die Optimierungen in Butyronitril ergibt sich eine Struktur in der die Bindungslängen gleich und nur wenige Bindungswinkel minimal verändert sind. Auch die polare Keto-Gruppe hat in beiden Medien eine Länge von 0,122 nm. Für die spiro-Brücke sind Bindungslängen und -winkel im Vakuum und Butyronitril in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die zwei zusätzlichen Methylen-Gruppen, in Abbildung 5.5 als Kohlenstoff 2 und 5 markiert, die das Anthron mit dem Naphthalin verbinden, liegen in der Ebene des Naphthalins. Wie für die Symmetrie zu erwarten, sind die jeweils gegenüberliegenden Bindungen bzw. Winkel gleich.

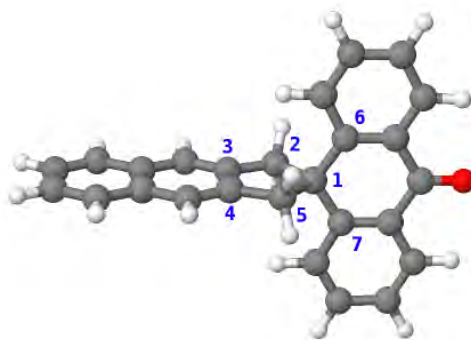


Abb. 5.5: S_0 -Geometrie von AN im Vakuum (nummeriert). Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß, Sauerstoff: rot.

Tabelle 5.3: Bindungslängen und -winkel der spiro-Verbrückung im S_0 -Zustand (Vakuum: V, Butyronitril: B).

Bindung	Bindungslänge [nm]	Bindungswinkel	Bindungswinkel [°]
1-2	0,157	1-2-3	106,3
1-5	0,157	1-5-4	106,3
2-3	0,150	5-1-7	109,5
5-4	0,150	2-1-6	109,5
		2-3-4	V: 111,2, B: 111,3
		5-4-3	V: 111,2/ B: 111,3
		2-1-5	V: 104,9/ B: 105

Auch für die T_1 -Geometrie, einem lokal angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand auf dem Naphthalin, erhält man eine Struktur, in der Naphthalin und Anthron senkrecht im 90° -Winkel zueinander stehen (Abbildung 5.4). Auch hier liegt eine C_{2V} -Symmetrie vor. Das Anthron-Fragment bleibt dabei gleich zur S_0 -Geometrie und nur Teile des Naphthalin-Fragments ändern sich wobei diese und die spiro-Brücke planar bleiben. Analog zur S_0 -Geometrie ändert sich die Struktur nicht merklich durch das Einbringen in Butyronitril. In Abbildung 5.6 sind die Veränderungen der Bindungsverhältnisse dargestellt. Zur Visualisierung ist dafür die Differenzdichte des optimierten Zustandes beigefügt.

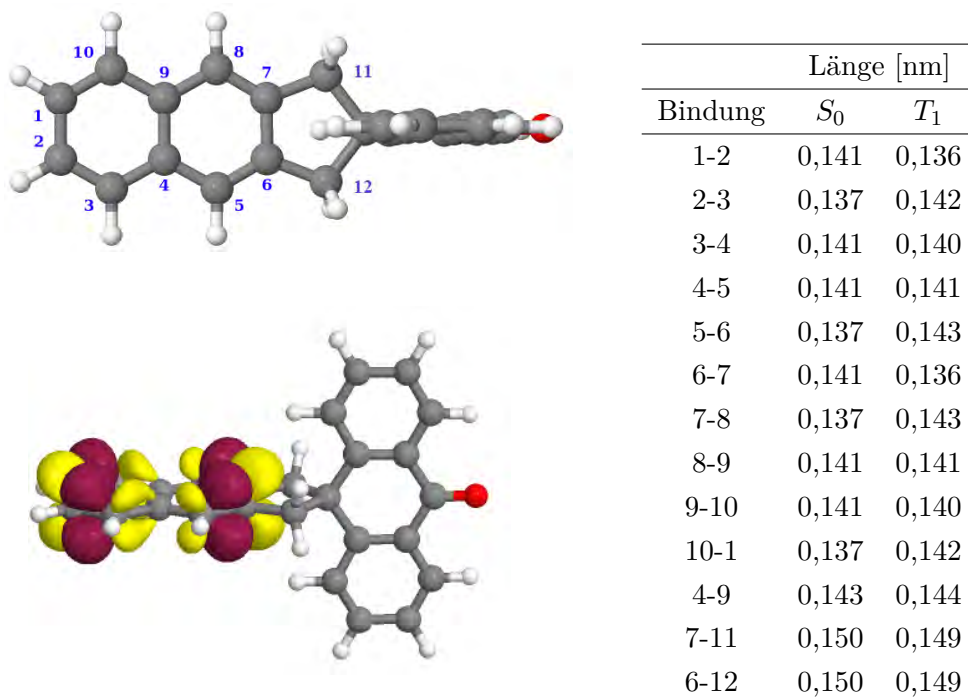


Abb. 5.6: Vergleich der Bindungslängen des Naphthalin-Fragments in der S_0 - und T_1 -Geometrie im Vakuum.

Für die Geometrie des T_2 -Zustandes, einem lokal angeregten $n\pi^*$ -Zustand auf dem Anthron, ergibt sich eine C_S -symmetrische Struktur, in der das Naphthalin-Fragment nicht mehr senkrecht auf dem Anthron steht, sondern gewinkelt.

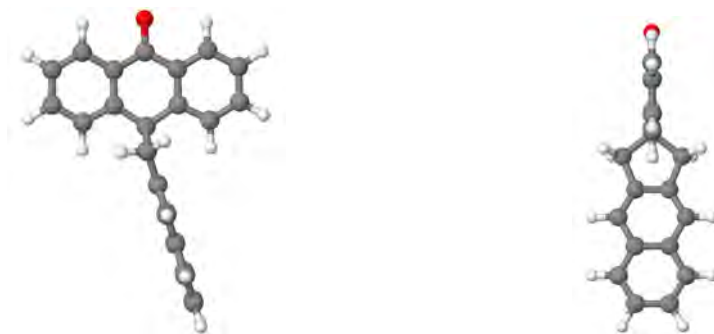


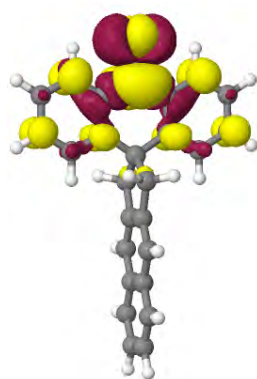
Abb. 5.7: AN T_2 -Geometrie. Front- und Seitenansicht im Vakuum und Butyronitril. grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff.

Hier ist das Naphthalin-Fragment und die spiro-Brücke unverändert zum Grundzustand. Nur das Anthron-Fragment hat andere Bindungslängen (Abbildung 5.8). Zu erwähnen sind dabei speziell die Bindungen um die Keto-Gruppe herum, die die größte Veränderung erleben. Das Einbringen in Butyronitril führt zu keiner Strukturveränderung. Analog zu Naphthalin und Anthron verändert das Einbringen des Moleküls in Butyronitril die Struktur nur minimal bis teilweise gar nicht.

Tabelle 5.4: Gesamtenergie der Geometrien von AN im Vakuum und Butyronitril.

Geometrie	Gesamtenergie [E_h]
S_0 -Vakuum	-1075,978370
S_0 -Butyronitril	-1075,988116
T_1 -Vakuum	-1075,965127
T_1 -Butyronitril	-1075,975204
T_2 -Vakuum	-1075,967418
T_2 -Butyronitril	-1075,980197

AN besitzt ein Dipolmoment im Grundzustand entlang der C-O-Bindung welches auch in erster Linie durch die Keto-Gruppe entsteht. Diese macht für das gesamte Molekül nur einen kleinen Bereich aus, auf den das Lösungsmittel wirken kann. Der Großteil des Moleküls ist durch dessen Symmetrie unpolar und bietet keine Möglichkeiten zur Ausbildung von Dipol-Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel.



Bindung	Länge [nm]	
	S_0	T_2
1-2	0,138	0,139
2-3	0,14	0,139
3-4	0,151	0,152
4-5	0,151	0,152
5-6	0,14	0,139
6-7	0,138	0,139
7-8	0,139	0,139
8-9	0,138	0,138
9-10	0,14	0,141
10-11	0,148	0,143
11-12	0,148	0,143
12-13	0,14	0,141
13-14	0,138	0,138
14-1	0,139	0,139
11-15	0,122	0,13
10-5	0,139	0,141
12-3	0,139	0,141

Abb. 5.8: Vergleich der Bindungslängen von AN in der S_0 - und T_2 -Geometrie im Vakuum.

Neben den zuvor vorgestellten ${}^3\pi\pi^*$ -Naphthalin und ${}^3n\pi^*$ -Anthron Geometrien wurde zusätzlich noch erfolglos versucht einen lokal angeregten ${}^3\pi\pi^*$ -Anthron-Zustand zu opti-

mieren. Dabei machte die Optimierung in Butyronitril die größten Probleme. Es wurden verschiedene Startpunkte gewählt von wo aus optimiert wurde. Dem optimierten ${}^3\pi\pi^*$ -Anthron-Zustand im Vakuum, einer entlang der imaginären Mode ausgelenkten fehlgeschlagenen Rechnungen und von einer erfolgreichen ${}^3n\pi^*$ -Anthron Optimierung in Butyronitril, in der die dritte Wurzel als der gesuchte Zustand identifiziert wurde und auf diese dann ausgewählt wurde. Im Verlauf dieser Rechnungen war der Wechsel, der zu optimierenden Wurzel auf den ${}^3n\pi^*$ -Anthron-Zustand, ein wiederkehrendes Muster. Versuche die Rechnung, in denen dieser Wechsel stattgefunden hat, auf die eigentlich gesuchte Wurzel zurück zu steuern brachten nicht den gewünschten Effekt. Im Zuge dieser Arbeit konnte diese Problematik nicht gelöst werden.

5.2 Absorptionsspektren

Für alle Spektren wurden die Intensitäten auf die maximale Oszillatorstärke im betrachteten Energieintervall normiert. Die verwendeten experimentellen Spektren wurden alle der Arbeit von Dobkowski *et al.* entnommen und mit Hilfe von insidias digitalisiert^{11, 42}. Abbildung 5.9 zeigt die Absorptionsspektren für von Naphthalin, Anthron und AN im Grundzustand (links: Vakuum, rechts: Butyronitril). Die Spektren von Naphthalin und Anthron wurden je aus den ersten 10 Wurzeln und die von AN aus den ersten 20 Wurzeln erstellt und die Linienspektren mit Gaußfunktionen der Halbwertsbreite 3799 cm^{-1} verbreitert.

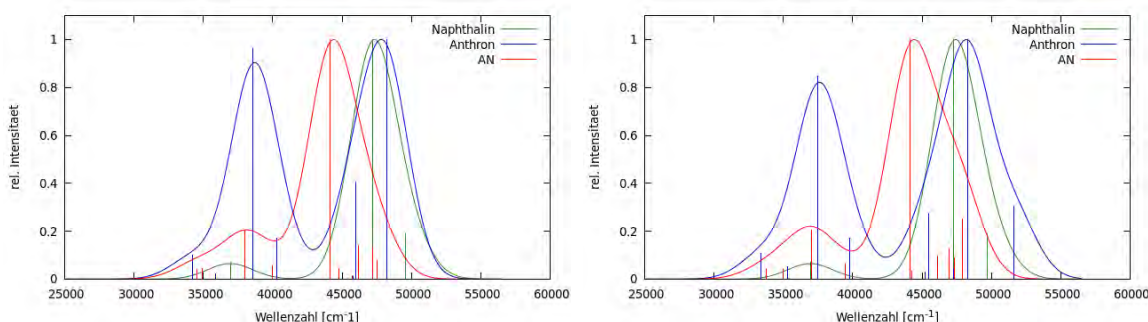


Abb. 5.9: S_0 -Absorptionsspektren von Naphthalin (grün), Anthron (blau) und AN (rot) im Vakuum (links) und Butyronitril (rechts).

Für Anthron findet man im Grundzustand zwei Maxima. Das Hauptmaximum liegt bei ca. 48.232 cm^{-1} im Vakuum und ist dem Übergang von S_0 zu S_{10} zuzuschreiben. In Butyronitril ist es um 81 cm^{-1} leicht rot-verschoben und geht vom S_0 zu S_9 -Übergang aus. Das Nebenmaximum liegt im Vakuum bei ca. 38.553 cm^{-1} und ist in Butyronitril um 1.030 cm^{-1} blau-verschoben. Beide Nebenmaxima entstehen durch den S_0 zu S_4 Übergang. Im Lösungsmittel ist dieser im Vergleich zum Vakuum dunkler und das gesamte Spektrum minimal breiter.

Naphthalin zeigt zwei Peaks. Bei ca. 47.138 cm^{-1} liegt der größte mit einer Oszillatorstärke von 1,78384 und ist der S_0 - S_5 -Übergang. Der zweite Peak, S_0 zu S_2 , liegt als kleine Schulter bei ca. 36.940 cm^{-1} und ist durch seine kleine Oszillatorstärke von 0,12332 deutlich dunkler. Das Einbringen in Butyronitril hat nahezu keinen Einfluss auf die Lage und Intensität der Banden.

Sowohl im Vakuum als auch in Butyronitril haben die Absorptionsspektren für AN ihr Maximum bei 44118 cm^{-1} . Diese sind beide den Übergängen S_0 zu S_{10} zuzuschreiben. Das zweite Absorptionsmaximum, der Übergang von S_0 zu S_7 , ist in Butyronitril hingegen um ca. 1000 cm^{-1} rot-verschoben (Vakuum: 37989 cm^{-1} , Butyronitril: 37021 cm^{-1}).

Für den Vergleich mit einem Experiment wurden Spektren der Arbeit von Dobkowski *et al.* entnommen und mit Hilfe von insidias digitalisiert^{11/42}. Diese liegen im Wellenzahlbereich von 30000-40000 cm^{-1} und wurden in Butyronitril aufgenommen. In Abbildung 5.10 sind daher die berechneten Spektren für den Vergleich auch auf diesen Bereich beschränkt, und die Normierung angepasst. Um einen genaueren Vergleich vornehmen zu können wurde hierfür eine Halbwertsbreite von 950 cm^{-1} für AN und 1899 cm^{-1} für Naphthalin und Anthron verwendet. Abbildung 5.11 zeigt für AN einen breiteren Vergleich mit dem Experiment.

Bei den Spektren von AN decken sich Experiment und Rechnung gut. Auch für Naphthalin und Anthron lässt sich sagen, dass die Rechnung das experimentell erhaltenen Spektrum gut widerspiegelt. Hier ist jedoch das Spektrum der Naphthalin Rechnung um 640 cm^{-1} rot-verschoben und das von Anthron um 1031 cm^{-1} blau-verschoben. Wie anfänglich beschrieben, wird nach den Experimentatoren AN bei einer Anregung von 33300 cm^{-1} in ein Gemisch von $^1\pi\pi^*$ -Naphthalin- und Anthron-Zuständen angeregt. Im Experiment liegen diese bei 32470 und 33330 cm^{-1} . Für das berechnete Spektrum findet sich bei 33760 cm^{-1} ein $^1\pi\pi^*$ -Anthron-Übergang (S_4) mit einer Oszillatorstärke von 0,10041 und bei 35010 cm^{-1} einen $^1\pi\pi^*$ -Naphthalin-Übergang (S_5) mit einer Oszillatorstärke von 0,09220, die sich in einer Schulter zum abfallenden Maximum zeigen. So kann bestätigt werden, dass es zwei Zustände gibt, die auf verschiedenen Fragmenten liegen und in einem ähnlichen Wellenzahlbereich absorbieren. Der S_2 -Zustand als charge transfer Übergang bei 32690 cm^{-1} hat eine Oszillatorstärke von 0,00413 und ist im Spektrum nicht zu erkennen. Ebenso der $n\pi^*$ -Zustand bei 29960 cm^{-1} , der keine Oszillatorstärke aufweist.

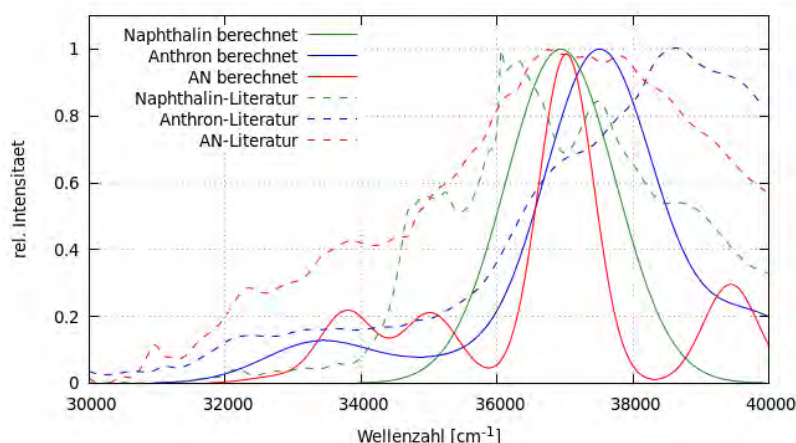


Abb. 5.10: S_0 -Absorptionsspektren in Butyronitril. AN (rot), AN-Literatur¹¹ (rot-gestrichelt), Naphthalin (grün), Naphthalin-Literatur¹¹ (grün-gestrichelt), Anthron (blau), Anthron-Literatur¹¹ (blau-gestrichelt). Die Literaturspektren wurden mit Hilfe von insidias⁴² digitalisiert.

Auch der Vergleich der breiteren AN Spektren zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Beide weisen zwei Maxima auf, die sich in ihrer Lage ähneln. Das Hauptmaximum liegt für das berechnete bei 44.118 cm^{-1} und im Experiment bei 42.971 cm^{-1} und ist damit rotverschoben. Die Nebenmaxima liegen näher beieinander mit 37.021 cm^{-1} im berechneten Spektrum und 36.987 cm^{-1} im Experiment. Auch die berechneten Intensitäten gleichen denen des Experiments.

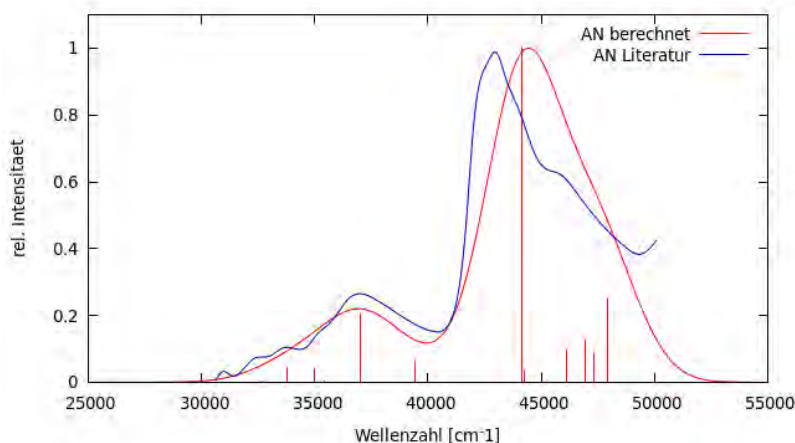


Abb. 5.11: Berechnetes und experimentell bestimmtes Absorptionsspektrum von AN in Butyronitril.

5.3 Charakterisierung der angeregten Zustände

Für Naphthalin, Anthron und AN werden jeweils die niedrigst liegenden Triplett- und Singulettzustände vorgestellt und mit Fokus auf den Triplets und AN charakterisiert. Im Anhang (Tabelle 8.7 bis 8.20) finden sich genauere Eigenschaften der im Folgenden besprochenen Zustände sowie Bilder der beteiligten Orbitale.

5.3.1 Naphthalin

Für Naphthalin sind in Abbildung 5.12 & 5.14 die relativen Energien zum Grundzustand im jeweiligen Medium dargestellt (Vakuum: $-385,804751 E_h$, Butyronitril: $-385,813177 E_h$). Alle Zustände des Naphthalins sind $\pi\pi^*$ -Anregung-Übergänge. Bei den Singulettzuständen findet man im Vakuum eine geringe Energiedifferenz zwischen S_1 und S_2 von ca. 0,36 eV und eine deutlich größere zwischen S_2 und S_3 von ca. 1,14 eV. In der T_1 -Geometrie nähern sich die ersten beiden energetisch an und sind mit einer Energiedifferenz von ca. 0,009 eV nahezu entartet.

Es findet sich eine etwas mehr als doppelt so große Energieaufspaltung zwischen dem T_1 - und T_2 -Zustand im Vergleich zu T_2 und T_3 (ca. 0,93 zu 0,41 eV). In der auf den T_1 -Zustand

optimierten Geometrie steigt diese Aufspaltung und der T_3 -Zustand nähert sich dem T_2 -Zustand energetisch an (ca. 1,47 zu 0,15 eV).

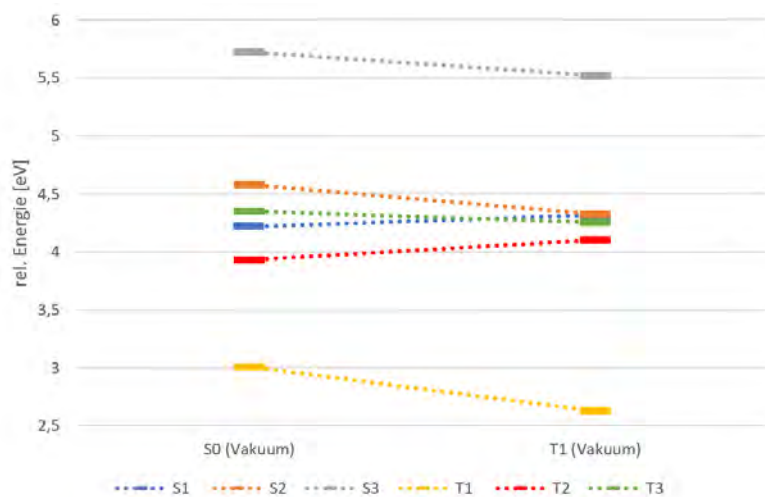


Abb. 5.12: Relative Energien der niedrigliegenden angeregten Zustände von Naphthalin im Vakuum bei verschiedenen Geometrien.

Folgend sind die Differenzdichten der oben beschriebenen Zustände dargestellt. Auffällig dabei ist, dass der Charakter des ersten Singulettzustandes im zweiten Triplettzustand wiederzufinden ist und der zweite Singulettzustand im ersten Triplettzustand. S_3 und T_3 zeigen bis auf eine abnehmende Elektronendichte an den zentralen Kohlenstoffen für S_3 ebenfalls eine große Ähnlichkeit.

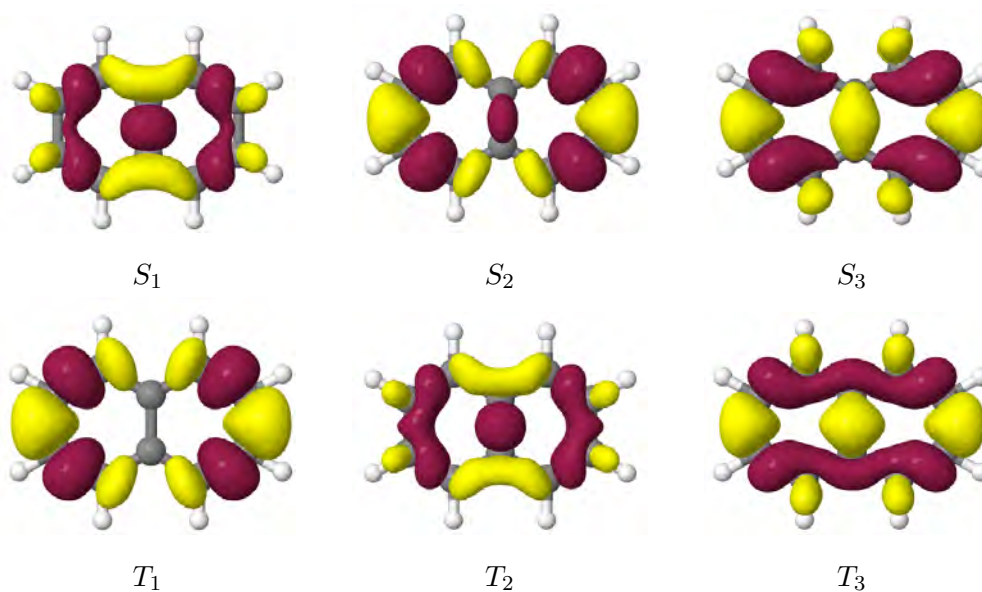


Abb. 5.13: Differenzdichten der niedrigliegenden Singulett und Triplettzustände von Naphthalin.

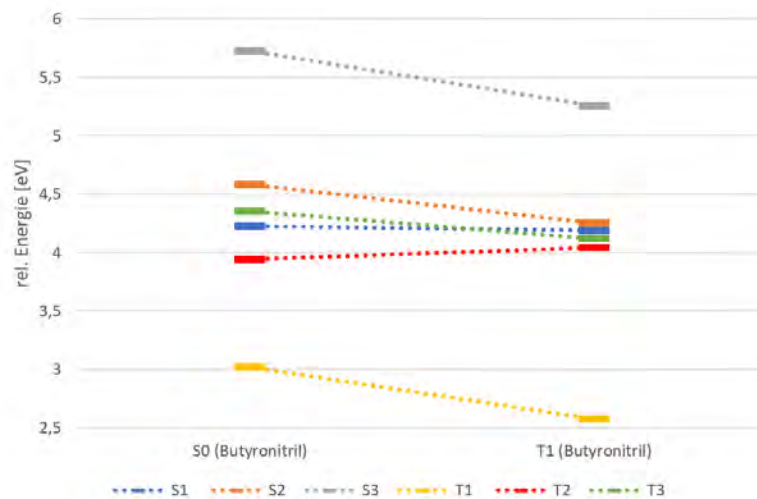


Abb. 5.14: Niedrigliegende angeregte Zustände von Naphthalin im Butyronitril bei verschiedenen Geometrien.

In Butyronitril ändert sich qualitativ nichts im Vergleich zum Vakuum. Dies ist durch das fehlende Dipolmoment von Naphthalin begründet.

5.3.2 Anthron

Im Anthron findet man für den tiefstliegenden Triplett- und Singulettzustand einen $n\pi^*$ -Zustand. Die Auftragung der relativen Energien zum jeweiligen Grundzustand sind in Abbildung 5.15 zu finden (Vakuum: $-614,630317 E_h$, Butyronitril: $-614,649255 E_h$). Es fällt auf, dass im Vergleich zu Naphthalin die Triplettzustände an der Grundzustandsgeometrie unter sich keine unregelmäßige Aufspaltung zeigen. Optimiert man auf den T_1 -Zustand sinkt der erste Triplettzustand um ca. 0,33 eV energetisch ab. Für die Grundzustandsgeometrie in Butyronitril bleiben sowohl der T_2 - als auch der T_3 -Zustand aus dem Vakuum-Grundzustand energetisch nahezu unverändert. Der ${}^3n\pi^*$ -Zustand hingegen hebt um ca. 0,16 eV an und ist im Lösungsmittel nicht mehr der energetisch tiefste Triplettzustand. In der T_1 -Geometrie sinken die ersten beiden Triplettzustände wieder auf ein vergleichbares Niveau wie im Vakuum und tauschen die Reihenfolge, sodass der ${}^3n\pi^*$ -Zustand wieder der tiefstliegende ist.

Im Gegensatz zu Naphthalin findet man hier in den Singuletts eine größere Aufspaltung zwischen den ersten beiden Zuständen als bei S_2 und S_3 . Diese wird in der T_1 -Geometrie sogar noch größer, wobei der Effekt im Vakuum stärker ist. Der S_3 -Zustand wird im Vakuum energetisch angehoben und in Butyronitril abgesenkt.

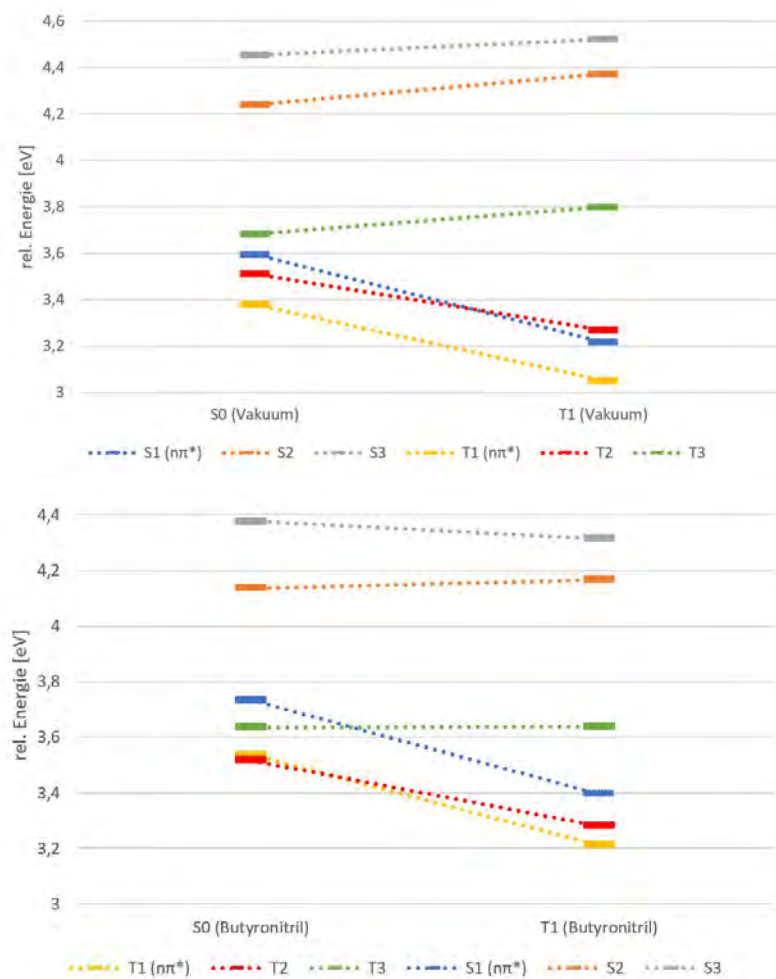


Abbildung 5.15: Relative Energien der niedrigliegenden Tripletzustände verschiedener Geometrien von Anthron im Vakuum und Butyronitril.

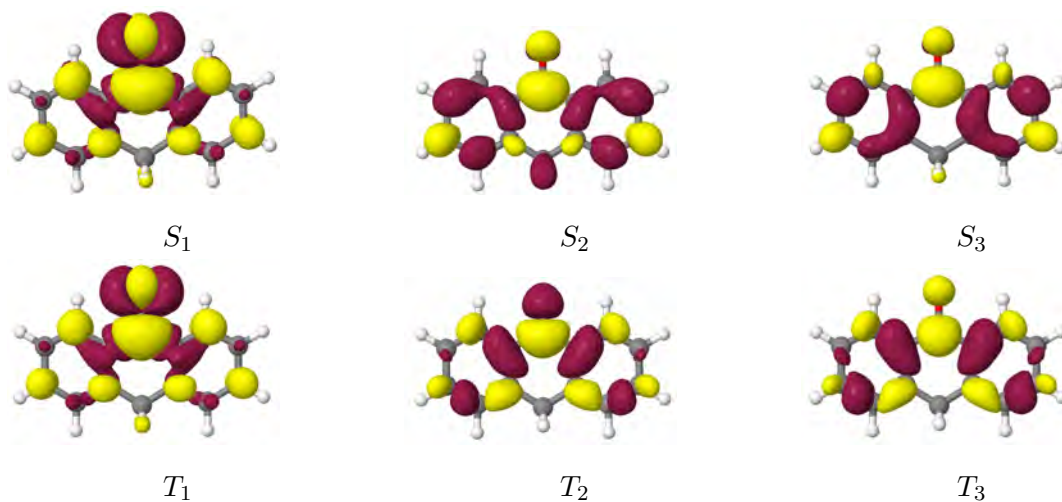


Abb. 5.16: Differenzdichten der niedrigliegenden Singulett und Tripletzustände von Anthron.

Für die Differenzdichten in Abbildung 5.16 zeigt sich, dass der erste Singulettzustand den gleichen Charakter hat wie der erste Triplettzustand. Die höheren $\pi\pi^*$ -Zustände sind sich auch alle sehr ähnlich. An nur wenigen Stellen unterscheiden diese sich in der Zu- bzw. Abnahme der Elektronendichte.

5.3.3 AN

Abbildung 5.17 und 5.18 zeigen die Auftragung der relativen Energien für die verschiedenen Geometrien im Vakuum bzw. Butyronitril.

Für die Zustände in beiden Medien fällt auf, dass die S_1 -, T_2 - und T_3 -Zustände für alle Geometrien untereinander qualitativ die gleiche Energiedifferenz aufweisen. Im Vakuum sind wie zu erwarten die jeweiligen Triplettzustände auf denen die Geometrien optimiert wurden auch die dort energetisch tiefsten. Die Optimierungen auf den Naphthalin-Zustand sorgt dafür, dass die auf dem Anthron-Fragment lokalisierten Zustände energetisch ansteigen im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie. Das hat zur Folge, dass eine große Energieaufspaltung von 1,14 eV zwischen dem T_1 - und T_2 -Zustand zustande kommt. Dies gilt umgekehrt für den optimierten Anthron-Zustand, sodass sich dort die Reihenfolge der Triplettzustände ändert.

Die Elektronenstruktur des ersten Singulettzustandes liegt etwa 0,06 eV über dem T_3 und verbleibt in dieser Lage auch für die verschiedenen Geometrien. Die verbleibenden Singulettzustände sind sich im Grundzustand energetisch nahe und spalten für die $T_{\pi\pi^*N}$ -Geometrie auf eine Energiedifferenz von je ca. 0,27 eV auf. In der $T_{n\pi^*A}$ -Geometrie wird diese Energielücke wieder deutlich kleiner und T_2 und T_3 tauschen die energetische Reihenfolge.

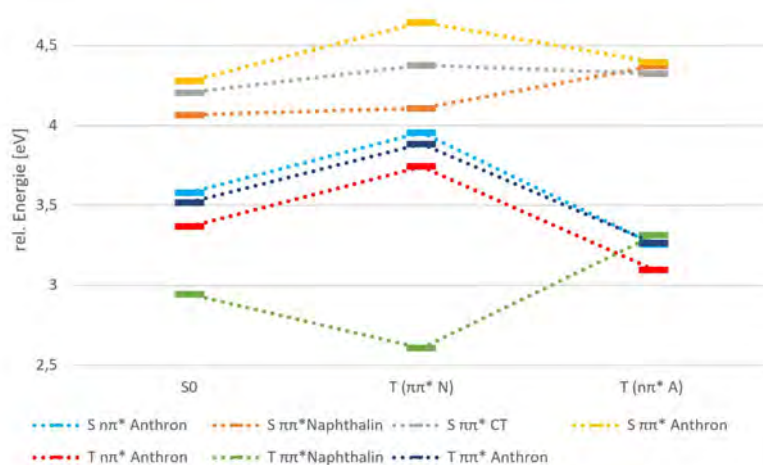


Abb. 5.17: Relative Energien der niedrigliegenden angeregten Zustände verschiedener Geometrien von AN im Vakuum. N: Naphthalin, A: Anthron.

Vergleicht man die Zustände im Vakuum mit denen in Butyronitril ist zu erkennen, dass sich bis auf die energetische Lage des $n\pi^*$ -Zustandes qualitativ nichts ändert. Im Lösungsmittel wird dieser energetisch angehoben und ist nahezu mit den $\pi\pi^*$ -Zustand auf dem

gleichen Fragment entartet. Die Energien der zwei $\pi\pi^*$ -Zustände werden durch das Einbringen in Butyronitril nicht beeinflusst. Einzige Ausnahme dabei stellt der $\pi\pi^*$ -Zustand auf dem Naphthalin für die Optimierung des $n\pi^*$ -Zustandes dar, welcher dort tiefer liegt als der Zustand, auf den optimiert wurde. Die Energiedifferenz zwischen diesem $\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustand und dem optimierten $n\pi^*$ -Anthron-Zustande ist dabei 0,036 eV. Die Singulettzustände verhalten sich vergleichbar in Butyronitril. Zu erwähnender Unterschied ist, dass für die $T_{n\pi^*A}$ -Geometrie der ursprüngliche T_2 -Zustand jetzt sogar über den eigentlichen T_4 -Zustand liegt.

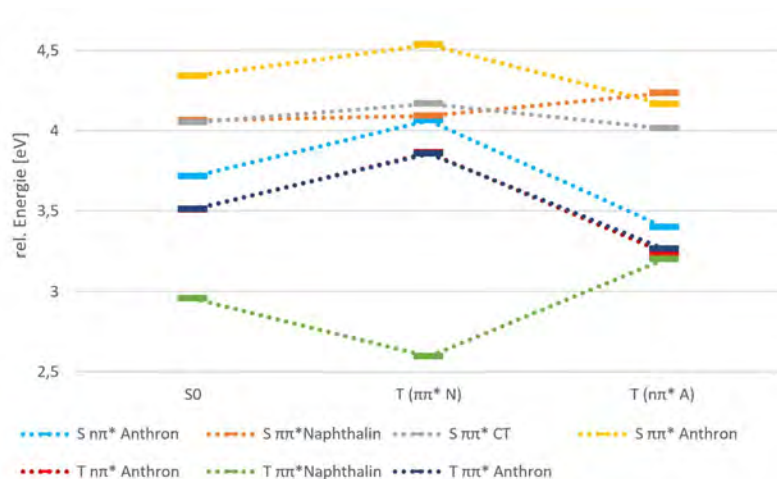


Abb. 5.18: Relative Energien der niedrigliegenden angeregten Zustände verschiedener Geometrien von AN in Butyronitril. N: Naphthalin, A: Anthron.

Zieht man nun die Differenzdichten von AN aus Abbildung 5.19 hinzu und vergleicht diese mit Abbildung 5.13 und 5.16 wird deutlich, dass die Zustände aus den isolierten Fragmenten in AN wiederzufinden sind. Der Anthron S_1 - und T_1 -Zustand findet sich im jeweiligen $n\pi^*$ -Anthron-Zustand von AN wieder sowie der S_2 - und T_2 -Zustand im entsprechenden $\pi\pi^*$ -Anthron-Zustand. Die $\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustände gleichen dem ersten Singulett und Triplettzustand des isolierten Naphthalins. Nicht zu finden in den einzelnen Chromophoren ist der charge transfer Übergang.

Nach Dobkoski *et al.* relaxiert AN nachdem es wie in 5.2 beschrieben angeregt wurde in den $^1n\pi^*$ -Anthron-Zustand. Die oben aufgeführten Rechnungen zeigen, dass auch dieser sowohl im Vakuum als auch in Butyronitril der tiefste Singulettzustand ist. Der postulierte $^3\pi\pi^*$ -Anthron als intermediärer Zustand kann nicht eindeutig bestätigt werden, da in dieser Arbeit keine Ratenkonstanten berechnet wurden. Es kann jedoch gezeigt werden, dass ein solcher Zustand energetisch zwischen den $^1n\pi^*$ - und dem $^3n\pi^*$ -Zuständen liegt und so dieser als Zwischenstufe nahe liegt. Auch für den TEET sind sich die tief liegenden Triplettzustände in der $^3n\pi^*$ -Anthron-Geometrie sich so Nahe, dass ein Übergang auf den niedrigsten $^3\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustand unter dem Gesichtspunkt der energetischen Lage möglich ist.

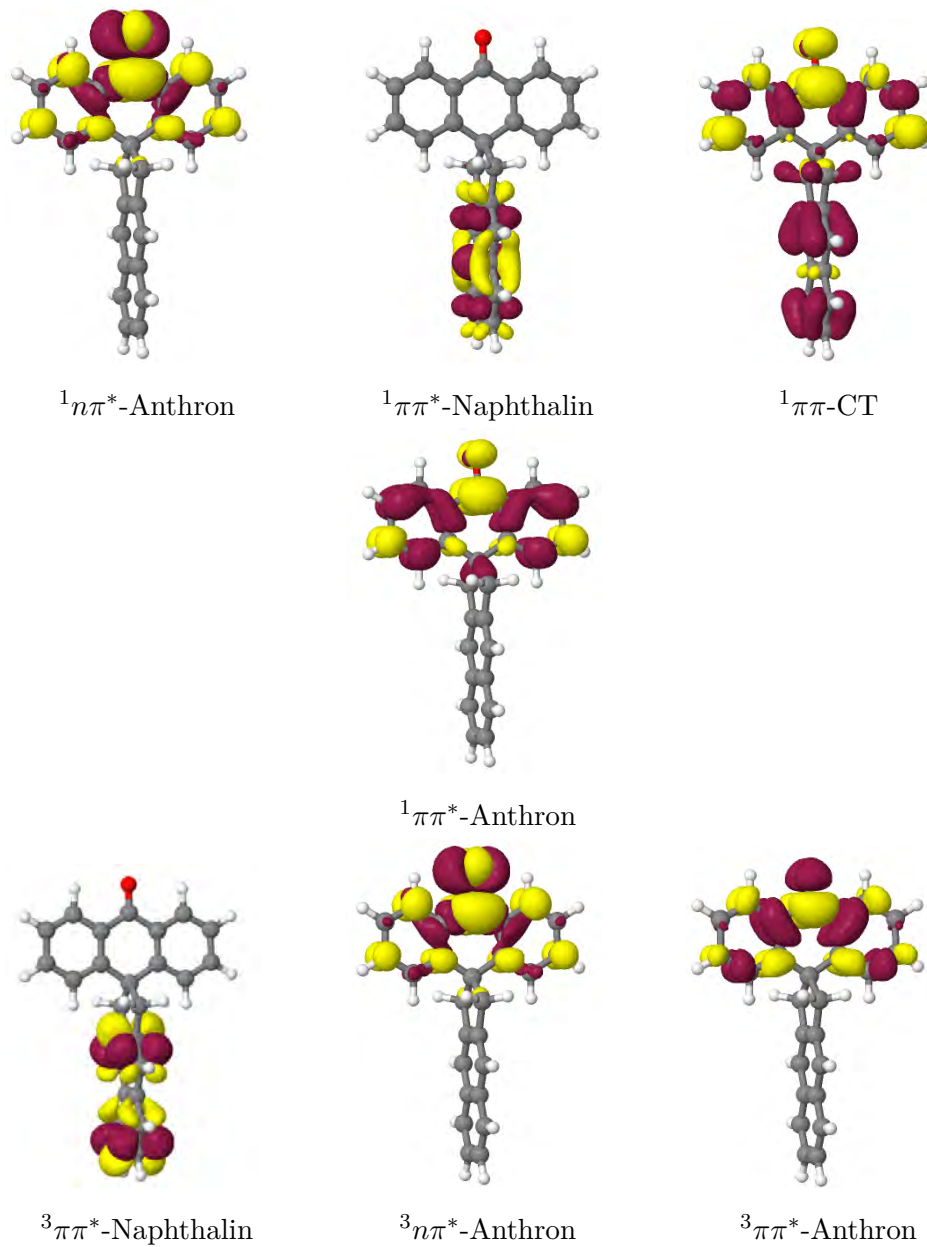


Abb. 5.19: Differenzdichten der niedrigliegenden Singulett und Triplettzustände von AN.

5.4 Triplettabsorptionsspektren

Abbildung 5.20 zeigt zwei experimentell aufgenommene transiente Absorptionsspektren von AN in Butyronitril, zu Zerfallszeiten von 0,5 ps und 5000 ps. Von den Experimentatoren und im Zuge dieser Arbeit berechnete Triplettabsorptionsspektren für den ${}^3\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustand und den ${}^3n\pi^*$ -Anthron-Zustand sind zusätzlich mit aufgeführt.

Das experimentelle Spektrum nach 0,5 ps hat bei ca. 29500 cm^{-1} seine stärkste Bande. Da das berechnete ${}^3n\pi^*$ -Spektrum der Experimentatoren bei 30500 cm^{-1} sein Maximum hat postulieren sie, dass der experimentelle Peak aus $n\pi^*$ -Übergängen auf den Anthron-Fragment besteht. Für das Spektrum nach 5000 ps ist die stärkste Bande bei etwa 24000 cm^{-1} zu finden und in deren Berechnung für den ${}^3\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustand bei etwa 23000 cm^{-1} .

Die Verbreiterung der Linienspektren wurde mit einer Halbwertsbreite von 950 cm^{-1} durchgeführt. Das selbst berechnete Spektrum des ${}^3n\pi^*$ -Anthron-Zustandes wurde aus einer Rechnung entnommen, die mit 40 Wurzeln durchgeführt wurde. Mit den damit erhaltenen Ergebnissen kann nur ein spektraler Bereich von $0\text{-}25500\text{ cm}^{-1}$ abdeckt werden. In diesem deckt es sich gut mit dem Spektrum, das von den Experimentatoren berechnet wurde. Es finden sich zwei starke Peaks mit Oszillatorenstärken von 0,08570 und 0,02526, die in einem vergleichbaren Wellenzahlbereich liegen durch einen anderen Bezugspunkt für die Normierung jedoch mehr hervorstechen. Die experimentelle Bande um etwa 29500 cm^{-1} herum konnte nicht berechnet werden, dafür aber die des ${}^*\pi\pi^*$ -Naphthalin-Zustandes bei 24000 cm^{-1} . Diese liegt bei 24650 cm^{-1} auch nah am aufgenommenen Spektrum.

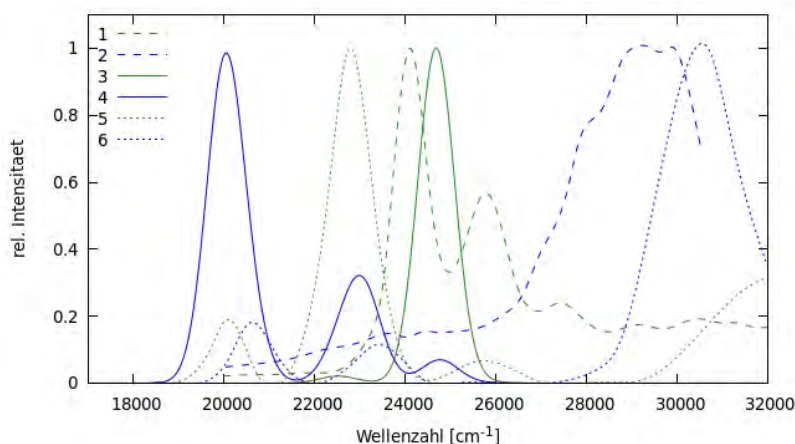


Abb. 5.20: Transiente Absorptionsspektren von AN in Butyronitril. 1: verzögertes experimentell aufgenommenes nach 5000 ps. 2: verzögertes experimentell aufgenommenes nach 0,5 ps. 3/4: im Zuge dieser Arbeit berechnetes DFT/MRCI Triplettabsorptionsspektrum des ${}^3\pi\pi^*$ -(N)- bzw. ${}^3n\pi^*$ -(A)-Zustandes. 5/6: digitalisierte Triplettabsorptionsspektren für den ${}^3\pi\pi^*$ -(N)- bzw. ${}^3n\pi^*$ -(A)-Zustand, berechnet von den Experimentatoren mittels TD-DFT, entnommen aus Abbildung 8 der Arbeit von Dubkowski *et al.*¹¹

Die Ergebnisse der Experimentatoren dienen als Indiz für die Existenz des TEETs in AN. Diese konnten hier durch die berechneten Triplettabsorptionsspektren nur teilweise bestätigt werden. Die gute Übereinstimmung der berechneten Spektren für den ${}^3n\pi^*$ -Anthron-Zustand im Bereich $0\text{-}25500\text{ cm}^{-1}$ bietet eine erneute Berechnung des Spektrums, in der die Anzahl an Wurzeln erhöht wird an.

6 Zusammenfassung

Für AN und seine einzelnen Chromophore konnte der Grundzustand, der T_1 - und für AN auch noch der T_2 -Zustand im Vakuum und Butyronitril optimiert werden. Naphthalin bleibt in allen Fällen planar und keine signifikante Änderung der Bindungsverhältnisse ist zu verzeichnen. Anthron besitzt im Grundzustand eine planare Struktur, die für den T_1 -Zustand die äußeren Phenylringe nach oben bzw. unten klappt. Der AN T_1 -Zustand ist einem ${}^3\pi\pi^*$ -Übergang auf dem Naphthalin Fragment und der T_2 einem ${}^3n\pi^*$ -Übergang auf dem Anthron zuzuschreiben. Im Grundzustand und T_1 -Zustand von AN stehen Anthron und Naphthalin senkrecht im 90° Winkel aufeinander, wobei diese dabei planar sind. In der T_2 -Geometrie neigt sich das Naphthalin-Fragment und steht nicht mehr senkrecht zum Anthron. Der Einfluss des Lösungsmittels macht sich nur an wenigen Stellen bemerkbar, wo dieser dann auch keine größeren Veränderungen verursacht. Einzig die Verlängerung der C-O-Bindung in AN durch das Anregen in den ${}^3n\pi^*$ -(A)-Zustand von 0,122 nm zu 0,13 nm ist erwähnenswert.

Die berechneten Absorptionsspektren lieferten gute Übereinstimmungen mit denen von Dobkowski *et al.* experimentell aufgenommenen. Es konnte gezeigt werden, dass die zwei Zustände die im Experiment angeregt wurden auch in der quantenchemischen Rechnung in einem vergleichbaren Wellenzahlbereiche liegen (ca. 32000-35000 cm^{-1}) und wie von den Experimentatoren beschrieben aus einen lokal angeregter Anthron- und Naphthalin-Zustand bestehen.

Die DFT/MRCI-Rechnungen zeigten, dass es für Naphthalin nur $\pi\pi^*$ -Übergänge gibt und für die Singulets und Triplets es jeweils Paare mit ähnlich führenden Konfigurationen existieren. Dies gilt auch für Anthron, wobei hier ein tief liegender $n\pi^*$ -Zustand für die Singulets und Triplets hinzu kommt. In AN setzten sich die angeregten Zustände aus denen der einzelnen Fragmente zusammen mit einem zusätzlichen charge transfer Übergang. Als niedrigster Singulettzustand wurde ein ${}^1n\pi^*$ -Anthron-Übergang berechnet, der in beiden Medien und allen Geometrien eine vergleichbare Energiedifferenz zu einem ${}^3\pi\pi^*$ -Anthron-Übergang hat. Für Butyronitril ist der ${}^3\pi\pi^*$ -Anthron-Übergang mit einem ${}^3n\pi^*$ -Anthron-Übergang nahezu entartet. Für die Existenz des postulierten intermediären Zustandes als ${}^3\pi\pi^*$ -Anthron konnte durch die energetische Lage Indizien gefunden werden, die diese legen. Als energetisch tiefsten Triplettzustand wurde ein ${}^3\pi\pi^*$ auf dem Naphthalin-Chromophor gefunden.

Durch die berechneten Triplettabsorptionsspektren konnte der zeitlich Verlauf eines experimentell aufgezeichneten Absorptionsspektrum von AN teilweise reproduziert werden. Es kann gesagt werden, dass das transiente Spektrum 0,5 ps nach Anregung einem $n\pi^*$ -Zustand auf dem Anthron-Fragment zuzuschreiben ist und das 5000 ps nach Anregung

einem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand auf dem Naphthalin-Fragment.

Neben der Charakterisierung der niedrigliegenden Triplett- und Singulettzustände von Anthron, Naphthalin und AN, konnte der vorgeschlagene Zerfallsmechanismus von Dobkowski *et al.* für AN teilweise bestätigt werden. Daher bieten die in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse eine gute Grundlage für eine genauere Untersuchung des Moleküls AN, um die Natur eines TEETs besser zu verstehen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Virk, H. S. History of luminescence from ancient to modern times. Defect and Diffusion Forum. 2015; pp 1–13.
- [2] Stokes, G. G. *Annalen der Physik* **1852**, *163*, 480–490.
- [3] Wiedemann, E. *Annalen der Physik* **1888**, *270*, 446–463.
- [4] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied physics letters* **1987**, *51*, 913–915.
- [5] Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science* **1995**, *267*, 1332–1334.
- [6] Baldo, M. A.; O’Brien, D.; Thompson, M.; Forrest, S. *Physical Review B* **1999**, *60*, 14422.
- [7] Dias, F. B. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2015**, *373*, 20140447.
- [8] Santos, P. L.; Ward, J. S.; Data, P.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3815–3824.
- [9] Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Nature communications* **2014**, *5*, 1–7.
- [10] You, Z.-Q.; Hsu, C.-P.; Fleming, G. R. *The Journal of chemical physics* **2006**, *124*, 044506.
- [11] Dobkowski, J.; Gorski, A.; Kijak, M.; Pietrzak, M.; Redeckas, K.; Vengris, M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, *123*, 6978–6985.
- [12] Aloïse, S.; Ruckebusch, C.; Blanchet, L.; Réhault, J.; Buntinx, G.; Huvenne, J.-P. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 224–231.
- [13] Kobayashi, T.; Nagakura, S. *Chemical Physics Letters* **1976**, *43*, 429–434.
- [14] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P. I.; von Zelewsky, A. v. *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85–277.
- [15] Kasha, M. *Discussions of the Faraday society* **1950**, *9*, 14–19.
- [16] Jüstel, T.; Schwung, S. *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 77–78.
- [17] Clapp, A. R.; Medintz, I. L.; Mattoussi, H. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 47–57.
- [18] Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 7190–7202.

-
- [19] Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- [20] Reinhold, J. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*; Springer-Verlag, 2012.
- [21] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical review* **1964**, *136*, B864.
- [22] Püschner, D. *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*; Springer, 2017.
- [23] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; John wiley & sons, 2017.
- [24] Adamo, C.; Barone, V. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [25] Becke, A. D. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [26] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical review B* **1988**, *37*, 785.
- [27] Runge, E.; Gross, E. K. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997.
- [28] Marian, C. *Angewandte Quantenchemie und Computerchemie (AnQCCC)*. Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, 2020.
- [29] Marian, C. M.; Heil, A.; Kleinschmidt, M. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2019**, *9*, 1394.
- [30] Reichardt, C. *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 139–148.
- [31] Langhals, H. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1981**, 45–53.
- [32] Mennucci, B. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 386–404.
- [33] Marcus, H.; Donald, C.; David, L.; Tim, V.; Eva, Z.; Hutchison, G. R. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*, 17.
- [34] Frisch, M. J. et al. Gaussian~16 Revision C.01. 2016; Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [35] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999–3094, PMID: 16092826.
- [36] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [37] Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 10175–10183.
- [38] Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 291–299.
- [39] TURBOMOLE V7.3 2018, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.

-
- [40] Williams, T.; Kelley, C.; many others, Gnuplot 5.2: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/>, 2017.
- [41] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
- [42] Dinkelbach, F. insidias. Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf.

8 Anhang

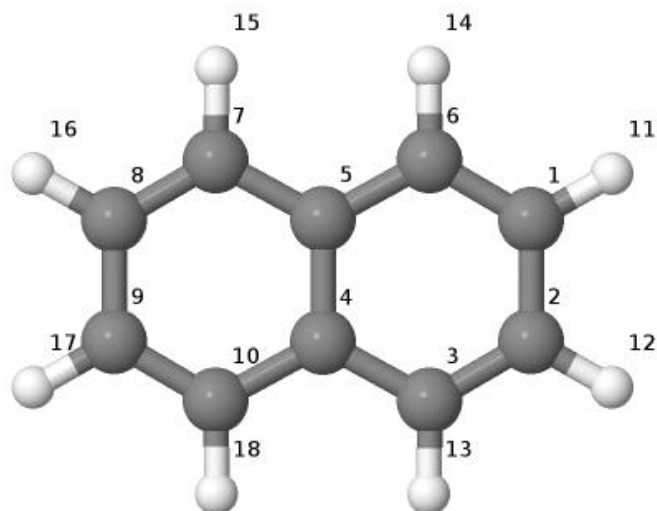


Tabelle 8.1: Bindungslängen von Naphthalin im S_0 - und T_1 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

Bindung	Vakuum		Butyronitril	
	S_0	T_1	S_0	T_1
1-2	0,141	0,136	0,141	0,136
2-3	0,137	0,143	0,137	0,143
3-4	0,141	0,14	0,141	0,141
4-5	0,142	0,143	0,142	0,143
5-6	0,141	0,14	0,141	0,141
6-1	0,137	0,143	0,137	0,143
5-7	0,141	0,14	0,141	0,141
7-8	0,137	0,143	0,137	0,143
8-9	0,141	0,136	0,141	0,136
9-10	0,137	0,143	0,137	0,143
10-4	0,141	0,14	0,141	0,141
6-14	0,109	0,108	0,109	0,108
1-11	0,108	0,108	0,108	0,108
2-12	0,108	0,108	0,108	0,108
3-13	0,109	0,108	0,109	0,108
10-18	0,109	0,108	0,109	0,108
9-17	0,108	0,108	0,108	0,108
8-16	0,108	0,108	0,108	0,108
7-15	0,109	0,108	0,109	0,108

Tabelle 8.2: Bindungswinkel von Naphthalin im S_0 - und T_1 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

	Vakuum	Vakuum	Butyronitril	Butyronitril
Bindungswinkel	S_0	T_1	S_0	T_1
6-1-2	120,3	119,9	120,3	119,9
1-2-3	120,3	119,9	120,3	119,9
2-3-4	120,8	121,4	120,8	121,4
3-4-5	118,9	118,7	118,9	118,7
4-5-6	118,9	118,7	118,9	118,7
5-6-1	120,8	121,4	120,8	121,4
7-5-4	118,9	118,7	118,9	118,7
7-5-6	122,2	122,5	122,2	122,6
10-4-3	122,2	122,5	122,2	122,6
5-4-10	118,9	118,7	118,9	118,7
4-10-9	120,8	121,4	120,8	121,4
10-9-8	120,3	119,9	120,3	119,9
9-8-7	120,3	119,9	120,3	119,9
8-7-3	120,8	121,4	120,8	121,4
15-7-5	118,7	119	118,8	119
15-7-8	120,4	119,6	120,5	119,6
16-8-7	120,1	119,4	120,1	119,3
16-8-9	119,6	120,8	119,6	120,8
17-9-8	119,6	120,8	119,6	120,8
17-9-10	120,1	119,4	120,1	119,3
18-10-9	120,4	119,6	120,5	119,6
18-10-4	118,7	119	118,8	119
13-3-4	118,7	119	118,8	119
13-3-2	120,4	119,6	120,5	119,6
12-2-3	120,1	119,4	120,1	119,3
12-2-1	119,6	120,7	119,6	120,7
11-1-2	119,6	120,7	119,6	120,7
11-1-6	120,1	120,7	120,1	120,7
14-6-1	120,4	119,4	120,5	119,3
14-6-5	120,4	119,6	118,8	119,6

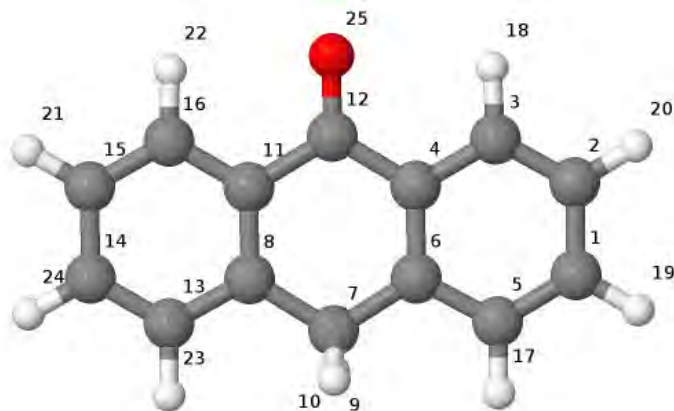


Tabelle 8.3: Bindungslängen von Anthron im S_0 - und T_1 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

	Vakuum	Vakuum	Butyronitril	Butyronitril
Bindung	S_0	T_1	S_0	T_1
1-2	0,139	0,139	0,139	0,139
2-3	0,138	0,138	0,138	0,138
3-4	0,14	0,141	0,14	0,141
4-6	0,139	0,141	0,14	0,141
6-5	0,139	0,138	0,139	0,139
5-1	0,138	0,139	0,138	0,139
4-12	0,148	0,143	0,148	0,144
12-11	0,148	0,143	0,148	0,144
11-8	0,139	0,141	0,14	0,141
8-7	0,15	0,15	0,149	0,15
6-7	0,15	0,15	0,149	0,15
11-16	0,14	0,141	0,14	0,141
15-14	0,139	0,139	0,139	0,139
16-15	0,138	0,138	0,138	0,138
13-14	0,138	0,139	0,138	0,139
13-8	0,139	0,138	0,139	0,139
9-7	0,11	0,109	0,11	0,109
2-20	0,108	0,108	0,108	0,108
1-19	0,108	0,108	0,108	0,108
3-18	0,108	0,108	0,108	0,108
5-17	0,109	0,109	0,109	0,109
7-10	0,11	0,11	0,11	0,11

Fortsetzung Tabelle 8.3

	Vakuum	Vakuum	Butyronitril	Butyronitril
Bindung	S_0	T_1	S_0	T_1
13-23	0,109	0,109	0,109	0,109
14-24	0,108	0,108	0,108	0,108
15-21	0,108	0,108	0,108	0,108
16-22	0,108	0,108	0,108	0,108
25-12	0,122	0,13	0,122	0,129

Tabelle 8.4: Bindungswinkel von Anthron im S_0 - und T_1 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

	Vakuum	Vakuum	Butyronitril	Butyronitril
Bindungswinkel	S_0	T_1	S_0	T_1
1-2-3	119,5	120,3	119,4	120,2
2-3-4	120,6	120,3	120,6	120,1
3-4-6	120,1	119,6	120,1	120
4-6-5	118,7	118,7	118,7	118,6
6-5-1	120,9	121,5	120,9	121,5
5-1-2	120,2	119,5	120,3	119,7
6-4-12	121,5	118,7	121,3	118,6
4-12-11	117,4	122,2	117,7	122,1
12-11-8	121,5	118,7	121,3	118,6
11-8-7	121,7	120,2	121,8	120,3
7-6-4	121,7	120,2	121,8	120,3
3-4-12	118,4	121,7	118,7	121,4
12-11-16	118,4	121,7	118,7	121,4
5-6-7	119,5	121	119,4	121
7-8-13	119,5	121	119,4	121
8-11-16	120,1	119,6	120,1	120
11-16-15	120,6	120,3	120,6	120,1
16-15-14	119,5	120,3	119,4	120,2
15-14-13	120,2	119,5	120,3	119,7
14-13-8	120,9	121,5	120,9	121,5
13-8-11	118,7	118,7	118,7	118,6
18-3-4	117,8	119,7	118,3	119,7
18-3-2	121,7	120	121,1	120,2
20-2-3	120,3	120,1	120,4	120,2
20-2-1	120,2	119,6	120,2	119,6

Fortsetzung Tabelle 8.4.

	Vakuum	Vakuum	Butyronitril	Butyronitril
Bindungswinkel	S_0	T_1	S_0	T_1
19-1-2	120	120,3	120	120,4
19-1-5	119,8	120,1	119,7	120
17-5-1	119,9	119,7	119,9	119,7
17-5-6	119,3	118,7	119,2	118,8
7-10-9	104,9	105,5	104,6	105,4
23-13-8	119,3	118,7	119,2	118,8
23-13-14	119,8	119,7	119,7	119,7
24-14-13	119,9	120,1	119,9	120
24-14-15	120	120,4	120	120,3
21-15-14	120,2	120,1	120,2	120,2
21-15-16	120,3	119,6	120,4	119,6
22-16-15	121,7	120	121,1	120,2
22-15-11	117,8	119,7	118,3	119,7
25-12-11	121,3	118,8	121,2	118,9
25-12-4	121,3	118,8	121,2	118,9

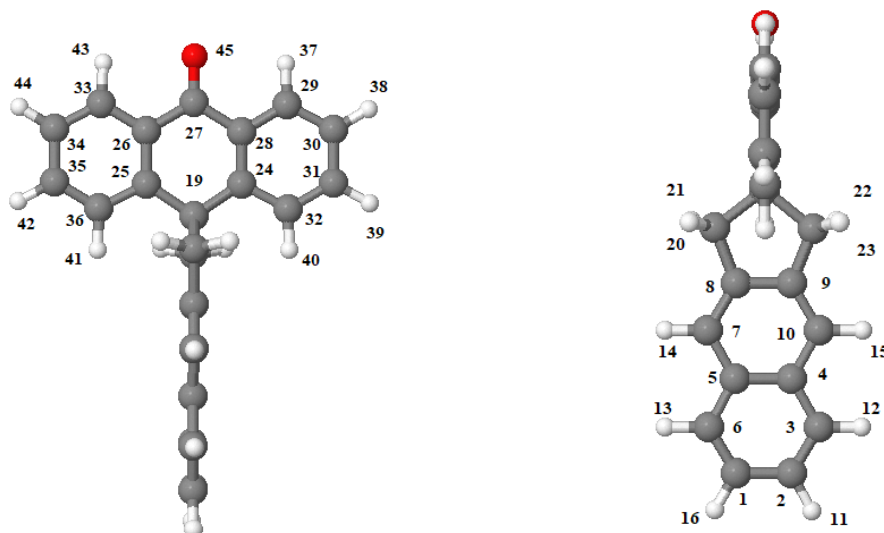


Tabelle 8.5: Bindungslängen von AN im S_0 -, T_1 - und T_2 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

	Vak.	Vak.	Vak.	BuCN	BuCN	BuCN
Bindung	S_0	T_1	T_2	S_0	T_1	T_2
1-2	0,141	0,136	0,141	0,141	0,136	0,141
2-3	0,137	0,142	0,137	0,137	0,143	0,137
3-4	0,141	0,14	0,141	0,141	0,14	0,141
4-5	0,142	0,144	0,142	0,142	0,144	0,143
5-6	0,141	0,14	0,141	0,141	0,14	0,141
6-1	0,137	0,142	0,137	0,137	0,143	0,137
4-10	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141
10-9	0,137	0,143	0,137	0,137	0,143	0,137
9-8	0,141	0,136	0,141	0,141	0,136	0,141
8-7	0,137	0,143	0,137	0,137	0,143	0,137
7-5	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141
9-18	0,15	0,149	0,15	0,15	0,149	0,15
18-19	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157
19-17	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157
17-8	0,15	0,149	0,15	0,15	0,149	0,15
19-25	0,151	0,151	0,152	0,151	0,151	0,152
19-24	0,151	0,151	0,152	0,151	0,151	0,152
25-26	0,139	0,139	0,141	0,139	0,14	0,141
25-36	0,14	0,14	0,139	0,14	0,14	0,139
36-35	0,138	0,138	0,139	0,138	0,138	0,139
35-34	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139

Fortsetzung Tabelle 8.5

	Vak.	Vak.	Vak.	BuCN	BuCN	BuCN
Bindung	S_0	T_1	T_2	S_0	T_1	T_2
34-33	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138
33-26	0,14	0,14	0,141	0,14	0,14	0,141
26-27	0,148	0,148	0,143	0,148	0,148	0,143
27-28	0,148	0,148	0,143	0,148	0,148	0,143
24-28	0,139	0,139	0,141	0,139	0,14	0,141
28-29	0,14	0,14	0,141	0,14	0,14	0,141
29-30	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138
30-31	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139	0,139
31-32	0,138	0,138	0,139	0,138	0,138	0,139
32-24	0,14	0,14	0,139	0,14	0,14	0,139
1-16	0,108	0,108	0,108	0,108	0,108	0,108
27-45	0,122	0,122	0,130	0,122	0,122	0,129

Tabelle 8.6: Bindungswinkel von Anthron im S_0 - und T_1 -Zustand für verschiedene Umgebungen.

	Vak.	Vak.	Vak.	BuCN	BuCN	BuCN
Bindungswinkel	S_0	T_1	T_2	S_0	T_1	T_2
1-2-3	120,3	120,3	119,8	119,8	120,2	120,2
2-3-4	120,9	120,9	121,6	121,5	121	120,9
3-4-5	118,8	118,8	118,6	118,6	118,8	118,8
4-5-6	118,8	118,8	118,6	118,6	118,8	118,8
5-6-1	120,9	120,9	121,6	121,5	121	120,9
6-1-2	120,3	120,3	119,8	119,8	120,2	120,2
5-4-10	119,3	119,3	119,2	119,2	119,3	119,3
4-10-9	120,1	120	120,3	120,2	120,1	119,9
10-9-8	120,7	120,7	120,5	120,6	120,7	120,8
9-8-7	120,7	120,7	120,5	120,6	120,7	120,8
8-7-5	120,1	120	120,3	120,2	120,1	119,9
7-5-4	119,3	119,3	119,2	119,2	119,3	119,3
8-9-18	111,2	111,3	112,3	112,3	110,8	110,7
9-18-19	106,3	106,3	105,4	105,3	105,9	105,8
18-19-17	104,9	105	104,7	104,7	104,1	104
19-17-8	106,3	106,3	105,4	105,3	105,9	105,8
17-8-9	111,2	111,3	112,3	112,3	110,8	110,7
17-19-25	109,5	109,5	109,6	109,6	109,1	109,2
17-19-24	109,5	109,5	109,6	109,6	110,4	110,5

Fortsetzung Tabelle 8.6

	Vak.	Vak.	Vak.	BuCN	BuCN	BuCN
Bindungswinkel	S_0	T_1	T_2	S_0	T_1	T_2
19-25-36	118,8	118,8	118,8	118,7	119,6	119,8
19-24-32	118,8	118,8	118,8	118,7	119,4	119,4
25-36-35	121,2	121,3	121,2	121,3	122,1	122,2
24-32-31	121,2	121,3	121,2	121,3	122,3	122,3
36-35-34	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	119,7
32-31-30	120,3	120,3	120,3	120,3	119,5	119,6
35-34-33	119,2	119,1	119,2	119,2	119,2	119,7
31-30-29	119,2	119,1	119,2	119,2	119,8	119,8
34-33-26	120,7	120,8	120,7	120,8	120,6	120,5
30-29-28	120,7	120,8	120,7	120,8	120,6	120,5
33-26-25	120,5	120,4	120,4	120,4	120	120,3
29-28-34	120,5	120,4	120,4	120,4	120	120,3
26-25-19	123,1	123,1	123,1	123,1	122,7	122,8
28-24-19	123,1	123,1	123,1	123,1	122,9	123
33-26-27	117,9	118,1	118	118,2	120,5	120,2
29-28-27	117,9	118,1	118	118,2	120,7	120,4
26-27-28	117	117,3	117,1	117,3	122,4	122,3
45-27-26	121,5	121,3	121,5	121,3	118,8	118,9
45-27-28	121,5	121,3	121,5	121,3	118,8	118,8
16-1-2	119,7	119,6	120,8	120,8	119,7	119,7
16-1-6	120,1	120,1	119,5	119,4	120,1	120,1
13-6-1	120,4	120,4	119,5	119,5	120,4	120,4
13-6-5	118,7	118,7	118,9	118,9	118,6	118,7
11-2-1	119,7	119,6	120,8	120,8	119,7	119,7
11-2-3	120,1	120,1	119,5	119,4	120,1	120,1

Fortsetzung Tabelle 8.6

	Vak.	Vak.	Vak.	BuCN	BuCN	BuCN
Bindungswinkel	S_0	T_1	T_2	S_0	T_1	T_2
12-3-2	120,4	120,4	119,5	119,5	120,4	120,4
12-3-4	118,7	118,7	118,9	118,9	118,6	118,7
14-7-5	118,9	119	119,3	119,4	118,9	119
14-7-8	121	121	120,4	120,4	121	121,1
15-10-4	118,9	119	119,3	119,4	118,9	119
15-10-9	121	121	120,4	120,4	121	121
23-18-22	106,4	106,4	106	106	106,7	106,6
21-17-20	106,4	106,4	106	106	106,7	106,6
40-32-24	119,5	119,6	119,4	119,4	119,1	119,1
40-32-31	119,3	119,1	119,4	119,3	118,8	118,7
39-31-32	119,6	119,6	119,6	119,7	119,8	119,8
39-31-30	120,1	120,1	120,1	120,1	120,5	120,5
38-30-29	120,4	120,5	120,3	120,3	120,4	120,5
38-30-31	120,4	120,3	120,4	120,5	119,8	119,9
37-29-28	117,6	118	121,7	121,2	120	120,1
37-29-30	121,7	121,2	117,6	118,1	119,4	119,4
41-36-25	119,5	119,6	119,4	119,4	119	119,1
41-36-35	119,3	119,1	119,4	119,3	118,7	118,6
42-35-36	119,6	119,6	119,6	119,7	120	119,8
42-35-34	120,1	120,1	120,1	120,1	120,5	120,5
44-34-35	120,4	120,5	120,3	120,3	120,3	120,4
44-34-33	120,4	120,3	120,4	120,5	119,8	119,8
43-33-34	121,7	121,2	121,7	121,2	120	120,1
43-33-26	117,6	118	117,6	118,1	119,4	119,4

Tabelle 8.7: Eigenschaften der angeregten Zustände von Naphthalin im S_0 -Zustand (Vakuum)

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-385,804751				
S_1	-385,649658	4,22	23 25	0,445295	0,00012
			24 26	0,436902	
S_2	-385,636460	4,58	24 25	0,87896	0,12332
S_3	-385,594526	5,72	24 27	0,582665	0
			22 25	0,232742	
S_4	-385,590632	5,83	23 27	0,429904	0
			22 26	0,3407	
S_5	-385,589746	5,85	24 26	0,459052	1,78384
			23 27	0,445827	
S_6	-385,578585	6,15	23 26	0,83569	0,33513
S_7	-385,573838	6,28	22 25	0,602659	0
			24 27	0,294054	
S_8	-385,568598	6,43	21 25	0,384076	0
			24 33	0,149228	
S_9	-385,556848	6,75	24 28	0,891298	0
S_{10}	-385,543754	7,10	24 30	0,803829	0
Tripletts					
T_1	-385,694204	3,01	24 25	0,871682	
T_2	-385,660180	3,93	23 25	0,471984	
			24 26	0,431777	
T_3	-385,644941	4,35	24 27	0,481755	
			22 25	0,429934	

Tabelle 8.8: Eigenschaften der angeregten Zustände von Anthron im S_0 -Zustand (Vakuum)

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-614,630317				
S_1	-614,498224	3,59	32 37	0,795025	0
S_2	-614,474474	4,24	36 37	0,678851	0,04942
S_3	-614,466610	4,45	33 37	0,421286	0,01091
			35 37	0,148276	
S_4	-614,454692	4,78	35 37	0,691096	0,47753
			33 37	0,147386	
S_5	-614,446583	5,00	34 37	0,831857	0,08395
S_6	-614,421592	5,68	32 39	0,715202	0,00059
S_7	-614,421485	5,68	32 38	0,741651	0
S_8	-614,421454	5,68	33 37	0,29056	0,0046
			35 38	0,244754	
S_9	-614,420887	5,70	36 38	0,657308	0,19965
			35 39	0,109502	
S_{10}	-614,410451	5,98	33 38	0,267131	0,49552
			34 39	0,217679	
Tripletts					
T_1	-614,506125	3,38	32 37	0,797287	
T_2	-614,501280	3,51	34 37	0,673533	
			35 39	0,104929	
T_3	-614,494983	3,68	35 37	0,541439	

Tabelle 8.9: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im S_0 -Zustand (Vakuum)

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-1076,625321				
S_1	-1076,493770	3,58	58 65	0,774726	0
S_2	-1076,475884	4,07	63 66	0,462377	0,0062
			64 68	0,241514	
S_3	-1076,470811	4,20	64 65	0,416484	0,00354
			61 65	0,298556	
S_4	-1076,468129	4,28	62 65	0,650611	0,08669
S_5	-1076,466037	4,33	64 66	0,838005	0,09366
S_6	-1076,458437	4,54	64 65	0,44646	0,00038
			61 65	0,22494	
S_7	-1076,452171	4,71	60 65	0,623068	0,44242
			61 65	0,192604	
S_8	-1076,444341	4,92	63 65	0,856823	0
S_9	-1076,442934	4,96	59 65	0,807638	0,11724
S_{10}	-1076,424362	5,47	63 66	0,331372	2,20005
			64 68	0,270188	
S_{11}	-1076,421501	5,55	64 71	0,577891	0,00038
			64 71	0,172403	
S_{12}	-1076,421286	5,55	64 67	0,767434	0,09461
S_{13}	-1076,418286	5,63	60 67	0,170125	0,00302
			61 65	0,127067	
S_{14}	-1076,417014	5,67	62 65	0,175312	0,02781
			61 70	0,158821	
			59 67	0,151524	
			60 68	0,10033	
S_{15}	-1076,414689	5,73	63 71	0,390978	0,31255
			57 68	0,147419	
S_{16}	-1076,412587	5,79	62 66	0,84423	0
S_{17}	-1076,410503	5,85	63 68	0,575657	0,29441
			63 58	0,184922	
S_{18}	-1076,408801	5,89	62 65	0,392926	0,17246
			64 58	0,104433	

Fortsetzung Tabelle 8.9

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_{19}	-1076,408335	5,90	61 66	0,58004	0,00022
			64 71	0,128428	
S_{20}	-1076,401174	6,10	60 66	0,630147	0,00073
			61 66	0,1788	
Tripletts					
T_1	-1076,517063	2,95	64 66	0,839171	
T_2	-1076,501548	3,37	58 65	0,776909	
T_3	-1076,496066	3,52	59 65	0,661884	

Tabelle 8.10: Eigenschaften der angeregten Zustände von Naphthalin im S_0 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-385,813177				
S_1	-385,657728	4,23	24 26	0,444282	0
			23 25	0,439375	
S_2	-385,644783	4,58	24 25	0,879388	0,12295
			22 25	0,221983	
S_3	-385,602683	5,73	24 27	0,595935	0
			22 26	0,341286	
S_4	-385,598516	5,84	23 27	0,432117	0
			23 25	0,453061	
S_5	-385,597898	5,86	24 26	0,453312	1,78627
S_6	-385,586964	6,16	23 26	0,836644	0,33558
S_7	-385,581916	6,29	22 25	0,614795	0
			24 27	0,281882	
S_8	-385,576348	6,44	21 25	0,387771	0
			24 33	0,147498	
			23 24 25 26	0,119645	
			24 24 25 25	0,119569	

Fortsetzung Tabelle 8.10

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_9	-385,555134	7,02	24 28	0,891037	0
S_{10}	-385,551907	7,11	20 25 23 27	0,891888 0,332836	0
Tripletts					
T_1	-385,702288	3,02	24 25	0,872323	
T_2	-385,668405	3,94	23 25 24 26	0,459742 0,444927	
T_3	-385,653081	4,36	24 27 22 25	0,488563 0,423801	

Tabelle 8.11: Eigenschaften der angeregten Zustände von Anthron im S_0 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-614,649255				
S_1	-614,512056	3,73	32 37	0,802342	0
S_2	-614,497204	4,14	36 37	0,722491	0,06012
S_3	-614,488346	4,38	34 37 35 37	0,376713 0,256162	0,02889
S_4	-614,478220	4,65	35 37 34 37	0,580832 0,256599	0,48185
S_5	-614,468209	4,93	33 37	0,836074	0,09635
S_6	-614,443136	5,61	36 39 35 38 34 37	0,246223 0,232045 0,225745	0,01568
S_7	-614,441810	5,64	34 39 33 38 35 40 36 37	0,270301 0,207947 0,184667 0,134923	0,15604
S_8	-614,433822	5,86	36 38 35 39	0,647288 0,127906	0,02586

Fortsetzung Tabelle 8.11.

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_9	-614,428990	5,99	34 38	0,23108	0,56952
			36 40	0,211754	
			33 39	0,190317	
			36 39	0,176946	
S_{10}	-614,414047	6,40	36 39	0,313847	0,17329
			36 39	0,313847	
			35 38	0,182359	
Tripletts					
T_1	-614,520013	3,52	33 37	0,685408	
			35 39	0,103676	
T_2	-614,519301	3,54	32 37	0,807311	
T_3	-614,515655	3,64	35 37	0,558808	
			34 37	0,116046	

Tabelle 8.12: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im S_0 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-1076,647341				
S_1	-1076,510851	3,71	58 65	0,780993	0
S_2	-1076,498411	4,05	64 65	0,571185	0,00413
			61 65	0,216736	
S_3	-1076,498048	4,06	63 66	0,451422	0,00399
			64 68	0,210163	
			64 69	0,160692	
S_4	-1076,493501	4,19	62 65	0,689841	0,10041
S_5	-1076,487826	4,34	64 66	0,837276	0,0922
S_6	-1076,485977	4,39	61 65	0,383502	0,0081
			64 65	0,294972	
S_7	-1076,478744	4,59	60 65	0,677224	0,4583
			61 65	0,142852	

Fortsetzung Tabelle 8.12

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_8	-1076,474239	4,71	63 65	0,855995	0
S_9	-1076,467468	4,89	59 65	0,813675	0,13765
S_{10}	-1076,446460	5,47	63 66	0,343612	2,23282
			63 66	0,256244	
S_{11}	-1076,445573	5,49	64 67	0,781704	0,07033
S_{12}	-1076,443306	5,55	64 71	0,604386	0,00045
			57 66	0,162118	
S_{13}	-1076,442293	5,58	60 67	0,143605	0,00304
			62 68	0,118183	
			61 65	0,102612	
S_{14}	-1076,441283	5,61	61 70	0,164887	0,00364
			59 67	0,139103	
			62 65	0,137937	
			60 68	0,12284	
S_{15}	-1076,437190	5,72	63 71	0,406578	0,21287
			57 68	0,132369	
S_{16}	-1076,433516	5,82	63 68	0,513386	0,2835
			63 69	0,220339	
S_{17}	-1076,431888	5,86	62 66	0,848337	0
S_{18}	-1076,431536	5,87	62 67	0,338718	0,19731
			64 69	0,160839	
S_{19}	-1076,429223	5,94	61 67	0,270769	0,56342
			61 67	0,15529	
S_{20}	-1076,428406	5,96	61 66	0,502782	0,00004
			57 66	0,144972	
			64 71	0,139045	
Tripletts					
T_1	-1076,538632	2,96	64 66	0,841792	
T_2	-1076,518448	3,51	58 65	0,783985	
T_3	-1076,518344	3,51	59 65	0,672166	

Tabelle 8.13: Eigenschaften der angeregten Zustände von Naphthalin im T_1 -Zustand (Vakuum).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-385,791454	0,36			
S_1	-385,646050	4,32	24 25	0,905571	0,15525
S_2	-385,645719	4,33	24 26	0,442623	0,00011
			23 25	0,427814	
S_3	-385,601781	5,52	24 27	0,47324	0
			22 25	0,318496	
Tripletts					
T_1	-385,708092	2,63	24 25	0,901415	
T_2	-385,653933	4,10	23 25	0,448429	
			24 26	0,444496	
T_3	-385,648475	4,25	22 25	0,45684	
			24 27	0,456705	

Tabelle 8.14: Eigenschaften der angeregten Zustände von Anthron im T_1 -Zustand (Vakuum).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-614,617704	0,34			
S_1	-614,512087	3,22	32 37	0,763226	0,00162
S_2	-614,469588	4,37	36 37	0,698165	0,053
S_3	-614,464101	4,52	33 37	0,426302	0,04356
			33 37	0,26195	
Tripletts					
T_1	-614,518361	3,05	32 37	0,750107	
T_2	-614,510173	3,27	34 37	0,763753	
T_3	-614,490674	3,80	35 37	0,616886	
			34 39	0,110775	

Tabelle 8.15: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im T_1 -Zustand (Vakuum).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-1076,612044	0,36			
S_1	-1076,479972	3,96	58 65	0,769355	0
S_2	-1076,474396	4,11	64 66	0,869881	0,1246
S_3	-1076,471663	4,18	63 66	0,442029	0,00205
			64 68	0,177041	
			64 69	0,138636	
S_4	-1076,464449	4,38	64 65	0,770545	0,00061
Tripletts					
T_1	-1076,529525	2,61	64 66	0,87531	
T_2	-1076,487760	3,74	58 65	0,771357	
T_3	-1076,482564	3,88	59 65	0,655491	

Tabelle 8.16: Eigenschaften der angeregten Zustände von Naphthalin im T_1 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
S_0	-385,805005	0,22			
S_1	-385,659311	4,19	24 26	0,44455	0,00022
			23 25	0,423429	
S_2	-385,656815	4,25	24 25	0,897993	0,14033
S_3	-385,619865	5,26	24 27	0,408758	0
			22 25	0,318326	
Tripletts					
T_1	-385,718517	2,58	24 25	0,901315	
T_2	-385,664473	4,05	24 26	0,45355	
			23 25	0,450862	
T_3	-385,661676	4,12	24 27	0,466995	
			22 25	0,452663	

Tabelle 8.17: Eigenschaften der angeregten Zustände von Anthron im T_1 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-614,641193	0,22			
S_1	-614,524431	3,40	32 37	0,765738	0,0048
S_2	-614,496103	4,17	36 37	0,747692	0,0584
S_3	-614,490645	4,32	35 37	0,375208	0,07241
			33 37	0,359164	
Tripletts					
T_1	-614,531243	3,21	32 37	0,688573	
			35 37	0,115054	
T_2	-614,528704	3,28	34 37	0,783376	
T_3	-614,515540	3,64	35 37	0,572181	
			32 37	0,123939	

Tabelle 8.18: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im T_1 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-1076,635043	0,33			
S_1	-1076,497991	4,06	58 65	0,919076	0
S_2	-1076,496932	4,09	64 66	0,774714	0,12625
S_3	-1076,494190	4,17	64 65	0,870636	0,00052
S_4	-1076,493895	4,18	63 66	0,807003	0,00201
Tripletts					
T_1	-1076,552031	2,59	64 66	0,876282	0
T_2	-1076,505586	3,86	59 65	0,669819	0
T_3	-1076,505422	3,86	58 65	0,778252	0
T_4	-1076,502517	3,94	60 65	0,402731	0,00019
			61 65	0,245078	
T_5	-1076,500849	3,99	63 66	0,514866	0
			64 70	0,170128	
			64 68	0,130128	

Fortsetzung Tabelle 8.18

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Tripletts					
T_6	-1076,498128	4,06	64 65	0,522901	0
			60 65	0,142116	
			61 65	0,132797	
T_7	-1076,495850	4,12	62 65	0,724227	0,0058
T_8	-1076,492847	4,20	64 71	0,47294	0
			57 66	0,39073	
T_9	-1076,487544	4,35	61 65	0,342712	0,0002
			64 65	0,31917	
T_{10}	-1076,480714	4,53	63 66	0,371693	0,00001
			64 70	0,232271	
			64 68	0,203038	
T_{11}	-1076,479218	4,57	62 67	0,405452	0
			61 69	0,128375	
			61 68	0,128318	
T_{12}	-1076,477849	4,61	61 67	0,290018	0,00022
			62 68	0,189131	
			62 69	0,170185	
T_{13}	-1076,464722	4,97	63 70	0,403443	0,00001
			63 68	0,299829	
			63 69	0,140221	
T_{14}	-1076,457469	5,17	63 65	0,836461	0
T_{15}	-1076,449344	5,39	56 66	0,372047	0,00604
			63 71	0,170156	
T_{16}	-1076,448579	5,41	59 67	0,30267	0,00036
			60 68	0,146666	
			61 68	0,127323	
			60 69	0,11833	

Fortsetzung Tabelle 8.18

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Tripletts					
T_{17}	-1076,447855	5,43	60 67 59 68 61 67 59 69	0,363766 0,147123 0,136626 0,135604	0
T_{18}	-1076,444251	5,53	60 70	0,099108	0,00001
T_{19}	-1076,444158	5,53	64 67	0,814029	0
T_{20}	-1076,439705	5,65	57 66 64 71	0,384456 0,371698	0,30998

Tabelle 8.19: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im T_2 -Zustand (Vakuum).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulets					
S_0	-1076,612891				
S_1	-1076,505639	3,26	58 65	0,782695	0
S_2	-1076,466408	4,32	64 65 59 65	0,523135 0,147714	0,0086
S_3	-1076,464680	4,37	63 66 64 67 64 69	0,429481 0,184003 0,136918	0,00452
S_4	-1076,463761	4,40	62 65	0,660462	0,06615
Tripletts					
T_1	-1076,511503	3,10	58 65	0,792034	
T_2	-1076,505384	3,26	61 65	0,682174	
T_3	-1076,503588	3,31	64 66	0,835326	

Tabelle 8.20: Eigenschaften der angeregten Zustände von AN im T_2 -Zustand (Butyronitril).

	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
S_0	-1076,640025	0,20			
S_1	-1076,522549	3,40	58 65	0,792056	0
S_2	-1076,499816	4,01	64 65	0,701780	0,00588
S_3	-1076,494323	4,16	62 65	0,718621	0,08332
S_4	-1076,491738	4,23	63 66	0,420925	0,00013
			64 67	0,173697	
Tripletts					
T_1	-1076,529944	3,19	64 66	0,835702	
T_2	-1076,528761	3,23	58 65	0,798675	0
T_3	-1076,527906	3,25	59 65	0,742660	0
T_4	-1076,516025	3,57	61 65	0,468168	0
			60 65	0,235830	
T_5	-1076,509320	3,76	62 65	0,743056	0
T_6	-1076,507602	3,80	60 65	0,363536	0
			64 65	0,228593	
			61 65	0,179945	
T_7	-1076,501066	3,98	63 66	0,456273	0
			64 67	0,163551	
			64 70	0,123065	
T_8	-1076,496025	4,12	64 65	0,617473	0
T_9	-1076,486510	4,38	62 67	0,346420	0
			60 70	0,110953	
T_{10}	-1076,484719	4,43	63 67	0,317361	0
			63 70	0,250049	
			63 69	0,180948	
T_{11}	-1076,484558	4,43	60 67	0,214509	0
			62 68	0,153457	
			62 70	0,149643	
			61 67	0,100731	
T_{12}	-1076,481841	4,50	63 65	0,842357	0,00013
T_{13}	-1076,481704	4,51	64 71	0,483919	0
			57 66	0,361727	

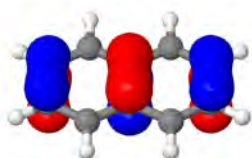
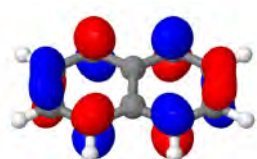
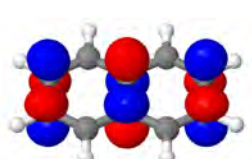
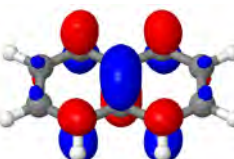
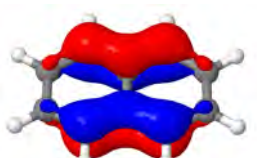
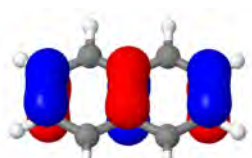
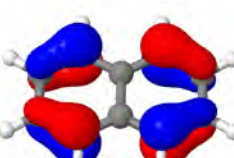
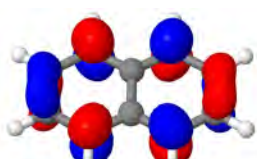
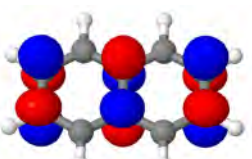
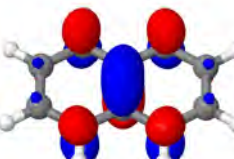
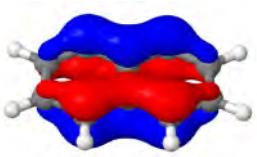
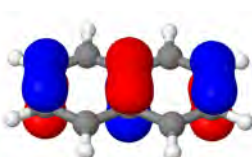
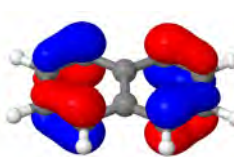
Fortsetzung Tabelle 8.20.

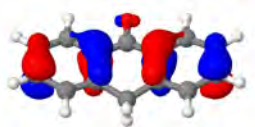
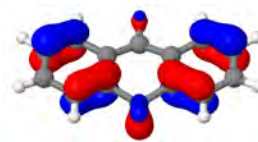
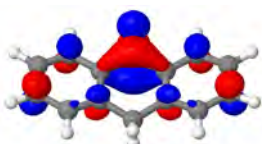
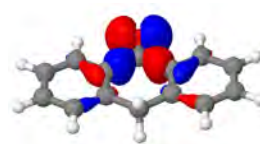
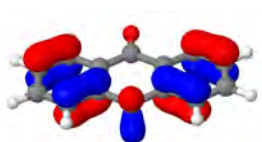
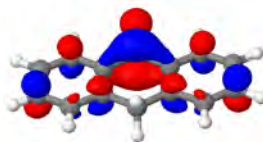
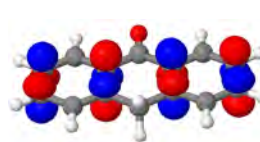
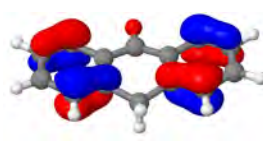
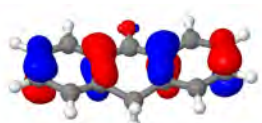
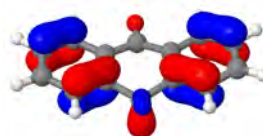
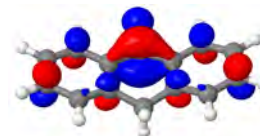
	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulettts					
T_{14}	-1076,480529	4,54	63 66	0,433696	0
			64 67	0,180710	
			64 70	0,130707	
T_{15}	-1076,462605	5,03	61 68	0,191740	0
			53 65	0,182565	
			61 69	0,150547	
T_{16}	-1076,457953	5,15	59 67	0,275343	0
			61 70	0,150106	
T_{17}	-1076,457053	5,18	61 67	0,227715	0
			59 68	0,163763	
T_{18}	-1076,451968	5,32	63 71	0,351145	0
			56 66	0,182097	
T_{19}	-1076,437689	5,70	64 68	0,251087	0,00002
			64 67	0,196449	
			59 68	0,140704	
T_{20}	-1076,437596	5,71	58 68	0,531676	0,0857
			58 69	0,123039	
T_{21}	-1076,436571	5,74	59 68	0,202205	0
			64 67	0,148345	
T_{22}	-1076,435589	5,76	58 67	0,585007	0,01535
T_{23}	-1076,433005	5,83	60 68	0,205414	0
T_{24}	-1076,431720	5,87	62 68	0,342360	0
			62 69	0,191642	
T_{25}	-1076,427440	5,98	57 65	0,771684	0
T_{26}	-1076,426527	6,01	57 66	0,224188	0,00002
			64 71	0,218899	
			62 66	0,162989	
T_{27}	-1076,426436	6,01	64 68	0,333262	0
			64 70	0,117698	
T_{28}	-1076,425802	6,03	54 65	0,285776	0,00905
			56 65	0,272411	

Fortsetzung Tabelle 8.20.

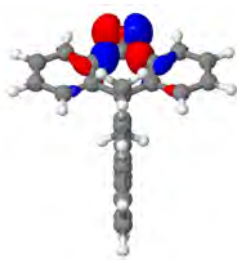
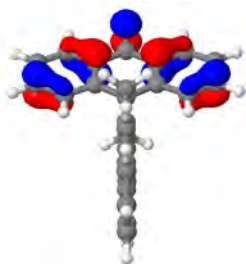
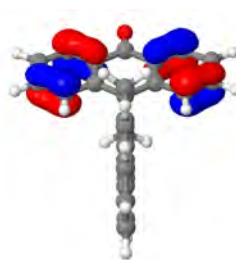
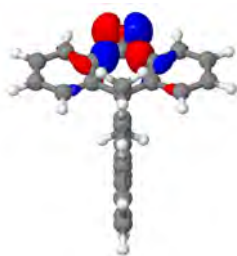
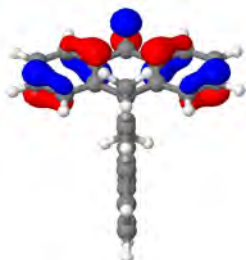
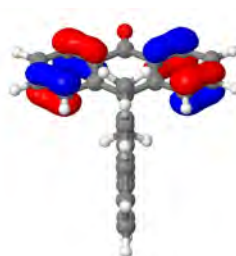
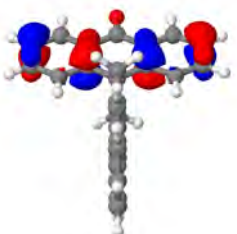
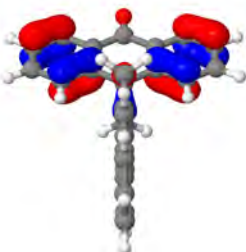
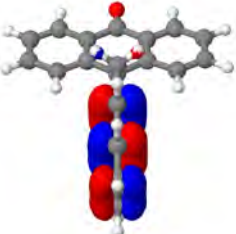
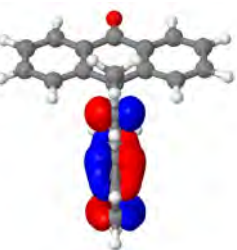
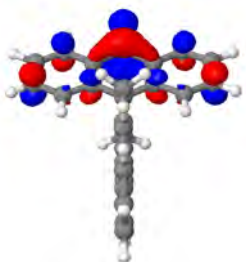
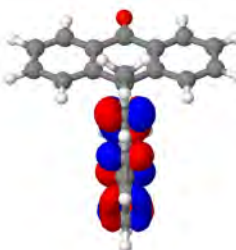
	Energie [E_h]	$\Delta E_{adi.}$ [eV]	Orbitalnummer	Anteil [%]	f(L)
Singulett					
T_{29}	-1076,425240	6,04	62 66	0,611859	0,00001
			57 66	0,120415	
T_{30}	-1076,423502	6,09	58 70	0,300495	0,02526
			58 69	0,260883	
T_{31}	-1076,422271	6,12	63 67	0,443635	0,00044
			63 70	0,122040	
			63 68	0,115983	
T_{32}	-1076,420975	6,16	56 66	0,254795	0
			64 70	0,163318	
			63 71	0,104863	
T_{33}	-1076,420290	6,18	64 69	0,394796	0
			64 70	0,136908	
T_{34}	-1076,419258	6,21	53 65	0,240837	0
			61 68	0,123940	
T_{35}	-1076,418788	6,22	63 71	0,245627	0
			57 67	0,205055	
			57 70	0,162866	
			57 69	0,121686	
T_{36}	-1076,417369	6,26	59 66	0,494266	0,00001
			60 66	0,284112	
T_{37}	-1076,416919	6,27	61 66	0,603746	0
T_{38}	-1076,416064	6,29	52 65	0,317165	0,00654
			56 65	0,171788	
			54 65	0,144797	
			55 65	0,126757	
T_{39}	-1076,413014	6,38	60 66	0,236202	0,00006
			63 68	0,210478	
			59 66	0,185828	
T_{40}	-1076,412632	6,39	63 68	0,365630	0,00011
			60 66	0,157045	
			59 66	0,107276	

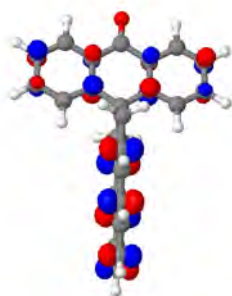
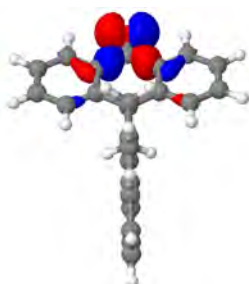
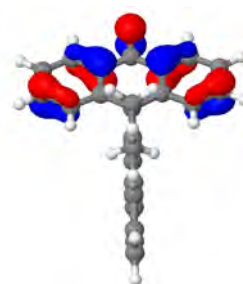
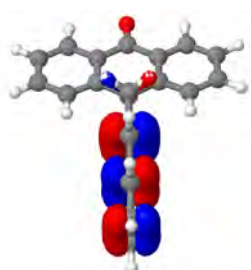
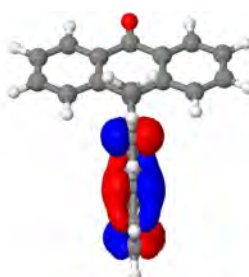
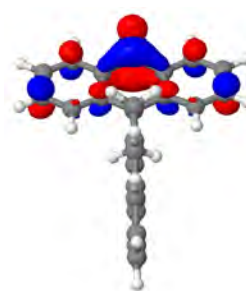
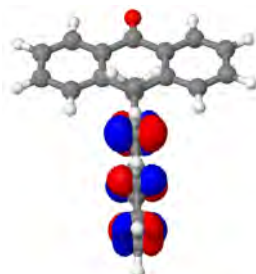
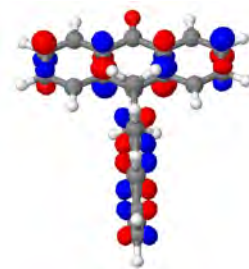
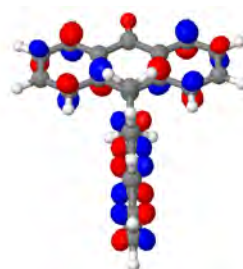
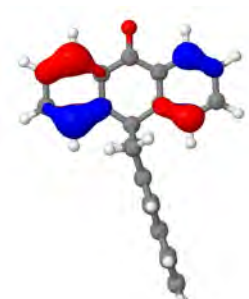
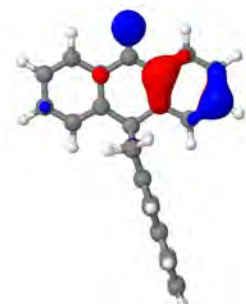
Orbitale des Naphthalins

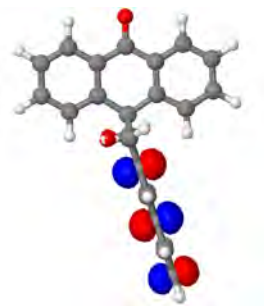
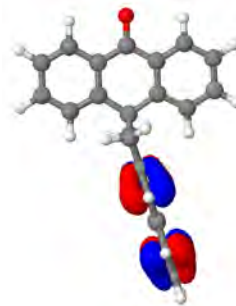
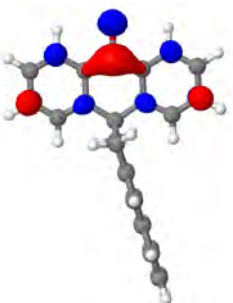
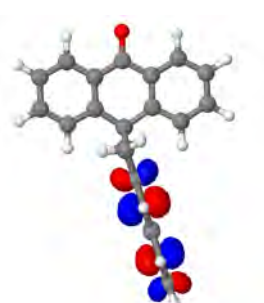
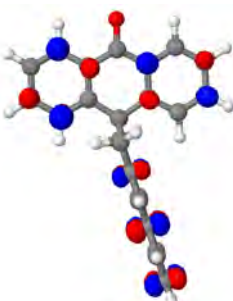
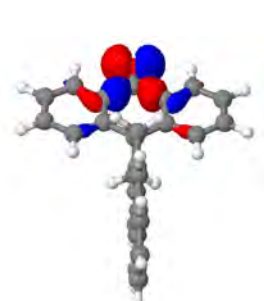
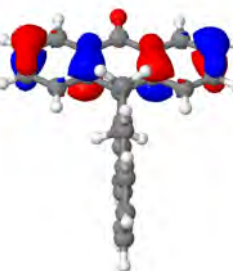
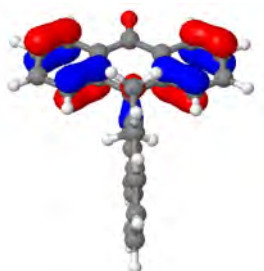
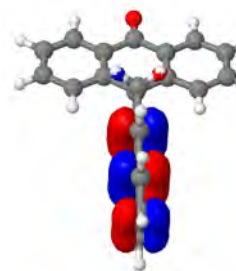
Orbital 22 S_0 VakuumOrbital 23 S_0 VakuumOrbital 24 S_0 VakuumOrbital 25 S_0 VakuumOrbital 26 S_0 VakuumOrbital 27 S_0 VakuumOrbital 22 T_1 VakuumOrbital 23 T_1 VakuumOrbital 24 T_1 VakuumOrbital 25 T_1 VakuumOrbital 26 T_1 VakuumOrbital 27 T_1 VakuumOrbital 22 S_0 ButyronitrilOrbital 23 S_0 ButyronitrilOrbital 24 S_0 Butyronitril

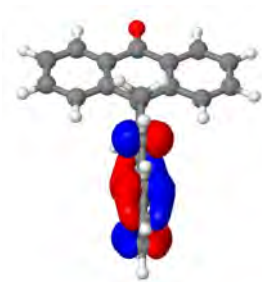
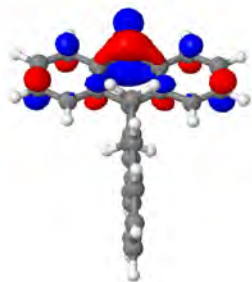
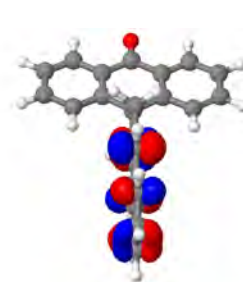
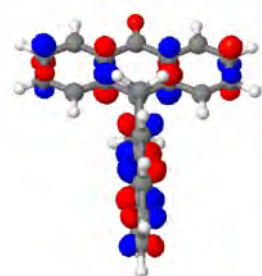
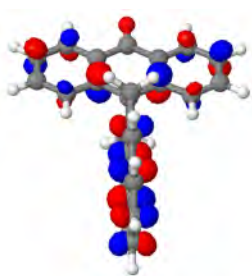
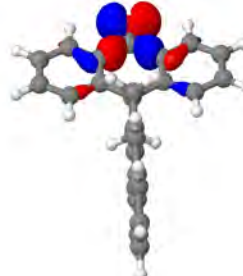
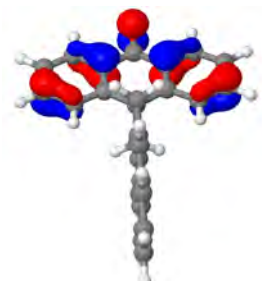
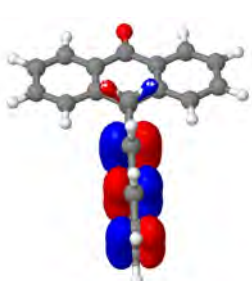
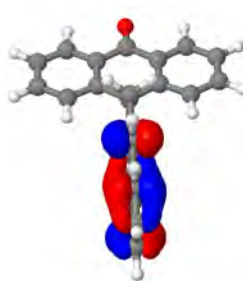
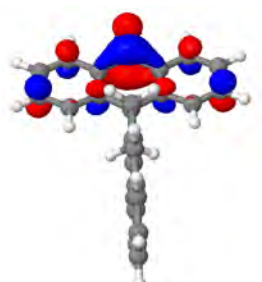
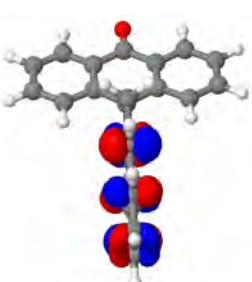
Orbital 34 T_1 VakuuumOrbital 35 T_1 VakuuumOrbital 36 T_1 VakuuumOrbital 37 T_1 ButyronitrilOrbital 39 T_1 ButyronitrilOrbital 32 S_0 ButyronitrilOrbital 33 S_0 ButyronitrilOrbital 34 S_0 ButyronitrilOrbital 35 S_0 ButyronitrilOrbital 36 S_0 ButyronitrilOrbital 37 S_0 ButyronitrilOrbital 39 S_0 ButyronitrilOrbital 32 T_1 ButyronitrilOrbital 33 T_1 ButyronitrilOrbital 34 T_1 ButyronitrilOrbital 35 T_1 ButyronitrilOrbital 36 T_1 ButyronitrilOrbital 37 T_1 Butyronitril

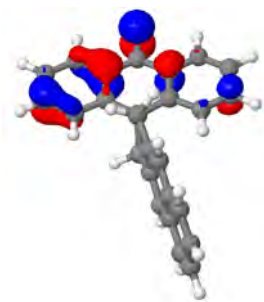
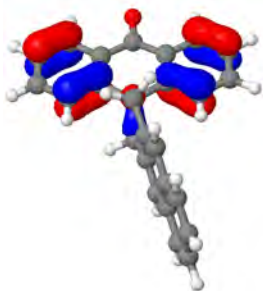
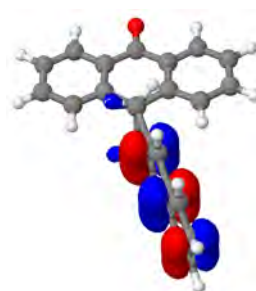
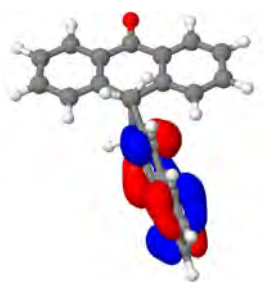
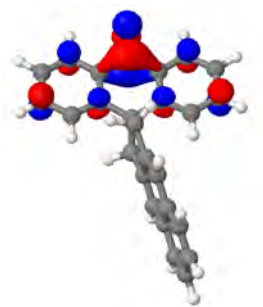
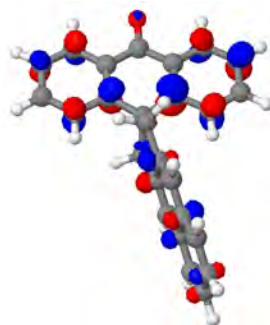
Orbitale des ANs

Orbital 58 S_0 VakuumOrbital 59 S_0 VakuumOrbital 60 S_0 VakuumOrbital 58 S_0 VakuumOrbital 59 S_0 VakuumOrbital 60 S_0 VakuumOrbital 61 S_0 VakuumOrbital 62 S_0 VakuumOrbital 63 S_0 VakuumOrbital 64 S_0 VakuumOrbital 65 S_0 VakuumOrbital 66 S_0 Vakuum

Orbital 68 S_0 VakuuumOrbital 58 T_1 VakuuumOrbital 59 T_1 VakuuumOrbital 63 T_1 VakuuumOrbital 64 T_1 VakuuumOrbital 65 T_1 VakuuumOrbital 66 T_1 VakuuumOrbital 68 T_1 VakuuumOrbital 69 T_1 VakuuumOrbital 58 T_2 VakuuumOrbital 59 T_2 VakuuumOrbital 61 T_2 Vakuuum

Orbital 62 T_2 VakuuumOrbital 63 T_2 VakuuumOrbital 64 T_2 VakuuumOrbital 65 T_2 VakuuumOrbital 66 T_2 VakuuumOrbital 67 T_2 VakuuumOrbital 69 T_2 VakuuumOrbital 58 S_0 ButyronitrilOrbital 59 S_0 ButyronitrilOrbital 61 S_0 ButyronitrilOrbital 62 S_0 ButyronitrilOrbital 63 S_0 Butyronitril

Orbital 64 S_0 ButyronitrilOrbital 65 S_0 ButyronitrilOrbital 66 S_0 ButyronitrilOrbital 68 S_0 ButyronitrilOrbital 69 S_0 ButyronitrilOrbital 58 T_1 ButyronitrilOrbital 59 T_1 ButyronitrilOrbital 63 T_1 ButyronitrilOrbital 64 T_1 ButyronitrilOrbital 65 T_1 ButyronitrilOrbital 66 T_1 ButyronitrilOrbital 58 T_2 Butyronitril

Orbital 59 T_2 ButyronitrilOrbital 62 T_2 ButyronitrilOrbital 63 T_2 ButyronitrilOrbital 64 T_2 ButyronitrilOrbital 65 T_2 ButyronitrilOrbital 66 T_2 ButyronitrilOrbital 67 T_2 Butyronitril