

**Quantenchemische Untersuchung von E-BODIPY-Pyren
und -Perylen Chromophorsystemen**

Bachelor-Arbeit

von

Matthias Wüstefeld

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Wissenschaftliche Einrichtung Chemie



Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Bachelor-Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines

Bachelor of Science (B. Sc)

im Studiengang Wirtschaftschemie

Quantenchemische Untersuchung von E-BODIPY-Pyren und -Perylen Chromophorsystemen

Vorgelegt von

Matthias Wüstefeld

aus Bochum

März 2016

Referentin:

Prof. Dr. Christel M. Marian

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Heinrich-Heine-Universität

Düsseldorf

Korreferent:

Prof. Dr. Michael Schmitt

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie

Heinrich-Heine-Universität

Düsseldorf

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und alle Quellen und Hilfsmittel in einem vollständigen Verzeichnis genannt zu haben. Alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, gegebenenfalls auch als elektronische Medien, wurde eindeutig unter Angabe der Quellen als Entlehnung gekennzeichnet. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Düsseldorf der 10. März 2016

Matthias Wüstefeld

Danksagung

Bevor ich meine Bachelor Arbeit präsentiere, möchte ich Danke sagen. Danke für die schöne Zeit und für die Unterstützung in ganz unterschiedlicher Form.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian bedanken. Nicht nur für die Möglichkeit am Lehrstuhl für Theoretische Chemie und Computerchemie meine Bachelor Arbeit schreiben zu können, sondern auch für die gute Beratung meines Themas. Ihr Vorschlag stellte sich schon nach kurzer Zeit als interessante Herausforderung dar. Zudem war Sie immer ansprechbar und bereit zu helfen, wenn man selbst nicht mehr weiterwusste. Die persönlichen Gespräche dabei waren immer fachlich, sachlich und motivierend.

Meinen Dank möchte ich auch Prof. Dr. Michael Schmitt aussprechen. Er übernahm die Zweitkorrektur.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dominik Spiegel. Er verbrachte die meiste Zeit mit mir. Neben seiner fachlichen Kompetenz, besonders zum Thema „Quantenchemische Untersuchung von E-BODIPY-Pyren und -Perylen Chromophorsystemen“, war Dominik auch menschlich ein guter Betreuer, mit dem die Zeit nie langweilig oder platonisch wurde. Dominik investierte sehr viel Zeit darin, mich auf den richtigen Weg zu bringen, auf einen Weg des „wissenschaftlichen Arbeitens“, wie Er es so „schön“ nannte, und auch ein Stück mehr auf den Weg in das Erwachsensein. Seine Kritik war immer sachlich und auch mit der ein oder anderen unsachlichen Gegenkritik meinerseits konnte Er gut umgehen. Vielen Dank für Deine Hilfe.

Bei dem gesamten Lehrstuhl möchte ich mich für eine angenehme Zeit bedanken in der wir Bachelorstudenten ganz herzlich empfangen wurden und uns als ein Teil der Gruppe fühlen durften.

Ein Dank im besonderen Maße gilt meinen Eltern. Bei Ihnen bin ich immer gerne gesehen und egal welchen Weg ich gehe, Sie gehen ihn mit. Sie halten mir immer den Rücken frei und lassen mich sein wie ich bin. Vom ganzen Herzen: Danke!

Zum Schluss möchte ich meinen Freunden danken. Die mich nehmen wie ich bin, auch wenn ich unter Stress stehe. Sie stehen mir immer zur Seite.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr Funktional
B88	Becke-1988-Austauschfunktional
BHLYP	Becke-Half-and-Half-Austauschkorrelationsfunktional
CI	Configuration Interaction
CI-SD	Configuration Interaction Singles and Doubles Methode
CSF	Configuration State Function
CT	Charge Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
E_H	Energie in Hartree
EET	exzitonischer Energietransfer
FCWD	Franck Condon Weighted Density
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
H	Hessematrix
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IDA	Ideale Dipolapproximation
κ^2	Orientierungsfaktor
k_{DA}	Energietransferrate nach Förster
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
LYP	Lee-Yang-Parr-Austauschfunktional
MC	multiconfigurational
MCSCF	multiconfigurational self-consistent field
MRCI	Multireference Configuration Interaction
MTD	Monomer Transition Density
s.	siehe
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche

Kurzzusammenfassung

In der folgenden Arbeit werden die fünf Energietransferkassetten BODIPY-Pyren, BODIPY-Pyren₂, BODIPY-Perylen, BODIPY-Perylen₂ und BODIPY-Pyren-Perylen quantenchemisch untersucht. Ziel dabei war es, die Energien und Geometrien der Konformere zu bestimmen. Am Beispiel der berechneten stabilsten Geometrien sollten die Übergangsdipolmomente und vertikalen Absorptionsenergien der Kassetten mittels DFT/MRCI bestimmt werden und mit den Werten der isolierten Monomere verglichen werden.

Die Berechnungen zeigen, dass die Kassetten Monomer-zentrierte Zustände besitzen. Die hellen Zustände werden gegenüber den vergleichbaren Zuständen des Monomers in den Kassetten stabilisiert. Die Betrachtung der Übergangsdipolmomente der Kassetten und auch separat der Monomere zeigt, dass für die betrachteten konvergierten Strukturen der Kassetten für den Orientierungsfaktor überwiegend sehr kleine Werte erwartet werden. Zusätzlich geht aus den Werten für die unsymmetrische Kasette BODIPY-Pyren-Perylen hervor, dass bei Anregung des Pyren der elektronische Energietransfer zwischen Pyren und Perylen und anschließend zwischen Perylen und BODIPY und nicht direkt zwischen Pyren und BODIPY stattfindet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	BODIPY	1
1.2	Modifizierung zu E-BODIPY	1
1.3	Energietransferkassetten	2
1.4	E-Bodipy Energietransferkassetten	3
1.5	Resonanter Energietransfer	6
1.5.1	Exzitonische Kopplung.....	6
1.5.2	Der Förster-Energietransfer	7
1.5.3	Anwendung des resonanten Energietransfers.....	9
1.6	Zusammenfassung der experimentellen Befunde und Zielsetzung.....	10
2	Methoden.....	12
2.1	Quantenchemische Methoden	12
2.1.1	Dichtefunktionaltheorie	12
2.1.2	Multireference Configuration Interaction-Methode (MRCI)	13
2.1.3	DFT/MRCI	13
2.2	Basissätze	15
2.3	Verwendete Funktionale.....	15
2.3.1	BHLYP	15
2.3.2	B3LYP.....	15
2.4	Geometrieoptimierung	15
2.5	Orientierungsfaktoren und exzitonische Kopplung	16
3	Ergebnisse und Diskussion	18
3.1	Monomere	18
3.1.1	BODIPY.....	18
3.1.2	Pyren	20
3.1.3	Perylen.....	23
3.2	Energietransferkassetten	24
3.2.1	BODIPY-Pyren.....	24
3.2.2	BODIPY-Pyren ₂	27
3.2.3	BODIPY-Perylen	30
3.2.4	BODIPY-Perylen ₂	32
3.2.5	BODIPY-Pyren-Perylen.....	35
3.3	Korrespondenz von Supermolekül- und Monomierzuständen.....	38
3.4	Übergangsdipolmomente und exzitonische Kopplung	46
4	Zusammenfassung.....	50

5	Ausblick	51
6	Literaturverzeichnis.....	52
7	Anhang	i
7.1	Tabellen der DFT/MRCI Rechnungen	i
7.1.1	BODIPY.....	i
7.1.2	Pyren	ii
7.1.3	Perylen.....	iv
7.1.4	BODIPY-Pyren	vi
7.1.5	BODIPY-Pyren ₂	vii
7.1.6	BODIPY-Perylen	viii
7.1.7	BODIPY-Perylen ₂	ix
7.1.8	BODIPY-Pyren-Perylen.....	x
7.2	Orbitalbilder	xi
7.2.1	BODIPY.....	xi
7.2.2	Pyren	xii
7.2.3	E-Pyren	xiii
7.2.4	Perylen.....	xiv
7.2.5	E-Perylen	xv
7.2.6	BODIPY-Pyren	xvi
7.2.7	BODIPY-Pyren ₂	xvii
7.2.8	BODIPY-Perylen	xviii
7.2.9	BODIPY-Perylen ₂	xx
7.2.10	BODIPY-Pyren-Perylen.....	xxi

1 Einleitung

1.1 BODIPY

Als BODIPY bezeichnet man im Allgemeinen Moleküle, die sich als unmittelbare Derivate von 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen ableiten. Unsubstituiertes BODIPY („BODIPY Core“) gilt als chemisch instabil und konnte erst vor wenigen Jahren durch Kha Tram et al. isoliert werden¹. Ursprünglich wurden BODIPY-Farbstoffe als Lumineszenzmarker und Laserfarbstoffe verwendet. Heutzutage ist der Anwendungsbereich von Chromophoren auf der Basis von BODIPY viel weiter gefächert und erstreckt sich unter anderem bis in die Nanotechnologie².

Als Urväter von BODIPY gelten Treibs und Kreuzer, die bereits 1968 die Synthese erster Moleküle der Substanzklasse beschrieben. Der Grund, warum in diesen Tagen ein besonderes Augenmerk auf BODIPY-Farbstoffen ruht und warum es so beliebt ist, ist die thermische und photochemische Stabilität, sowie die hohe Fluoreszenzquantenausbeute². Für den Einsatz in der Fluoreszenzspektroskopie ist dies wichtig, da das Molekül bei Bestrahlung mit Licht, nicht zerfallen oder reagieren soll. Eine hohe Quantenausbeute sorgt insbesondere in der Fluoreszenzspektroskopie dafür, dass die Messergebnisse genauer und präziser sind. Weiterhin weisen BODIPY-Farbstoffe eine gute Löslichkeit in wässrigen Medien auf², was insbesondere für die Untersuchung biologischer Systeme relevant ist. Die meisten BODIPY-Derivate absorbieren im Bereich von 500 nm (bei 77 K in 2-methyl-THF) und weisen einen sehr kleinen Stokes-Shift auf³.

1.2 Modifizierung zu E-BODIPY

Beim E-BODIPY werden die am Bor befindlichen Fluoratome durch Ethinylgruppen ersetzt. Dadurch können stabile kaskadenartige Farbstoffe erhalten werden. Durch diese Substitution, die von Ulrich, Ziesel und Mitarbeitern entwickelt wurde², werden die Einsetzbarkeit und die Möglichkeiten von BODIPY stark erweitert. Unter anderem ist es nun auf eine neue Weise möglich, Energietransferkassetten zu konstruieren. Das kovalente Anfügen eines Lichtsammelsystems an den BODIPY-Kern löst das Problem, dass der Stokes-Shift von organischen Farbstoffen für den optimalen Einsatz in der Fluoreszenzmikroskopie zu klein ist. Der Stokes-Shift ist definiert als die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum. Der Shift kommt dadurch zu Stande, dass

der Grundzustand und der angeregte Zustand eine andere Geometrie aufweisen. Wird das Elektron aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den elektronischen angeregten Zustand verschoben, so gelangt es in ein höheres Schwingungsniveau. In einem Lösungsmittel kommt es zur Stoßrelaxation aus dem höheren Schwingungsniveau des elektronischen angeregten Zustands in den Schwingungsgrundzustand, von dem aus die Emission erfolgt. Folglich wird für die Anregung mehr Energie benötigt, als durch die Emission frei wird. Energieärmeres Licht weist eine höhere Wellenlänge auf. Von einem virtuellem Stokes-Shift spricht man, wenn ein System betrachtet wird, das eigentlich aus zwei oder mehr Chromophoren besteht. Der Stokes-Shift bezieht sich nun nicht mehr auf die Absorption und Emission eines Chromophors sondern auf die Differenz zwischen der Absorption des einen Chromophors und der Emission des anderen, auf den die Anregungsenergie mittels strahlungslosen Energietransfers übertragen wird.

Neben der einfachen Synthese der am Boratom substituierten Farbstoffe ist die Möglichkeit der Erzeugung von unsymmetrischen Farbstoffen ein deutlicher Vorteil. Die Ethinbrücke unterstützt zum einen die Lichtabsorption im nahen UV-Bereich, zum anderen ist sie auch bei Elektronenaustauschprozessen effektiv. Zudem stehen die Chromophore durch die Ethinbrücke in einem vergleichsweise kurzen Abstand zueinander, was dem strahlungslosen Energietransfer zu Gute kommt, da dieser vom Abstand abhängig ist (vgl. Formel 6)².

1.3 Energietransferkassetten

Eine Energietransferkassette ist ein System, das aus einem Akzeptor- und einem oder mehreren Donor-Fragmenten besteht. Dabei wird der Donor beispielsweise photochemisch angeregt und überträgt die Anregungsenergie strahlungslos auf den Akzeptor, der diese durch Fluoreszenz emittiert. Der Donor kann auch auf andere Weise angeregt werden. Der Energietransfer vom Donor auf den Akzeptor findet auf einer schnelleren Zeitskala (ps) als die Fluoreszenz des Donors (ns) statt, sodass bei Anregung des Donors nur die Fluoreszenz des Akzeptors zu beobachten ist.

Die Übertragung kann sowohl über die Brücken als auch durch Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente der Fragmente stattfinden. Somit kann in

Energietransferkassetten die Wanderung des Exzitons vom Donor auf den Akzeptor grundsätzlich sowohl durch „Through-Bond“ als auch durch „Through-Space“ Energietransfer erfolgen. Welcher Anteil überwiegt, hängt vom Donor-Akzeptor-Abstand, der Orientierung sowie von der Beschaffenheit der molekularen Brücke ab (vgl. 1.5.2)⁴.

1.4 E-Bodipy Energietransferkassetten

Diese Arbeit befasst sich mit Energietransferkassetten, die sich aus dem Akzeptormolekül E-BODIPY und den Donormolekülen Pyren und Perylen zusammensetzen (Abb. 1-3).

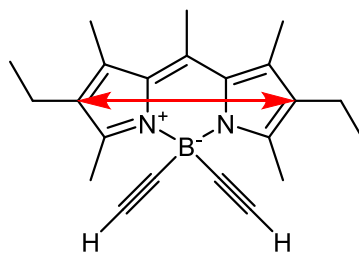


Abbildung 1: E-BODIPY, mit dem Übergangsdipolmoment (rot).

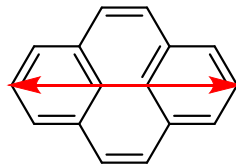


Abbildung 2: Pyren, mit dem Übergangsdipolmoment (rot).

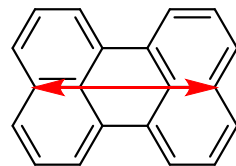


Abbildung 3: Perylen, mit dem Übergangsdipolmoment (rot).

Es werden Energietransferkassetten mit einem (Abb. 4 und 5) und mit zwei Substituenten (Abb. 6-8) betrachtet.

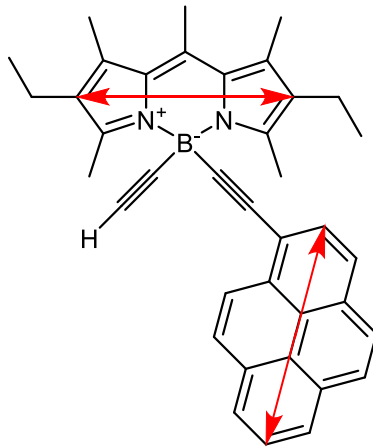


Abbildung 4: BODIPY-Pyren, mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere (rot).

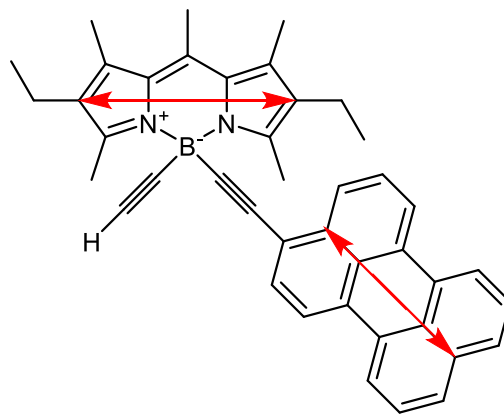


Abbildung 5: BODIPY-Perylen, mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere (rot).

Da an das E-BODIPY-Molekül zwei Substituenten angefügt werden können, wird zum einen die Kasette mit je zwei Pyren- bzw. Perylen-Molekülen (Abb. 6 und 7), zum anderen die Kasette aus einem Pyren- und einem Perylen-Molekül (Abb. 8), betrachtet.

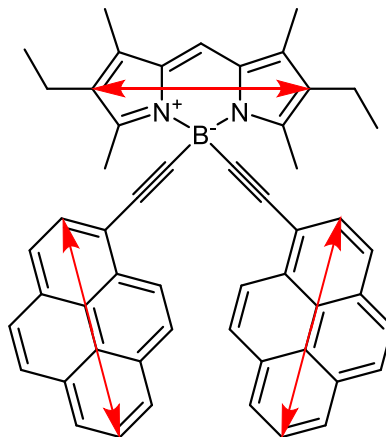


Abbildung 6: BODIPY-Pyrene₂, mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere (rot).

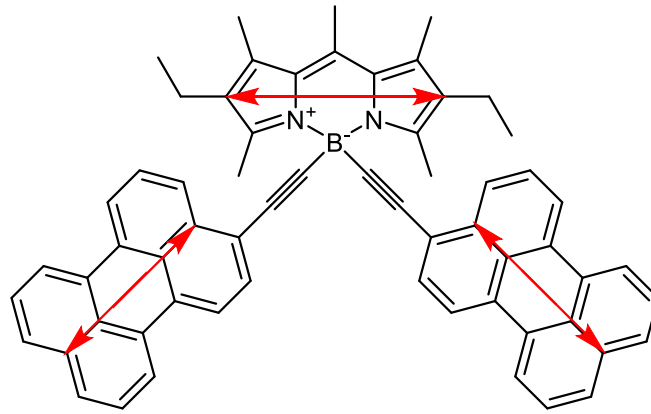


Abbildung 7: BODIPY-Perylen₂, mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere (rot).

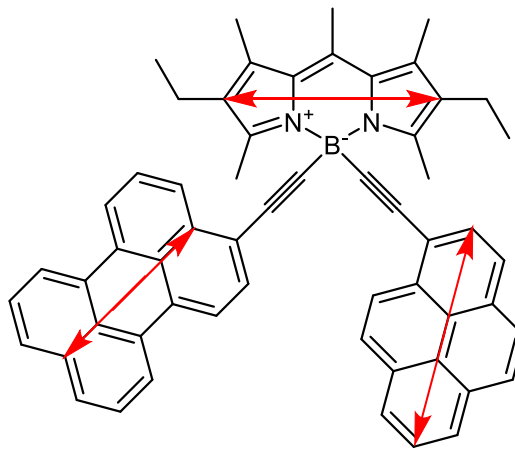


Abbildung 8: BODIPY-Pyren-Perylen, mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere (rot).

Die Absorptionsspektren der Kassetten weisen signifikante Merkmale der Pyren- bzw. Perylen-Einheiten auf⁴. Im Vergleich zu in Cyclohexan gelöstem Pyren, welches bei 335,2 nm⁵⁻⁷ absorbiert, ist in E-BODIPY-Pyren-Perylen nur eine sehr kleine spektrale Verschiebung zu erkennen. Für Perylen (435,8 nm in Cyclohexan⁵⁻⁷) wird experimentell ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die resultierende Fluoreszenz hingegen ist ausschließlich auf das E-BODIPY-Fragment zurückzuführen². Die zugehörige Bande im Emissionsspektrum weist ebenfalls nur eine geringe spektrale Verschiebung im Vergleich zum isolierten BODIPY-Derivat auf⁴.

Durch die Substitution mit polycyclischen Systemen, gerade bei zwei unterschiedlichen, wird der Bereich der Anregungswellenlänge erweitert, während die Substituenten die photophysikalischen Eigenschaften von E-BODIPY nicht beeinflussen².

1.5 Resonanter Energietransfer

Der exzitonische Energietransfer (EET) beschreibt den strahlungslosen Energietransfer mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Austauschwechselwirkung und Charge-Transfer (CT) Anteilen. Bei diesem Transfer einer elektronischen Anregung befindet sich ein Molekül oder Molekülteil im Grundzustand. Dieses wird als Akzeptor bezeichnet. Ein weiteres Molekül oder Molekülteil, der Donor, befindet sich im angeregten Zustand. (Im Folgenden bezeichnet * den angeregten Zustand)⁸.



Der EET-Mechanismus via Dipol-Dipol-Wechselwirkung, nach Theodor Förster auch als Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) bezeichnet, ist von dem spektralen Überlapp der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors abhängig. Durch diesen Mechanismus wird besonders der Singulett-Energietransfer beschrieben⁹. Bei ausreichender Phosphoreszenzrate ist aber auch ein Singulett-Triplett-Energietransfer möglich¹⁰.

Der EET-Mechanismus via Austauschwechselwirkung ist nach David L. Dexter benannt. Der Dexter-Mechanismus spielt eine wichtige Rolle bei Spin-verbotenen Übergängen. Er beschreibt somit den Singulett- und den Triplett-Energietransfer⁹.

Neben lokalen Anteilen kann der EET auch CT Anteile haben, welche durch eine Verschiebung von Elektronen vom Donor auf den Akzeptor zustande kommen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn keine reinen Donor- und Akzeptor-zentrierten Zustände vorliegen. CT-Beiträge spielen entweder bei extrem kleinen Abständen¹¹ oder bei kovalent verbrückten Systemen im Rahmen von Through-Bond EET eine entscheidende Rolle.

1.5.1 Exzitonische Kopplung

Die Energietransferrate (k_{DA}) ist ein Maß für die Geschwindigkeit des EET-Prozesses¹². Aus der Korrelation mit dem Quadrat der exzitonischen Kopplung V_{DA} geht hervor, dass der EET umso schneller ist, je größer die exzitonische Kopplung ist. Die beiden Wellenfunktionen Ψ_A und Ψ_B beschreiben den Zustand vor und nach dem Energietransfer. Daraus folgt die exzitonische Kopplung¹³:

$$V_{DA} = \langle \Psi_A | \hat{H}_{AB} | \Psi_B \rangle = \langle \Phi_A^* \Phi_D | \hat{H}_{AB} | \Phi_D^* \Phi_A \rangle \quad (2)$$

wobei \hat{H}_{AB} der elektronische Hamiltonoperator des Systems ist. Φ_D und Φ_A sind die Wellenfunktionen vom Donor- und Akzeptormolekül im Grundzustand. Φ_D^* und Φ_A^* sind die entsprechenden Wellenfunktionen des angeregten Zustandes.

1.5.2 Der Förster-Energietransfer

Beim Förster-Resonanz-Energietransfer ist kein räumlicher Kontakt zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül erforderlich.

Als ein vereinfachtes Modell kann das Donormolekül als Sende-Antenne verstanden werden, die ihre Energie strahlungslos auf den Empfänger A transferiert. Das Übergangsdipolmoment ist dabei ein Maß für die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen D^* und A .

Anschaulich betrachtet wechselwirkt das Übergangsdipolmoment des einen Chromophors mit dem des anderen.

Abbildung 9 zeigt den strahlungslosen Dipol-Dipol Mechanismus nach Förster in dem ein Spin-erlaubter Singulett-Übergang dargestellt ist. Die Multiplizität ändert sich nicht.

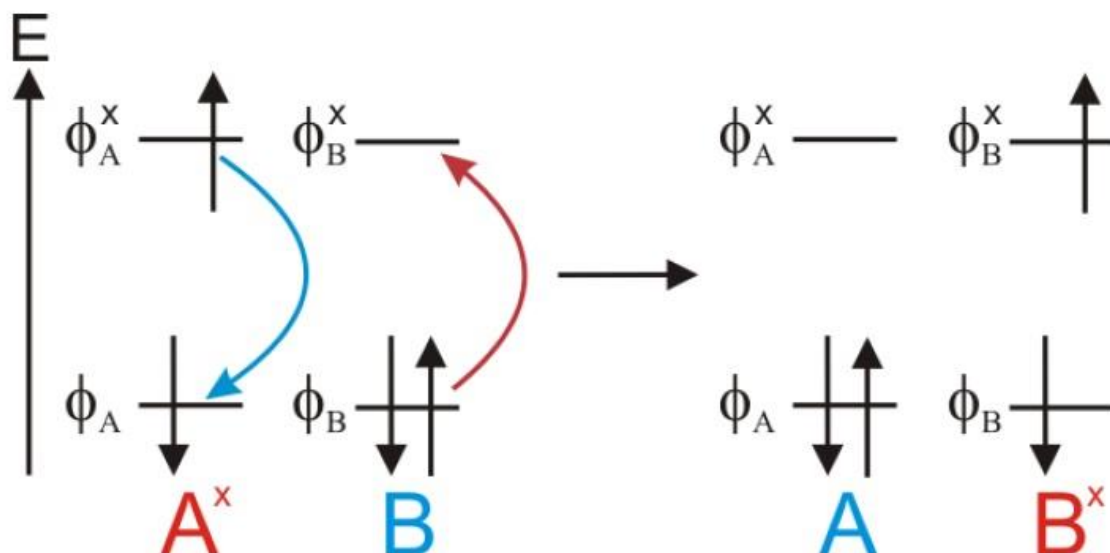


Abbildung 9: Förster-Transfer zwischen identischen Chromophoren A und B. A fungiert als Donor, B als Akzeptor. Zur Vereinfachung werden nur das HOMO ϕ und das LUMO ϕ^x Orbital gezeigt¹³.

Mit Hilfe von FRET lassen sich Energieübertragungsprozesse auf Abstände von 20 bis zu 50 Å erklären¹⁴. Der zu betrachtende Abstand ist derjenige, der zwischen den Zentren der

Chromophore liegt. Sind die Chromophore nicht kovalent miteinander verknüpft, wird der mittlere Abstand betrachtet, der sich aus der Konzentration der Chromophore in der Lösung ergibt.

Förster verwendet die Ideale Dipolapproximation (IDA), um damit die exzitonische Kopplung in einem Donor-Akzeptor-System zu bestimmen^{15,17}.

$$V_{DA} = \kappa \frac{|d_D||d_A|}{|R_{DA}|^3} \quad (3)$$

d_D und d_A stehen in der Gleichung für die Übergangsdipolmomente von Akzeptor und Donor. Der Vektor R_{DA} gibt den Abstand beider Chromophore zueinander an. κ^2 steht für den Orientierungsfaktor¹⁶. Dieser gibt die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente zum Vektor R_{DA} wieder.

$$\kappa = 2 \cos\theta_D \cos\theta_A + \sin\theta_D \sin\theta_A \cos\theta_T \quad (4)$$

θ_D und θ_A repräsentieren die Winkel zwischen dem jeweiligen Übergangsdipolmoment zu dem Abstandsvektor R_{DA} . θ_T bezeichnet den Winkel von den Übergangsdipolmomenten zueinander (s. Abb. 10). κ^2 kann dabei Werte von 0-4 annehmen. Bei $\kappa^2 = 0$ stehen die Übergangsdipolmomente senkrecht zueinander. Beträgt $\kappa^2 = 1$ so sind die Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet. Für $\kappa^2 = 4$ sind die Übergangsdipolmomente entlang einer Geraden ausgerichtet.

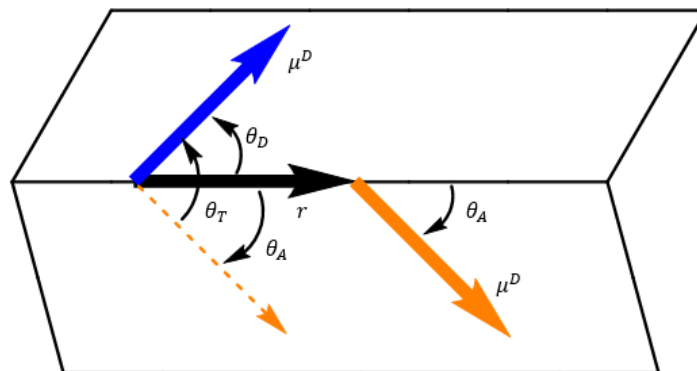


Abbildung 10: Illustration von κ . μ^D und μ^A stehen für die Übergangsdipolmomente von Akzeptor und Donor

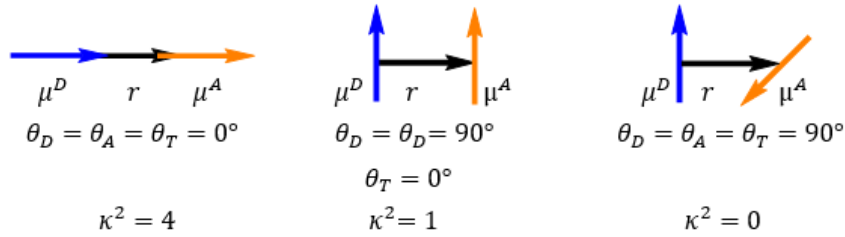


Abbildung 11: Illustration der Orientierung der Dipolmomente μ^D und μ^A relativ zum Orientierungsvektor r .

Um die Geschwindigkeit eines solchen Energietransfers zu beschreiben, wird die Ratenkonstante k_{DA} eingeführt (vgl. Abschnitt 1.5.1). Diese ist proportional zum Quadrat des exzitonischen Kopplungsmatrixelements. Unter Berücksichtigung von Fermis Goldener Regel lässt sich die Ratenkonstante wie folgt formulieren¹⁸:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 FCWD \quad (5)$$

Dabei steht FCWD für die mit den Franck-Condon Faktoren gewichtete Zustandsdichte („Franck Condon Weighted Density“). In guter Näherung lässt sich diese über das spektrale Überlappungsintegral zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors darstellen. Das Fluoreszenzspektrum des Donors muss dabei auf seine Fluoreszenzquantenausbeute normiert werden:

$$\int A_A(\omega) I_D(\omega) d(\omega) \quad (6)$$

ω ist dabei die Energie in Wellenzahlen.

Wenn ein ausreichender Überlapp der Spektren gegeben und zusätzlich die Kopplung ausreichend groß ist, findet der EET-Prozess statt. Ein ausreichender Überlapp ist gegeben, wenn es im Donor und Akzeptor vibronische Übergänge mit gleicher Energie gibt, sodass die Übergänge resonant sind¹⁹.

1.5.3 Anwendung des resonanten Energietransfers

Das in der Natur für Pflanzen grundlegende Phänomen der Photosynthese beruht unter anderem auf der Wechselwirkung von Chromophoren²⁰. Die grünen Pflanzen sind in der Lage, das Sonnenlicht als Energiequelle zu nutzen. Der primäre Schritt der Photosynthese besteht aus dem Sammeln von Licht. Dieses wird durch EET ausgehend von dem Lichtsammelkomplex über eine Kaskade von Chromophoren auf ein Reaktionszentrum

übertragen und dort in elektrisches Potential umgewandelt, mit dem letztendlich die Atmungskette angetrieben wird.

Weiterhin findet der EET Anwendung in der Spektroskopie oder organischen Photovoltaik²¹. Die organische Photovoltaik spielt in der zukunftsorientierten Energiegewinnung eine wichtige Rolle und soll nicht nur eine Alternative für die Energiegewinnung aus fossilen Rohstoffen darstellen, sondern auch eine Fortentwicklung der bereits vorhandenen Photovoltaikanlagen auf Basis von Silizium sein.

1.6 Zusammenfassung der experimentellen Befunde und Zielsetzung

Die in dieser Arbeit behandelten Energietransferkassetten wurden experimentell bereits ausführlich von Harriman et al. untersucht⁴.

Den experimentellen Absorptionsspektren der Energietransferkassetten (Abb. 6-8) ist zu entnehmen, dass es einen starken $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang bei 525 nm (2,36 eV) gibt. Zudem gibt es für das BODIPY-Pyren₂ noch einen schwächeren $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang bei 375 nm (3,31 eV). Eine Kopplung der Substituenten wird ausgeschlossen. Für das BODIPY-Pyren-Perylen erhält man das Absorptionsspektrum wie erwartet, es weist die Merkmale beider Substituenten auf mit geringeren Absorbanzen. Die Fluoreszenz findet ausschließlich bei 530 nm (2,34 eV) statt. Es wurde keine Fluoreszenz der Substituenten gemessen. Ein Stokes-Shift von ca. 550 cm^{-1} (0,07 eV) wurde berechnet. Dies lässt darauf schließen, dass es eine kleine Veränderung der Polarität oder Geometrie zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand gibt.

Es wurde von Harriman et al. herausgefunden, dass alle drei Moleküle in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen, d.h. dass sie ihre Konformation schnell wechseln. Der Energieunterschied der einzelnen Konformere liegt unter 0,1 eV. Zudem ist die Rotationsbarriere um die Ethinbrücke sehr gering. Durch die Rotation ändert sich die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente beständig und somit auch die Energietransferrate (k_{DA}), die nach Förster bestimmt wurde. Um diesen Aspekt mit in die Berechnungen einzubeziehen, wurde eine statistische Beschreibung von κ^2 zu Rate gezogen. Dies ergab, dass der Mittelwert von κ 0,2 für BODIPY-Pyren₂ beträgt. Dies zieht einen k_{DA} Wert von $4,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ nach sich. Für das BODIPY-Perylen₂ beträgt der

Mittelwert vom κ 0.14, was eine k_{DA} Wert von $1,7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ zur Folge hat. Der höhere Wert im Vergleich zum BODIPY-Pyren₂ ergibt sich aus dem besseren spektralen Überlappungsintegral.

Ziel dieser Arbeit war es, die Energien und Geometrien der Konformere zu bestimmen. Am Beispiel der berechneten stabilsten Geometrien sollten die Übergangsdipolmomente und vertikalen Absorptionsenergien der Kassetten mittels DFT/MRCI bestimmt werden und mit den Werten der isolierten Monomere verglichen werden.

2 Methoden

2.1 Quantenchemische Methoden

2.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschreibt die Grundzustandsenergie über die Elektronendichte²². Die Grundzustandsenergie wird dabei basierend auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem mit der Elektronendichte verknüpft unter Zuhilfenahme des Dichtefunktionals $E[p(r)]$.

Wird über den gesamten Raum integriert, entspricht das Integral der Anzahl aller Elektronen N im System.

$$N = \int p(r) dr \quad (7)$$

Aus diesem Ansatz ist ersichtlich, dass sich die Skalierung von $3N$, wie es bei wellenfunktionbasierten Methoden der Fall ist, auf 3 Koordinaten reduziert.

Da es kein exaktes Funktional für die Elektronendichte gibt, unterteilt man $E[p(r)]$ in die Einzelenergien, sodass $E[p(r)]$ in guter Näherung gelöst werden kann.

$$E[p(r)] = T[p(r)] + E_{ne}[p(r)] + I[p(r)] + K[p(r)] \quad (8)$$

Dabei steht $E_{ne}[p(r)]$ für die Coulomb-Wechselwirkung von Kern und Elektron und $I[p(r)]$ für die Elektron-Elektron-Abstoßung. Diese Terme sind über die klassische Physik darstellbar. Die Austausch-Wechselwirkung $K[p(r)]$ und die kinetische Energie $T[p(r)]$ sind jedoch nicht über die klassische Physik darstellbar. Deshalb werden diese Terme in je zwei Terme aufgeteilt. Für $T[p(r)]$ erhält man zum einen $T_0[p(r)]$. Dieser exakt berechenbare Term steht für die kinetische Energie nicht wechselwirkender Teilchen. Der zweite und benötigte Korrekturterm $\Delta T[p(r)]$ impliziert die Wechselwirkung zweier Teilchen. Da die Elektronendichte die dynamische Elektronenkorrelation nicht beschreibt, kann auch diese mittels der Korrekturterme berücksichtigt werden. Wird dieser Term mit $\Delta T[p(r)]$ und $K[p(r)]$ zusammengeführt, erhält man $E_{xc}[p(r)]$, was das Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktional darstellt. Schließlich erhält man das Kohn-Sham-Dichtefunktional (9):

$$E_{Kohn-Sham}[p(r)] = T_0[p(r)] + E_{ne}[p(r)] + I[p(r)] + E_{xc}[p(r)] \quad (9)$$

Die Genauigkeit der DFT hängt nun davon ab, das passende Austauschkorrelationsfunktional zu finden.

2.1.2 Multireference Configuration Interaction-Methode (MRCI)

Bei der Configuration Interaction-Methode (CI) wird der Ansatz gemacht, die gesuchte Vielelektronen-Wellenfunktion $\Psi(N)$ als Linearkombination verschiedener Konfigurationen (Slater-Determinanten) darzustellen (10). Dieser Ansatz wird gewählt, um einen möglichst großen Teil der Elektronenkorrelation zu erfassen, die als Differenz aus Hartree-Fock (HF) Limit und wahrer Energie definiert ist.

$$\Psi(1, \dots, N) = c_0 \Psi_0 + \sum_i^{occ.} \sum_r^{vir.} c_i^r \Psi_i^r + \sum_{i < j}^{occ.} \sum_{r < s}^{vir.} c_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \dots \quad (10)$$

Ψ_0 ist in dieser Formel als HF-Grundzustands-Wellenfunktion zu verstehen. Die nachfolgenden Summanden entsprechen der Einzel-, Doppel-, usw. Anregung bezogen auf den HF-Grundzustand und werden über den Koeffizienten c gewichtet. Die Koeffizienten ergeben sich aus der Diagonalisierung der CI-Matrix. Von einer Full CI spricht man, wenn alle erdenklichen Konfigurationen berücksichtigt werden. Dies führt aber zu einem sehr hohen Rechenaufwand, da die Anzahl der Configuration State Functions (CSFs) faktoriell steigt, und wird deshalb in der Praxis nur sehr selten verwendet, obwohl die Exaktheit für sich spricht. Die Näherungen beschränken sich deshalb auf die Verwendung von Anregungen, die hohen Einfluss auf die Wellenfunktion haben. Ein Beispiel hierfür ist die CI Singles and Doubles-Methode (CI-SD). Bei ihr werden Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt²³. Mit steigender Anzahl an Determinanten nimmt die Genauigkeit der Methode zu.

Der Unterschied zwischen der MRCI und der CI liegt in der Verwendung von Multikonfigurationswellenfunktionen (MC-Wellenfunktionen) als Referenzwellenfunktion bezüglich derer dann Anregungen erlaubt werden. So wird beispielsweise die MCSCF-Wellenfunktion als Referenzfunktion verwendet und nicht wie in Gleichung (10) die HF-Wellenfunktion. Eine MC-Wellenfunktion ist eine Linearkombination verschiedener CSFs. Ansonsten wird bei der MRCI eine CI, wie oben beschrieben, durchgeführt.

2.1.3 DFT/MRCI

Mittels kombinierter Dichtefunktionaltheorie und Multikonfigurationswechselwirkung (DFT/MRCI) ist es möglich, elektronische Anregungsenergien unter Berücksichtigung von sowohl dynamischer als auch statistischer Elektronenkorrelation auf der Basis von Kohn-Sham-Orbitalen zu berechnen²⁴.

In der DFT/MRCI Methode wird ein parametrisierter Hamiltonoperator verwendet, um die doppelte Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation innerhalb der CI-Rechnung zu vermeiden, da diese bereits in den Kohn-Sham-Energien enthalten ist. Der ursprüngliche Parametersatz wurde von Stefan Grimme und Mirko Waletzke entwickelt²⁴. In der CI-Entwicklung werden nur Orbitale berücksichtigt, die unterhalb eines bestimmten Energieschwellwertes liegen. Dabei wird die Energie einer CSF in Bezug auf die Ausgangskonfiguration anhand der Orbitalenergien abgeschätzt. Ist die geschätzte Energie kleiner als die Energie der höchsten gewünschten Wurzel in dem Bezugsraum des Eigenwertproblems und dem Energieschwellwert, wird die erzeugte CSF berücksichtigt, anderenfalls wird sie verworfen. Momentan existieren Parametersätze für einen Energieschwellwert von $1.0 E_H$ (Standard) und $0.8 E_H$ (Tight). Bezüglich des ursprünglichen, von Grimme und Waletzke entwickelten DFT/MRCI Hamiltonoperators wurde im Nachhinein bei manchen sehr großen Systemen festgestellt, dass es zu einer unphysikalischen Beschreibung von Zuständen durch große Beiträge von Doppelanregungen mit vier offenen Schalen kommen kann. Diese Problematik konnte durch die Lyskov Parametrisierung²⁵ behoben werden. In der ursprünglichen Parametrisierung kommt es meist dann zu einer unphysikalischen Beschreibung, wenn das betrachtete Molekül aus mehr als einem Subsystem (z.B. dimere Chromophore) besteht.

Die DFT/MRCI-Rechnungen wurden mit Lyskov Tight Parametern durchgeführt. Zusätzlich wurden die Monomere und die Kassetten mit einem Substituenten auch mit Lyskov Standard Parametern berechnet. Für die Monomere wurde noch eine DFT/MRCI Rechnung mit Grimme Standard und Tight Parametern durchgeführt. Um herauszufinden, ob es eine Rolle spielt, ob mit oder ohne Symmetrie gerechnet wurde, wurden die Monomere auch unter Berücksichtigung ihrer entsprechenden Symmetrieeigenschaften berechnet. Alle DFT/MRCI Rechnungen wurden an der stabilsten Geometrie des elektronischen Grundzustandes des jeweiligen Systems durchgeführt, die mit einer DFT Geometrieoptimierung mit B3LYP Funktional und def-SV(P) Basissatz durchgeführt wurde.

2.2 Basissätze

Für die Berechnungen wurde der def-SV(P)-Basissatz gewählt. Dabei handelt es sich um einen Split Valence Basissatz, der außer für die Wasserstoffatome durch zusätzliche Polarisationsfunktionen erweitert ist. Während die Rumpfelektronen durch eine Minimalbasis beschrieben werden, werden die Valenzelektronen durch je zwei kontrahierte Gauß-Funktionen beschrieben²⁶.

Für einige der in dieser Arbeit behandelten Systeme wurde die Geometrieoptimierung zunächst mit dem cc-pVDZ Basissatz vorgenommen²⁷. Wurde dieser Basissatz gewählt, wurde die stabilste gefundene Struktur vor der DFT/MRCI Rechnung in der def-SV(P) Basis relaxiert.

2.3 Verwendete Funktionale

2.3.1 BHLYP

Das BHLYP Funktional („Becke Half and Half“) zählt zu den Hybridfunktionalen. Der Austauschterm setzt sich zu je 50% aus dem exakten Hartree-Fock-Austauschterm $E_x(HF)$ und dem Becke Funktional $E_x(B88)$ Austauschterm zusammen. Der Korrelationsterm wird durch das Lee-Yang-Paar (LYP) Korrelationsfunktional beschrieben²⁸.

$$E_{xc} = 0,5 E_x(HF) + 0,5 E_x(B88) + E_c(LYP) \quad (11)$$

Dabei steht E_{xc} für die Austauschkorrelationsenergie.

2.3.2 B3LYP

Auch das B3LYP Funktional ist ein Hybridfunktional. Mit drei Parametern wird der Anteil der Funktionale am Austauschkorrelationsfunktional festgelegt²⁹.

$$E_{xc} = E_x(0,08 S + 0,72 \Delta E_x(B88) + 0,2 E_x(HF)) + E_c(0,19VWN[V] + 0,81 LYP) \quad (12)$$

2.4 Geometrieoptimierung

Die vielen verschiedenen Verfahren zur Geometrieoptimierung, wie dem Newton-Raphson- und dem Quasi-Newton-Raphson-Verfahren, haben weitestgehend eine Übereinstimmung in ihrem Grundschema. Als Ausgangspunkt wird eine sinnvolle Struktur

des zu optimierenden Moleküls, die auf der Potentialhyperfläche liegt, gewählt. Eine Potentialhyperfläche eines Moleküls stellt dessen Energie in Abhängigkeit von dessen Kernanordnung dar. Von der gewählten Struktur wird entlang eines Energiegradienten ein stationärer Punkt angesteuert. Dabei erfolgt der Prozess iterativ. Unterschreitet die Differenz der letzten beiden Iterationsschritte einen vorher festgelegten Wert, ist der gesuchte stationäre Punkt erreicht. Der Gradient g wird mathematisch als erste Ableitung der Energie E nach der Kernkoordinate R beschrieben.

$$g_i = \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (13)$$

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob der berechnete stationäre Punkt auch tatsächlich ein Energieminimum ist, wird die Hessematrix H zusätzlich berechnet. Mathematisch entspricht dies der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten.

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \quad (14)$$

Sind die Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv, liegt ein energetisches Minimum vor. Weisen diese einen oder mehrere negative Werte auf, handelt es sich um einen Sattelpunkt. Mit einer Schwingungsfrequenzanalyse erfolgt die Überprüfung auf ein energetisches Minimum. Dies ist möglich, da die Schwingungsmoden die Eigenwerte der Hessematrix widerspiegeln.

2.5 Orientierungsfaktoren und exzitonische Kopplung

Für die Analyse der relevanten Anordnung der Übergangsdipolmomente werden der aus der Förster-Theorie bekannte Orientierungsfaktor κ^2 verwendet (Formel 4, vgl. Abschnitt 1.5.2). Um die Orientierungsfaktoren zu bestimmen, wurde die jeweils betrachtete Energietransferkassette in ein Donor- und ein Akzeptorfragment zerlegt und die Schnittstellen mit einem Wasserstoffatom abgesättigt. Die Massenschwerpunkte der so erhaltenen Teilsysteme wurden als Referenz für den Donor-Akzeptor-Abstand gewählt. Bei den Energietransferkassetten mit zwei Pyren- bzw. Perylen-Einheiten sowie der unsymmetrisch substituierten Kassette sind mehrere Kombinationen denkbar. Für die Berechnung der Orientierungsfaktoren sowie des exzitonischen Kopplungsmatrixelements gemäß der Idealen Dipolnäherung (Formel 5) wurden zum einen Übergangsdipolmomente der entsprechenden Zustände der Supermoleküle sowie zum Vergleich die Übergangsdipolmomente der isolierten Monomere verwendet. Bei

BODIPY-Pyren₂ und BODIPY-Perlyen₂ wird der Exzitonendonator durch beide Pyrene bzw. beide Perylene gebildet und das System entsprechend unterteilt. Die Berechnung erfolgt mit dem institutseigenen Programm „Förster“ in enger Zusammenarbeit mit Dominik Spiegel.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Monomere

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Energietransferkassetten sind aus den monomeren Einheiten BODIPY, Pyren und Perylen aufgebaut. Um ermitteln zu können, inwieweit die Eigenschaften der einzelnen Monomere diese der Energietransferkassette bestimmen, wurden die Bausteine zunächst getrennt voneinander betrachtet und charakterisiert.

3.1.1 BODIPY

Zunächst wurden die vertikalen Anregungsenergien vom monomeren BODIPY an der relaxierten Geometrie des elektronischen Grundzustandes unter Berücksichtigung von C_{2v} Symmetrie mit Grimme Standard Parametern ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1: BODIPY mit C_{2v} Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S_1	$1b_2$	2,69	460	0,8730 0,3024	0,57335	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S_2	$2b_2$	3,49	355	0,8256 0,3238	0,22525	HOMO-1 LUMO HOMO-2 HOMO LUMO LUMO
S_3	$2a_1$	3,52	353	0,8477 0,3964	0,04018	HOMO-2 LUMO HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
S_4	$3a_1$	4,18	297	0,6367 0,5879	0,02852	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S_5	$4a_1$	5,63	220	0,5632 0,4439	0,09498	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO HOMO-3 HOMO-2 LUMO LUMO

Der erste angeregte Zustand besitzt $1b_2$ -Symmetrie und hat eine vertikale Absorptionsenergie von 2,69 eV (460 nm). Der ermittelte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2,48 eV (500 nm). Mit einem Koeffizienten von 0,8730 ist dieser Zustand hauptsächlich durch die HOMO \rightarrow LUMO Anregung bestimmt.

Die Oszillatorstärke, der betrachteten Zustände, spiegelt die Intensität der zugehörigen Banden wider und ist ein Indikator dafür, ob es sich um einen hellen oder dunklen Zustand handelt. Je größer die Oszillatorstärke ist, desto heller ist der jeweilige Zustand.

Sowohl der S_1 als auch der S_2 Zustand von BODIPY sind hell und können somit durch Licht entsprechender Energie angeregt werden. Die höher angeregten Zustände (S_3 bis S_5) sind zwar nicht vollständig dunkel, weisen jedoch eine sehr geringe Oszillatorstärke auf.

Wird die Molekülsymmetrie bei der Geometrieoptimierung und der DFT/MRCI Rechnung nicht berücksichtigt, werden bis auf Schwankungen um 0,04 eV dieselben Ergebnisse erhalten (Tabelle A1).

Für alle Zustände weisen die CI-Wellenfunktionen der berechneten Zustände weder qualitative noch quantitative Unterschiede ($<0,04$ eV) auf. Auch die berechneten vertikalen Anregungsenergien können als identisch betrachtet werden.

Zum Vergleich wurde BODIPY ebenfalls mit Lyskov Standard Parametern berechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2: BODIPY mit C_{2v} Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S_1	$1b_2$	2,67	464	0,8957	0,62288	HOMO LUMO
				0,2587		HOMO-1 LUMO
S_2	$2b_2$	3,51	353	0,8607	0,19267	HOMO-1 LUMO
				-0,2873		HOMO-2 HOMO LUMO LUMO
S_3	$2a_1$	3,59	346	0,8750	0,04785	HOMO-2 LUMO
				-0,3409		HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
S_4	$3a_1$	4,28	290	-0,6227	0,03396	HOMO-3 LUMO
				0,6167		HOMO HOMO LUMO LUMO
S_5	$4a_1$	5,81	214	0,5799	0,01488	HOMO LUMO+2
				-0,3189		HOMO HOMO LUMO LUMO+1

Für die ersten vier angeregten Zustände werden sehr ähnliche Zusammensetzungen der CI-Wellenfunktion wie in der Rechnung mit Grimme Parametern ermittelt. Auch die vertikalen Anregungsenergien sind in guter Übereinstimmung und unterscheiden sich nur auf der zweiten Nachkommastelle auf einer eV Skala.

Die Werte, die unter Verwendung der Lyskov Standard Parametern ermittelt wurden, sind außer im S_1 Zustand immer etwas größer als die mit Grimme Standard Parameter ermittelten. Die größte Differenz von -0,10 eV wird für den S_4 Zustand gefunden, was innerhalb der Genauigkeit der Methode von $\pm 0,2$ eV liegt.

Die Werte für die DFT/MRCI Rechnung mit C_1 Symmetrie und mit Lyskov Standard Parametern ist dem Anhang hinzugefügt (Tabelle A2).

Eine weitere DFT/MRCI Rechnung wurde mit Lyskov Tight Parametern durchgeführt (Tabelle 3), welche auch für die viel größeren Energietransferkassetten mit zwei Substituenten verwendet wurde. Ziel war es nachzuweisen, dass trotz des geringeren Energieschwellwertes von $0,8 E_H$ statt $1,0 E_H$ ausreichend genaue Ergebnisse für isoliertes BODIPY erhalten werden können.

Tabelle 3: BODIPY mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp.		Koeffizient	Oszillator	beteiligte Orbitale
	[eV]	[nm]	c	stärke	
S_1	2,71	457	-0,9054 -0,2547	0,64176	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S_2	3,56	349	0,8668 -0,3019	0,19279	HOMO-1 LUMO HOMO-2 HOMO LUMO LUMO
S_3	3,63	341	0,8772 -0,3585	0,05262	HOMO-2 LUMO HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
S_4	4,23	293	0,6218 -0,6198	0,03334	HOMO-3 LUMO HOMO HOMO LUMO LUMO
S_5	5,81	214	-0,6132 -0,3452	0,01821	HOMO LUMO+2 HOMO HOMO LUMO LUMO+1

Vergleicht man die Werte, die man mit Tight Parametern erhält, mit denen, die mit Standard Parametern berechnet wurden, ist kein signifikanter Unterschied bei der Zusammensetzung elektronischer Zustände festzustellen. Dies gilt auch für die Oszillatorstärken.

Bestimmt man die Differenz der mit Standard und Tight Parametern ermittelten vertikalen Anregungsenergien, so erhält man sowohl positive als auch negative Abweichungen. Die Tight Parameter weichen folglich nicht nur in eine Richtung ab, sondern streuen um die Werte der Standard Parameter. Die Abweichungen sind jedoch deutlich kleiner als $0,1 eV$, sodass die berechneten Energien mit beiden Parametersätzen als nahezu identisch betrachtet werden können.

3.1.2 Pyren

Für Pyren wurden dieselben Rechnungen wie für BODIPY durchgeführt. Rechnungen unter Ausnutzung und Vernachlässigung der Molekülsymmetrie führen wie erwartet zu

nahezu identischen Ergebnissen (Tabelle A3-A6). Im Weiteren soll nur auf die Rechnungen näher eingegangen werden, die mit Lyskov Tight Parametern ermittelt wurden, da diese für einen späteren Vergleich mit den Energietransferkassetten benötigt werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	3,45	360	0,6770	0,00009	HOMO LUMO+1
			0,6426		HOMO-1 LUMO
S ₂	3,69	336	0,9180	0,48145	HOMO LUMO
			0,2794		HOMO-1 LUMO+1
S ₃	4,37	284	0,8283	0,00000	HOMO LUMO+2
			0,3695		HOMO-2 LUMO
S ₄	4,60	269	0,5367	0,00000	HOMO-3 LUMO
			0,5279		HOMO LUMO+3
S ₅	4,65	267	0,6591	0,53845	HOMO-1 LUMO
			0,6287		HOMO LUMO+1

Der Literatur (s. Abschnitt 1.4) ist zu entnehmen, dass das Absorptionsmaximum von Pyren bei 335 nm liegt. Dieser Wert ist mit der berechneten vertikalen Absorptionswellenlänge des S₂ Zustands (336 nm) vergleichbar. Maßgeblich wird dieser Zustand durch eine HOMO → LUMO (c = -0,9180) Anregung bestimmt. Der S₁ ist hingegen fast zu gleichen Anteilen durch eine HOMO → LUMO+1 und eine HOMO-1 → LUMO Anregung bestimmt und ist im Vergleich mit dem S₂ um 0,24 eV stabilisiert. Die berechneten Oszillatorstärken zeigen, dass der S₂ und nicht der S₁ Zustand hell ist und somit mit dem experimentellen Absorptionsmaximum korrespondiert. Diese Beobachtung lässt sich erklären, wenn die an den Zuständen beteiligten Orbitale betrachtet werden (Abb. A12-A15). So ist die Elektronendichte auf dem HOMO und dem LUMO sehr ähnlich lokalisiert, ebenso auf dem HOMO-1 und LUMO+1. Bei der HOMO → LUMO Anregung und der HOMO-1 → LUMO+1 Anregung gibt es eine große räumliche Überlappungen der Elektronendichte. Im S₁ findet aber eine Anregung vom HOMO ins LUMO+1 und vom HOMO-1 ins LUMO statt. Diese Orbitale weisen nur eine geringe Überlappung der Elektronendichte auf und deshalb ist dieser Zustand dunkel³⁰. Bei dem S₅ Zustand handelt es sich ebenfalls um einen hellen Zustand, während der S₃ und der S₄ Zustand dunkle Zustände sind.

Da die Auswertung der Orbitalbilder der Energietransferkassetten (Abb. A46-A105) darauf schließen lässt, dass die Ethinbrücke zwischen BODIPY und Pyren einen entscheidenden Einfluss auf das Pyren ausübt (vgl. Abschnitt 3.3), wurde zusätzlich ein Pyren analysiert, bei dem das Wasserstoffatom am C1 Kohlenstoff durch einen Ethin-Substituenten ersetzt wurde (Abb. 12). Bei der Diskussion soll wiederum nur auf Ergebnisse der DFT/MRCI Rechnung mit Lyskov Tight Parametern in C_1 Symmetrie eingegangen werden (Tabelle 5).

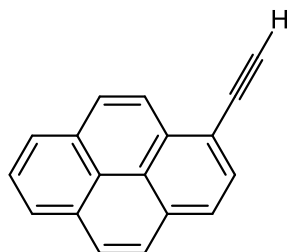


Abbildung 12: E-Pyren

Tabelle 5: E-Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S_1	3,33	372	0,6370	0,03775	HOMO LUMO+1
			-0,6309		HOMO-1 LUMO
S_2	3,43	362	0,9039	0,64672	HOMO LUMO
			0,2082		HOMO-1 LUMO+1
S_3	4,22	294	0,6164	0,00097	HOMO LUMO+2
			0,6092		HOMO-2 LUMO
S_4	4,29	289	0,5907	0,00817	HOMO-3 LUMO
			-0,4920		HOMO LUMO+3
S_5	4,46	277	0,5293	0,18583	HOMO LUMO+2
			-0,4747		HOMO-2 LUMO

Die Energien der vertikalen Absorption des S_1 Zustands ist um 0,12 eV geringer als beim unsubstituierten Pyren. Auch die höheren angeregten Zustände unterscheiden sich in der Energie. Der größte Unterschied beträgt 0,31 eV im vierten angeregten Zustand. Während die ersten vier angeregten Zustände eine sehr ähnliche Zusammensetzung der CI-Wellenfunktion aufweisen, ist eine deutliche Abweichung der Zusammensetzung im fünften angeregtem Zustand zu beobachten.

Die Ergebnisse für die Oszillatorstärke decken sich qualitativ mit den Ergebnissen für das Pyren (Tabelle 4). Die Oszillatorstärke des S_2 Zustands ist sogar geringfügig größer, während der S_1 Zustand weiterhin dunkel bleibt.

3.1.3 Perylen

Für Perylen wurden die gleichen Rechnungen wie zuvor für BODIPY und Pyren durchgeführt (Tabelle A7-A10).

Die Rechnung mit Lyskov Tight Parametern (Tabelle 6) ergab eine vertikale Absorptionswellenlänge des ersten angeregten Zustands von 435 nm (2,85 eV). Das steht im Einklang mit dem experimentell bestimmten Wert aus der Literatur (435 nm) (vgl. Abschnitt 1.4). Den größten Anteil an diesem Zustand hat eine HOMO \rightarrow LUMO Anregung. Von den fünf dargestellten Zuständen ist der S_1 der einzige helle Zustand.

Tabelle 6: Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S_1	2,85	435	0,9479 0,0885	0,55510	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S_2	3,42	363	0,7082 0,5580	0,00000	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S_3	3,66	339	0,6681 0,5678	0,00540	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+4
S_4	3,72	334	0,5714 0,5023	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S_5	3,99	311	0,8266 0,2549	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO

Da auch bei Perylen gefunden wurde, dass die Ethinbrücke einen entscheidenden Einfluss auf die Form und somit auf die Zusammensetzung der Molekülorbitale hat, wurde auch beim Perylen ein Wasserstoffatom (C3) durch einen Ethin-Substituenten ersetzt (Abb. 13).

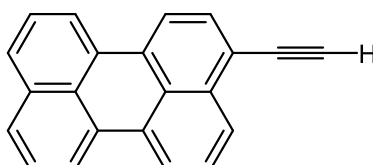


Abbildung 13: E-Perylen

Tabelle 7: E-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S_1	2,71	457	0,9480 0,0781	0,54675	HOMO LUMO HOMO-3 HOMO LUMO LUMO
S_2	3,38	367	-0,6847 0,5579	0,00256	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S_3	3,50	355	0,5490 0,4727	0,00404	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+2
S_4	3,63	342	-0,6430 -0,5458	0,00321	HOMO-3 LUMO HOMO HOMO LUMO LUMO
S_5	3,83	324	-0,5679 0,4449	0,06459	HOMO LUMO+3 HOMO-1 LUMO

Die vertikalen Absorptionsenergien sind nahezu identisch mit denen des Perylen (Tabelle 7). Die Differenz beträgt maximal 0,16 eV im S_3 und S_5 Zustand. Die Betrachtung der Koeffizienten in der CI-Wellenfunktion zeigt dennoch, dass der Ethin-Substituent einen Einfluss auf die Zusammensetzung der CI-Wellenfunktion hat.

Für die Oszillatorstärken, der betrachteten Zustände wird im S_1 Zustand ein Unterschied von 0,14308 beobachtet. Die Zustände S_2 , S_4 und S_5 weisen ebenfalls eine größere Oszillatorstärke auf. Für den S_3 Zustand erhält man einen geringeren Wert. Dieser Zustand ist nun dunkel.

3.2 Energietransferkassetten

In diesem Abschnitt sollen die Geometrieoptimierungen und die darauf aufbauenden DFT/MRCI Rechnungen aller untersuchten Energietransferkassetten diskutiert werden. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem auf dem Energieunterschied der gefundenen Konformere. Ein ausführlicher Vergleich zwischen den elektronischen Zuständen der Supermoleküle und der Monomere folgt in Abschnitt 3.3.

3.2.1 BODIPY-Pyren

3.2.1.1 Geometrieoptimierung

Um die vertikalen Absorptionsenergien der aus BODIPY und Pyren zusammengesetzten Energietransferkassetten bestimmen zu können, wurde zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Dabei wurden, ausgehend von der optimierten E-BODIPY Struktur (Abb. 1), verschiedene Startstrukturen generiert, die sich nur im

Torsionswinkel ($-122,2^\circ$, $57,8^\circ$, $147,6^\circ$ und $-31,9^\circ$) zwischen BODIPY und Pyren entlang der Achse des Ethin-Linkers unterscheiden (vgl. Abb. 14-17). Durch Geometrieoptimierung konnten vier verschiedene Strukturen erhalten werden (Tabelle 8).

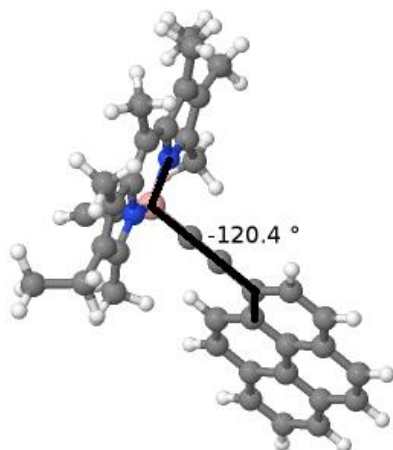


Abbildung 14: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren; Torsionswinkel der Startgeometrie $-122,2^\circ$. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

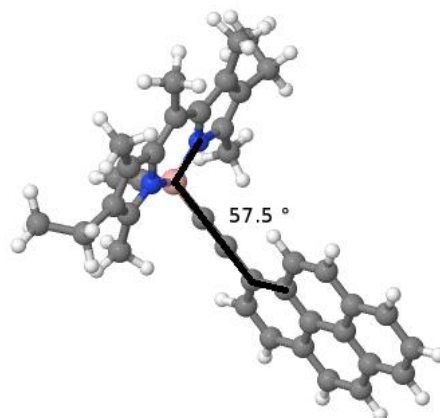


Abbildung 15: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren; Torsionswinkel der Startgeometrie $57,8^\circ$. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

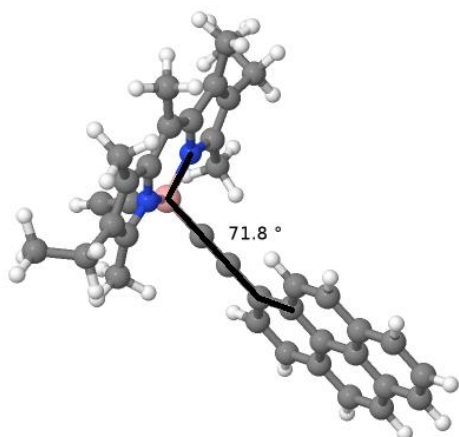


Abbildung 16: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren; Torsionswinkel der Startgeometrie $147,6^\circ$. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

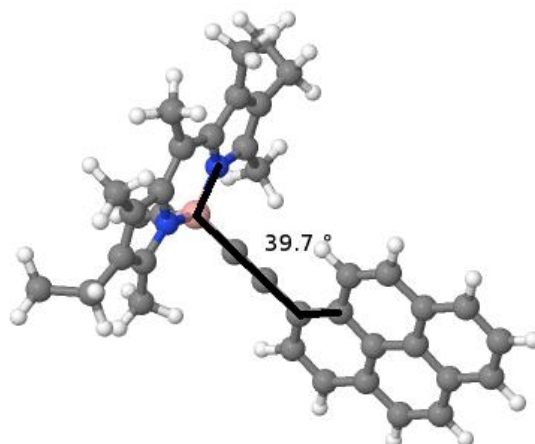


Abbildung 17: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren; Torsionswinkel der Startgeometrie $-31,9^\circ$. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

Das stabilste Konformer (Abb. 14) hat eine bedeutend andere Geometrie als die drei anderen Minima Strukturen. Bei den drei ähnlichen Strukturen dreht sich das Pyren von Abbildung 17 über 15 zu Abbildung 16 immer stärker auf den Betrachter zu.

Tabelle 8: Torsionswinkel der Start- und optimierten Struktur (cc-pVDZ, B3LYP) des BODIPY-Pyren, sowie der absoluten und relativen Energie.

Torsionswinkel Startgeometrie [°]	Torsionswinkel opt. Struktur [°]	Absolute Energie [Hartree]	Relative Energie [eV]	Relative Energie [kcal/mol]
-122,2	-120,4	-1602,559646	0,000000	0,000000
57,8	57,5	-1602,559454	0,005202	0,119965
147,6	71,8	-1602,559441	0,005566	0,128363
-31,9	39,7	-1602,559387	0,007050	0,162591

Das stabilste Konformer besitzt einen Torsionswinkel von $-120,4^\circ$ und wurde als Grundlage für die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene DFT/MRCI Rechnung verwendet. Das stabilste Konformer unterscheidet sich energetisch von den anderen erhaltenen Konformeren um etwa 0,005 eV (0,120 kcal/mol). Aufgrund des geringen energetischen Unterschieds ist davon auszugehen, dass es bei Raumtemperatur zu einer nicht unerheblichen Abweichung vom Torsionswinkel der stabilsten Struktur kommen kann.

3.2.1.2 DFT/MRCI Rechnung

Für die Kasette, die sich aus E-BODIPY und einem Pyren (vgl. Abb. 4) zusammensetzt, wurde sowohl eine DFT/MRCI Rechnung mit Lyskov Standard (Tabelle A12), als auch mit Lyskov Tight Parametern (Tabelle 9) durchgeführt, um sicher zu stellen, dass mit der Rechnung mit geringerem Schwellwert für die Orbitalselektion ausreichend genaue Ergebnisse erzielt werden können. Es werden die Zustände S_1 bis S_5 betrachtet.

Tabelle 9: BODIPY-Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	Absorp. [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S_1	2,58	481	0,8970	0,64990	1,96	HOMO-1 LUMO
			-0,1797			HOMO LUMO
S_2	2,98	416	0,8787	0,05609	24,30	HOMO LUMO
			0,2138			HOMO-1 LUMO
S_3	3,33	372	-0,8493	0,84998	4,99	HOMO LUMO+1
			0,2771			HOMO-3 LUMO
S_4	3,37	368	0,6492	0,05824	3,37	HOMO LUMO+2
			-0,5992			HOMO-2 LUMO+1
S_5	3,45	360	0,8171	0,00342	2,74	HOMO-3 LUMO
			0,3039			HOMO LUMO+1

Der S_1 Zustand hat eine vertikale Absorptionsenergie von 2,58 eV (481 nm). Mit einem Koeffizienten von 0,8970 ist dieser Zustand hauptsächlich durch die BODIPY-zentrierte HOMO-1 \rightarrow LUMO Anregung bestimmt. Der Zustand besitzt zudem eine geringe Beimischung einer CT-Anregung von Pyren auf BODIPY (HOMO \rightarrow LUMO). Der S_2 Zustand ist maßgeblich durch eine CT-Anregung (HOMO \rightarrow LUMO) von Pyren auf BODIPY bestimmt, weist jedoch auch einen erheblichen Anteil der BODIPY zentrierten Anregung auf, die bereits für den S_1 beschrieben wurde. Der S_3 Zustand ist stark Pyren-zentriert (HOMO \rightarrow LUMO+1), besitzt jedoch auch signifikante Anteile einer lokalen Anregung auf BODIPY (HOMO-3 \rightarrow LUMO).

Die Oszillatorstärken für den S_1 und den S_3 Zustand betragen 0,64990 und 0,84998. Die Oszillatorstärken der anderen Zustände sind erheblich geringer. Das stationäre Dipolmoment der BODIPY-Pyren Kasette beträgt im Grundzustand 3,55 Debye. Bei Werten, die sehr stark von diesem abweichen, beispielsweise der S_2 Zustand, handelt es sich um CT-Zustände. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen im Abschnitt 3.3.

Vergleicht man die mit den Lyskov Standard und Lyskov Tight Parametern erhaltenen Ergebnisse miteinander, so stellt man fest, dass die Zusammensetzung der CI-Wellenfunktionen in den ersten vier angeregten Zuständen sehr ähnlich ist. Bei den höheren Zuständen kommt es zum Teil zur Vertauschung in der energetischen Reihenfolge. Der maximale Unterschied der vertikalen Absorptionsenergie beträgt 0,07 eV im S_1 Zustand. Daraus kann geschlossen werden, dass die Lyskov Tight Parameter anstatt der Lyskov Standard Parameter zur Berechnung der Energietransferkassetten verwendet werden können. Da die benötigte Rechenzeit mit der Größe des betrachteten Systems zunimmt, ist die Verwendung von Tight Parametern von entscheidendem Vorteil. Durch den geringeren Schwellwert für die Orbitalselektion wird die CI-Entwicklung verkürzt, sodass die Rechenzeit in diesem Fall bei gleicher Genauigkeit erheblich reduziert werden kann.

3.2.2 BODIPY-Pyren₂

3.2.2.1 Geometrieoptimierung

Um die vertikalen Anregungsenergien an der Grundzustandsenergie der Energietransferkasette berechnen zu können, die sich aus BODIPY und zwei Pyren-Einheiten zusammensetzt (vgl. Abb. 6), wurden analog zu BODIPY-Pyren zunächst Startstrukturen erzeugt, die sich in dem Torsionswinkel zwischen den Ebenen von BODIPY

und den beiden Pyren-Einheiten unterscheiden. Da auch die relative Orientierung der beiden Pyren-Einheiten zueinander betrachtet werden muss, ist hier eine größere Anzahl möglicher Strukturen denkbar. Durch Geometrieoptimierung konnte ermittelt werden, dass die stabilste Struktur einen Diederwinkel zwischen den von BODIPY und dem einen bzw. dem anderen Pyren von $133,9^\circ$ und $-106,1^\circ$ aufweist (Tabelle 10). Die größte Differenz der absoluten Energien beträgt $0,013098$ eV ($0,302045$ kcal/mol).

Tabelle 10: Torsionswinkel der Start- und optimierten Struktur (def-SV(P), B3LYP) des BODIPY-Pyren₂, sowie der absoluten und relativen Energie.

Torsionswinkel Startgeometrie [°]		Torsionswinkel opt. Struktur [°]		Absolute Energie [Hartree]	Relative Energie [eV]	Relative Energie [kcal/mol]
Pyren 1	Pyren 2	Pyren 1	Pyren 2			
-173,3	-122,2	133,9	-106,1	-2215,004919	0,000000	0,000000
96,5	-122,2	107,5	-136,1	-2215,004919	0,000005	0,000115
96,5	57,8	112,9	35,8	-2215,004572	0,009447	0,217859
-173,3	57,8	130,7	68,6	-2215,004564	0,009663	0,222829
-173,3	-32,0	-65,7	42,2	-2215,004563	0,009686	0,223374
-173,3	147,6	129,7	80,8	-2215,004562	0,009719	0,224124
6,4	-122,2	-33,0	-118,3	-2215,004555	0,009915	0,228655
6,4	57,8	-51,3	62,1	-2215,004438	0,013098	0,302045

Einige ausgewählte Abbildungen sollen die deutlich unterschiedlichen optimierten Geometrien veranschaulichen und beschreiben.

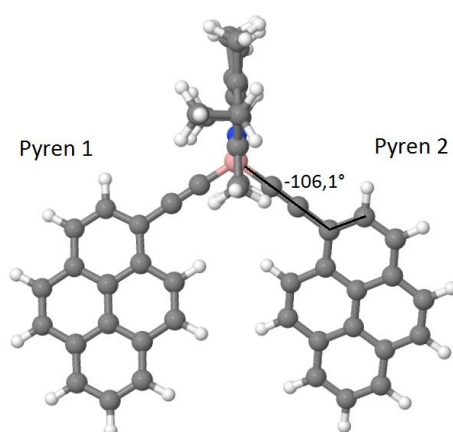


Abbildung 18: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren₂; Torsionswinkel der Startgeometrie $-173,3^\circ$ und $-122,2^\circ$. In schwarz: angedeutet der verwendete Torsionswinkel.

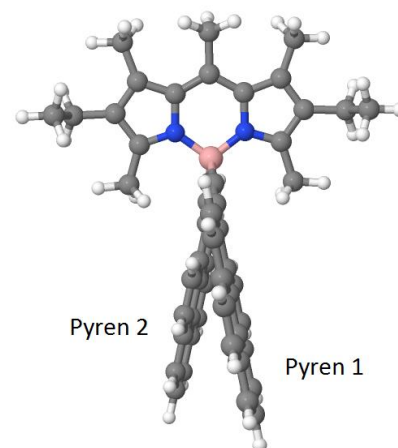


Abbildung 19: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren₂; Torsionswinkel der Startgeometrie $-173,3^\circ$ und $-122,2^\circ$. Gleiche Struktur wie in Abb.18 um 90° gedreht.

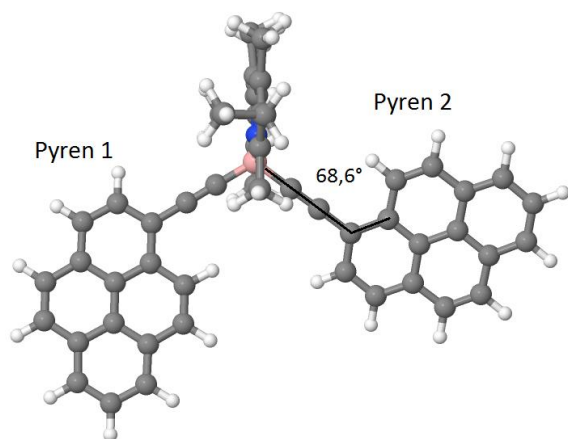


Abbildung 20: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren₂; Torsionswinkel der Startgeometrie -173,3° und 57,8°. In schwarz: angedeutet der verwendete Torsionswinkel.

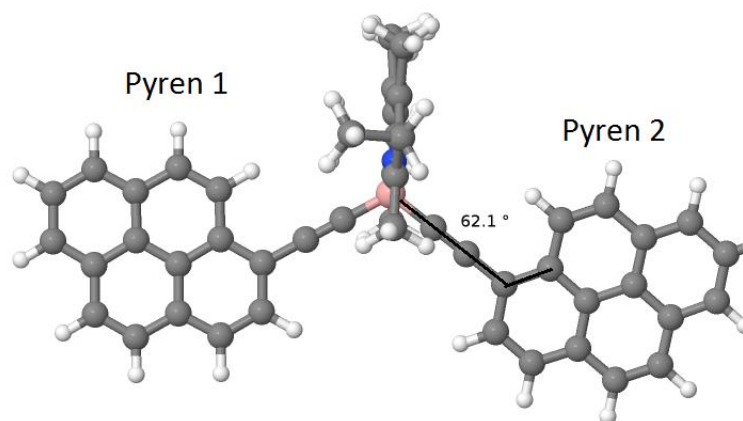


Abbildung 21: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren₂; Torsionswinkel der Startgeometrie 6,4° und 57,8°. In schwarz: angedeutet der verwendete Torsionswinkel.

3.2.2.2 DFT/MRCI Rechnung

Für BODIPY-Pyren₂ wurde ebenfalls eine DFT/MRCI Rechnung mit Lyskov Tight Parametern durchgeführt (Tabelle 11). Es werden die Zustände S₁ bis S₄ betrachtet.

Tabelle 11: BODIPY-Pyren₂ mit C₁ Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,53	490	0,8508 0,3039	0,06005	1,30	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,93	423	0,8158 -0,3394	0,10615	16,66	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO
S ₃	2,97	417	0,8961 -0,1151	0,00590	20,55	HOMO-1 LUMO HOMO-2 HOMO-1 LUMO LUMO+9
S ₄	3,11	398	0,6783 0,5700	0,18515	4,69	HOMO LUMO +1 HOMO-1 LUMO+2
S ₅	3,21	386	-0,5680 -0,5655	1,08614	4,94	HOMO LUMO+2 HOMO-1 LUMO+1

Die vertikale Absorptionsenergie für den S₁ Zustand beträgt 2,53 eV. Dieser Zustand ist durch eine BODIPY zentrierte HOMO-2 → LUMO Anregung und zu einem geringen Teil durch eine HOMO → LUMO CT-Anregung von den Pyren Ringen auf das BODIPY charakterisiert. Bis auf die zweite Nachkommastelle entspricht die vertikale Absorptionsenergie des ersten angeregten Zustandes dem des BODIPY-Pyren, welches eine Pyren-Einheit weniger aufweist. Der S₂ Zustand ist wie im BODIPY-Pyren ein CT-Zustand, während der S₄ und S₅ in guter Näherung als Pyren-zentriert beschrieben werden können. Aus den stationären Dipolmomenten geht zusätzlich der S₃ als ein CT-Zustand hervor, da dieser stark von dem stationären Dipolmoment des Grundzustands (3,72 D) abweicht. Die Oszillatorstärken unterscheiden die sehr ähnlichen Zustände S₄ und S₅. Die Oszillatorstärke des S₅ Zustands ist mehr als fünf Mal größer als die des S₄. Zudem liegt die vertikale Absorptionswellenlänge (386 nm) näher an der des E-Pyren (362 nm).

Vergleicht man den Wert der vertikalen Absorption des S₁ (2,53 eV) mit dem des Experiments (2,36 eV) erhält man eine Abweichung von 0,17 eV. Die Pyren-zentrierten Zustände S₄ und S₅ stimmen ebenfalls in guter Näherung mit denen des Experiments überein.

3.2.3 BODIPY-Perylen

Für das BODIPY-Perylen wurden analoge Berechnungen und Vergleiche, wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, durchgeführt (Tabelle A14-A15). Für das stabilste Konformer wurde bei der Geometrieoptimierung ein Torsionswinkel von -121,2° ermittelt (Tabelle 12).

Tabelle 12: Torsionswinkel der Start- und optimierten Struktur (def-SV(P), B3LYP) des BODIPY-Perylen, sowie der absoluten und relativen Energie.

Torsionswinkel Startgeometrie [°]	Torsionswinkel opt. Struktur [°]	Absolute Energie [Hartree]	Relative Energie [eV]	Relative Energie [kcal/mol]
-122,2	-121,2	-1754,675435	0,000000	0,000000
147,6	55,1	-1754,675217	0,005945	0,137090
-31,9	51,7	-1754,675216	0,005957	0,137381
57,8	57,6	-1754,675193	0,006576	0,151651

Wie bereits beim BODIPY-Pyren besitzt das stabilste Konformer eine deutlich andere Struktur als die übrigen drei Minima (Abb. 22 und 23).

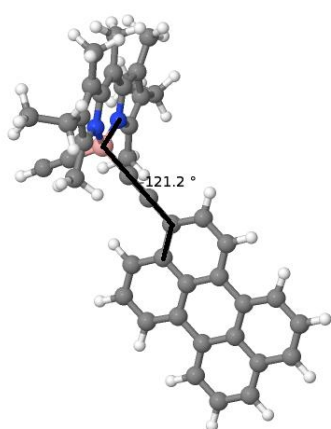


Abbildung 22: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie -122,2°. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

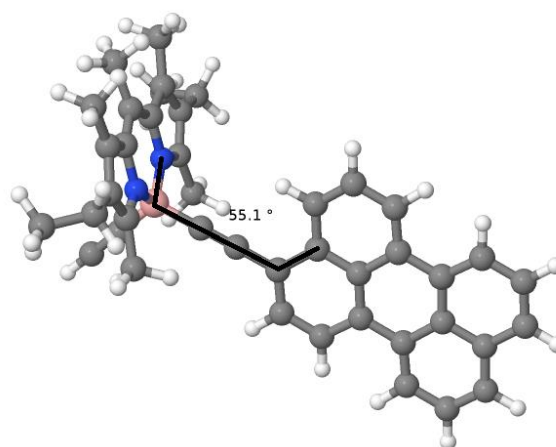


Abbildung 23: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie 147,6°. In schwarz: der verwendete Torsionswinkel.

Der Unterschied der drei ähnlichen Minima liegt in kleinen Abweichungen des Torsionswinkels der optimierten Struktur.

Da beim Vergleich zwischen Lyskov Standard und Lyskov Tight Parametern wiederum keine signifikanten Unterschiede ermittelt wurden, sollen sich die hier diskutierten Ergebnisse nur auf die Berechnung mit Lyskov Tight Parametern beschränken (Tabelle 13).

Tabelle 13: BODIPY-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	Absorp. [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S_1	2,56	485	-0,8750 0,2426	0,61475	1,32	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S_2	2,68	462	0,9381 -0,1009	0,84465	1,27	HOMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO LUMO+1
S_3	2,77	447	0,8701 0,2679	0,08114	27,99	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S_4	3,38	367	-0,8025 0,4635	0,00026	2,45	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
S_5	3,43	361	-0,6987 -0,5375	0,00034	4,06	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO+1

Wie bei den bereits beschriebenen Kassetten ist der S_1 Zustand stark BODIPY zentriert (HOMO-1 \rightarrow LUMO), weist jedoch einen nicht unerheblichen Anteil einer CT-Anregung von Perylen nach BODIPY auf (HOMO \rightarrow LUMO). Der S_2 ist auf den beiden Perylen Ringen zentriert, während der S_3 Zustand maßgeblich durch eine CT-Anregung bestimmt wird. Diese Aussage wird durch das stationäre Dipolmoment, das um 24,38 Debye vom Grundzustand abweicht, bekräftigt. Sowohl bei dem S_1 als auch bei dem S_2 handelt es sich um helle Zustände.

3.2.4 BODIPY-Perylen₂

3.2.4.1 Geometrieoptimierung

Wie bereits für das BODIPY-Pyren₂ erwähnt, muss die Ausrichtung der beiden Substituenten zueinander ebenfalls betrachtet werden. Die Torsionswinkel für die stabilste berechnete Struktur betragen 139,0° und -109,7° (Tabelle 14). Dabei wurde derselbe Torsionswinkel wie im Abschnitt 3.2.3 gemessen.

Tabelle 14: Torsionswinkel der Start- und optimierten Struktur (def-SV(P), B3LYP) des BODIPY-Perylen₂, sowie der absoluten und relativen Energie.

Torsionswinkel Startgeometrie [°]		Torsionswinkel opt. Struktur [°]		Absolute Energie [Hartree]	Relative Energie [eV]	Relative Energie [kcal/mol]
Perylen 1	Perylen 2	Perylen 1	Perylen 2			
-173,1	-122,2	139,0	-109,7	-2521,850995	0,000000	0,000000
96,7	-122,2	107,7	-136,5	-2521,850993	0,000073	0,001680
96,7	57,8	112,7	37,1	-2521,850700	0,008031	0,185199
96,7	147,6	136,7	82,3	-2521,850693	0,008226	0,189690
-173,1	-31,9	112,1	30,5	-2521,850665	0,008997	0,207483
-83,2	-31,9	-62,9	57,1	-2521,850538	0,012453	0,287169
-83,2	147,6	-64,4	51,9	-2521,850528	0,012706	0,293024

Bei den sieben gefundenen Minima gibt es drei Konformerstrukturen, die sich stark unterscheiden. Eine vierte denkbare Struktur wurde nicht gefunden. Beispielfhaft werden die drei unterschiedlichen Typen hier gezeigt (Abb. 24-27).

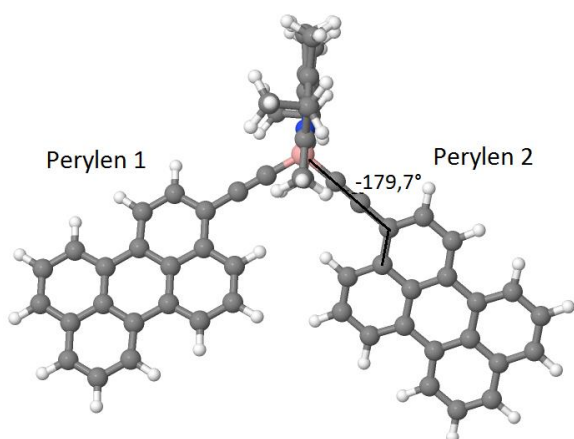


Abbildung 24: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylen₂; Torsionswinkel der Startgeometrie -173,1° und -122,2°. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

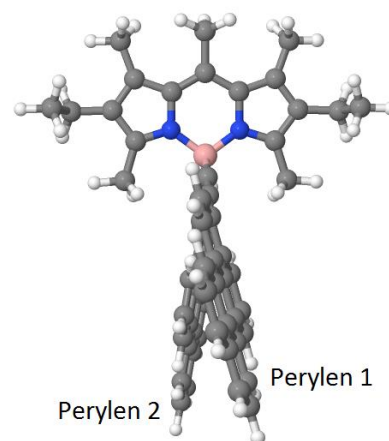


Abbildung 25: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylen₂; Torsionswinkel der Startgeometrie -173,1° und -122,2°. Gleiche Struktur wie in Abb. 24 um 90° gedreht.

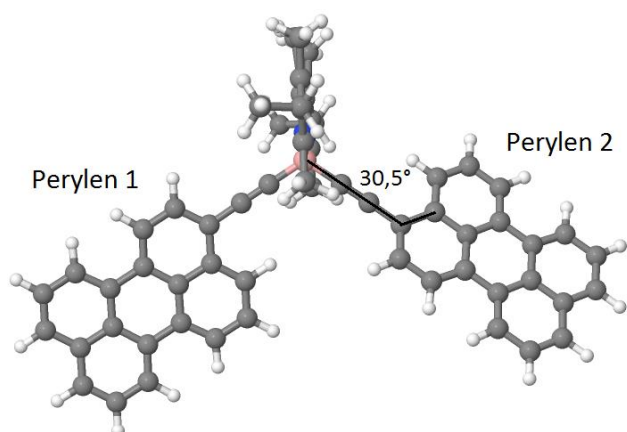


Abbildung 26: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylen₂; Torsionswinkel der Startgeometrie -173,1° und -31,9°. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

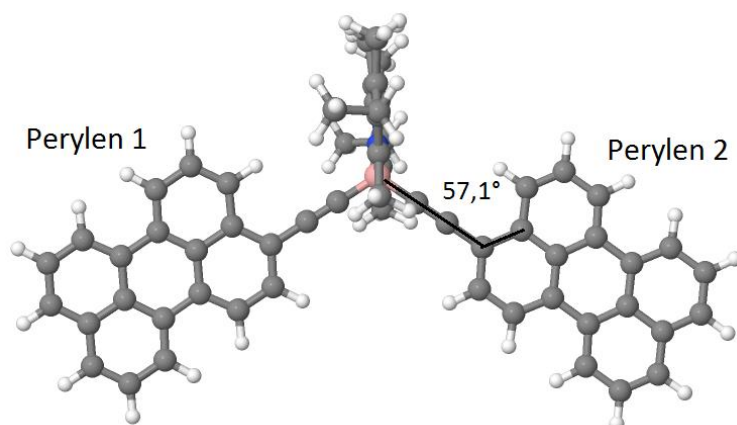


Abbildung 27: Geometrieoptimiertes BODIPY-Perylene₂; Torsionswinkel der Startgeometrie -83,2° und -31,9°. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

3.2.4.2 DFT/MRCI Rechnung

Für die Energietransferkassette bestehend aus E-BODIPY und zwei Perylen Substituenten wurde eine DFT/MRCI Rechnung mit Lyskov Tight Parametern durchgeführt (Tabelle 15). Die beiden größten Koeffizienten des ersten angeregten Zustandes weisen einen geringen Unterschied von 0,0535 auf. Der Zustand wird fast zu gleichen Teilen aus zwei auf dem Perylenringen lokalisierten Übergängen bestimmt (HOMO → LUMO+1 und HOMO-1 → LUMO+2). Die vertikale Absorptionsenergie beträgt 2,44 eV. Damit weicht die Energie um 0,12eV von der des BODIPY-Perylen ab, der jedoch nicht unerhebliche Anteile einer CT-Anregung beinhaltet. Der S₂ ist maßgeblich BODIPY lokalisiert, weist jedoch auch CT-Charakter auf. Die Zustände S₂ und S₃ sind nicht nur energetisch sehr ähnlich, sondern können als nahezu entartet angesehen werden, da sich die Orbitale, aus denen sie sich

zusammensetzen, nur in der Phase unterscheiden. Der Grund hierfür liegt in der räumlichen Anordnung der Delokalisierung der betroffenen Orbitale über beide Perylenringe.

Tabelle 15: BODIPY-Perylen₂ mit C₁ Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,44	508	0,6616 0,6081	0,99543	3,90	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO+2
S ₂	2,50	496	0,7776 -0,3698	0,52229	0,92	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S ₃	2,51	494	-0,6414 -0,6337	0,53992	3,98	HOMO-1 LUMO+1 HOMO LUMO+2
S ₄	2,72	456	0,8490 0,2540	0,14170	24,40	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₅	2,72	456	-0,7530 -0,4018	0,16295	20,53	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO

Alle gezeigten Zustände sind hell, dabei weisen die ersten drei angeregten Zustände eine besonders große Oszillatorstärke auf. Das stationäre Dipolmoment beträgt im Grundzustand 3,76 Debye, woraus folgt, dass die Zustände S₄ und S₅ CT-Zustände sind.

Im Vergleich mit dem Experiment liegt der BODIPY lokalisierte Zustand etwas näher am experimentellen Wert. Im Gegensatz zu allen anderen Kassetten ist der Perylen-lokalisierte Zustand (S₁) so stark stabilisiert, dass er energetisch unter dem BODIPY-lokalisiertem Zustand (S₂) liegt. Dies steht im Widerspruch zum experimentellem Befund, wonach der BODIPY lokalisierte Zustand immer der energetisch niedrigste ist.

3.2.5 BODIPY-Pyren-Perylen

3.2.5.1 Geometrieoptimierung

Da auch BODIPY-Pyren-Perylen zwei Substituenten aufweist, wurden Geometrieoptimierungen ausgehend von 16 verschiedenen Startstrukturen durchgeführt. Von den fünf Geometrien, die tatsächlich als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert wurden, besitzt das stabilste Konformer einen Torsionswinkel von -136° für das Pyren und einen Torsionswinkel von 107° für das Perylen in Bezug auf die vom BODIPY aufgespannte Fläche (Tabelle 16).

Tabelle 16: Torsionswinkel der Start- und optimierten Struktur (def-SV(P), B3LYP) des BODIPY-Pyren-Perylen, sowie der absoluten und relativen Energie.

Torsionswinkel Startgeometrie [°]		Torsionswinkel opt. Struktur [°]		Absolute Energie [Hartree]	Relative Energie [eV]	Relative Energie [kcal/mol]
Perylen	Pyren	Perylen	Pyren			
123,5	-119,2	107,0	-136,0	-2368,427959	0,000000	0,000000
123,5	151,1	130,9	71,9	-2368,427658	0,008184	0,188723
149,4	151,1	-69,0	53,9	-2368,427493	0,012672	0,292239
-56,5	60,8	-50,4	60,3	-2368,427481	0,013001	0,299821
149,4	-29,6	-40,9	68,5	-2368,427420	0,014656	0,337994

Wie bereits beim BODIPY-Pyren₂ und BODIPY-Perylen₂ gefunden, gibt es drei sich stark unterscheidende Konformerstrukturen (Abb. 28-31).

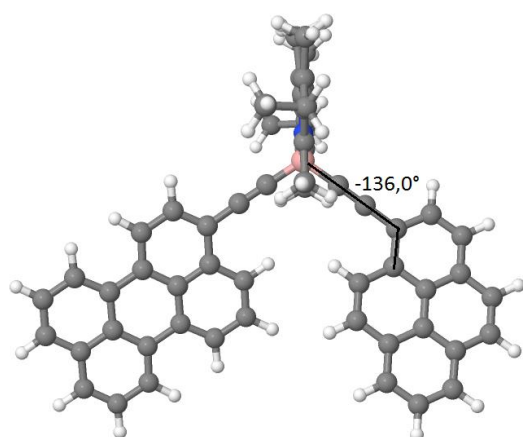


Abbildung 28: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie 123,5° und -119,2°. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

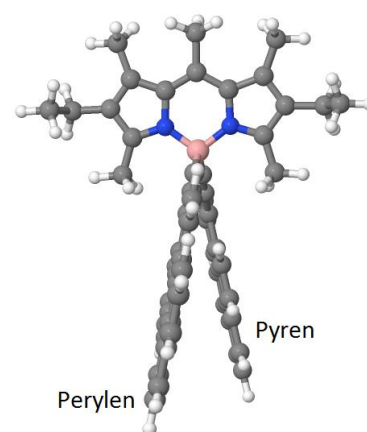


Abbildung 29: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie 123,5° und -119,2°. Gleiche Struktur wie in Abb. 28 um 90° gedreht.

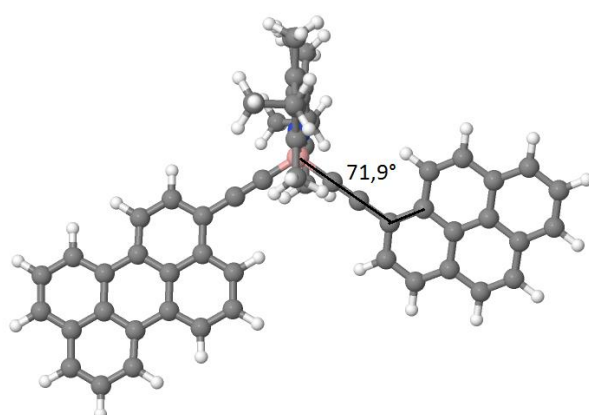


Abbildung 30: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie 123,5° und 151,1°. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

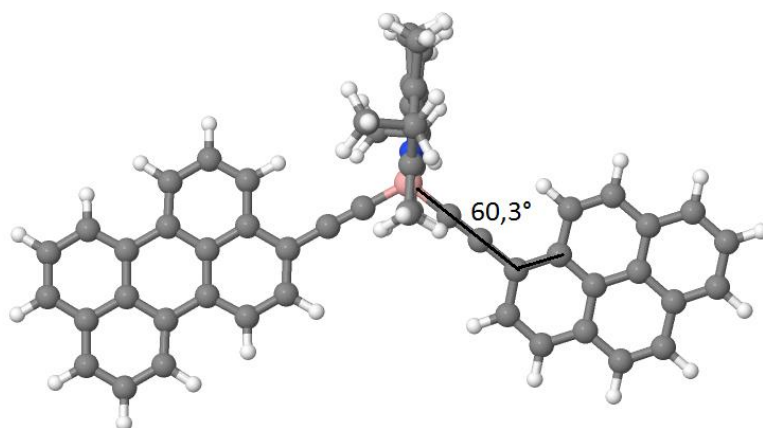


Abbildung 31: Geometrieoptimiertes BODIPY-Pyren-Perylen; Torsionswinkel der Startgeometrie $-56,5^\circ$ und $60,8^\circ$. In schwarz angedeutet: der verwendete Torsionswinkel.

3.2.5.2 DFT/MRCI Rechnung

Die betrachtete Verbindung ist eine unsymmetrische Verbindung und weist spezifische Orbitale von BODIPY, Perylen und Pyren auf. Um das Molekül ausreichend genau beschreiben zu können, reicht es nicht aus, die Zustände S_1 bis S_4 zu betrachten. Zusätzlich müssen die Zustände S_5 und S_6 betrachtet werden (Tabelle 17).

Tabelle 17: BODIPY-Pyren-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S_1	2,51 494	0,8303 0,2692	0,57847	0,98	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S_2	2,65 468	-0,9170 0,0944	0,83379	4,11	HOMO LUMO+1 HOMO-2 HOMO-2 HOMO LUMO LUMO LUMO+1
S_3	2,76 450	-0,8480 0,2841	0,09249	27,29	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO
S_4	2,99 414	-0,8583 -0,2357	0,04908	24,17	HOMO-1 LUMO HOMO-2 LUMO
S_5	3,28 378	0,8583 0,1795	0,83788	4,73	HOMO-1 LUMO+2 HOMO-3 LUMO+3
S_6	3,39 366	0,6455 -0,6063	0,00696	3,85	HOMO-1 LUMO+3 HOMO-3 LUMO+2

Der S_1 Zustand ist maßgeblich durch eine BODIPY-zentrierte HOMO-2 \rightarrow LUMO Anregung bestimmt. Auch in dieser Kasette wird für den Zustand eine erhebliche Beimischung einer CT-Anregung gefunden. Diese bezieht sich hier auf einen Ladungstransfer vom

Perylen auf BODIPY. Der S_2 Zustand ist nahezu vollständig Perylen lokalisiert, während der S_3 Zustand ein Perylen nach BODIPY CT-Zustand mit Beimischung von lokalen Beiträgen auf BODIPY ist. Der S_4 beschreibt eine CT Anregung vom Pyren auf BODIPY, während der S_5 und der S_6 auf Pyren lokalisiert sind. Die Oszillatorstärken zeigen dabei, dass sowohl der BODIPY-zentrierte als auch der Perylen-zentrierte Zustand hell ist. Für die beiden Pyren-zentrierten Zustände erhält man einen hellen Zustand (S_5) und einen dunklen (S_6). Wie auch bei den anderen Kassetten zeigen die stationären Dipolmomente nur kleine Abweichungen vom Grundzustand (3,74 D) für die Zustände, die überwiegend auf den Monomeren zentriert sind.

Vergleicht man die gewonnenen Ergebnisse mit denen des Experiments, so stellt man für alle lokal angeregten Zustände nur kleine Abweichungen fest. Die größte Abweichung beträgt im BODIPY-zentrierten S_1 0,13 eV. Im Gegensatz dazu decken sich die Anregungsenergien der Zustände S_2 und S_5 exakt mit dem Experiment.

3.3 Korrespondenz von Supermolekül- und Monomierzuständen

Um zuordnen zu können, ob die für die Energietransferkassetten gefundenen lokalen Zustände mit den hellen Zuständen der Monomere korrespondieren, müssen die Molekülorbitale verglichen werden. Die Orbitale der Kassetten lassen sich in Abhängigkeit der Lokalisierung der Orbitale in vier unterschiedliche Kategorien untergliedern:

- 1) Das Orbital ist auf BODIPY lokalisiert.
- 2) Das Orbital ist entweder auf dem Pyren oder Perylen lokalisiert.
- 3) Das Orbital ist auf Pyren bzw. Perylen und der Ethinbrücke lokalisiert.
- 4) Das Orbital ist nur auf der Ethinbrücke lokalisiert.

Anhand ausgewählter Abbildungen soll deutlich gemacht werden, wie die Orbitalbilder interpretiert wurden. Dem Anhang sind alle Orbitalbilder beigelegt, die dieser Arbeit zu Grunde liegen.

Abbildung 32 zeigt beispielsweise das HOMO-4 des BODIPY-Pyren-Perylen.

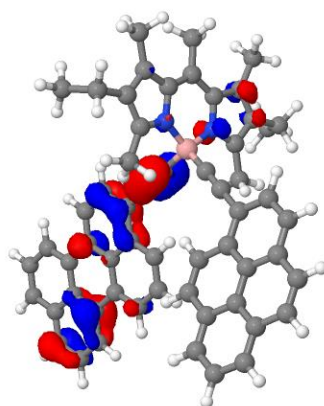


Abbildung 32: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-4

Das Orbital erstreckt sich über den Perylen-Substituenten, den Ethin-Linker und einen Teil des BODIPY. Dieses Orbital kann also nicht mit einem Orbital der Monomere verglichen werden, da es zu stark delokalisiert ist.

Am Beispiel des HOMO-3 (Abb. 33) desselben Moleküls soll veranschaulicht werden, dass bei stark lokalisierten Orbitalen des Supermoleküls ein Vergleich mit den Orbitalen der Monomere möglich ist (Abb. 34 und 35). Das HOMO-3 von BODIPY-Pyren-Perylen entspricht hier dem HOMO-1 von isoliertem Pyren. Vergleicht man das Orbital aus der Supermolekülrechnung mit dem von E-Pyren, so wird deutlich, dass die Orbitale des E-Pyren die Orbitale der Kassetten deutlich besser widerspiegeln und ihnen ähnlicher sind als die des Pyren. Die Störung der Orbitalsymmetrie ist also unmittelbar auf den Einfluss des Ethin-Linkes zurückzuführen. Ein analoges Muster wird für Perylen und E-Perylen gefunden. Für die Analyse der energetischen Stabilisierung der Monomerezustände innerhalb der Energietransferkassetten müssen also die elektronischen Zustände von E-Pyren und E-Perylen herangezogen werden. Die Orbitale von BODIPY werden hingegen durch die Anwesenheit der Ethin-Linker nicht beeinflusst. Dies ist auf die tetraedische Koordination des Bor-Atoms im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung zurückzuführen, welche eine Delokalisierung weitgehend unterbindet und das konjugierte π -System unterbricht.

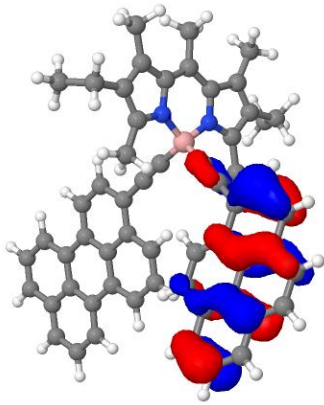


Abbildung 33: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-3

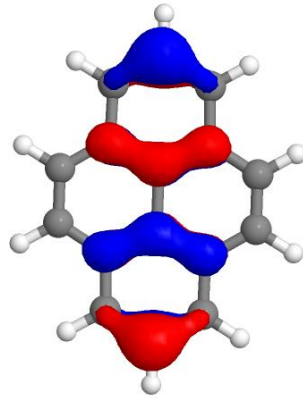


Abbildung 34: Pyren, HOMO-1

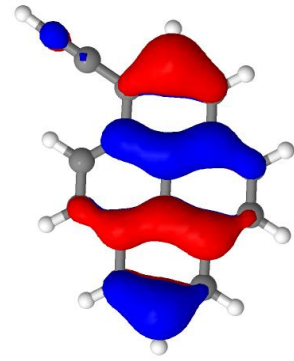


Abbildung 35: E-Pyren, HOMO-1

Das LUMO jeder in dieser Arbeit betrachteten Energietransferkassette entspricht dem LUMO des BODIPY.

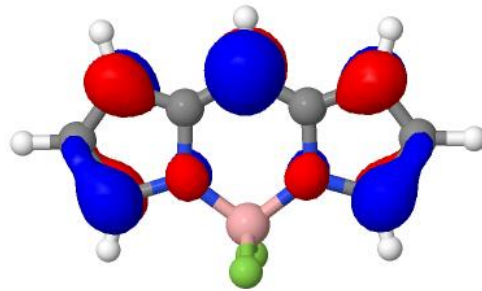


Abbildung 36: BODIPY, LUMO

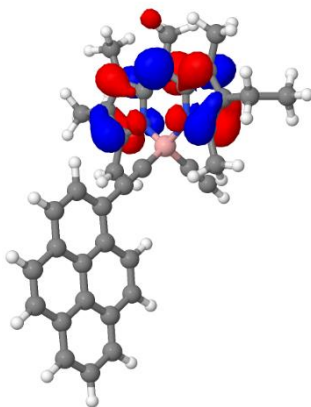


Abbildung 37: BODIPY-Pyren, LUMO

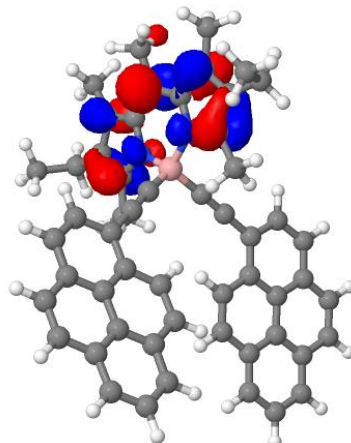


Abbildung 38: BODIPY-Pyren₂, LUMO

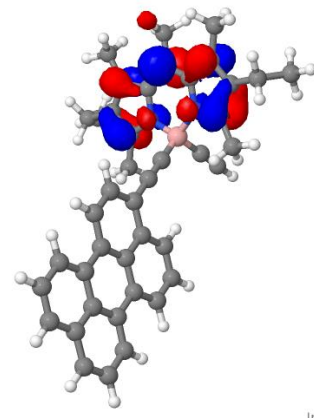


Abbildung 39: BODIPY-Perylen, LUMO

Jmol

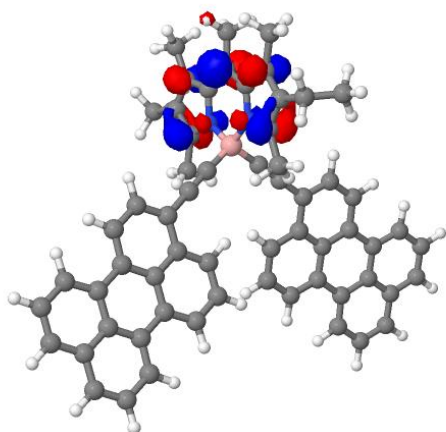


Abbildung 40: BODIPY-Perylen₂, LUMO

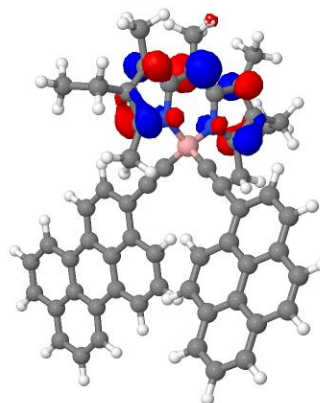


Abbildung 41: BODIPY-Pyren-Perylen, LUMO

Die LUMO der Kassetten weisen die gleichen signifikanten Merkmale auf wie das LUMO des BODIPY.

Allgemein konnte durch optische Betrachtung der Molekülorbitale der Kassetten nachgewiesen werden, dass die Grenzorbitale der Monomere in guter Näherung in denen der einzelnen Kassetten wiedergefunden werden können (Tabelle 18-20). Somit lassen sich auch die elektronischen Zustände der Energietransferkassetten als BODIPY-lokalisierte, Pyren- bzw. Perylen-lokalisierte oder Charge-Transfer Zustände sowie Mischungen aus diesen klassifizieren. In den Energietransferkassetten existieren Orbitale, die keine Entsprechung in den Monomeren haben. Diese sind jedoch für die Betrachtung der EET-relevanten Zustände nicht von Bedeutung.

Tabelle 18: Vergleich der BODIPY Orbitale mit den Orbitalen der Kassetten. Das x steht dafür, dass das Orbitale keine Entsprechung in den Monomeren haben (s. Anhang).

BODIPY	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO
BODIPY-Pyren	x	HOMO-3	x	HOMO-1	LUMO
BODIPY-Pyren ₂	x	HOMO-5	x	HOMO-2	LUMO
BODIPY-Perylen	HOMO-11	HOMO-3	HOMO-5	HOMO-1	LUMO
BODIPY-Perylen ₂	x	x	x	HOMO-2	LUMO
BODIPY-Pyren-Perylen	x	HOMO-5	x	HOMO-2	LUMO

Tabelle 19: Vergleich der Orbitale von Pyren und E-Pyren mit den Orbitalen der Kassetten. Das x steht dafür, dass das Orbitale keine Entsprechung in den Monomeren haben (s. Anhang).

Pyren/ E-Pyren	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
BODIPY-Pyren	HOMO-2	HOMO	LUMO+1	LUMO+2
BODIPY-Pyren ₂	HOMO-4	HOMO-1	LUMO+1	LUMO+3
	HOMO-3	HOMO	LUMO+2	
BODIPY-Pyren-Perylen	HOMO-3	HOMO-1	LUMO+2	LUMO+3

Tabelle 20: Vergleich der Orbitale vom Perylen und E-Perylen mit den Orbitalen der Kassetten. Das x steht dafür, dass das Orbitale keine Entsprechung in den Monomeren haben (s. Anhang).

E-Perylen	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	...	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3
Perylen		HOMO-2	HOMO-1		HOMO	LUMO	LUMO+1	x	x
BODIPY-Perylen	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-4		HOMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+4
BODIPY-Perylen ₂	x	x	x		HOMO-1	LUMO+1	LUMO+3	x	x
					HOMO	LUMO+2	LUMO+4		
BODIPY-Pyren-Perylen	x	x	HOMO-6		HOMO-1	LUMO+1	x	x	x

Die HOMO und LUMO der Monomere sind auf jeder relevanten Kassette wiederzufinden. Dem HOMO von Pyren bzw. E-Pyren können zwei Orbitale des BODIPY-Pyren₂ zugewiesen werden (s. Tabelle 19). Sowohl beim HOMO als auch beim HOMO-1 der Kassette ist das HOMO des Monomers auf beiden Pyren-Substituenten zu erkennen. Dabei ist es einmal deutlicher auf dem einen Pyren lokalisiert, das andere Mal ist es auf dem anderen Pyren deutlicher lokalisiert. Dieser Aspekt zeigt zudem, dass sowohl bei BODIPY-Pyren₂ als auch beim BODIPY-Perylen₂ die Substituenten nicht alleine als Donorfragmente der Energietransferkassette agieren, sondern gemeinsam. Beide Substituenten weisen gleichzeitig die signifikanten Merkmale des entsprechenden Monomers auf. Ein Beispiel hierfür ist das HOMO-1 des BODIPY-Pyren₂ (Abb. 42).

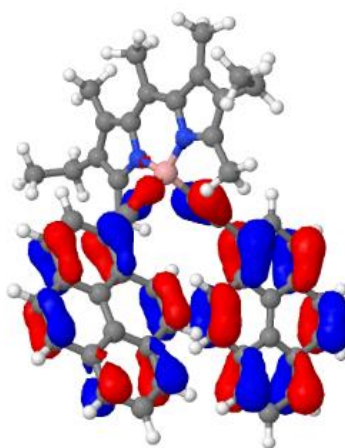


Abbildung 42: BODIPY-Pyren₂, HOMO-1

Mit den Tabellen 24-26 kann nachvollzogen werden, dass es sich bei dem S₁ Zustand des BODIPY-Pyren (s. Tabelle 9) zum größten Teil um einen Zustand handelt, der dem S₁ Zustand des BODIPY entspricht. Mit einem Koeffizienten von 0,8970 ist die Anregung aus dem HOMO-1 in das LUMO an diesem Zustand beteiligt. Das HOMO-1 der Kassette entspricht dem HOMO des BODIPY und das LUMO der Kassette entspricht dem LUMO des

BODIPY (s. Tabelle 18). Der S_1 Zustand der Kasette hat mit einem Koeffizienten von -0,1797 eine Beteiligung der HOMO \rightarrow LUMO Anregung. Dabei ist das HOMO der Kasette ähnlich zu dem HOMO von Pyren und E-Pyren und auch in gleicher Weise auf dem Substituenten lokalisiert. Aus dieser Betrachtung lassen sich die Zusammenhänge der Tabellen 21-25 erschließen.

Tabelle 21: Vergleich der Zustände des BODIPY-Pyren mit den Zuständen der Monomere. a) CT: Charge-Transfer Zustand.

Zustand	[eV]	Monomer	Zustand	[eV]	hell / dunkel	Stabilisie- rung [eV]	
S_1	2,58	BODIPY	S_1	2,71	hell	0,13	
S_2	2,98	CT ^{a)}					
S_3	3,33	Pyren / E-Pyren	S_2 / S_2	3,69 / 3,42	hell / hell	0,36 / 0,09	
S_4	3,37	Pyren / E-Pyren	S_1 / S_1	3,45 / 3,33	dunkel / dunkel	0,08 / -0,04	
S_5	3,45	BODIPY+CT	S_3	3,63	dunkel	0,18	

Bei dem S_2 Zustand handelt es sich um einen Charge-Transfer Zustand. Mit einem Koeffizienten von 0,8970 ist die HOMO \rightarrow LUMO Anregung der Kasette am Zustand beteiligt. Das HOMO ist auf dem Pyren lokalisiert und das LUMO ist auf dem BODIPY lokalisiert. Bei dem S_3 und S_4 Zustand handelt es sich überwiegend um Zustände, die auf dem Pyren lokalisiert sind. Dabei entspricht der S_3 Zustand des BODIPY-Pyren dem S_2 Zustand des Pyren bzw. des E-Pyren. Es handelt sich um einen hellen Zustand. Der S_2 Zustand des Pyrens liegt energetisch über dem des E-Pyrens. Beide Zustände werden auf dem BODIPY-Pyren stabilisiert, da der S_3 Zustand des BODIPY-Pyren energetisch unter den beiden anderen liegt. Der S_4 Zustand der Kasette entspricht dem dunklen S_1 Zustand von Pyren bzw. E-Pyren. Zwar wird der dunkle Zustand des Pyren mit 0,08 eV stabilisiert, aber der dunkle Zustand des E-Pyren nicht. Dieser wird mit -0,04 eV destabilisiert.

Tabelle 22: Vergleich der Zustände des BODIPY-Pyren₂ mit den Zuständen der Monomere.

Zustand	[eV]	Monomer	Zustand	[eV]	hell / dunkel	Stabilisie- rung [eV]
S ₁	2,53	BODIPY+CT	S ₁	2,71	hell	0,18
S ₂	2,93	CT				
S ₃	2,97	CT				
S ₄	3,11	Pyren / E-Pyren	S ₂ / S ₂	3,69 / 3,42	hell / hell	0,58 / 0,31
S ₅	3,21	Pyren / E-Pyren	S ₂ / S ₂	3,69 / 3,42	hell / hell	0,48 / 0,21

Bei BODIPY-Pyren₂ ist der S₁ Zustand vergleichbar mit dem S₁ Zustand des BODIPY. Mit einem Koeffizienten von 0,3039 ist aber auch die HOMO → LUMO Anregung beteiligt, bei der das HOMO ausschließlich auf den beiden Pyren Substituenten lokalisiert ist. Deshalb hat der S₁ Zustand auch einen gewissen Charge-Transfer Charakter. Dieser Zustand wird mit 0,18 eV stabilisiert. Sowohl der S₂ als auch der S₃ Zustand der Kasette entsprechen einem Charge-Transfer Zustand. Der S₄ Zustand ähnelt dem hellen S₂ des Pyren bzw. E-Pyren. Beide Zustände werden deutlich durch exzitonische Kopplung der Pyrene mit 0,58 und 0,31 eV stabilisiert.

Tabelle 23: Vergleich der Zustände des BODIPY-Perylen mit den Zuständen der Monomere.

Zustand	[eV]	Monomer	Zustand	[eV]	hell / dunkel	Stabilisie- rung [eV]
S ₁	2,56	BODIPY+CT	S ₁	2,71	hell	0,15
S ₂	2,68	Perylen / E-Perylen	S ₁ / S ₁	2,85 / 2,71	hell / hell	0,17 / 0,03
S ₃	2,77	CT				
S ₄	3,38	CT				
S ₅	3,43	Perylen / E-Perylen	S ₃ / S ₃	3,66 / 3,50	dunkel / dunkel	0,23 / 0,07

Bei BODIPY-Perylen ist der S₁ Zustand wieder hauptsächlich auf dem BODIPY lokalisiert. Der CT-Charakter ist durch das beteiligte HOMO des BODIPY-Perylen gegeben, welches auf dem Perylen lokalisiert ist. Der S₂ Zustand der Kasette ist vergleichbar mit dem S₁ Zustand des Perylen bzw. E-Perylen. Dabei ist der S₁ ein heller Zustand. Er wird um 0,17 bzw. 0,03 eV stabilisiert. Um CT-Zustände handelt es sich beim S₃ und S₄.

Tabelle 24: Vergleich der Zustände des BODIPY-Perylen₂ mit den Zuständen der Monomere.

Zustand	[eV]	Monomer	Zustand	[eV]	hell / dunkel	Stabilisie- rung [eV]
S ₁	2,44	Perylen / E-Perylen	S ₁ / S ₁	2,85 / 2,71	hell / hell	0,41 / 0,27
S ₂	2,50	BODIPY+CT	S ₁	2,71	hell	0,21
S ₃	2,51	Perylen / E-Perylen	S ₁ / S ₁	2,85 / 2,71	hell / hell	0,34 / 0,20
S ₄	2,72	CT				
S ₅	2,72	CT				

Bei BODIPY-Perylen₂ sind sowohl der S₁ als auch der S₃ Zustand überwiegend auf den Perylen Substituenten lokalisiert. Sie entsprechen dem hellen S₁ Zustand des Perylen bzw. E-Perylen. Beide Zustände werden deutlich durch exzitonische Kopplung der Perylene stabilisiert. Bei dem S₂ Zustand handelt es sich um einen auf dem BODIPY lokalisierten Zustand der einen deutlichen CT-Charakter durch das beteiligte HOMO bekommt, da dieses dem Perylen Orbital ähnelt.

Tabelle 25: Vergleich der Zustände des BODIPY-Pyren-Perylen mit den Zuständen der Monomere.

Zustand	[eV]	Monomer	Zustand	[eV]	hell / dunkel	Stabilisie- rung [eV]
S ₁	2,51	BODIPY+CT	S ₁	2,71	hell	0,20
S ₂	2,65	Perylen / E-Perylen	S ₁ / S ₁	2,85 / 2,71	hell / hell	0,20 / 0,06
S ₃	2,76	CT				
S ₄	2,99	CT				
S ₅	3,28	Pyren / E-Pyren	S ₂ / S ₂	3,69 / 3,42	hell / hell	0,41 / 0,14
S ₆	3,39	Pyren / E-Pyren	S ₁ / S ₁	3,45 / 3,33	dunkel / dunkel	0,06 / -0,06

Das BODIPY-Pyren-Perylen weist im S₁ Zustand eine Ähnlichkeit mit dem S₁ Zustand des BODIPY auf. Zusätzlich ist ein CT-Anteil zu erkennen. Der S₂ Zustand ist mit einem Koeffizienten von -0,9170 auf dem Perylen lokalisiert. Der S₁ Zustand von Perylen bzw. E-Perylen ist im S₂ Zustand der Kassette wieder zu erkennen. Der dunkle S₁ Zustand des Pyren bzw. E-Pyren entspricht dem S₆ Zustand. Betrachtet man das E-Pyren wird der

Zustand um -0,06 eV destabilisiert. Der helle S₂ Zustand des E-Pyren wird allerdings mit 0,14 eV stabilisiert und ähnelt dem S₅ Zustand des BODIPY-Pyren-Perylen.

3.4 Übergangsdipolmomente und exzitonische Kopplung

In diesem Abschnitt sollen die relevanten Anordnungen der für den EET verantwortlichen Übergangsdipolmomente sowie die resultierende exzitonische Kopplung in der Idealen Dipolapproximation ermittelt werden. Die Quadrate der ermittelten Kopplung sind direkt proportional zur Energietransferrate (vgl. Abschnitt 1.5.1 und Formel (5)).

Die Tabelle 26 enthält die Ergebnisse für das BODIPY-Pyren. Für die Übergangsdipolmomente der Kassetten wurden die Übergangsdipolmomente der entsprechenden supermolekularen Zustände, die die jeweiligen Monomierzustände repräsentieren, verwendet. Für das Pyren in der Kasette wurde der S₃ Zustand der Kasette gewählt, da dieser mit dem hellen S₂ Zustand von Pyren korrespondiert. Für BODIPY wurde entsprechend der S₁ Zustand gewählt. In einer zweiten Rechnung wurden zum Vergleich direkt die Übergangsdipolmomente der isolierten Fragmente in der entsprechenden räumlichen Orientierung verwendet.

Tabelle 26: BODIPY-Pyren, Auswertung der Übergangsdipolmomente durch Angabe von κ und κ^2 . Mono: Übergangsdipolmomente der Monomer Rechnungen; Super: Übergangsdipolmomente der Energietransferkassetten.

Input	Beteiligte Moleküle	Abstand [Å]	κ	κ^2	Kopplung [cm ⁻¹]
Mono	BODIPY & Pyren	7,875	2,61E-03	0,00000680	1,601
Super	BODIPY & Pyren	7,875	2,16E-04	0,00000005	0,149

Die Rechnung mit den Übergangsdipolmomenten der einzelnen Fragmente kann mit der Rechnung mit den Übergangsdipolmomenten des Supermoleküls verglichen werden. Der Unterschied ist bei BODIPY-Pyren zwar gering, aber erkennbar. Durch die Verknüpfung der Monomere miteinander verändert sich die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente leicht und beeinflusst so die Kopplung.

Die Kopplung beider Rechnungen ist mit einem Wert nahe Null sehr gering. Der Wert für κ^2 ist quasi gleich null, sodass die Übergangsdipolmomente orthogonal zueinander stehen. Das bedeutet, dass nach dem Förster-Modell kein EET stattfinden wird.

In Tabelle 27 wird BODIPY-Pyren₂ betrachtet. Es wird zwischen den beiden Pyren-Substituenten unterschieden. Pyren1 liegt nicht auf der Seite des BODIPY, in die die Ethen-Substituenten zeigen. Zusätzlich wurde die Kopplung zwischen den beiden Pyren-Substituenten betrachtet.

Tabelle 27: BODIPY-Pyren₂, Auswertung der Übergangsdipolmomente durch Angabe von κ und κ^2 . Mono: Übergangsdipolmomente der Monomer Rechnungen; Super: Übergangsdipolmomente der Energietransferkassetten.

Input	Beteiligte Moleküle	Abstand [Å]	κ	κ^2	Kopplung [cm ⁻¹]
Mono	BODIPY & Pyren1	7,993	3,35E-01	0,11231212	19,99
Mono	BODIPY & Pyren2	7,8506	2,06E-02	0,00042634	12,991
Mono	Pyren1 & Pyren2	8,5086	1,01E+00	1,01203600	408,355

Für die Kasette mit zwei Pyren Substituenten werden im Allgemeinen größere Kopplungsmatrixelemente erhalten als für die Kasette mit nur einem Pyren. Die Übergangsdipolmomente sind also für einen EET günstiger ausgerichtet. In der Monomerrechnung beträgt die Kopplung zwischen den Pyrenen 408 cm⁻¹. Der Wert für κ^2 ist ungefähr eins. Das bedeutet, dass die Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet sind. Gemeinsam mit der hohen exzitonischen Kopplung deutet dies auf einen sehr effizienten EET hin. Vergleicht man die Kopplung des BODIPY mit einem der Substituenten mit der Kopplung, die in Tabelle 26 berechnet wurde, ist diese um den Faktor 10 größer. Daraus lässt sich schließen, dass durch den Einfluss von zwei Substituenten die Geometrie eine günstigere Ausrichtung der Übergangsdipolmomente für den EET bewirkt.

BODIPY-Perylen wird in Tabelle 28 betrachtet.

Tabelle 28: BODIPY-Perylen, Auswertung der Übergangsdipolmomente durch Angabe von κ und κ^2 . Mono: Übergangsdipolmomente der Monomer Rechnungen; Super: Übergangsdipolmomente der Energietransferkassetten.

Input	Beteiligte Moleküle	Abstand [Å]	κ	κ^2	Kopplung [cm ⁻¹]
Mono	BODIPY & Perylen	8,748	2,97E-03	0,00000884	1,56
Super	BODIPY & Perylen	8,748	2,17E-02	0,00047198	11,854

Während beim BODIPY-Pyren eine bessere Kopplung mit den Werten der Monomere berechnet wurde, stehen beim BODIPY-Perylen die Übergangsdipolmomente aus der Supermolekülrechnung günstiger zueinander. Dennoch ist die Kopplung immer noch recht gering. Die Werte für κ^2 betragen fast null, was darauf schließen lässt, dass fast kein EET im Rahmen der IDA stattfindet.

Die Tabelle 29 zeigt die Resultate für das BODIPY-Perylen₂. Es wurden die gleichen Aspekte wie für Tabelle 27 vorausgesetzt: Unterscheidung der Perylene und Betrachtung beider Perylene als eine Donoreinheit in der Kassette.

Tabelle 29: BODIPY-Perylen₂, Auswertung der Übergangsdipolmomente durch Angabe von κ und κ^2 . Mono: Übergangsdipolmomente der Monomer Rechnungen; Super: Übergangsdipolmomente der Energietransferkassetten.

Input	Beteiligte Moleküle	Abstand [Å]	κ	κ^2	Kopplung [cm ⁻¹]
Mono	BODIPY & Perylen1	8,8548	7,33E-02	0,00537406	37,724
Mono	BODIPY & Perylen2	8,6821	1,04E-01	0,01087849	56,96
Mono	Perylen1 & Perylen2	10,8223	1,63E+00	2,66146596	443,096

In der Monomer basierten Rechnung wurde eine starke Kopplung von 443 cm⁻¹ zwischen den beiden Perylen Substituenten sowie ein sehr hoher Orientierungsfaktor von 2,66 ermittelt.

In Tabelle 30 sind die Ergebnisse für das unsymmetrische BODIPY-Pyren-Perylen zusammengefasst. Betrachtet werden die Kopplungen zwischen BODIPY und Pyren, BODIPY und Perylen und auch zwischen den Substituenten Pyren und Perylen. Im Gegensatz zu BODIPY-Pyren₂ und BODIPY-Perylen₂ liegt keine Delokalisierung der Orbitale über beiden potentielle Donorfragmente vor, sodass diese getrennt voneinander betrachtet werden müssen.

Tabelle 30: BODIPY-Pyren-Perylen, Auswertung der Übergangsdipolmomente durch Angabe von κ und κ^2 . Mono: Übergangsdipolmomente der Monomer Rechnungen; Super: Übergangsdipolmomente der Energietransferkassetten.

Input	Beteiligte Moleküle	Abstand [Å]	κ	κ^2	Kopplung [cm ⁻¹]
Mono	BODIPY & Pyren	7,9915	2,68E-02	0,00071610	15,961
Mono	BODIPY & Perylen	8,691	9,11E-02	0,00829648	49,59
Mono	Pyren & Perylen	9,6469	8,93E-01	0,79673476	291,547
Super	BODIPY & Pyren	7,9915	2,99E-02	0,00089302	18,85
Super	BODIPY & Perylen	8,691	2,92E-01	0,08540071	159,109
Super	Pyren & Perylen	9,6469	9,38E-01	0,87928129	393,029

Der Orientierungsfaktor zwischen Pyren und Perylen liegt bei 0,88 (0,80) was auf eine annähernd parallele Ausrichtung der Übergangsdipolmomente hindeutet. Die Orientierungsfaktoren zwischen Pyren und BODIPY sowie zwischen Perylen und BODIPY liegen nahe Null, was auf eine nahezu orthogonale Anordnung der Übergangsdipolmomente hinweist. Dennoch können exzitonische Kopplungsmatrixelemente ermittelt werden, die deutlich von Null verschieden sind. Sowohl in der Rechnung mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere als auch mit diesen der Supermoleküle wird folgender Trend beobachtet: Die Kopplung zwischen BODIPY und Perylen ist deutlich größer als die zwischen BODIPY und Pyren. Am größten ist die Kopplung zwischen Pyren und Perylen. Die ermittelten Werte lassen vermuten, dass bei einer Anregung des Perylen ein EET zwischen Perylen und BODIPY stattfindet. Bei der Anregung von Pyren wird es fast keinen direkten EET zum BODIPY geben. Vielmehr wird es einen EET zum Perylen geben, welches dann die Energie weiter auf das BODIPY überträgt. Dieses Verhalten wird auch von Harriman et al. beschrieben⁴. Demnach ist die absorbierende Pyreneinheit dazu in der Lage die Anregungsenergie entweder direkt auf das BODIPY oder zunächst auf das Perylen zu übertragen.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden fünf verschiedene Energietransferkassetten quantenchemisch untersucht. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass ein BODIPY Exzitonakzeptor über Ethin-Brücken am Boratom mit einem oder zwei Pyren bzw. Perylen Substituenten als Exzitonendonoren verbunden ist. Auch die unsymmetrische Energietransferkassette wurde analysiert.

Aus den durchgeführten Geometrieoptimierungen geht hervor, dass die Exzitonendonoren grundsätzlich nahezu orthogonal zum Akzeptor BODIPY angeordnet sind. Dies zeigt sich ebenfalls in den ermittelten Orientierungsfaktoren für die Übergangsdipolmomente. Bei zweifach substituierten Kassetten sind beide Exzitonendonoren nahezu coplanar angeordnet.

Die DFT/MRCI Rechnungen zeigen, dass der verwendete Hamiltonoperator mit Lyskov Tight Parametern die Kassetten ausreichend gut beschreibt und sich keine großen Abweichungen zu den Rechnungen mit den Lyskov Standard Parametern ergeben.

Die visuelle Auswertung der Orbitale zeigt, dass der Ethin-Linker einen nicht zu vernachlässigen Einfluss auf die Substituenten Pyren und Perylen nimmt. Das BODIPY wird hingegen ausreichend gut ohne Ethin-Linker beschrieben. Auch die DFT/MRCI Rechnung zeigt, dass die vertikale Absorptionsenergie der Substituenten mit Ethin-Linker der des entsprechenden Zustandes in der Kassette ähnlicher wird. Dennoch sind sowohl die Orbitale als auch die vertikalen Absorptionsenergien der Monomere in den Kassetten wieder zu finden. Die DFT/MRCI Rechnungen zeigen zudem, dass die vertikalen Absorptionsenergien des ersten angeregten Zustands der Monomere in den Energietransferkassetten stabilisiert werden.

Die Betrachtung der Übergangsdipolmomente der Kassetten und auch separat der Monomere zeigt, dass für die betrachteten konvergierten Strukturen der Kassetten für κ^2 überwiegend sehr kleine Werte erwartet werden. Zusätzlich geht aus den Werten für die unsymmetrische Kassette BODIPY-Pyren-Perylen hervor, dass bei Anregung des Pyren der EET zwischen Pyren und Perylen und anschließend zwischen Perylen und BODIPY und nicht direkt zwischen Pyren und BODIPY stattfindet.

5 Ausblick

Zur Bestimmung der Energietransferraten ist neben dem exzitonischen Kopplungsmatrixelement das spektrale Überlappintegral von zentraler Bedeutung. Letzteres lässt sich aus dem schwingungsaufgelösten Absorptionsspektrum des Akzeptors und dem schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrum des Donors berechnen. Des Weiteren würde eine Torsionswinkel Scan Aufschluss darüber geben, wie groß die Energiebarrieren zwischen den gefundenen Minima sind. Aus diesen Informationen lässt sich schließen, ob die Möglichkeit besteht, dass die Energietransferkassetten bei Raumtemperatur um den Ethin-Linker rotieren können. Wäre dies der Fall, sollte man die Veränderung der Orientierungsfaktoren in den weiteren Berechnungen mitberücksichtigen. Für genauere Ergebnisse könnten die exzitonischen Kopplungsmatrixelemente mit Hilfe der MTD Methode^{31,12,8} berechnet werden. Zudem sollte untersucht werden, inwiefern CT-Beiträge einen Einfluss auf die Energietransferraten haben.

6 Literaturverzeichnis

- (1) Tram, K.; Yan, H.; Jenkins, H. A.; Vassiliev, S.; Bruce, D. The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY). *Dyes and Pigments* **2009**, *82* (3), 392–395.
- (2) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. Die vielseitige Chemie von Bodipy-Fluoreszenzfarbstoffen. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (7), 1202–1219.
- (3) E. Vos de Wael, J. A. Pardo, J. A. van Koeveringe and J. Lugtenburg. Pyrrothene-BF₂ complexes (4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes). Synthesis and luminescence properties. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 306–309.
- (4) Harriman, A.; Izzet, G.; Ziessel, R. Rapid energy transfer in cascade-type bodipy dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (33), 10868–10875.
- (5) Berlman, I. B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2. ed.; Acad. Press: New York, 1971.
- (6) Du, H.; Fuh, R.-C. A.; Li, J.; Corkan, L. A.; Lindsey, J. S. PhotochemCAD: A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry. *Photochem Photobiol* **1998**, *68* (2), 141–142.
- (7) Dixon, J. M.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations. *Photochem Photobiol* **2005**, *81* (1), 212–213.
- (8) Fink, R. F.; Pfister, J.; Zhao, H. M.; Engels, B. Assessment of quantum chemical methods and basis sets for excitation energy transfer. *Chem. Phys.* **2008**, *346* (1-3), 275–285.
- (9) Shi, B.; Gao, F.; Liang, W. A simplified approach for the coupling of excitation energy transfer. *Chem. Phys.* **2012**, *394* (1), 56–63.
- (10) Th. Förster. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, No. 27, 7–17.
- (11) Fujimoto, K. J. Transition-density-fragment interaction combined with transfer integral approach for excitation-energy transfer via charge-transfer states. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (3), 34101.
- (12) Fink, R. F.; Pfister, J.; Schneider, A.; Zhao, H.; Engels, B. Ab initio configuration interaction description of excitation energy transfer between closely packed molecules. *Chem. Phys.* **2008**, *343* (2-3), 353–361.
- (13) J. Pfister. *On the correlation between the electronic structure and transport properties of [2.2]paracyclophanes and other aromatic systems. Dissertation zur Erlangung des Grades "Doktor der Naturwissenschaft" im Promotionsfach Chemie*, 2011.
- (14) Bennett, R. G. Radiationless Intermolecular Energy Transfer. I. Singlet→Singlet Transfer. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41* (10), 3037.
- (15) May, V.; Kühn, O. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems. A theoretical introduction*, 1st ed.; Wiley-VCH: Berlin, New York, 2000.
- (16) Claudia Roos. *Quantenchemische Behandlung von elektronischem Energietransfer. Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ im Promotionsfach Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, 2014.
- (17) Th. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **1948**, *437* (1-2), 55–75.

- (18) Hennebicq, E.; Pourtois, G.; Scholes, G. D.; Herz, L. M.; Russell, D. M.; Silva, C.; Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J.-L.; Beljonne, D. Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: an improved Förster model. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (13), 4744–4762.
- (19) Bassi, A. S., Knopf, G. K., Eds. *Smart biosensor technology*; Optical science and engineering; Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.
- (20) Tretiak, S.; Middleton, C.; Chernyak, V.; Mukamel, S. Exciton Hamiltonian for the Bacteriochlorophyll System in the LH2 Antenna Complex of Purple Bacteria. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (18), 4519–4528.
- (21) T. Ha, Th. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss. Probing the interaction between two single molecules: Fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*.
- (22) Galli, G. Linear scaling methods for electronic structure calculations and quantum molecular dynamics simulations. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1* (6), 864–874.
- (23) Levine, I. N., Quantum Chemistry. 5th Edition. Prentice-Hall Inc, New Jersey, 2000.
- (24) Grimme, S.; Waletzke, M. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (13), 5645.
- (25) Lyskov, I.; Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (3), 034104.
- (26) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571.
- (27) Woon, D. E.; Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (4), 2975.
- (28) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*.
- (29) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (30) Vosskötter, S.; Konieczny, P.; Marian, C. M.; Weinkauf, R. Towards an understanding of the singlet–triplet splittings in conjugated hydrocarbons: Azulene investigated by anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (36), 23573–23581.
- (31) Spiegel, J. D.; Kleinschmidt, M.; Larbig, A.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Quantum-Chemical Studies on Excitation Energy Transfer Processes in BODIPY-Based Donor-Acceptor Systems. *Journal of chemical theory and computation* **2015**, *11* (9), 4316–4327.

7 Anhang

7.1 Tabellen der DFT/MRCI Rechnungen

7.1.1 BODIPY

Tabelle A3: BODIPY mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	2,71	458	0,8755	0,57999	HOMO LUMO
			0,3007		HOMO-1 LUMO
S ₂	3,51	353	0,8292	0,22536	HOMO-1 LUMO
			0,3216		HOMO-2 HOMO LUMO LUMO
S ₃	3,54	351	0,8512	0,04113	HOMO-2 LUMO
			0,3929		HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
S ₄	4,19	296	0,6383	0,02855	HOMO HOMO LUMO LUMO
			0,5883		HOMO-3 LUMO
S ₅	5,67	219	0,5638	0,10285	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
			0,4369		HOMO-3 HOMO-2 LUMO LUMO

Tabelle A4: BODIPY mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	2,71	457	-0,9054	0,64176	HOMO LUMO
			-0,2547		HOMO-1 LUMO
S ₂	3,56	349	0,8668	0,19279	HOMO-1 LUMO
			-0,3019		HOMO-2 HOMO LUMO LUMO
S ₃	3,63	341	0,8772	0,05262	HOMO-2 LUMO
			-0,3585		HOMO-1 HOMO LUMO LUMO
S ₄	4,23	293	0,6218	0,03334	HOMO-3 LUMO
			-0,6198		HOMO HOMO LUMO LUMO
S ₅	5,81	214	-0,6132	0,01821	HOMO LUMO+2
			-0,3452		HOMO HOMO LUMO LUMO+1

7.1.2 Pyren

Tabelle A5: Pyren mit D_{2h} Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	1b _{2u}	3,42	362	-0,6599 -0,6285	0,00007	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₂	1b _{3u}	3,85	322	0,9055 -0,2727	0,46278	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₃	1b _{1g}	4,40	282	0,7695 0,4259	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-2 LUMO
S ₄	2a _g	4,45	278	-0,4984 0,4971	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S ₅	2b _{2u}	4,72	263	-0,6485 0,6213	0,48369	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO+1

Tabelle A6: Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	3,45	359	0,6641 0,6305	0,00009	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₂	3,86	321	0,9077 0,2742	0,46822	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₃	4,44	279	0,7858 0,4108	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-2 LUMO
S ₄	4,50	275	0,5037 0,4971	0,00000	HOMO-3 LUMO HOMO HOMO LUMO LUMO
S ₅	4,74	261	0,6524 0,6225	0,49433	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO+1

Tabelle A7: Pyren mit D_{2h} Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	1b _{2u}	3,42	362	-0,6644	0,00009	HOMO LUMO+1
				-0,6309		HOMO-1 LUMO
S ₂	1b _{3u}	3,75	331	0,9135	0,51103	HOMO LUMO
				-0,2546		HOMO-1 LUMO+1
S ₃	1b _{1g}	4,35	285	0,7908	0,00000	HOMO LUMO+2
				0,3991		HOMO-2 LUMO
S ₄	2a _g	4,59	270	0,5188	0,00000	HOMO-3 LUMO
				0,5165		HOMO LUMO+3
S ₅	2b _{2u}	4,62	268	-0,6540	0,52085	HOMO-1 LUMO
				0,6239		HOMO LUMO+1

Tabelle A8: Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	3,45	360	0,6681	0,00011	HOMO LUMO+1
			0,6327		HOMO-1 LUMO
S ₂	3,76	330	0,9150	0,51204	HOMO LUMO
			0,2576		HOMO-1 LUMO+1
S ₃	4,38	283	0,8051	0,00000	HOMO LUMO+2
			0,3844		HOMO-2 LUMO
S ₄	4,62	268	0,5251	0,00000	HOMO-3 LUMO
			0,5218		HOMO LUMO+3
S ₅	4,64	267	0,6573	0,52748	HOMO-1 LUMO
			0,6249		HOMO LUMO+1

7.1.3 Perylen

Tabelle A9: Perylen mit D_{2h} Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	1b _{2u}	3,00	414	0,9307 -0,0852	0,53573	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₂	1b _{1g}	3,37	368	0,6727 0,5502	0,00000	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₃	2a _g	3,56	348	0,6311 0,4354	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S ₄	1b _{3u}	3,62	343	-0,6401 -0,5514	0,00041	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+4
S ₅	2b _{1g}	4,01	309	0,7415 0,4161	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO

Tabelle A10: Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Grimme Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	3,01	412	-0,9339 0,0860	0,54334	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₂	3,42	363	-0,6805 -0,5527	0,00000	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₃	3,62	343	0,6345 -0,4409	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S ₄	3,67	338	-0,6477 -0,5551	0,00444	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+4
S ₅	4,05	306	-0,7634 0,3877	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO

Tabelle A11: Perylen mit D_{2h} Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Symmetrie	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	1b _{2u}	2,89	430	0,9336 -0,0783	0,55399	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₂	1b _{1g}	3,38	367	0,6880 0,5487	0,00000	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₃	1b _{3u}	3,64	341	0,6515 0,5539	0,00524	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+4
S ₄	2a _g	3,70	335	0,5610 0,4833	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S ₅	2b _{1g}	3,99	311	0,7850 0,3453	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO

Tabelle A12: Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	beteiligte Orbitale
S ₁	2,90	428	0,9365 -0,0795	0,55878	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO+1
S ₂	3,42	363	0,6945 0,5507	0,00000	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO
S ₃	3,68	337	-0,6594 -0,5557	0,00582	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO+4
S ₄	3,74	331	-0,5658 0,4877	0,00000	HOMO HOMO LUMO LUMO HOMO-3 LUMO
S ₅	4,02	308	0,8036 0,3031	0,00000	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO

7.1.4 BODIPY-Pyren

Tabelle A13: BODIPY-Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,58 481	0,8970 -0,1797	0,64990	1,96	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,98 416	0,8787 0,2138	0,05609	24,30	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S ₃	3,33 372	-0,8493 0,2771	0,84998	4,99	HOMO LUMO+1 HOMO-3 LUMO
S ₄	3,37 368	0,6492 -0,5992	0,05824	3,37	HOMO LUMO+2 HOMO-2 LUMO+1
S ₅	3,45 360	0,8171 0,3039	0,00342	2,74	HOMO-3 LUMO HOMO LUMO+1
S ₆	3,46 359	0,7545 0,3301	0,08094	1,49	HOMO-4 LUMO HOMO-5 LUMO
S ₇	3,84 323	-0,7982 0,4664	0,00002	2,81	HOMO -1 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO -1 HOMO LUMO LUMO+1
S ₈	3,85 322	-0,9069 -0,1527	0,00209	32,99	HOMO-1 LUMO+1 HOMO -10 HOMO-1 LUMO LUMO+1

Tabelle A14: BODIPY-Pyren mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern (mit Veränderter Reihenfolge der Zustände).

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,51 495	-0,8827 0,1704	0,63400	2,00	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,92 425	-0,8653 -0,2029	0,05127	24,18	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S ₃	3,33 372	-0,6355 0,5191	0,64185	4,54	HOMO LUMO+1 HOMO-3 LUMO
S ₄	3,35 370	0,6029 -0,5483	0,08911	3,21	HOMO LUMO+2 HOMO-2 LUMO+1
S ₆	3,40 365	0,5842 0,6022	0,19202	3,88	HOMO-3 LUMO HOMO LUMO+1
S ₅	3,40 365	0,7161 0,3119	0,09118	2,71	HOMO-4 LUMO HOMO-5 LUMO
S ₈	3,79 327	0,7833 -0,4527	0,00002	2,94	HOMO -1 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO -1 HOMO LUMO LUMO+1
S ₇	3,78 328	0,8955 0,1489	0,00117	33,11	HOMO-1 LUMO+1 HOMO -10 HOMO-1 LUMO LUMO+1

7.1.5 BODIPY-Pyren₂

Tabelle A15: BODIPY-Pyren₂ mit C₁ Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,53	490	0,8508 0,3039	0,06005	1,30	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,93	423	0,8158 -0,3394	0,10615	16,66	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO
S ₃	2,97	417	0,8961 -0,1151	0,00590	20,55	HOMO-1 LUMO HOMO-2 HOMO-1 LUMO LUMO+9
S ₄	3,11	398	0,6783 0,5700	0,18515	4,69	HOMO LUMO +1 HOMO-1 LUMO+2
S ₅	3,21	386	-0,5680 -0,5655	1,08614	4,94	HOMO LUMO+2 HOMO-1 LUMO+1
S ₆	3,22	385	0,4181 0,4083	0,00661	3,83	HOMO-3 LUMO+1 HOMO-4 LUMO+2
S ₇	3,24	383	0,4102 -0,4024	0,24488	3,46	HOMO-1 LUMO+3 HOMO-4 LUMO+1
S ₈	3,44	360	0,8241 -0,2270	0,00484	2,49	HOMO-5 LUMO HOMO-6 HOMO-2 LUMO LUMO

7.1.6 BODIPY-Perylen

Tabelle A16: BODIPY-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,56 485	-0,8750 0,2426	0,61475	1,32	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,68 462	0,9381 -0,1009	0,84465	1,27	HOMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO LUMO+1
S ₃	2,77 447	0,8701 0,2679	0,08114	27,99	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S ₄	3,38 367	-0,8025 0,4635	0,00026	2,45	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
S ₅	3,43 361	-0,6987 -0,5375	0,00034	4,06	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO+1
S ₆	3,43 361	0,6869 0,5162	0,09231	1,61	HOMO-5 LUMO HOMO-2 LUMO
S ₇	3,44 361	0,8506 0,2289	0,07723	3,12	HOMO-3 LUMO HOMO-5 HOMO-1 LUMO LUMO
S ₈	3,50 354	0,4852 0,4707	0,00024	13,38	HOMO-2 LUMO+1 HOMO-1 LUMO+1

Tabelle A17: BODIPY-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Standard Parametern (mit Veränderter Reihenfolge der Zustände).

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,51 493	0,8592 0,2354	0,60092	1,31	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,69 460	0,9231 0,0916	0,85130	4,29	HOMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO LUMO+1
S ₃	2,73 455	0,8547 0,2592	0,07736	27,91	HOMO LUMO HOMO-1 LUMO
S ₄	3,30 376	0,7855 0,4535	0,00011	2,48	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
S ₇	3,42 363	0,6836 0,5322	0,00026	4,05	HOMO LUMO+2 HOMO-4 LUMO+1
S ₆	3,40 365	0,6615 0,4984	0,08891	2,70	HOMO-5 LUMO HOMO-2 LUMO
S ₅	3,40 365	0,8235 0,2200	0,06838	3,81	HOMO-3 LUMO HOMO-5 HOMO-1 LUMO LUMO
S ₈	3,46 358	0,8605 0,1413	0,00147	34,92	HOMO-1 LUMO+1 HOMO-11 HOMO-1 LUMO LUMO+1

7.1.7 BODIPY-Perylen₂

Tabelle A18: BODIPY-Perylen₂ mit C₁ Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV]	[nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,44	508	0,6616 0,6081	0,99543	3,90	HOMO LUMO+1 HOMO-1 LUMO+2
S ₂	2,50	496	0,7776 -0,3698	0,52229	0,92	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S ₃	2,51	494	-0,6414 -0,6337	0,53992	3,98	HOMO-1 LUMO+1 HOMO LUMO+2
S ₄	2,72	456	0,8490 0,2540	0,14170	24,40	HOMO-1 LUMO HOMO LUMO
S ₅	2,72	456	-0,7530 -0,4018	0,16295	20,53	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO
S ₆	2,77	448	0,7021 0,2872	0,00004	4,22	HOMO-1 HOMO LUMO+1 LUMO+2 HOMO-1 HOMO-1 LUMO+1 LUMO+1
S ₇	3,02	411	0,5370 -0,2364	0,00001	4,40	HOMO-1 HOMO LUMO+1 LUMO+2 HOMO HOMO LUMO+1 LUMO+1
S ₈	3,21	386	-0,5584 -0,5554	0,00000	2,50	HOMO-2 HOMO LUMO LUMO+2 HOMO-2 HOMO-1 LUMO LUMO+1

7.1.8 BODIPY-Pyren-Perylen

Tabelle A19: BODIPY-Pyren-Perylen mit C_1 Symmetrie, DFT/MRCI mit Lyskov Tight Parametern.

Zustand	Absorp. [eV] [nm]	Koeffizient c	Oszillator stärke	Stationäres Di- polmoment [D]	beteiligte Orbitale
S ₁	2,51 494	0,8303 0,2692	0,57847	0,98	HOMO-2 LUMO HOMO LUMO
S ₂	2,65 468	-0,9170 0,0944	0,83379	4,11	HOMO LUMO+1 HOMO-2 HOMO-2 HOMO LUMO LUMO LUMO+1
S ₃	2,76 450	-0,8480 0,2841	0,09249	27,29	HOMO LUMO HOMO-2 LUMO
S ₄	2,99 414	-0,8583 -0,2357	0,04908	24,17	HOMO-1 LUMO HOMO-2 LUMO
S ₅	3,28 378	0,8583 0,1795	0,83788	4,73	HOMO-1 LUMO+2 HOMO-3 LUMO+3
S ₆	3,39 366	0,6455 -0,6063	0,00696	3,85	HOMO-1 LUMO+3 HOMO-3 LUMO+2
S ₇	3,42 362	0,5188 0,4565	0,03108	5,82	HOMO-7 LUMO HOMO-5 LUMO
S ₈	3,43 361	-0,7905 0,4571	0,00002	2,59	HOMO-2 HOMO LUMO LUMO+1 HOMO-2 HOMO LUMO LUMO+1

7.2 Orbitalbilder

7.2.1 BODIPY

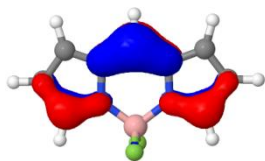


Abbildung A1: BODIPY, HOMO-3

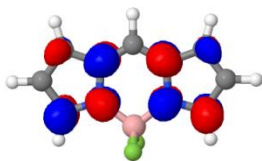


Abbildung A6: BODIPY, LUMO+1

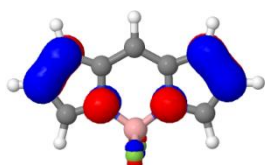


Abbildung A2: BODIPY, HOMO-2

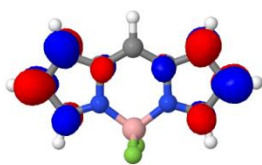


Abbildung A7: BODIPY, LUMO+2

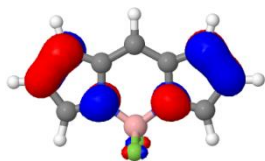


Abbildung A3: BODIPY, HOMO-1

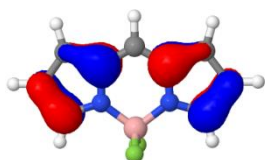


Abbildung A4: BODIPY, HOMO

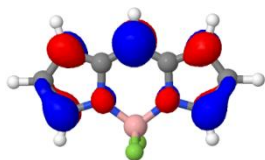


Abbildung A5: BODIPY, LUMO

7.2.2 Pyren

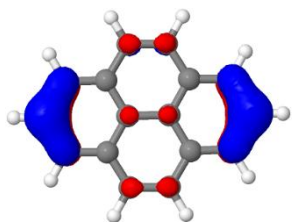


Abbildung A8: Pyren, HOMO-4

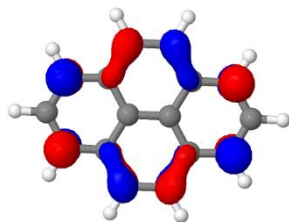


Abbildung A14: Pyren, LUMO

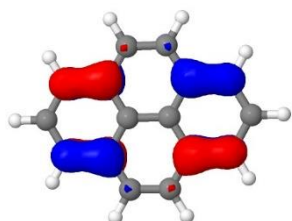


Abbildung A9: Pyren, HOMO-3

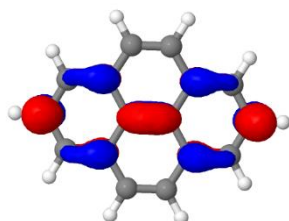


Abbildung A15: Pyren, LUMO+1

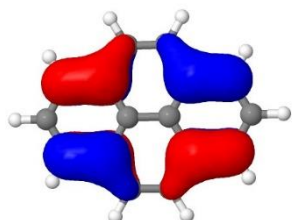


Abbildung A10: Pyren, HOMO-3

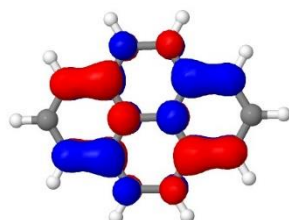


Abbildung A16: Pyren, LUMO+2

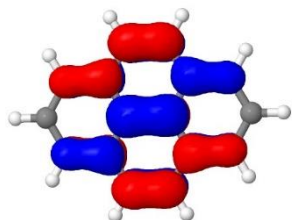


Abbildung A11: Pyren, HOMO-2

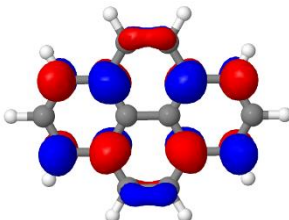


Abbildung A17: Pyren, LUMO+3

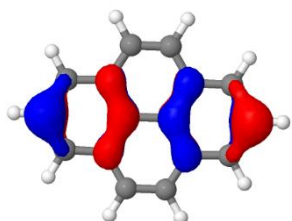


Abbildung A12: Pyren, HOMO-1

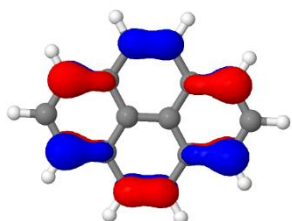


Abbildung A13: Pyren, HOMO

7.2.3 E-Pyren

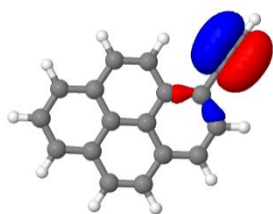


Abbildung A18:-E-Pyren,
HOMO-4

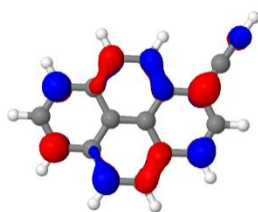


Abbildung A23:-E-Pyren, LUMO

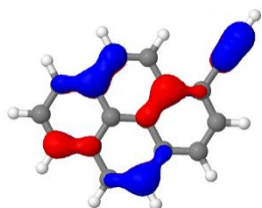


Abbildung A19:-E-Pyren,
HOMO-3

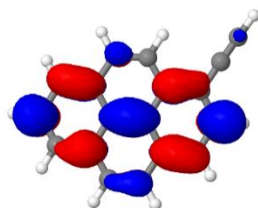


Abbildung A24:-E-Pyren,
LUMO+1

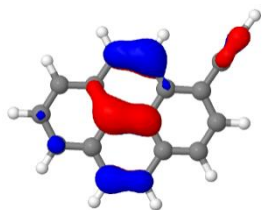


Abbildung A 20:-E-Pyren,
HOMO-2

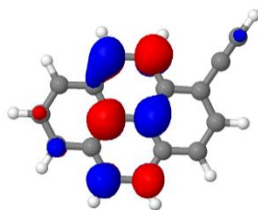


Abbildung A25:-E-Pyren,
LUMO+2

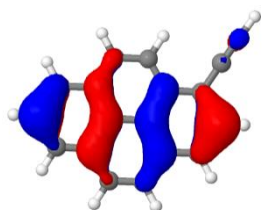


Abbildung A21:-E-Pyren,
HOMO-1

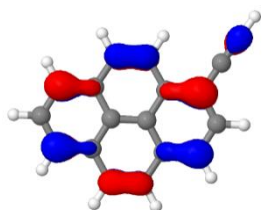


Abbildung A22:-E-Pyren, HOMO

7.2.4 Perylen

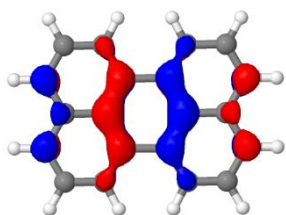


Abbildung A26: Perylen, HOMO-4

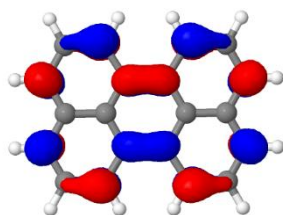


Abbildung A31: Perylen, LUMO

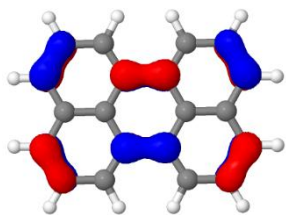


Abbildung A27: Perylen, HOMO-3

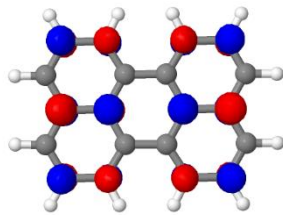


Abbildung A32: Perylen, LUMO+1

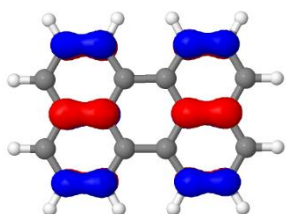


Abbildung A28: Perylen, HOMO-2

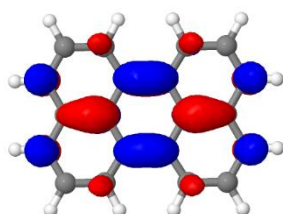


Abbildung A33: Perylen, LUMO+2

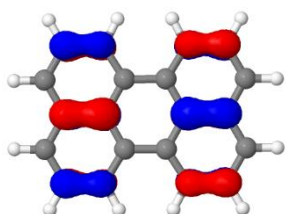


Abbildung A29: Perylen, HOMO-1

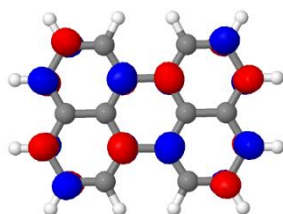


Abbildung A34: Perylen, LUMO+3

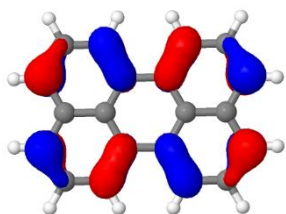


Abbildung A30: Perylen, HOMO

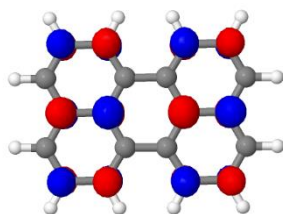


Abbildung A35: Perylen, LUMO+4

7.2.5 E-Perylen

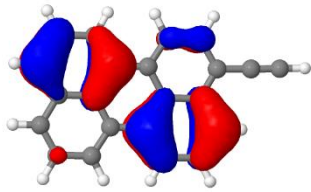


Abbildung A36: E-Perylen, HOMO-4

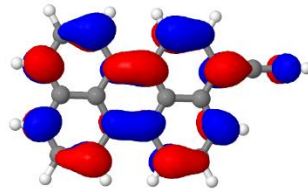


Abbildung A41: E-Perylen, LUMO

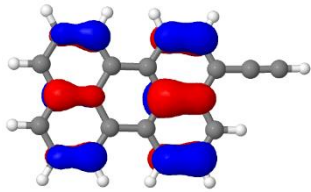


Abbildung A37: E-Perylen, HOMO-3

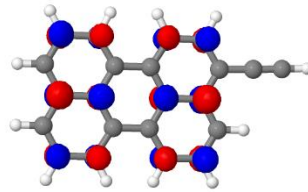


Abbildung A 42: E-Perylen, LUMO+1

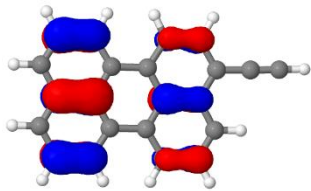


Abbildung A38: E-Perylen, HOMO-2

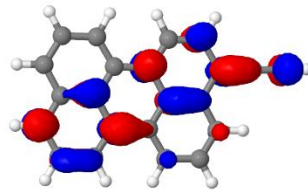


Abbildung A43: E-Perylen, LUMO+2

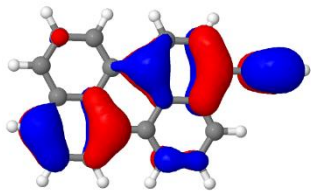


Abbildung A39: E-Perylen, HOMO-1

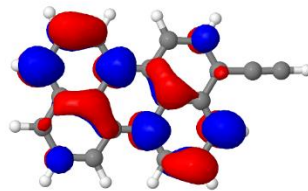


Abbildung A44: E-Perylen, LUMO+3

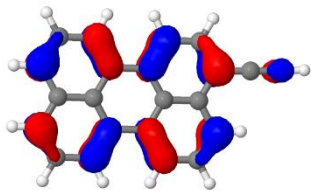


Abbildung A40: E-Perylen, HOMO

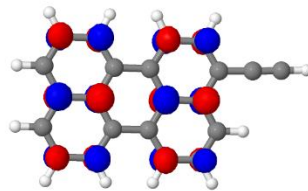


Abbildung A45: E-Perylen, LUMO+4

7.2.6 BODIPY-Pyren

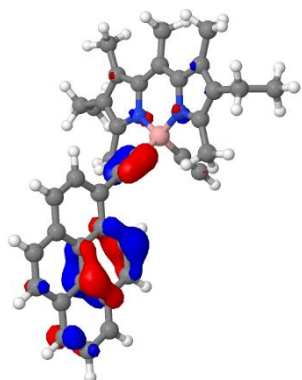


Abbildung A46: BODIPY-Pyren, HOMO-5

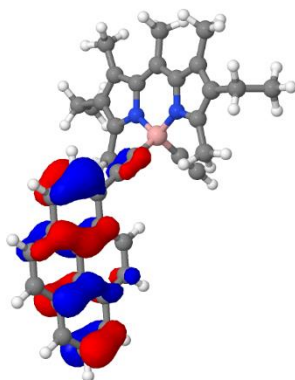


Abbildung A49: BODIPY-Pyren, HOMO-2

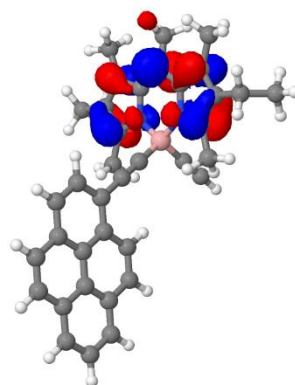


Abbildung A52: BODIPY-Pyren, LUMO

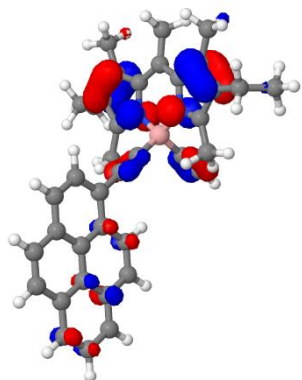


Abbildung A47: BODIPY-Pyren, HOMO-4

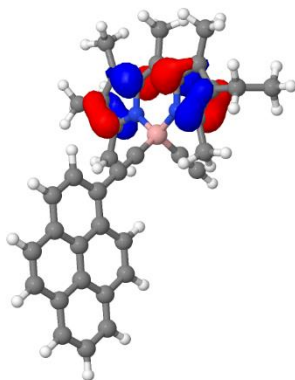


Abbildung A50: BODIPY-Pyren, HOMO-1

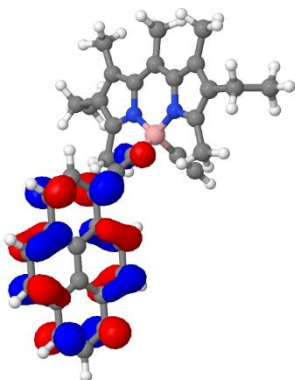


Abbildung A53: BODIPY-Pyren, LUMO+1

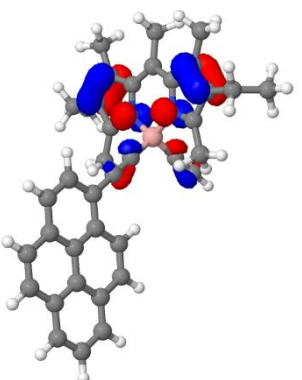


Abbildung A48: BODIPY-Pyren, HOMO-3

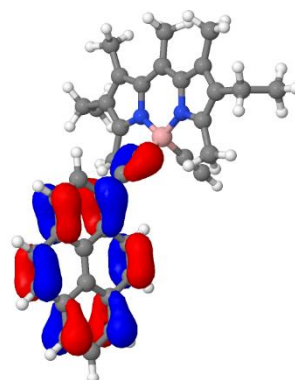


Abbildung A51: BODIPY-Pyren, HOMO

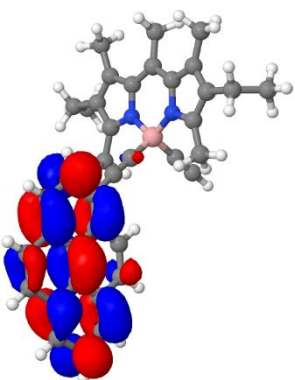


Abbildung A54: BODIPY-Pyren, LUMO+2

7.2.7 BODIPY-Pyren₂

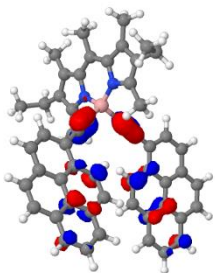


Abbildung A55: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-7

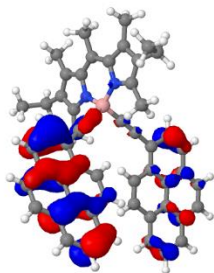


Abbildung A59: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-3

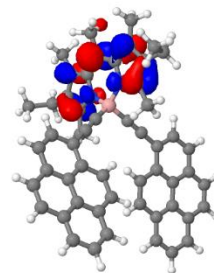


Abbildung A63: BODIPY-Pyren₂,
LUMO

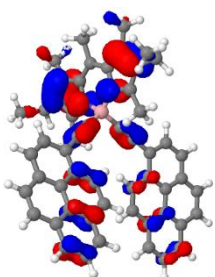


Abbildung A56: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-6

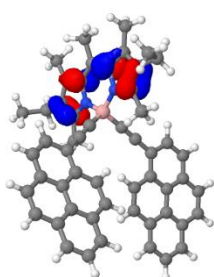


Abbildung A60: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-2

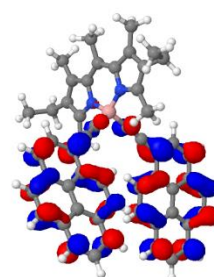


Abbildung A64: BODIPY-Pyren₂,
LUMO+1

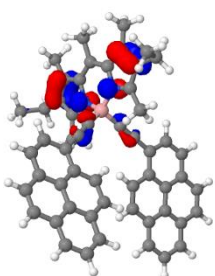


Abbildung A57: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-5

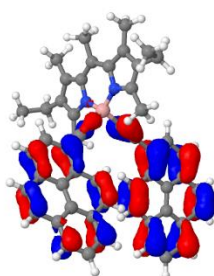


Abbildung A61: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-1

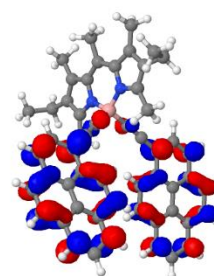


Abbildung A65: BODIPY-Pyren₂,
LUMO+2

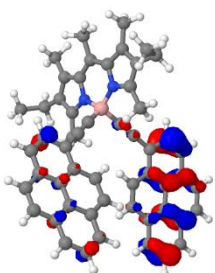


Abbildung A58: BODIPY-Pyren₂,
HOMO-4

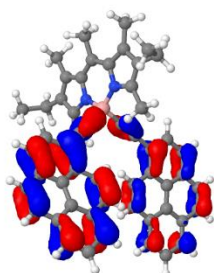


Abbildung A62: BODIPY-Pyren₂,
HOMO

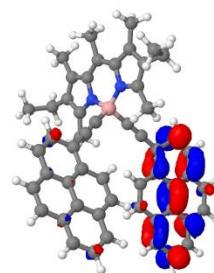
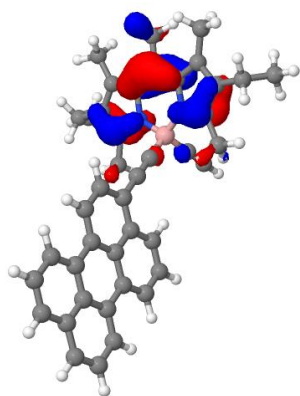


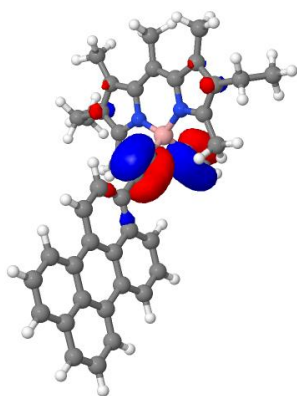
Abbildung A66: BODIPY-Pyren₂,
LUMO+3

7.2.8 BODIPY-Perylen



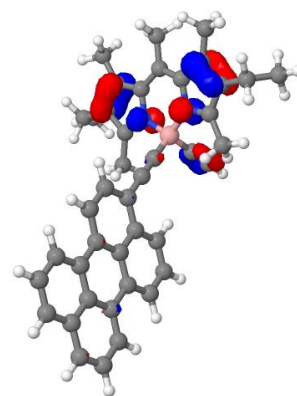
Jmol

Abbildung A67: BODIPY-Perylen, HOMO-11



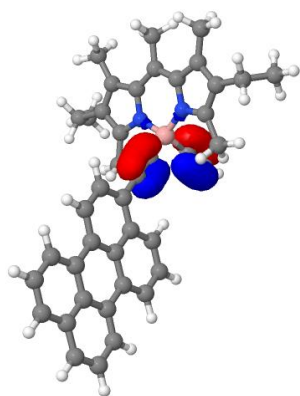
Jmol

Abbildung A70: BODIPY-Perylen, HOMO-8



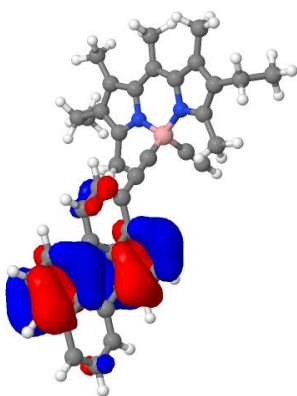
Jmol

Abbildung A73: BODIPY-Perylen, HOMO-5



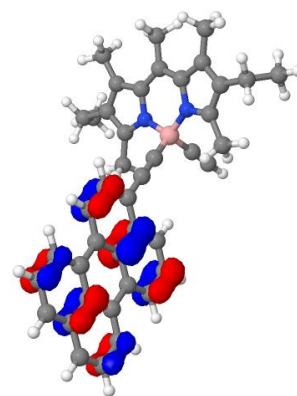
Jmol

Abbildung A68: BODIPY-Perylen, HOMO-10



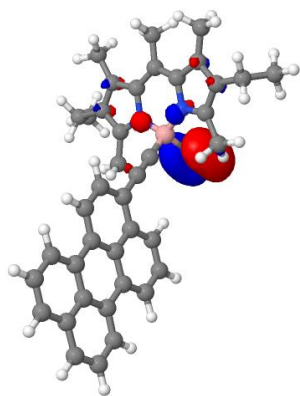
Jmol

Abbildung A71: BODIPY-Perylen, HOMO-7



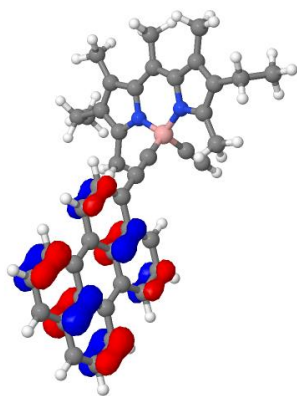
Jmol

Abbildung A74: BODIPY-Perylen, HOMO-4



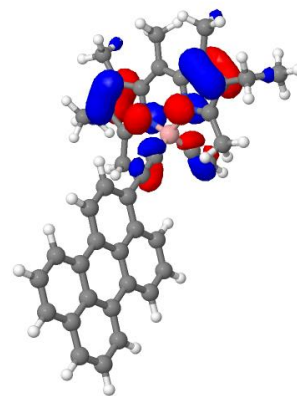
Jmol

Abbildung A69: BODIPY-Perylen, HOMO-9



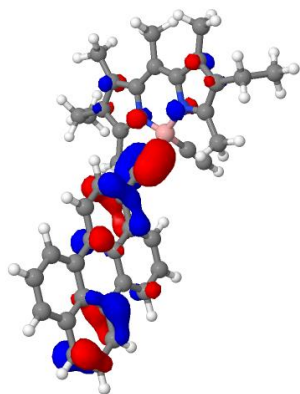
Jmol

Abbildung A72: BODIPY-Perylen, HOMO-6



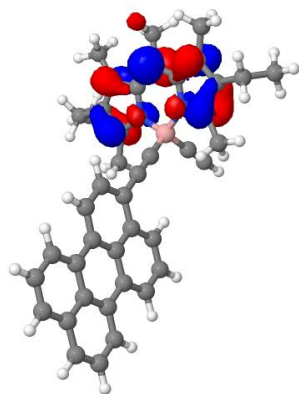
Jmol

Abbildung A75: BODIPY-Perylen, HOMO-3



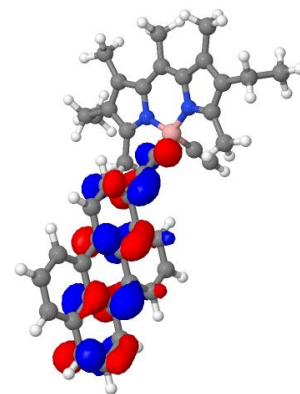
Jmol

Abbildung A76: BODIPY-Perylen, HOMO-2



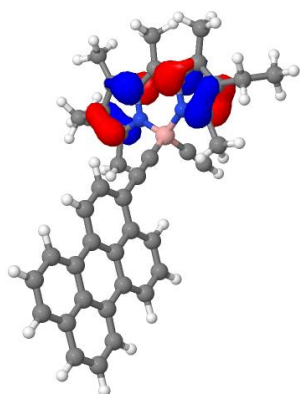
Jmol

Abbildung A79: BODIPY-Perylen, LUMO



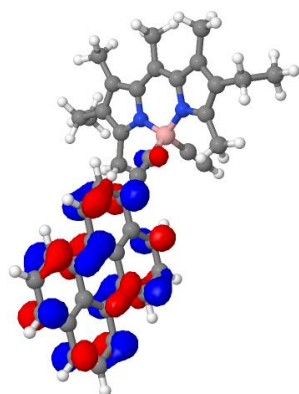
Jmol

Abbildung A82: BODIPY-Perylen, LUMO+3



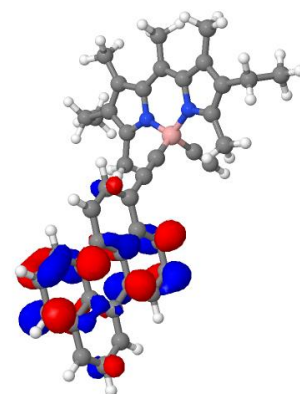
Jmol

Abbildung A77: BODIPY-Perylen, HOMO-1



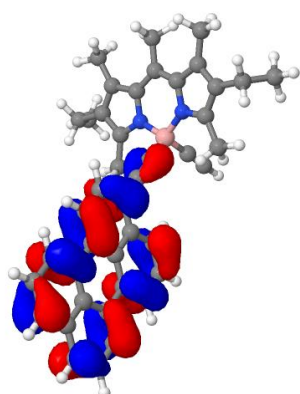
Jmol

Abbildung A80: BODIPY-Perylen, LUMO+1



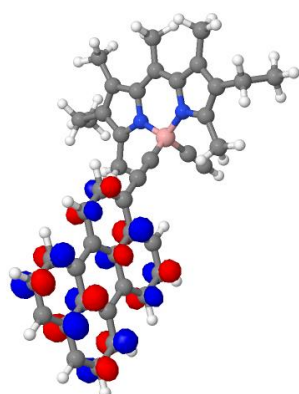
Jmol

Abbildung A83: BODIPY-Perylen, LUMO+4



Jmol

Abbildung A78: BODIPY-Perylen, HOMO



Jmol

Abbildung A81: BODIPY-Perylen, LUMO+2

7.2.9 BODIPY-Perylen₂

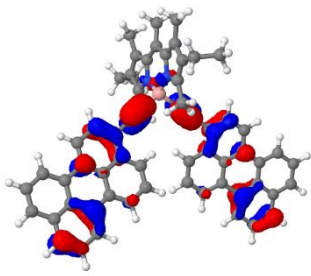


Abbildung A84: BODIPY-Perylen₂,
HOMO-4

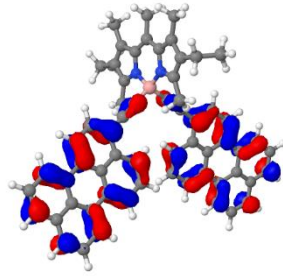


Abbildung A88: BODIPY-Perylen₂,
HOMO

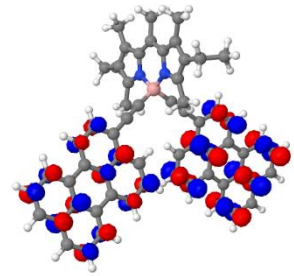


Abbildung A92: BODIPY-Perylen₂,
LUMO+3

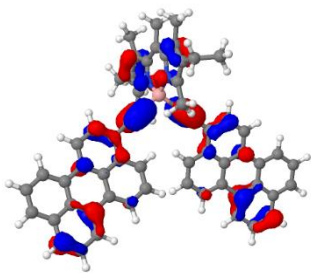


Abbildung A85: BODIPY-Perylen₂,
HOMO-3

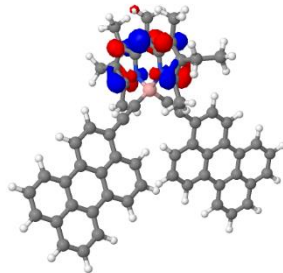


Abbildung A89: BODIPY-Perylen₂,
LUMO

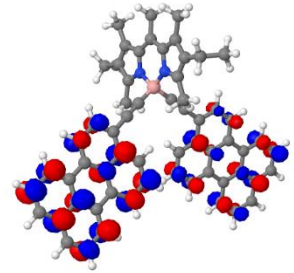


Abbildung A93: BODIPY-Perylen₂,
LUMO+4

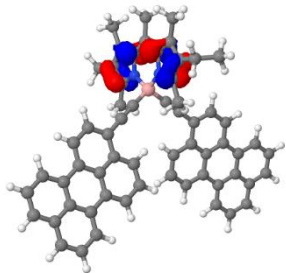


Abbildung A86: BODIPY-Perylen₂,
HOMO-2

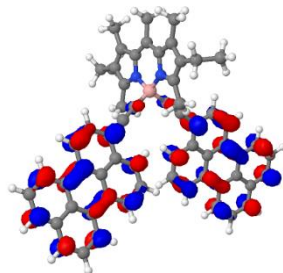


Abbildung A90: BODIPY-Perylen₂,
LUMO+1

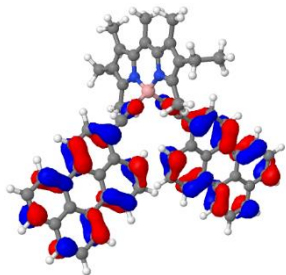


Abbildung A87: BODIPY-Perylen₂,
HOMO-1

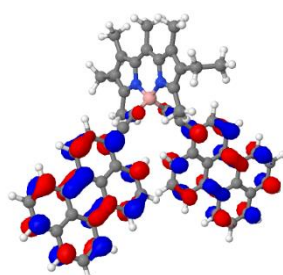


Abbildung A91: BODIPY-Perylen₂,
LUMO+2

7.2.10 BODIPY-Pyren-Perylen

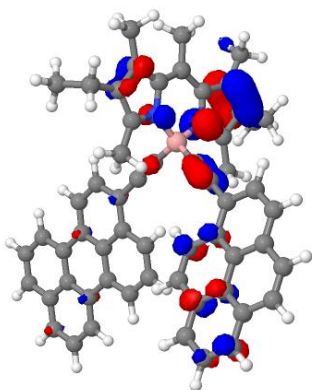


Abbildung A94: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-7

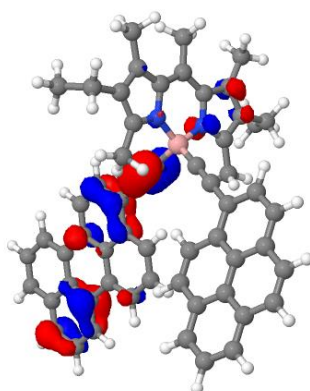


Abbildung A97: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-4

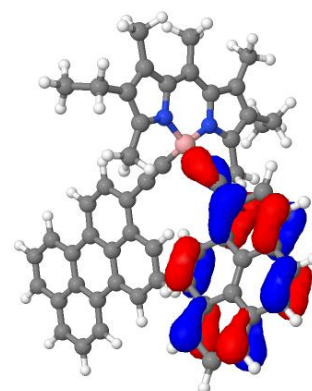


Abbildung A100: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-1

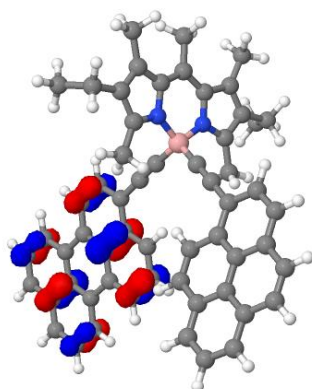


Abbildung A95: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-6

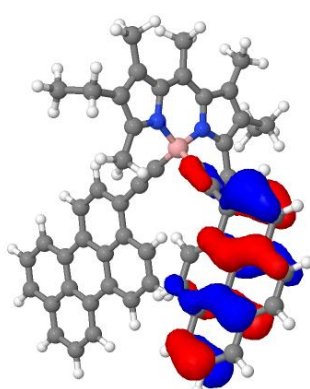


Abbildung A98: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-3

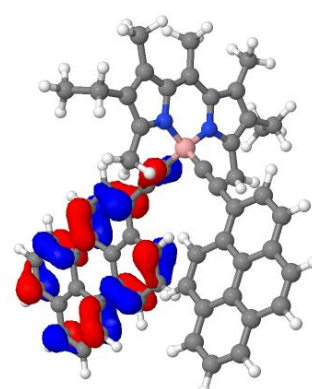


Abbildung A101: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO

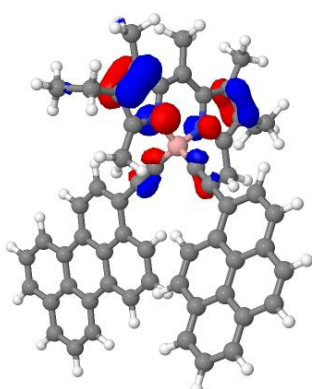


Abbildung A96: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-5

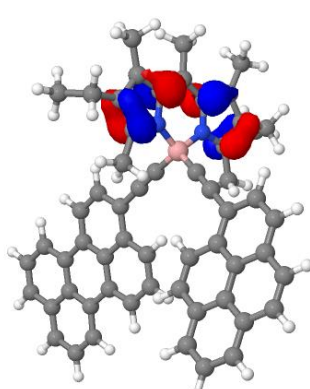


Abbildung A99: BODIPY-Pyren-Perylen, HOMO-2

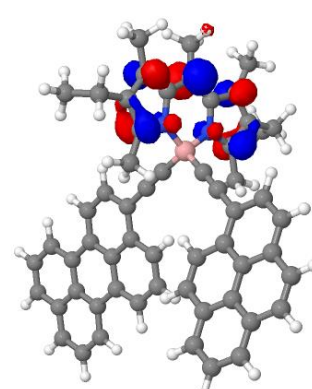


Abbildung A102: BODIPY-Pyren-Perylen, LUMO

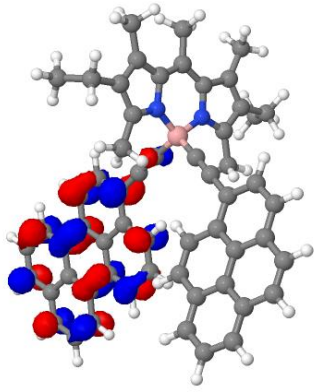


Abbildung 103: BODIPY-Pyren-Perylen, LUMO+1

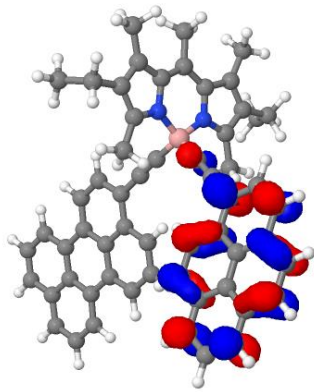


Abbildung A104: BODIPY-Pyren-Perylen, LUMO+2

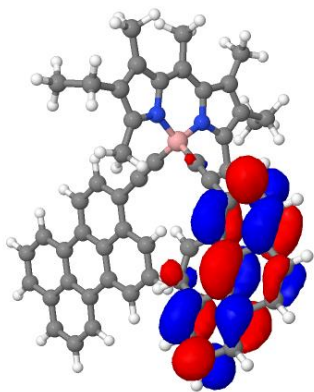


Abbildung A105: BODIPY-Pyren-Perylen, LUMO+3